

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“DIAGRAMA DE FASES Y PROPIEDADES
ELECTRICAS EN EL SISTEMA Na:Ca:Al:F”

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS CON
ESPECIALIDAD EN QUIMICA INORGANICA

POR
LORENA LETICIA GARZA TOVAR

MARZO DE 1996

TM

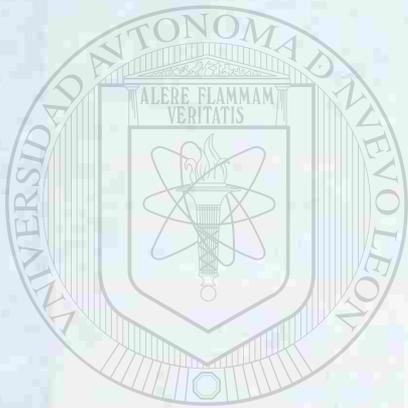
QD565

G3

C.1



1080074559

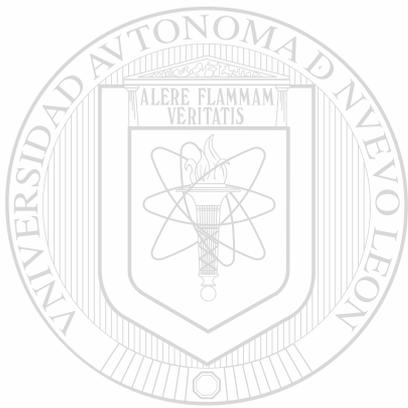


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

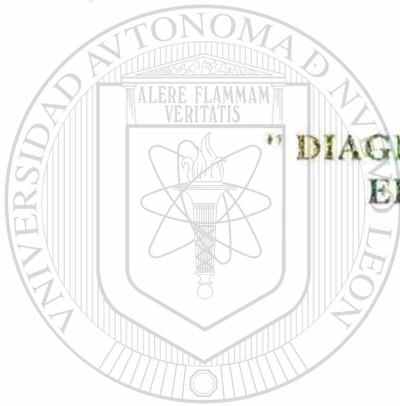
®



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



" DIAGRAMA DE FASES Y PROPIEDADES
ELECTRICAS EN EL SISTEMA

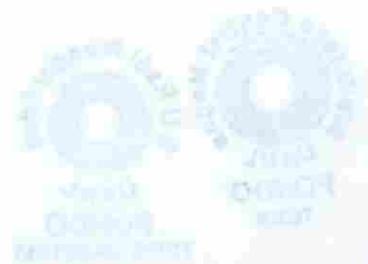
Na:Ca:Al:F"

UANL

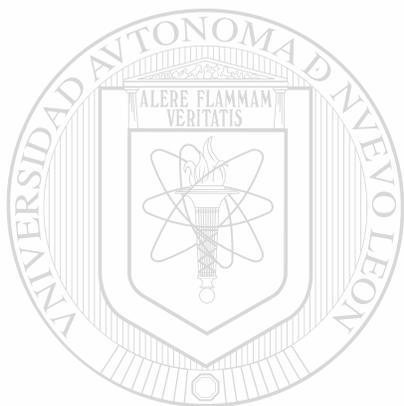
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
DIPLOMA DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ORGANICA
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

POC
LORENA LETICIA GARZA TOVAR

MARZO, 1996



TM
90565
F3



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**“DIAGRAMA DE FASES Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN EL
SISTEMA Na:Ca:Al:F”**

U A N L
P O R

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®

DIRECCIÓN LORENA LETICIA GARZA TOVARAS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS CON ESPECIALIDAD EN
QUIMICA INORGANICA**

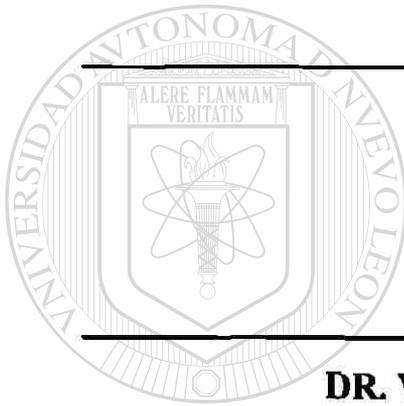
MARZO, 1996

**“DIAGRAMA DE FASES Y PROPIEDADES ELECTRICAS EN EL
SISTEMA Na:Ca:Al:F”**

Aprobación de la Tesis:

Leticia M. Torres

**DRA LETICIA M. TORRES GUERRA
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS**



**DR JOHN T.S. IRVINE
CO-ASESOR**

[Signature]

DR. WALTER LOPEZ GONZALEZ

REVISOR Y SINODAL

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

Alejandro García García

M.C. ALEJANDRO GARCIA GARCIA

REVISOR Y SINODAL

Martha A. Suarez Herrera

M.C. MARTHA A. SUAREZ HERRERA

**COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN
CIENCIAS**

**“DIAGRAMA DE FASES Y PROPIEDADES ELECTRICAS EN EL
SISTEMA Na:Ca:Al:F”**

Aprobación de la Tesis:

Leticia M. Torres

**DRA LETICIA M. TORRES GUERRA
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS**

John T.S. Irvine

**DR JOHN T.S. IRVINE
CO-ASESOR**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIONES Y TECNICAS
DR. WALTER LOPEZ GONZALEZ
REVISOR Y SINODAL

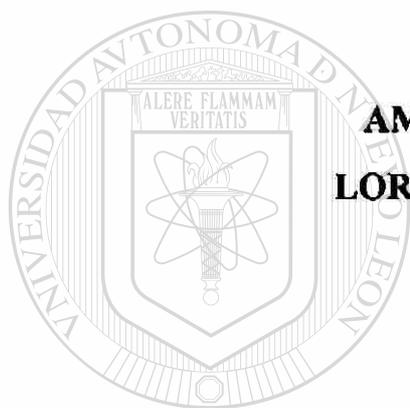
Alejandro García García

M.C. ALEJANDRO GARCÍA GARCÍA
REVISOR Y SINODAL

Martina A. Suarez Herrera

M.C. MARTHA A SUAREZ HERRERA
**COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN
CIENCIAS**

A MIS PADRES



**AMBROCIO GARZA CRUZ
LORENZA TOVAR DE GARZA**

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

A MIS HERMANOS

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

PATRICIA

LUIS

EVA ISABEL

PREFACIO

Esta tesis es presentada a la Universidad Autónoma de Nuevo León para optar al grado académico de Maestro en Ciencias. Es un registro de una investigación llevada a cabo por el autor, bajo la supervisión de la Dra. Leticia M. Torres Guerra y el Dr. John T. S. Irvine en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Este trabajo no ha sido presentado para algún grado anterior y es completamente original excepto donde se halla hecho algún reconocimiento.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Lorena Leticia Garza Tovar

Marzo, 1996

AGRADECIMIENTOS

Quiero hacer patente mi agradecimiento a la Dra. Leticia M. Torres Guerra de Martínez y al Dr. John T. S. Irvine por su asesoramiento tanto en la parte experimental como en la escritura de esta tesis.

A las autoridades directivas de las Facultades de Química de la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Universidad de St. Andrews (Escocia) por las facilidades otorgadas para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Walter López González , al M.C. Alejandro García García y al Dr. Luis Carlos Torres González por sus valiosos consejos en la revisión de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo a través de los proyectos: de investigación científica, “Determinación de Propiedades Eléctricas, Catalíticas y Biotecnológicas de Nuevos Materiales”; Ref. 476100-5-4917E y de fortalecimiento a la infraestructura; Ref. D0603-N9201.

Quiero además agradecer la ayuda brindada por mis amigos en ambas Universidades que de alguna forma u otra participaron en la elaboración de la misma.

INDICE GENERAL

	Págs.
RESUMEN	2
CAPITULO I	
INTRODUCCION	
1.1 Generalidades	4
1.2 Antecedentes	5
1.3 Técnicas de caracterización	8
CAPITULO II	
EXPERIMENTAL	
2.1 Instrumentos y equipos	19
2.2 Reactivos y materiales	20
2.3 Método de preparación de las composiciones	21
2.4 Técnicas de apoyo para el análisis de fases	22
2.4.1 Cámara de Hagg-Guinier	22
2.4.2 Difractómetro Stoe StadiP	23
2.4.2.1 Programas computacionales y de procesamiento de datos	23
2.5 Determinación del diagrama de fases	25
2.6 Mediciones de conductividad	25
2.6.1 Preparación de la celda electroquímica	25

CAPITULO III

RESULTADOS

3. DETERMINACION DEL DIAGRAMA DE FASES	29
3.1 Determinación de subtriángulos de compatibilidad	30
3.2 Fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	32
3.2.1 Síntesis y caracterización de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	32
3.2.2 Propiedades eléctricas de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	33
3.3 Fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$	35
3.3.1 Síntesis y caracterización de la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$	35
3.3.2 Propiedades eléctricas de la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$	35
3.4 Fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	37
3.4.1 Síntesis y caracterización de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	37
3.4.2 Propiedades eléctricas de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	37
3.5 Fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$	39
3.5.1 Síntesis y caracterización de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$	39
3.5.2 Propiedades eléctricas de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$	39

CAPITULO IV

CONCLUSIONES	71
--------------	----

REFERENCIAS	74
-------------	----

INDICE DE TABLAS

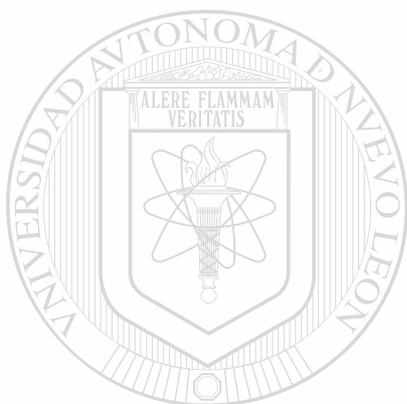
Tabla		Págs.
3.1	Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$	41
3.2	Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase NaCaAlF_6	42
3.3	Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	43
3.4	Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en el subsistema $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ - AlF_3 - NaCaAlF_6	44
3.5	Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	45
3.6	Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$	46
3.7	Datos de difracción de rayos-X en polvos de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	47
3.8	Datos de difracción de rayos-X en polvos de la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$	48
3.9	Datos de difracción de rayos-X en polvos de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	50
3.10	Datos de difracción de rayos-X en polvos de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$	51

INDICE DE FIGURAS

Figura	Págs.
1.1 Relación de compatibilidad de fases en el sistema NaF-CaF ₂ -AlF ₃ (Diagrama de fases reportado por Pfundt y Zimmermann)	13
1.2 Relación de compatibilidad de fases en el sistema NaF-CaF ₂ -AlF ₃ (Diagrama de fases reportado por Craig y Brown)	14
1.3 Derivación de la Ley de Bragg para la difracción de rayos-X	15
1.4 Arreglo experimental para la caracterización eléctrica a través de mediciones CA	16
1.5 Curva de dispersión para los formalismos Z*, Y*; a) para el caso RC en paralelo y b) para el caso RC en serie	17
2.1 Diseño de la celda electroquímica para la medición de conductividad	27
3.1 Composiciones estudiadas en el sistema NaF-AlF ₃ -CaF ₂ a 625°C	52
3.2 Triángulo de compatibilidad para el sistema NaF-AlF ₃ -CaF ₂ a 625°C	53
3.3 Patrones de difracción de rayos-X en polvos para las composiciones; a)No.12, b)No.13, c)No.4, d)No.11 y el reportado para la fase Na ₅ Al ₃ F ₁₄	54
3.4 Planos de impedancia compleja en el ciclo de calentamiento para la fase Na ₅ Al ₃ F ₁₄ ; a)275°C y b)442°C	55

Figura	Págs.
3.5 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	56
3.6 Vista en perspectiva de la estructura de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	57
3.7 Patrones de difracción de rayos-X en polvos para las composiciones; a)No. 36, b)No. 69 y los reportados para las fases $\alpha\text{-CaAlF}_5$, AlF_3 y CaF_2	58
3.8 Planos de impedancia compleja en el ciclo de calentamiento para la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$; a)340°C y b)490°C	59
3.9 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$	60
3.10 Vista en perspectiva de la estructura de la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$	61
3.11 Patrones de difracción de rayos-X en polvos para las composiciones; a)No. 83, b)No. 45 y los reportados para las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ y NaCaAlF_6	62
3.12 Planos de impedancia compleja en el ciclo de calentamiento para la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$; a)265°C y b)515°C	63
3.13 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	64
3.14 Vista en perspectiva de la estructura de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	65
3.15 Patrones de difracción de rayos-X en polvos para las composiciones; a)No. 23, b)No. 76, c)No. 80 y los reportados para las fases $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$, NaCaAlF_6 y AlF_3	66

Figura		Págs.
3.16	Planos de impedancia compleja en el ciclo de calentamiento para la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$; a) 47°C y b) 238°C	67
3.17	Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$	68
3.18	Vista en perspectiva de la estructura de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$	69

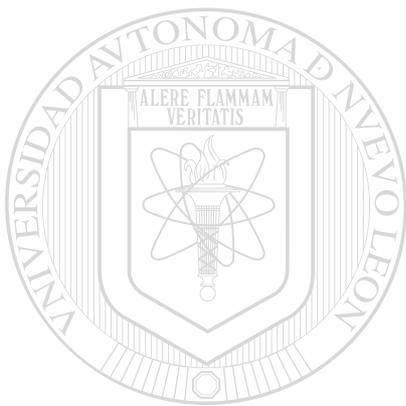


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



RESUMEN

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESUMEN

En el presente trabajo se investigó la formación de fases y equilibrio en el sistema Na:Ca:Al:F a 625°C.

La síntesis se llevo a cabo por el método de reacción al estado sólido y la caracterización cristaloquímica de las fases obtenidas se realizó mediante difracción de rayos-X en polvos.

Hasta ahora se han logrado aislar dos fases ternarias; $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ y dos fases binarias; $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, $\alpha\text{-CaAlF}_5$. Se delimitaron 11 subtriángulos de compatibilidad, detectándose la existencia de la fase ternaria NaCaAlF_6 y la fase binaria Ca_2AlF_7 , las cuales no logramos aislar.

Se evaluó el comportamiento eléctrico de cada una de las fases sintetizadas en el ciclo de calentamiento, dentro de un intervalo de temperatura de 25°C a 600°C. Los valores de conductividad para las fases ternarias $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, fueron del orden de 10^{-4} y 10^{-5} S-cm⁻¹ a una temperatura de 337°C y 365°C



1. INTRODUCCION

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.1 GENERALIDADES

En la actualidad existe un área de gran importancia tecnológica, el de los materiales cerámicos avanzados. El término cerámico por sí mismo se refiere a un material inorgánico, no metálico, procesado o sintetizado a partir de óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc. a altas temperaturas [1]. Las investigaciones han sido enfocadas en los materiales cuyas aplicaciones estarían dirigidas a la fabricación de dispositivos para instrumentos y equipos electrónicos, de comunicación, computación e información procesada [2]. Muchos materiales cerámicos son conductores iónicos y encuentran su aplicación como electrolitos sólidos en baterías [1].

Los compuestos de los halógenos ofrecen gran potencial como materiales de estado sólido. Los fluoruros en particular han sido objeto de considerables investigaciones y ofrecen variadas estructuras, desde las iónicas, pasando por covalentes, hasta estructuras tridimensionales completas. El radio iónico del flúor (1.33 Å) es comparable con el radio iónico del oxígeno (1.40 Å) y por lo tanto encontramos muchas similitudes estructurales entre varias familias de óxidos y fluoruros. Muchos de los fluoruros que tienen estructura tipo fluorita pueden ser clasificados como electrolitos sólidos a altas temperaturas, ya que ellos presentan altos valores de conductividad del ion fluoruro. Uno de los mejores ejemplos es el PbF_2 , el cual presenta un valor de conductividad $\sigma=5\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a una temperatura de 500°C [3]. La criolita (Na_3AlF_6) y el NaF han sido empleados como electrolitos en celdas galvánicas para el estudio de propiedades termodinámicas, particularmente de metales altamente electropositivos tales como Ca, Th, Mg, etc. [4]. Los fluoruros parecen estar jugando un papel

cada vez más importante en áreas tales como nuevos vidrios para fibras ópticas de baja pérdida, lubricantes de estado sólido, películas delgadas de electrolitos sólidos, sensores de gases y láseres [5], además de su ya conocido uso como catalizadores en las reacciones de fluorinación, principalmente en la síntesis de fluorocarbonos [6].

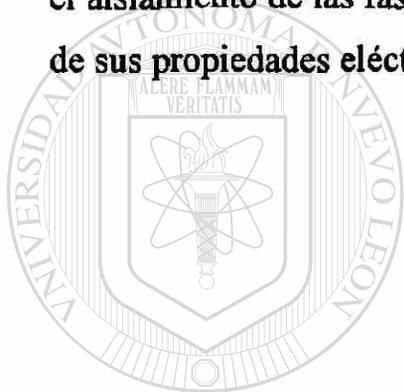
1.2 ANTECEDENTES

Una revisión de los datos de equilibrio de fases en el sistema NaF-AlF₃-CaF₂ muestra que muchos de los diagramas son antiguos o incompletos. Este sistema ha sido investigado por Pfundt y Zimmermann [7]. Ellos reportan un diagrama isotérmico (Figura 1.1). En ese estudio se aisló un solo compuesto ternario con fórmula NaCaAlF₆ y sistema cristalino tetragonal, para el cual reportan una transición de fase a 653°C. Craig y Brown [8] llevaron a cabo un estudio del diagrama de fases “completo” (Figura 1.2) en el subsistema CaF₂-AlF₃-Na₃AlF₆. Ellos encontraron que este sistema contiene dos compuestos ternarios, NaCaAlF₆ y NaCaAl₂F₉, los cuales funden incongruentemente a 735°C y 712°C respectivamente. Mencionan además que el compuesto NaCaAlF₆ existe en tres formas polimórficas con transiciones a 610°C y 722°C, pero sólo reportan datos de difracción de rayos-X para un solo polimorfo. Con respecto al compuesto NaCaAl₂F₉, reportan que posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo con $a = 10.765 \text{ \AA}$. Estudios posteriores de Baggio y Massiff [9] reportan la identificación, fórmula empírica y patrón de difracción para tres compuestos ternarios: Na₂Ca₃Al₂F₁₄, NaCaAlF₆ y Na₄Ca₄Al₇F₃₃. En todos estos trabajos se han tenido diversas dificultades para sintetizar y tratar de aislar los

compuestos en forma pura, además de que existen discrepancias de dos de estos compuestos: $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$ y $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$, ya que poseen composiciones diferentes y patrones de difracción de rayos-X idénticos. Debido a esto han surgido otros estudios realizados por Courbion y Ferey [10]. Ellos determinaron la estructura cristalina del compuesto $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Esta fase fue obtenida por dos métodos de síntesis: con fundentes (cloruros) y por el método de reacción al estado sólido. Los autores mencionan que siempre encuentran presentes pequeñas cantidades de CaF_2 en la síntesis por reacción de estado sólido; en forma similar en la reacción con fundentes, encuentran la presencia de pequeñas cantidades de cristales de un compuesto binario: Ca_2AlF_7 . Hemon y Courbion recientemente han reinvestigado el sistema [11]. Por medio del uso de síntesis hidrotérmica establecen la existencia de una fase metaestable, $\beta\text{-NaCaAlF}_6$, pero adicionalmente obtienen pequeñas cantidades de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, CaF_2 y AlF_3 . Ellos encontraron que las composiciones de $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$ y $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ conducen a la misma fase cúbica con pequeñas cantidades de AlF_3 ($T = 650^\circ\text{C}$ por 60hrs). Recientemente se ha mostrado que la fase $\text{Na}_8\text{Ca}_8\text{Al}_{14}\text{F}_{66} = \text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ se basa en una estructura de fluoroaluminato $[\text{Al}_{14}\text{F}_{66}]^{24-}$ con iones Ca^{2+} coordinados octaédricamente y los iones Na^+ coordinados a 10 iones fluoruro [12]. Los estudios realizados por Jacobini, Leble y Rousseau [13] han demostrado que la estructura para la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ se basa en un fluoroaluminato similar.

El estudio de este sistema parece completo, ya que se han estudiado las estructuras de algunas de las fases binarias y ternarias. Sin embargo, es importante señalar que en una de las publicaciones más recientes de los

Diagramas de Fases para Ceramistas (1991), Craig y Brown [14] no reportan aún la existencia de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. En todas las referencias anteriormente citadas, aparte de los estudios de cristal único, no se tiene la firme seguridad de que las fases estén puras, ya que ellos mismos mencionan encontrar siempre o casi siempre cristales o líneas adicionales en los patrones de difracción correspondientes a otras fases binarias o reactivos. En relación a las propiedades eléctricas de estos compuestos no se encontraron referencias. Nuestro objetivo es pues, reestudiar el diagrama de fases por medio de la reacción de estado sólido y tratar de llevar a cabo el aislamiento de las fases existentes en este sistema para realizar el estudio de sus propiedades eléctricas.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION

La caracterización de los nuevos materiales producidos en cualquier investigación en las áreas de química del estado sólido y ciencia de materiales, es fundamental. La caracterización incluye diversos aspectos que comprenden el análisis de: (a) composición química y homogeneidad de la composición del espécimen, (b) impurezas que puedan afectar las propiedades, (c) estructura, que revela la cristalinidad del espécimen, así como, información sobre el sistema cristalino, celda unitaria, coordenadas atómicas, enlaces, y (d) la naturaleza y concentración de las imperfecciones (defectos) que afectan las propiedades.

Difracción de rayos-X

Desde inicios de siglo, la técnica de difracción de rayos-X ha jugado un papel muy importante en la identificación y caracterización de sólidos. Para poder realizar una descripción completa de la estructura de un sólido, se requiere determinar el sistema cristalino, grupo espacial, dimensiones de la celda unitaria, coordenadas atómicas y finalmente la distribución de la densidad electrónica alrededor de los átomos. Para obtener dicha información, podemos utilizar una técnica de difracción que involucre: rayos-X, electrones o neutrones. La condición de difracción esta basada en la Ley de Bragg, $n\lambda=2d\text{Sen}\theta$, donde λ es la longitud de onda de la radiación, d la distancia entre planos de átomos en un cristal y θ el ángulo de Bragg. La derivación de la Ley de Bragg se muestra en la Figura 1.3.

Entre las diferentes técnicas de difracción, la de rayos-X ha sido más comúnmente utilizada para la caracterización de rutina, así como para la elucidación detallada de estructuras, pero los químicos del estado sólido hacen cada vez mayor uso de difracción de electrones y neutrones para obtener información que no proporciona la difracción de rayos-X.

Método de polvos

Aunque las técnicas de difracción de rayos-X pueden usarse para análisis cuantitativos, su mayor utilidad radica en la identificación cualitativa de fases cristalinas. Cuando se trata de identificar a una sustancia desconocida, los métodos a utilizar dependerán principalmente de la naturaleza de la sustancia, ya sea molecular o no molecular. Si la sustancia es molecular, ya sea en forma líquida, sólida o gaseosa, su identificación generalmente se lleva a cabo mediante una combinación de métodos espectroscópicos y análisis químicos. Si la sustancia es no molecular y cristalina, su identificación generalmente se lleva a cabo por difracción de rayos-X empleando el método de polvos complementándose cuando sea necesario por análisis químicos. Cada sólido cristalino tiene su propio patrón de rayos-X el cual se usa como "huella digital" para su identificación. Los patrones de difracción de la mayoría de los sólidos cristalinos conocidos se encuentran en el archivo de difracción en polvos JCPDS-ICDD[15]. Existen varios métodos para la identificación de sustancias desconocidas, las cuales pueden identificarse rápidamente y sin ambigüedad. Un patrón de difracción es característico por la posición de las líneas o reflexiones y su intensidad, que van a depender del arreglo atómico y de la longitud de onda empleada. Se describe cada plano dependiendo de los valores de " d " (distancia

interplanar) y de I (intensidad). Puesto que una sustancia puede tener valores similares de " d ", la caracterización se inicia tomando como referencia los valores de " d " de las tres líneas más intensas y son denominados d_1 , d_2 , d_3 . En el manual de búsqueda de los compuestos se enlistan alfabéticamente por composición química, por el valor de las tres distancias interplanares más intensas junto con sus intensidades seguida de su fórmula química y por nombre común de alguna sustancia o mineral.

Espectroscopía de impedancias

En el estudio de materiales cerámicos avanzados, encontraremos que sus propiedades y por lo tanto aplicaciones dependerían de factores del tipo estructural, proceso y composición. La propiedad particular de interés puede ser una propiedad del cuerpo cerámico de la estructura, en cuyo caso, se preferirán materiales cerámicos completamente densos, libres de fases de frontera de grano. Para poder llevar a cabo una caracterización de la microestructura y propiedades de un material cerámico, se requieren técnicas que puedan probar o distinguir entre las diferentes regiones de un material cerámico. La microscopía electrónica es, por supuesto, el método más directo para estudiar la microestructura y las variaciones de la composición dentro de un sólido. Una técnica adecuada para medir propiedades eléctricas es la espectroscopía de impedancias [16]. En esta, se efectúan las mediciones de impedancia CA sobre un amplio intervalo de frecuencias y la caracterización de las diferentes regiones del material se hace de acuerdo a sus tiempos de relajación. La espectroscopía de impedancia es relativamente fácil de usar y es aplicable a una extensa variedad de materiales y problemas. En esta técnica, la impedancia de una

muestra es medida sobre un amplio intervalo de frecuencia, típicamente 10^{-2} a 10^7 Hz.

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja [17], tal como la impedancia Z^* . Esto significa que el proceso físico que tendrá lugar en un sistema electrodo/electrolito sólido/electrodo, al aplicarle un campo eléctrico, puede representarse por un circuito eléctrico análogo o equivalente. Bauerle [18] fue el primero en aplicar esta técnica en el estudio de electrolitos sólidos. En el diseño de un circuito equivalente los componentes se deberán conectar en el mismo orden que ocurre el proceso físico. Así, el o los elementos que representan el electrolito se conectarán en serie (modelo de Voigt) o paralelo (modelo de Maxwell) con los que se representan las interfases electrodo/electrolito. La selección de uno u otro dependerá, en general, de la naturaleza particular del sistema bajo investigación. También conviene hacer notar que el análisis de resultados puede complementarse utilizando la admitancia Y^* , la permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ y/o el módulo complejo $M^* = \epsilon^{*-1} = M' + jM''$. Estos formalismos están relacionados con Z^* y Y^* por $M^* = j\omega C_0 Z^*$, $\epsilon^* = -jY^*/\omega C_0$, con C_0 representando la capacitancia en el vacío y ω la frecuencia angular.

Experimentalmente pueden obtenerse los valores de las variables importantes utilizando, por ejemplo, un analizador de impedancias. En este caso es posible medir simultáneamente impedancia, inductancia, capacitancia, y otras variables de interés. La Figura 1.4 muestra un arreglo

experimental característico. Los valores correspondientes a las resistencias y capacitancias de grano, frontera de grano y electrodos se calculan directamente al graficar las componentes real e imaginaria de la impedancia o admitancia, como lo muestran las Figuras 1.5a y 1.5b. De estas mismas gráficas pueden obtenerse los valores característicos de la capacitancia para calcular $\tau = RC$ (tiempo de relajación). La información fenomenológica se irá complementando de acuerdo con el interés particular de cada caso. Así, la energía de activación del material podría conocerse de la pendiente de la curva $\log(\sigma T)$ contra $1000/T$, que es la representación experimental de la ecuación para la conductividad térmicamente activada.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

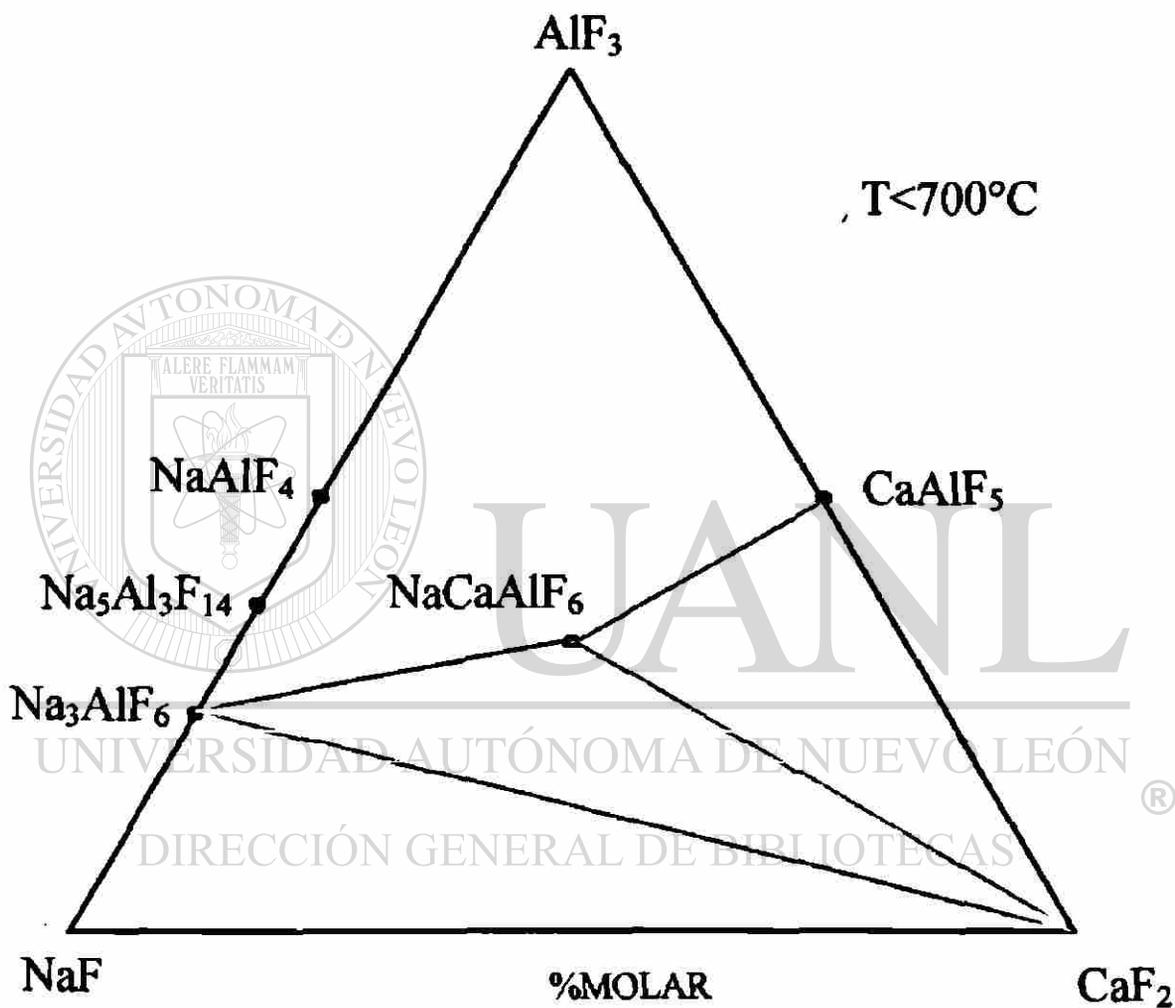


Figura 1.1 Relación de compatibilidad de fases en el sistema $\text{NaF-CaF}_2\text{-AlF}_3$
 (Diagrama de fases reportado por Pfunt y Zimmermann)

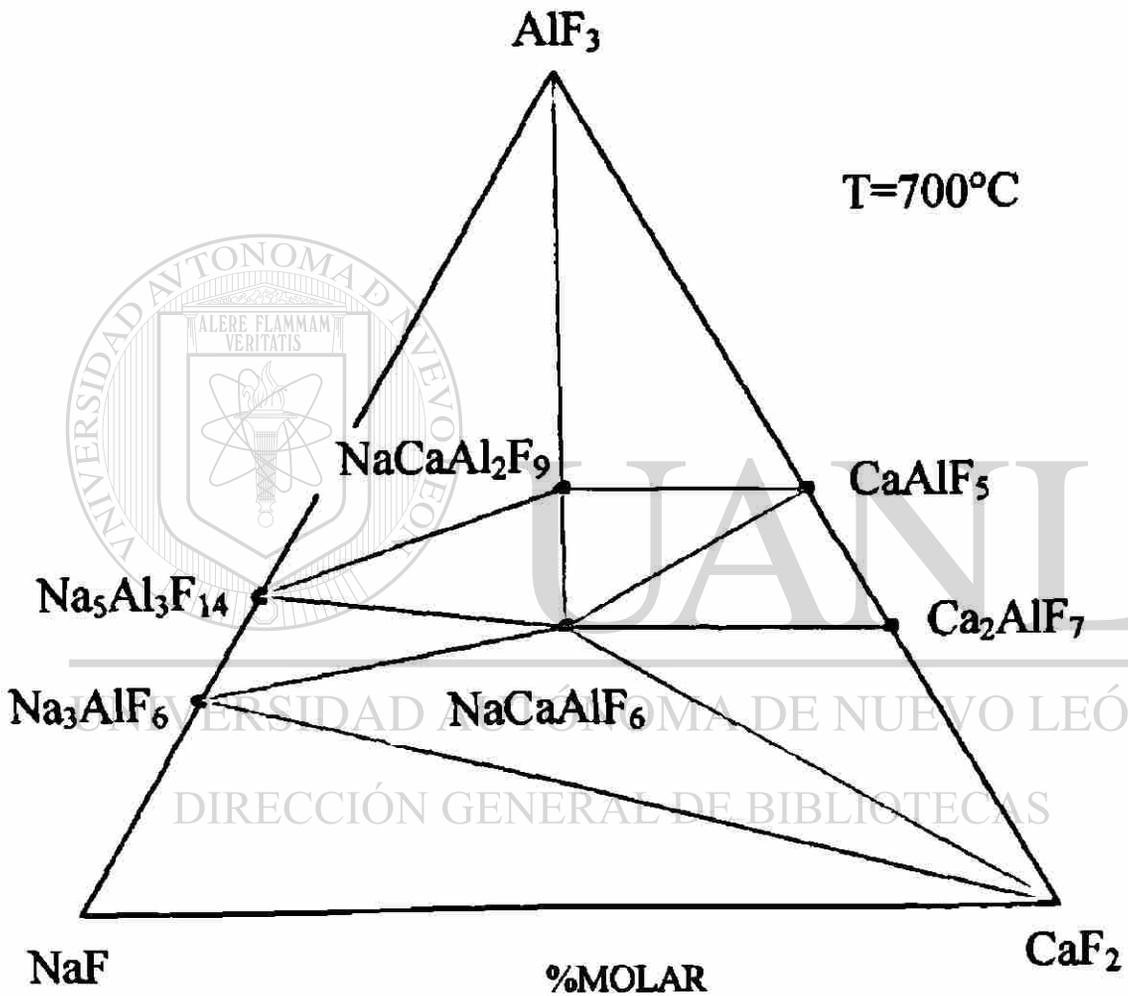
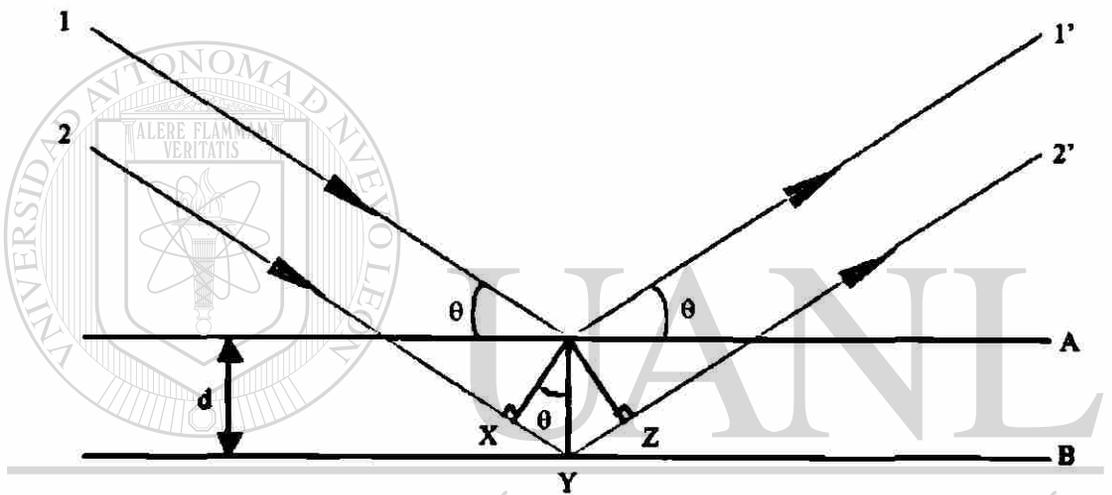
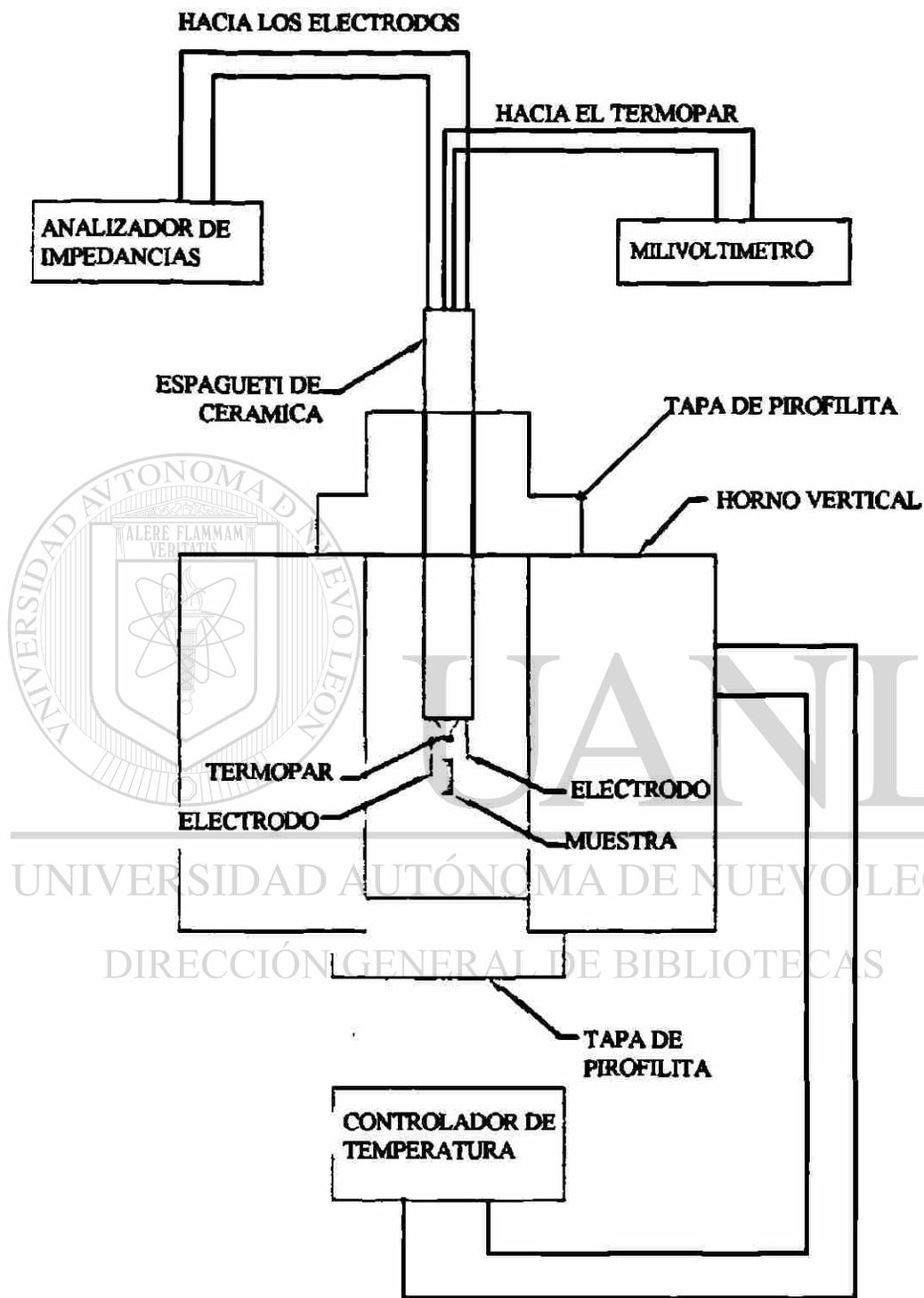


Figura 1.2 Relación de compatibilidad de fases en el sistema $\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$
 (Diagrama de fases reportado por Craig y Brown)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 1.3 Derivación de la Ley de Bragg para la difracción de rayos-X



Figural.4 Arreglo experimental para la caracterizacion eléctrica a través de mediciones C.A.

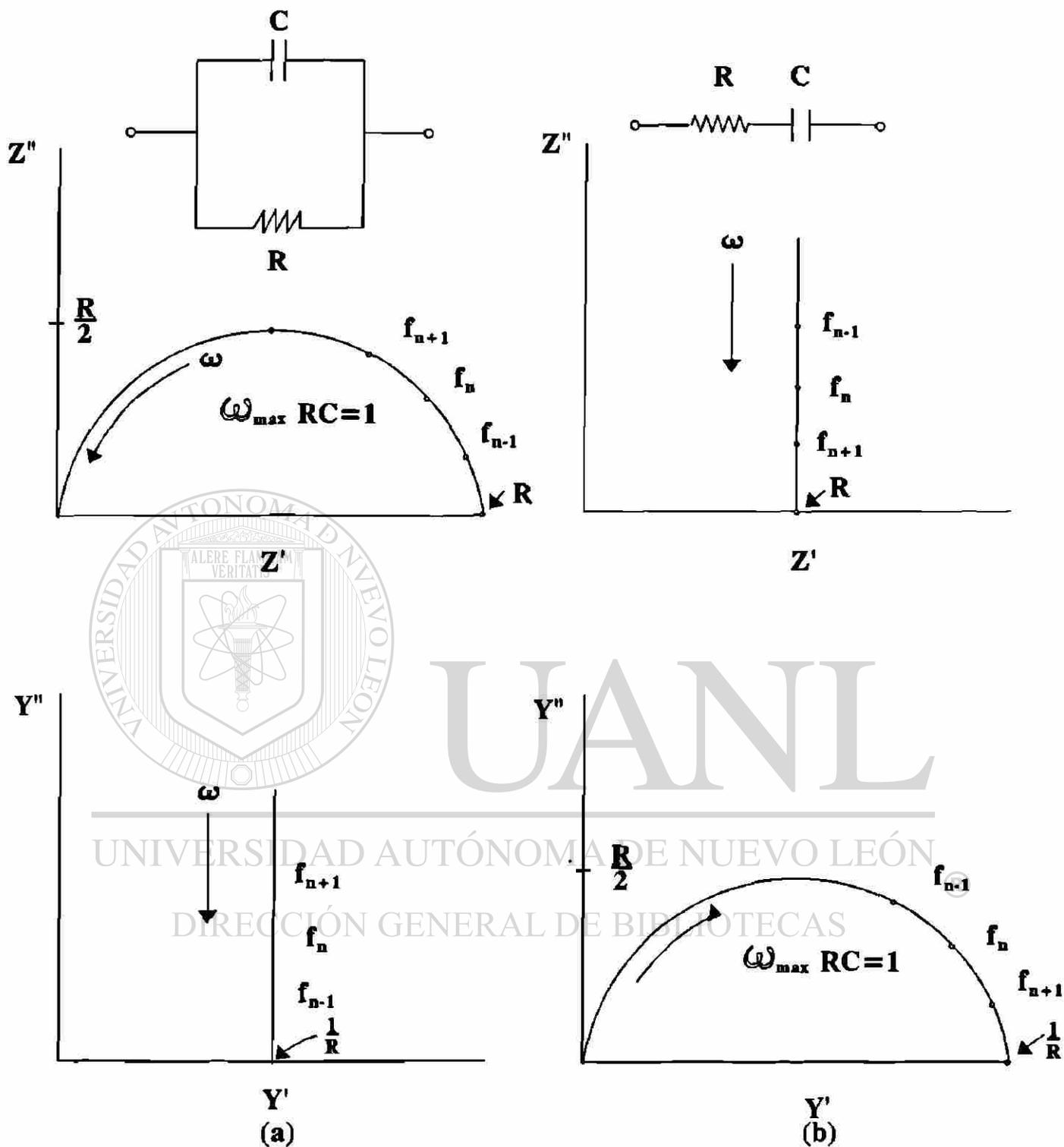
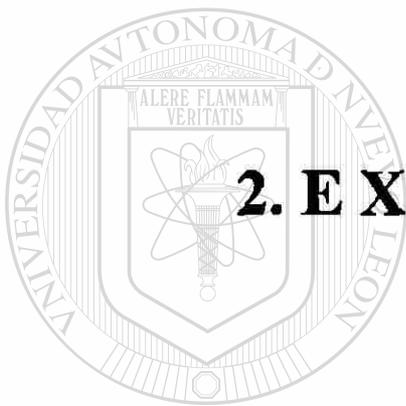


Figura 1.5. Curva de dispersión para los formalismos Z^* , Y^* .
a) Para el caso RC en paralelo b) Para el caso RC en serie.



2. EXPERIMENTAL

UANL

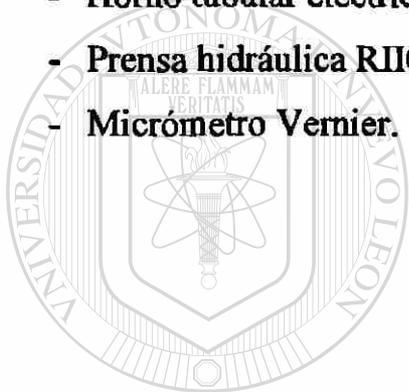
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.1 INSTRUMENTOS Y EQUIPOS

- Cámara de difracción de rayos-X en polvos Hägg-Guinier con radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$, Philips.
- Difractómetro de transmisión Stoe Stadi P con radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$.
- Analizador de respuesta a la frecuencia, Solartron 1260 e interfase electroquímica, Solartron 1287 (30mHz-10MHz).
- Horno tubular eléctrico (Carbolite 1200°C) horizontal.
- Horno eléctrico (Lindberg 1200°C).
- Horno tubular eléctrico (Eurotherm 1200°C) vertical.
- Prensa hidráulica RIIC.
- Micrómetro Vernier.



UANL

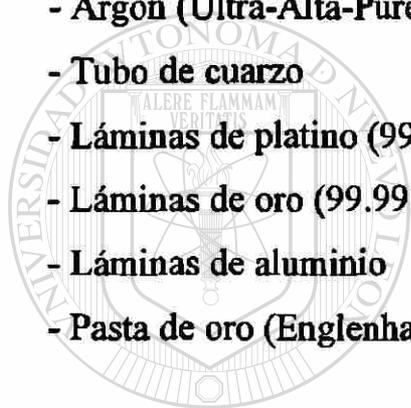
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.2 REACTIVOS Y MATERIALES

- NaF (Backer 99.0 %)
- CaF₂ (Aldrich 99.9 %)
- AlF₃.3 H₂O (Aldrich 98.0 %)
- AlF₃.x H₂O (Aldrich 99.99 %)
- Na₃AlF₆ (Aldrich 98.0 %)
- Acetona (PQM 99.9 %)
- Nitrógeno (Libre de oxígeno 99.99 %)
- Argón (Ultra-Alta-Pureza 99.999 %)
- Tubo de cuarzo
- Láminas de platino (99.99 %)
- Láminas de oro (99.99 %)
- Láminas de aluminio
- Pasta de oro (Englenhardt T-10112)



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.3 METODO DE PREPARACION DE LAS COMPOSICIONES

Los reactivos se secaron en una estufa a 150°C. Con el objeto de eliminar las moléculas de agua, el $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fueron calentados a 300°C en una estufa eléctrica durante tres horas. Se obtuvo el patrón de difracción de rayos-X en polvos de cada uno de los reactivos, los cuales se utilizaron como estándares. Se preparó una serie de mezclas de diversas composiciones en el sistema ternario $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$, partiendo de reactivos de alta pureza (>98%). Las preparaciones se hicieron en lotes de 3 a 5 gramos, mezclando los reactivos en proporciones estequiométricas de interés. Los polvos se mezclaron en un mortero de ágata, para facilitar la homogenización de la mezcla se agregó un poco de acetona y se continuó mezclando durante 15 minutos, hasta la evaporación total de la acetona. Con las mezclas secas se prepararon pastillas, las cuales se colocaron una sobre otra en forma de columna, cubriéndose con polvo de su misma composición. Posteriormente se envolvieron en las láminas de aluminio que se utilizaron como contenedores. Las muestras se colocaron sobre crisoles de porcelana y se situaron al centro de un horno de tubo horizontal para ser sometidas a un tratamiento desde 100 a 500°C por unas pocas horas, seguido por un tratamiento isotérmico a 600°C y 625°C por 12-60 horas en atmósfera de nitrógeno o argón, moliendo las pastillas al finalizar cada etapa de reacción. Con el fin de registrar la posible volatilización de alguno de los componentes, se llevó a cabo un control termogravimétrico para todas las reacciones.

2.4 TECNICAS DE APOYO PARA EL ANALISIS DE FASES

Los productos de reacción fueron analizados mediante difracción de rayos-X por el método de polvos, utilizando una cámara de Hägg-Guinier (Philips) para identificación de rutina y un difractómetro Stoe StadiP para la caracterización fina, ambos con radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

2.4.1 Cámara Hägg-Guinier :

Para llevar a cabo el análisis, las muestras se prepararon depositando una capa delgada del material finamente molido sobre un pedazo de cinta adhesiva, que cubre la ventana del porta muestra. Para la obtención de distancias interplanares más precisas, se agregó silicio estándar interno. El tiempo de exposición de las muestras a la radiación de rayos-X fue de 30 a 45 minutos. La interpretación de las películas se hizo por medio de la medición de la posición de las líneas utilizando una escala en mm (λ), éstas se transformaron en valores de distancias interplanares (d) en Å con ayuda de la Ley de Bragg. Las intensidades de las líneas se estimaron visualmente. La identificación de las fases presentes en cada composición se lleva a cabo mediante la comparación de las películas con los patrones de polvos reportados por JCPDS-ICPP [15].

2.4.2 Difractómetro Stoe StadiP :

El arreglo geométrico de este instrumento se basa en el método de Debye-Scherrer. Este difractómetro es un sistema de difracción por transmisión. Las muestras se prepararon, cubriendo una película de acetato con un poco de vaselina tratando de preparar una capa uniformemente distribuida en la cual se colocó una cantidad suficiente de muestra finamente molida para posteriormente ser cubierta por otra película de acetato y ser colocada en una rondana. Esta se colocó sobre un soporte circular en el cual se fijó por medio de dos tornillos. La muestra circular se colocó en un portamuestras con movimiento rotatorio el cual se ajustaba de forma que el eje vertical del difractómetro coincidiera con el plano de la película delgada de la muestra. El tiempo de exposición de las muestras a la radiación de rayos-X para el análisis de rutina fue de 30 minutos en un intervalo de 2θ igual a $10-70^{\circ}\text{C}$ utilizando una velocidad de $2^{\circ}/\text{minuto}$. Para el refinamiento de los parámetros de celda se utilizaron 10 horas como tiempo de exposición en un intervalo de 2θ igual a $5-110^{\circ}$ utilizando una velocidad de $10^{\circ}/\text{hora}$.

2.4.2.1. Programas computacionales y de procesamiento de datos [19]

POWDAT: Programa de colección de datos, el cual permite al usuario ajustar los parámetros del difractómetro y detector.

RAWDAT: Este programa permite manejar los archivos generados por POWDAT. Puede combinar o separar archivos, cambiar intervalos, suavizar los datos, integrar picos seleccionando intervalos y eliminar el ruido de fondo.

PEAK: Este es un programa basado en la segunda, tercera y cuarta derivada de la curva de datos obtenida.

INDEX: Este programa utiliza un método de prueba y error para la indexación de la celda unitaria, basado en un procedimiento de permutación de índices de Miller para una pequeña cantidad de reflexiones.

SEARCH: Este programa compara distancias interplanares e intensidades relativas de fases desconocidas con la base de datos del JCPDS-ICDD. Las líneas de la fase ya identificada, son restadas del patrón medido y el programa continúa analizando el patrón restante hasta que no encuentra más fases.

HKLGEM: Este programa genera distancias interplanares (d), valores de 2θ e índices de Miller a partir de parámetros de red para todos los grupos de Laue y redes de Bravais pero sin cálculos de intensidad.

GRAFIX: Este es un programa versátil de gráficas interactivas el cual es usado para mostrar todo tipo de datos obtenidos por los diferentes programas.

2.5 DETERMINACION DEL DIAGRAMA DE FASES

Las condiciones de reacción se encontraron por prueba y error hasta determinar las necesarias para lograr el equilibrio, es decir en las cuales no ocurran cambios en la naturaleza de los productos de reacción calentando a más altas temperaturas o por tiempos más prolongados. También se llevaron a cabo reacciones en las que la muestra se sometió a enfriamientos rápidos para tratar de obtener una fase de alta temperatura. Se colocaron aproximadamente 0.1 gramos de la muestra en sobres de platino, los cuales se suspendían a su vez al centro de un horno de tubo vertical, en el que se sometieron a un programa de calentamiento, aplicando una atmósfera de argón. Para llevar a cabo el enfriamiento se dejaba caer la muestra sobre un empacado de cobre metálico.

2.6 MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD

Se analizaron las propiedades conductoras de las fases sintetizadas en el sistema ternario NaF-AlF₃-CaF₂.

2.6.1 Preparación de la celda electroquímica.

Después de la caracterización de los compuestos, se prepararon una o dos pastillas de cada una de las fases sintetizadas. Los polvos se prensaron utilizando 1-2 toneladas, liberando las pastillas después de 30-60 segundos. Estas pastillas fueron sinterizadas a una temperatura de 625°C por 16 horas en un horno eléctrico con $\pm 5^\circ\text{C}$ de precisión. Este proceso tiene el efecto de aumentar la solidez mecánica de la pastilla y mejorar el contacto

intergranular. Posteriormente las caras de la pastilla fueron pulidas sobre una lija de SiC, de esta manera se pudo evaluar el factor geométrico; esto es midiendo el área de la superficie y el espesor con un micrómetro. El factor geométrico está dado por: el espesor (cm) dividido por el área (cm²). A continuación se les colocaron electrodos de oro sobre ambas caras. Primero, se cubrió una de las caras de la pastilla con pasta de oro, sobre la cual se colocó una pequeña láminilla rectangular de oro. Esta pastilla se calentó en un horno a 150°C durante 20 minutos, para eliminar el solvente orgánico, después se incrementó la temperatura a 550°C por 2 horas, para endurecer el residuo metálico. Posteriormente se retiró la pastilla del horno y se dejó enfriar. Ya fría la pastilla, se realizó el mismo procedimiento con la otra cara. La pastilla con los electrodos se colocaron en las terminales de una celda de conductividad como la que se ilustra en la figura 2.1, esta a su vez se introdujo a una mufla de tubo horizontal. Junto a la pastilla se colocó un termopar Cromel-Alumel conectado a un multímetro digital para controlar la temperatura real de ésta y medirla con una precisión de $\pm 5^\circ\text{C}$. Las mediciones de impedancia CA se hicieron en un intervalo de temperatura de 25°C a 600°C utilizando un analizador de respuesta a la frecuencia, Solartron 1260, unido a una interfase electroquímica, Solartron 1287; controlados por una computadora. El intervalo de frecuencia de análisis fue 30mHz a 10 MHz y el voltaje aplicado a través de la muestra fue de 0.1 V.

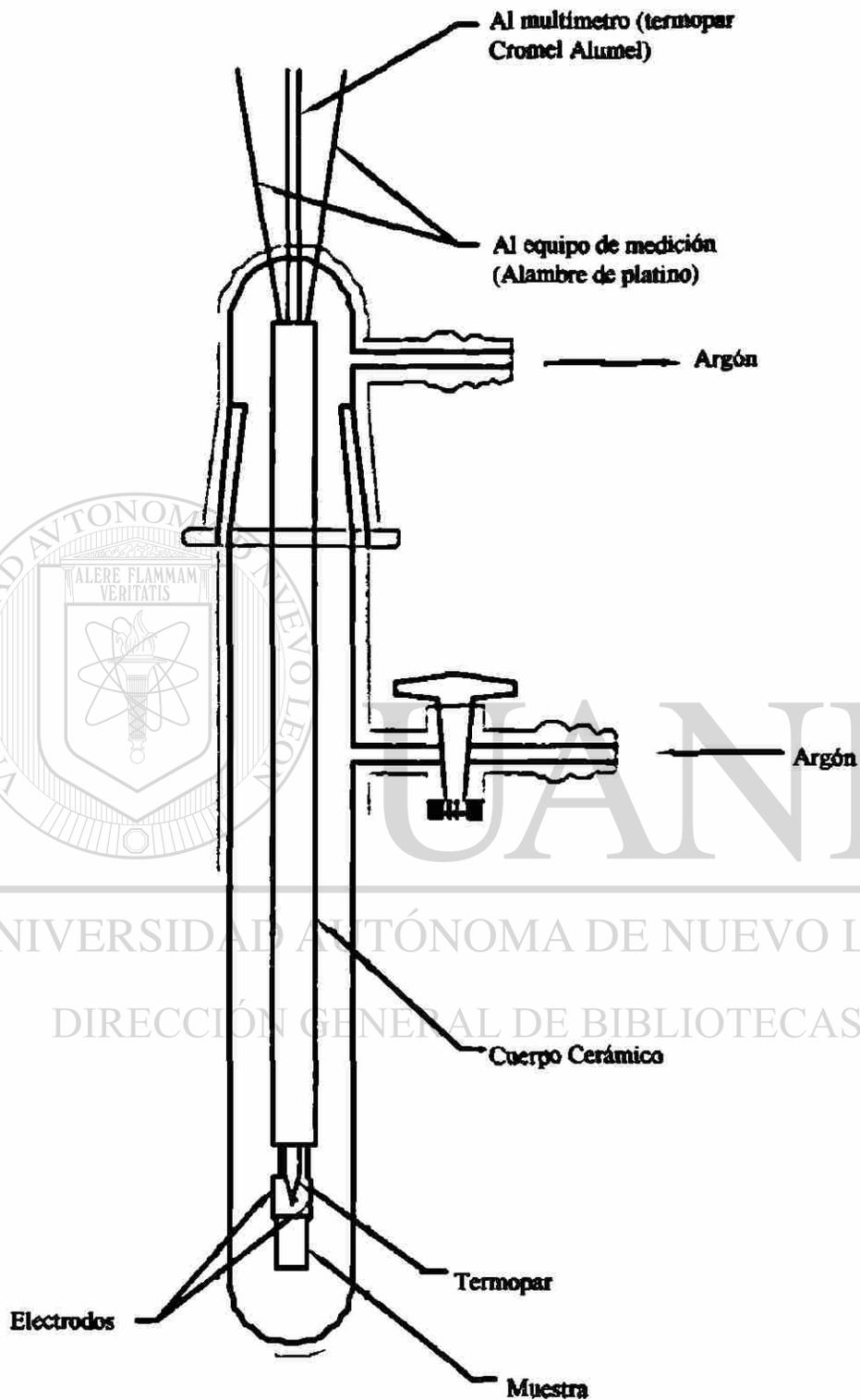
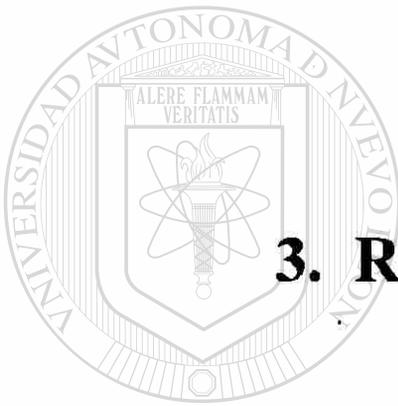


Figura 2.1 Diseño de la Celda Electroquímica para las mediciones de conductividad



3. RESULTADOS

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3. DETERMINACION DEL DIAGRAMA DE FASES

En la figura 3.1 se pueden ver las composiciones estudiadas en el sistema NaF-AlF₃-CaF₂ a 625°C. Las composiciones están representadas en porcentaje molar. Los resultados de difracción de rayos-X de los productos de reacción en equilibrio, se presentan en una serie de tablas (3.1 a 3.7). Durante el estudio del diagrama de fases en el sistema NaF-AlF₃-CaF₂, se lograron sintetizar cuatro fases, a las cuales se les determinaron sus propiedades eléctricas. Las condiciones de reacción se encontraron por prueba y error hasta determinar las necesarias para lograr el equilibrio, es decir en las cuales no ocurran cambios en la naturaleza de los productos de reacción calentados a temperaturas más altas o por tiempos más prolongados.

Al inicio del presente estudio, se detectaron pérdidas en peso, del orden del 5 al 7 % (p/p) en la mayoría de las composiciones preparadas. Estas pérdidas fueron detectadas mediante análisis termogravimétrico realizando un registro preciso del peso de las muestras, antes y después de cada temperatura de reacción. También se presentaron problemas de oxidación detectándose la presencia de Al₂O₃ en las primeras composiciones preparadas por encima de los 700°C en atmósfera estática de aire. Con el objetivo de minimizar las pérdidas por volatilización, se probó otra opción, también utilizando el método de reacción al estado sólido como método de síntesis. Esta vez con las composiciones se hicieron pastillas, cubriéndolas con polvo de la misma composición. Para evitar la oxidación se decidió

trabajar a temperaturas menores de 700°C y bajo atmósfera inerte. Las composiciones se sometieron en una primera etapa a un calentamiento desde 100 a 500°C por unas horas, seguido por un tratamiento isotérmico a 600°C y 625°C por 12-60 horas en atmósfera de nitrógeno o argón, moliendo las pastillas al finalizar cada etapa de reacción. Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en cada una de las pastillas preparadas, a lo largo de toda la reacción hasta la temperatura de equilibrio. Los resultados de este análisis mostraron una disminución en el porcentaje de pérdida hasta 1%. Las composiciones están cambiando por la volatilización de un componente, debido al calentamiento, que puede considerarse “prolongado” pero necesario para alcanzar el equilibrio.

3.1 DETERMINACION DE SUBTRIANGULOS DE COMPATIBILIDAD

– Inicialmente se decidió tratar de sintetizar las fases ternarias presentes en el sistema. Se intentó sintetizar la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ a 625°C, composición No.3 (tabla 3.1, figura 3.1). Sin embargo se obtuvo una mezcla de fases $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ (Comp. No.3), CaAlF_5 (Comp. No.36) y AlF_3 . Al tratar composiciones más ricas en AlF_3 a lo largo de la línea $\text{AlF}_3\text{-NaCaF}_3$, composiciones No. 16, 21, 34, 35 y 67 (tabla 3.1, figura 3.1), se observó la misma mezcla de tres fases. Estos resultados nos ayudaron a delimitar el subtriángulo de compatibilidad $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}\text{-AlF}_3\text{-CaAlF}_5$, mostrado en la figura 3.2.

Al preparar composiciones menos ricas en AlF_3 a lo largo de la línea AlF_3 - NaCaF_3 , composiciones No. 17, 19 y 20 (tabla 3.2, figura 3.1), se observó la existencia de dos mezclas de dos fases, es decir la existencia de dos líneas de compatibilidad: $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ - NaCaAlF_6 (Comp. No.18) y $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ - $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (Comp. No.25) como se muestra en la figura 3.2. Por tal motivo se decidió tratar de sintetizar la fase NaCaAlF_6 por medio de la composición No.18 (tabla 3.2, figura 3.1), encontrando una mezcla de las fases NaCaAlF_6 y $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Esta información nos sugiere la existencia de un subtriángulo de compatibilidad entre NaCaAlF_6 - $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ - $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Para comprobar la existencia de éste, se preparó la composición No.38 (tabla 3.2, figura 3.1), encontrando una mezcla de las tres fases ternarias (ver figura 3.2).

Para llevar a cabo la síntesis de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ se preparó la composición No.25 (tabla 3.3, figura 3.1), encontrándose una mezcla de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ y CaF_2 . Se consideró necesario preparar las composiciones No.45 y 71 (tabla 3.3, figura 3.1) menos ricas en CaF_2 , en la línea NaCaAlF_6 - $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, comprobando la existencia de la línea de compatibilidad (ver figura 3.2).

Para elucidar la posible existencia de una línea de solución sólida entre $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ y $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$, se prepararon varias composiciones, entre las cuales se encuentran las No.8, 9, 10, 22, 23 y 27 (tabla 3.4, figura 3.1) con las que se comprobó la existencia de dos subtriángulos de compatibilidad: $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ - AlF_3 - $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ y $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ - $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ - NaCaAlF_6 (ver figura 3.2).

3.2 Fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$

3.2.1 Síntesis y Caracterización de la Fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$

La fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ se sintetizó por reacción al estado sólido a 625°C por 60 horas, mediante la composición No.13 (55.5% Na_3AlF_6 y 44.4% AlF_3). En la figura 3.1 se puede localizar esta composición en la línea NaF- AlF_3 . Se prepararon varias composiciones cercanas a dicha fase para tratar de observar la posible existencia de una solución sólida. En la tabla 3.5 se muestran algunas composiciones que se estudiaron en la vecindad de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. En la figura 3.3 se pueden observar los patrones de difracción de la composición No.13 y el patrón reportado para la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ [20], encontrándose una gran similitud. El patrón de difracción de la composición No. 13 se utilizó para determinar los parámetros de celda unitaria. Al intentar de indexar esta fase sintetizada por nosotros y basados en los parámetros de celda unitaria reportados [20], se obtuvo como resultado que la mayoría de las líneas tienen un delta de 2θ menor a 0.011, sólo una línea no pudo ser indexada posiblemente debido a una distorsión de la celda, como se puede observar en la Tabla 3.7. Para elucidar la posible existencia de una solución sólida en la vecindad de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ se estudiaron las composiciones 4,11,12 (tabla 3.5 y la figura 3.1). En la figura 3.3 se pueden observar los patrones de difracción para estas composiciones además de la No.13 encontrando solo mezclas de dos fases, de esta manera descartamos la posible existencia de una solución sólida.

3.2.2 Propiedades eléctricas de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$

Se realizaron mediciones de conductividad eléctrica para esta fase en el intervalo de frecuencia 0.01 Hz - 10 MHz desde temperatura ambiente hasta 471°C. La técnica utilizada fue la espectroscopía de impedancia de corriente alterna, la cual nos permitió medir simultáneamente los valores de la parte real e imaginaria de la impedancia compleja, así como los valores correspondientes de capacitancia. La información obtenida se interpretó gráficamente mediante planos de impedancia compleja. Los planos de impedancia compleja se elaboraron graficando el valor de la parte imaginaria (Z'') contra el valor de la parte real (Z') de la impedancia compleja (Z^*). Para cada temperatura se observó solo un semicírculo en las gráficas de impedancia compleja, como se muestra en la figura 3.4 (a) y (b). Dicho semicírculo intersecta el eje Z' en un valor que representa la resistencia del cuerpo cerámico R_{cc} . En muchas ocasiones es difícil darse cuenta, tan sólo con los planos de impedancia compleja si realmente se trata de dos semicírculos o bien de uno solo pero distorsionado. Para aclarar esto, son sumamente útiles las denominadas curvas espectroscópicas elaboradas graficando la parte imaginaria de la impedancia compleja (Z'') o el módulo complejo (M^*) contra el logaritmo de la frecuencia (ω). La fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ presenta planos de impedancia compleja con una región de alta frecuencia constituida por un solo arco. La región de baja frecuencia está constituida por una línea recta que está asociada con un fenómeno de difusión del electrodo. La presencia de un semicírculo a altas frecuencias es atribuido a

la respuesta intergranular o respuesta del cuerpo cerámico del electrolito sólido. A partir de los planos de impedancia compleja y el factor geométrico se determinaron los valores de resistividad, de la fase para los diferentes valores de temperatura. Con estos datos fue posible calcular los valores correspondientes de conductividad, teniendo en cuenta que ésta no es más que el inverso de la resistividad ($\sigma = 1/\rho$). La manera más adecuada para observar la influencia de la variable temperatura sobre la conductividad eléctrica, es por medio de la gráfica de Arrhenius. En ésta, se grafica el logaritmo de la conductividad contra el inverso de la temperatura. Los datos de conductividad para la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ se resumen en la figura 3.5. Se puede observar que a medida que la temperatura aumenta, la conductividad aumenta también. Las conductividades reales son bajas, por ejemplo para una temperatura de 442°C , $\sigma_{cc} = 1.28 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, y una energía de activación de 0.925eV . La conductividad parece ser iónica.

En la estructura de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ mostrada en la figura 3.6 podemos observar que esta constituida por un tipo de capas de $[\text{Al}_3\text{F}_{14}]^{-8}$ formadas por dos tipos de octaedros con diferente simetría y los iones Na^+ se encuentran insertados entre las capas.

3.3 Fase α -CaAlF₅

3.3.1 Síntesis y Caracterización de la Fase α -CaAlF₅

La fase α -CaAlF₅ se sintetizó por reacción al estado sólido a 625°C por 108 horas, mediante la composición No. 69 (51.0% AlF₃ - 49.0% CaF₂). En la figura 3.1 se puede localizar dicha composición en la línea AlF₃-CaF₂. En la tabla 3.6 se muestran algunas de las composiciones estudiadas en la vecindad de la fase α -CaAlF₅. La figura 3.7 muestra los patrones de difracción de la composición No.69 y el patrón reportado para la fase α -CaAlF₅ [21]. Dicho patrón reportado tiene una calidad cuestionable, los autores reportan una estructura ortorrómbica con parámetros $a = 11.81\text{Å}$, $b=9.16\text{Å}$ y $c = 6.35\text{Å}$. Los estudios más recientes de Hemon y Courbion [22] reportan una estructura monoclinica con parámetros $a = 8.713\text{ Å}$, $b= 6.317\text{ Å}$, $c = 7.349\text{ Å}$ y $\beta = 115.04^\circ$. Al tratar de indexar aplicando los parámetros de celda unitaria reportados por Hemon y Courbion se encontró una magnífica concordancia como se puede observar en la tabla 3.8. ®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.3.2 Propiedades eléctricas de la fase α -CaAlF₅

Para cada temperatura se observó solo un semicírculo en las gráficas de impedancia compleja, como se ilustra en la figura 3.8 (a) y (b) . Dicho semicírculo intersecta el eje Z' en un valor que representa la resistencia del cuerpo cerámico, R_{cc} . La fase α -CaAlF₅ presenta planos de impedancia compleja con una región de alta frecuencia constituida por un solo arco. En

la región de baja frecuencia no se observa el fenómeno de polarización del electrodo. El único semicírculo presente es atribuido a la respuesta intergranular o respuesta del cuerpo cerámico del electrolito sólido. Los valores de conductividad fueron evaluados a partir de los planos de impedancia compleja y se resumen en la figura 3.9. En esta figura se puede observar un cambio de pendiente. A medida que aumenta la temperatura, la conductividad aumenta también. Las conductividades reales son bajas, por ejemplo para una temperatura de 440°C, $\sigma_{cc} = 5.2 \times 10^{-8} \text{ S-cm}^{-1}$ y las energías de activación de 1.20 eV y 0.28 eV para cada pendiente. La conductividad parece ser electrónica.

En la estructura de la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$ mostrada en la figura 3.10 podemos observar que está formada por cadenas de octaedros (AlF_6), los cuales comparten esquinas opuestas a través del eje c. Los átomos de calcio exhiben una coordinación de bipirámide pentagonal (CaF_7) formando cadenas al compartir aristas a través del eje c.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.4 Fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$

3.4.1 Síntesis y Caracterización de la Fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$

La fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ se sintetizó por reacción al estado sólido a 625°C por 60 horas, mediante la composición No.83 (14.3% Na_3AlF_6 , 26.4% AlF_3 y 59.3% CaF_2). En la figura 3.1 se puede localizar dicha composición. En la tabla 3.3 se muestran algunas composiciones preparadas para la búsqueda y aislamiento de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. En la figura 3.11 se puede observar el patrón de difracción de la composición No.83 y el patrón reportado para la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ [23], encontrándose una gran similitud. El patrón de difracción de la composición No.83 se utilizó para determinar los parámetros de celda unitaria. Para llevar a cabo la indexación se tomaron los parámetros de celda reportados por Courbion y Ferey [10], obteniendo para esta fase un red cristalina cúbica con $a = 10,2633 \text{ \AA}$, como se muestra en la tabla 3.9.

3.4.2 Propiedades eléctricas de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$.

A bajas temperaturas (238°C) se observó la presencia de dos semicírculos en las gráficas de impedancia compleja, como se muestra en la figura 3.12 (a) y (b). Dichos semicírculos se encuentran asociados con valores de capacitancia de $8.7 \times 10^{-12} \text{ F}$ y $4.03 \times 10^{-9} \text{ F}$. Estos valores de capacitancia son atribuidos a las regiones del cuerpo cerámico y frontera de grano respectivamente. A medida que la temperatura aumenta se observa la

aparición de una línea a bajas frecuencias, asociada a un fenómeno de difusión. Los valores de conductividad fueron evaluados a partir de los planos de impedancia compleja y se resumen en la figura 3.13. Para ambas regiones encontramos que con un aumento en temperatura la conductividad del material aumenta también. Las conductividades reales son moderadas, por ejemplo para una temperatura de 365°C $\sigma_{cc} = 1.72 \times 10^{-5} \text{ S-cm}^{-1}$ y $\sigma_{fg} = 5.98 \times 10^{-6} \text{ S-cm}^{-1}$ con valores correspondientes de energía de activación igual a 0.66eV y 1.14eV. La conductividad parece ser iónica.

De la estructura de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ mostrada en la figura 3.14 podemos observar octaedros de $[\text{AlF}_6]^{-3}$ aislados y iones fluoruro “independientes” unidos a tres iones Ca^{+2} y a un ion Na^+ . El tetraedro $[\text{FCa}_3\text{Na}]^{+6}$, unidos por iones Ca^{+2} , generan una estructura tridimensional en la cual las unidades de octaedros $[\text{AlF}_6]^{-3}$ están insertadas.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.5 Fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$.

3.5.1 Síntesis y Caracterización de la Fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$.

La fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ se sintetizó por reacción al estado sólido a 625°C por 60 horas, mediante la composición No.80 (13.6% Na_3AlF_6 , 51.7% AlF_3 y 34.7% CaF_2). En la figura 3.1 se puede localizar esta composición. En la tabla 3.1 se muestran los resultados de difracción para algunas composiciones preparadas en la vecindad de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$. En la figura 3.15 se muestra el patrón de difracción para la composición No.80 y el patrón reportado para la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ [24], encontrándose una gran similitud. El patrón de difracción de la composición No.80 fue utilizado para determinar los parámetros de celda unitaria. Para llevar a cabo la indexación se tomaron los parámetros reportados por Hemon y Courbion [11], obteniendo para esta fase una red cristalina cúbica con $a = 10.791\text{\AA}$, como se muestra en la tabla 3.10.

3.5.2 Propiedades eléctricas de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$.

En las gráficas de impedancia compleja a bajas temperaturas (265°C) se observó la presencia de dos semicírculos, como se muestra en la figura 3.16 (a) y (b). Estos semicírculos se encuentran asociados con valores de capacitancia de $3.35 \times 10^{-12}\text{F}$ y $1.61 \times 10^{-10}\text{F}$ los cuales son atribuidos a las regiones del cuerpo cerámico y frontera de grano respectivamente. A medida que la temperatura aumenta se detecta la aparición de una línea a

bajas frecuencias, asociada a un fenómeno de polarización del electrodo. Los valores de conductividad evaluados a partir de los planos de impedancia compleja a diferentes temperaturas, se resumen en la figura 3.17. Para las dos regiones encontramos que un aumento en temperatura produce que la conductividad aumente. Las conductividades reales son moderadas, por ejemplo para una temperatura de 335°C $\sigma_{cc}=1.09 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ y $\sigma_{fg}=1.35 \times 10^{-4} \text{S-cm}^{-1}$ con valores correspondientes de energía de activación igual a 0.28eV y 0.37eV. La conductividad parece ser iónica.

En la estructura de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ mostrada en la figura 3.18 podemos observar que esta formada por octaedros regulares de calcio y aluminio, los cuales se encuentran compartiendo todas sus esquinas para dar una estructura tridimensional $[\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}]^{4-}$ en la cual se encuentran insertados los iones Na^+ .

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 3.1 Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$.

No.	Composición $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2$ (% molar)	Temperatura (°C)	Tiempo (Hrs.)	Atmósfera	Fases Presentes
3	12.1-51.3-36.3	625	24-60	Ar	III + AlF_3 + $\alpha\text{-CaAlF}_5$
16	11.1-55.5-33.3	625	20-60	Ar	III + AlF_3 + $\alpha\text{-CaAlF}_5$
21	11.7-53.1-35.1	625	24-60	Ar	III + AlF_3 + $\alpha\text{-CaAlF}_5$
34	10.8-56.7-32.4	625	16-60	Ar	III + AlF_3 + $\alpha\text{-CaAlF}_5$
35	9.7-61.2-29.2	625	16-60	Ar	III + AlF_3 + $\alpha\text{-CaAlF}_5$
39	7.3-65.8-26.9	625	20-60	Ar	III + AlF_3 + $\alpha\text{-CaAlF}_5$
40	10.5-51.3-38.2	625	20-60	Ar	III + $\alpha\text{-CaAlF}_5$
67	8.3-66.6-25.0	625	20-60	Ar	III + AlF_3 + $\alpha\text{-CaAlF}_5$
80	13.6-51.7-34.7	625	20.60	Ar	III

I = NaCaAlF_6
 II = $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$
 III = $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$

Tabla 3.2 Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase NaCaAlF_6

No.	Composición Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 (% molar)	Temperatura (°C)	Tiempo (Hrs.)	Atmósfera	Fases Presentes
17	14.3-42.8-42.8	625	15-60	Ar	I + II
18	16.6.-33.3-50.0	625	20-60	Ar	I + II
19	12.6-49.4-37.9	625	20-45	Ar	I + II
20	12.9-48.1-38.9	625	20-45	Ar	III + II
38	14.3-35.7-50.0	625	20-60	Ar	III + I + II

I = NaCaAlF_6
 II = $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$
 III = $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$

Tabla 3.3 Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$

No.	Composición Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 (% molar)	Temperatura (°C)	Tiempo (Hrs.)	Atmósfera	Fases Presentes
25	13.3-26.6-60-0	625	20-60	Ar	II + CaF_2
45	14.3-28.6-57.1	625	20-60	Ar	III + I + II
71	15.7-31.4-52.9	625	20-60	Ar	I + II
83	14.3-26.4-59.3	625	20-60	Ar	II

I = NaCaAlF_6
 II = $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$
 III = $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$

Tabla 3.4 Resultados de equilibrio para varias composiciones sintetizadas en el subsistema $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{-AlF}_3\text{-NaCaAlF}_6$

No.	Composición $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2$ (% molar)	Temperatura (°C)	Tiempo (Hrs.)	Atmósfera	Fases Presentes
8	26.6-48.1-22.2	625	12-60	Ar	III + $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
9	20.0-50.0-30.0	625	20-60	Ar	III + I
10	41.6-45.8-12.5	625	12-60	Ar	III + $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
15	13.8-58.6-27.5	625	20-45	Ar	III + AlF_3
22	15.8-50.8-33.3	625	20-60	Ar	III + AlF_3
23	14.2-51.4-36.3	625	20-60	Ar	III + AlF_3
24	17.9-35.9-46.1	625	20-60	Ar	III + I
27	48.9-44.4-6.6	625	16-60	Ar	III + AlF_3 + $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
31	27.2-54.5-18.2	625	20-60	Ar	III + AlF_3 + $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$

I = NaCaAlF_6

II = $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$

III = $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$

Tabla 3.5 Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la venciudad de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$.

No.	Composición Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 (% molar)	Temperatura (°C)	Tiempo (Hrs.)	Atmósfera	Fases Presentes
4	57.1-42.8-0	625	15-60	N_2	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ + Na_3AlF_6
11	59.5-40.4-0	625	15-60	N_2	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ + Na_3AlF_6
12	53.3-46.6-0	625	15-60	N_2	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ + AlF_3
13	55.5-44.4-0	625	12-60	N_2	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
32	33.3-66.6-0	625	15-60	Ar	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ + AlF_3
41	77.7-22.3-0	625	20-60	Ar	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ + Na_3AlF_6

Tabla 3.6 Resultados de equilibrio para una serie de composiciones sintetizadas en la vecindad de la fase α -CaAlF₅.

No.	Composición Na ₃ AlF ₆ -AlF ₃ -CaF ₂ (% molar)	Temperatura (°C)	Tiempo (Hrs.)	Atmósfera	Fases Presentes
5	0-53.8-46.1	625	20-108	Ar	AlF ₃ + α -CaAlF ₅
36	0-50.0-50.0	625	20-108	Ar	AlF ₃ + α -CaAlF ₅
37	0-33.3-66.6	625	20-60	Ar	Ca ₂ AlF ₇ + CaF ₂
69	0-51.0-49.0	625	20-108	Ar	α -CaAlF ₅
73	0-35.0-65.0	625	20-60	Ar	Ca ₂ AlF ₇ + CaAlF ₅

Tabla 3.7 Datos de difracción de rayos-X en polvos de la fase Na₅Al₃F₁₄

Grupo espacial: P4/mnc (128)

Tipo de red: tetragonal primitiva (P)

Parámetros de celda reportados: a=7.0142 Å, c=10.400Å, α=β=γ=90, volumen= 511.67Å³

Parámetros de celda refinados: a = 7.0096 Å, c = 10.4021 Å, α=β=γ=90, volumen= 511.10 Å³

No.	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Intensidad	HKL
1	5.8061	5.8129	28.0	101
2	5.1993	5.2011	33.8	002
3	3.5060	3.5048	19.5	200
4	3.0023	3.0014	20.7	211
5	2.9069	2.9065	100.0	202
6	2.3257	2.3253	51.9	213
7	2.1679	2.1679	22.5	311
8	2.0021	2.0015	21.9	214
9	1.7936	1.7941	30.3	224
10	1.7527	1.7524	29.2	400
11	1.5531	1.5538	25.7	206,305 *
12	1.5004	1.5007	21.9	422

Promedio de delta(2θ) = 0.011

Figura de merito F(12) = 15.7

®

Tabla 3.8 Datos de difracción de rayos-X en polvos de la fase α -CaAlF₃

Grupo espacial: C2/c

Tipo de red: Monoclínica centrada en la cara (C)

Parámetros de celda reportados: a= 8.7120Å, b= 6.3170Å, c= 7.3490Å, $\alpha=\gamma=90$, $\beta=115.040$, volumen= 366.43Å³

Parámetros de celda refinados: a= 8.7074 Å, b= 6.3197 Å, c= 7.3456Å, $\alpha=\beta=90$, $\beta=115.003$, volumen = 366.33 Å³

No.	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Intensidad	HKL
1	4.9280	4.9328	1.3	110
2	4.5809	4.5850	5.2	-111
3	3.9419	3.9457	100.0	200
4	3.5376	3.5410	2.1	111
5	3.3270	3.3286	1.4	-202,002
6	3.1742	3.1755	88.3	-112
7	2.8543	2.8546	1.5	021
8	2.4277	2.4285	3.6	310
9	2.2913	2.2917	24.1	-222,022
10	2.2585	2.2594	8.6	-113
11	2.1395	2.1395	1.3	-402,202
12	2.0950	2.0951	4.8	-313
13	2.0355	2.0353	4.9	130
14	2.0086	2.0085	11.6	-131
15	1.9724	1.9728	35.8	400
16	1.9216	1.9212	1.5	-223
17	1.8897	1.8896	3.3	131
18	1.8484	1.8492	2.0	113
19	1.8360	1.8364	24.9	-204
20	1.8273	1.8273	23.2	-132
21	1.7707	1.7705	13.5	-422,222
22	1.7047	1.7046	4.3	401,-331
23	1.6741	1.6735	17.0	312,420
24	1.6645	1.6643	8.1	-404,004

continuación Tabla 3.8

No.	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Intensidad	HKL
25	1.6580	1.6578	4.2	-332,132,203
26	1.6053	1.6050	2.4	-513
27	1.5876	1.5877	10.8	-133,-224
28	1.5799	1.5799	7.0	040
29	1.5371	1.5372	1.4	041
30	1.5315	1.5312	1.0	510
31	1.5061	1.5063	2.4	331
32	1.4720	1.4725	1.5	-424,024
33	1.4671	1.4667	2.3	223,240
34	1.4276	1.4273	1.9	242,042
35	1.3440	1.3435	6.1	-604,204
36	1.3407	1.3403	7.6	-532,332
37	1.3260	1.3258	1.4	-531
38	1.3152	1.3152	2.8	600
39	1.2419	1.2418	1.9	-151
40	1.2365	1.2364	3.1	224
41	1.2331	1.2332	2.7	440
42	1.2146	1.2142	1.6	512,620
43	1.2016	1.2016	4.6	-316,-335
44	1.1976	1.1976	3.0	-244,601
45	1.1463	1.1458	1.1	-444,044

Promedio de delta(2 θ) = 0.009

Figura de merito F(48) = 37.1

Tabla 3.9 Datos de difracción de rayos-X de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$

Grupo espacial: $I2_13$

Tipo de red: Cúbica centrada en el cuerpo (I)

Parámetros de celda reportados: $a = 10.257 \text{ \AA}$, volumen = 1079.1 \AA^3

Parámetros de celda refinados: $a = 10.2633 \text{ \AA}$, volumen = 1081.08 \AA^3

No.	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Intensidad	HKL
1	7.2514	7.2572	18.9	110
2	5.1274	5.1316	15.3	200
3	4.1884	4.1900	83.8	211
4	3.6276	3.6286	48.4	220
5	3.2446	3.2455	59.0	310
6	2.9626	2.9627	78.7	222
7	2.7425	2.7430	20.2	321
8	2.4193	2.4191	29.6	330
9	2.2952	2.2949	19.3	420
10	2.1883	2.1881	74.3	332
11	2.0953	2.0950	4.1	422
12	2.0131	2.0128	100.0	431
13	1.8745	1.8738	73.6	521
14	1.8151	1.8143	73.7	440
15	1.7608	1.7601	8.7	433
16	1.7114	1.7105	7.5	442
17	1.6658	1.6649	56.9	532
18	1.5845	1.5837	11.7	541
19	1.5480	1.5472	39.4	622
20	1.5139	1.5132	12.6	631
21	1.4822	1.4814	12.2	444
22	1.4521	1.4514	5.7	543
23	1.4238	1.4233	8.2	640
24	1.3973	1.3967	11.2	552
25	1.3721	1.3715	7.6	642

Promedio de $\delta(2\theta) = 0.019$

Figura de merito $F(25) = 49.1$

**Tabla 3.10 Datos de difracción de rayos-X en polvos de la fase
Na₄Ca₄Al₇F₃₃**

Grupo espacial: Im3m

Tipo de red: Cúbica centrada en el cuerpo (I)

Parámetros de celda reportados: a= 10.781Å, volumen= 1253.08Å³

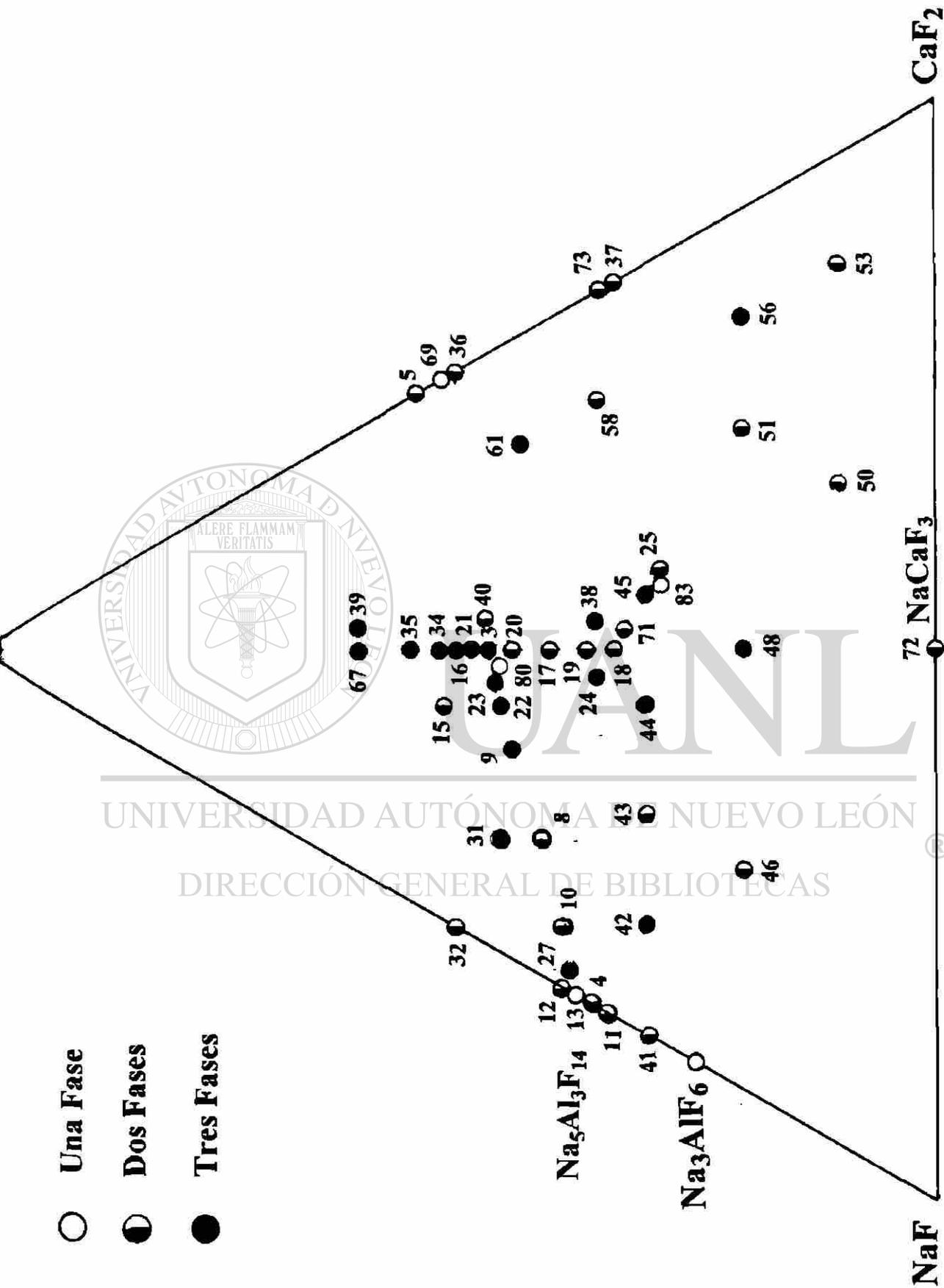
Parámetros de celda refinados: a = 10.791 Å, volumen = 1256.55 Å³

No.	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Intensidad	HKL
1	7.6244	7.6304	8.0	110
2	6.7161		3.3	no indexada
3	5.3925	5.3955	7.8	200
4	4.4044	4.4054	38.5	211
5	3.8148	3.8152	90.2	220
6	3.5228		3.4	no indexada
7	3.4126	3.4124	95.3	310
8	3.1154	3.1151	87.9	222
9	2.8844	2.8840	12.6	321
10	2.6981	2.6977	4.8	400
11	2.2033	2.2027	12.5	422
12	2.1171	2.1163	41.4	431
13	1.9085	1.9076	100.0	440
14	1.8510	1.8506	8.2	433
15	1.7992	1.7985	25.0	442
16	1.7513	1.7505	16.5	532
17	1.7070	1.7062	54.1	620
18	1.6656	1.6651	4.2	541
19	1.6274	1.6268	9.9	622
20	1.5269	1.5261	4.0	543
21	1.4690	1.4685	18.7	552
22	1.4425	1.4420	11.7	642
23	1.4172	1.4169	4.3	730
24	1.3495		12.6	no indexada

Promedio de delta(2θ) = 0.01

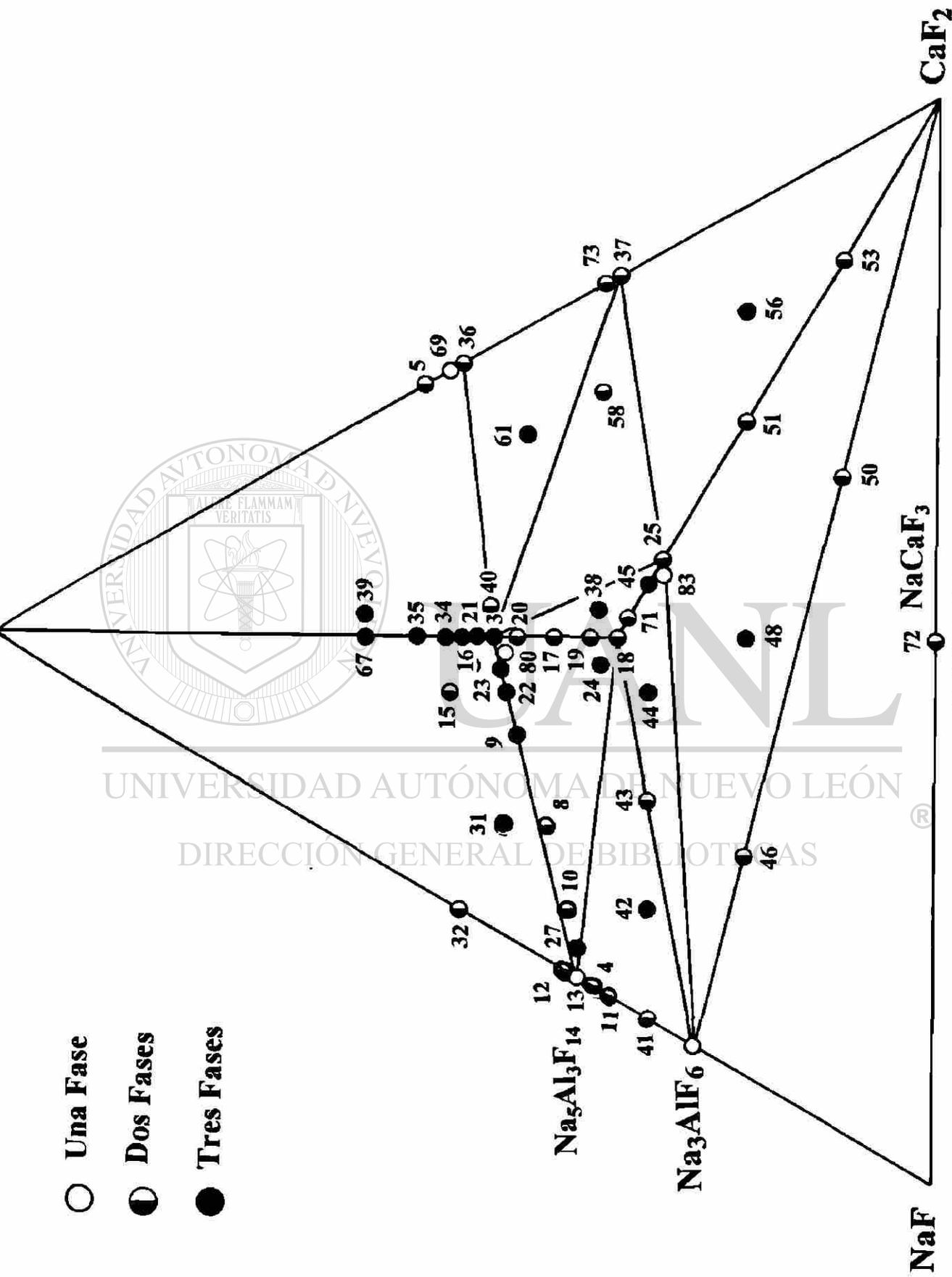
Figura de merito F(24) = 62.8

- Una Fase
- ◐ Dos Fases
- Tres Fases



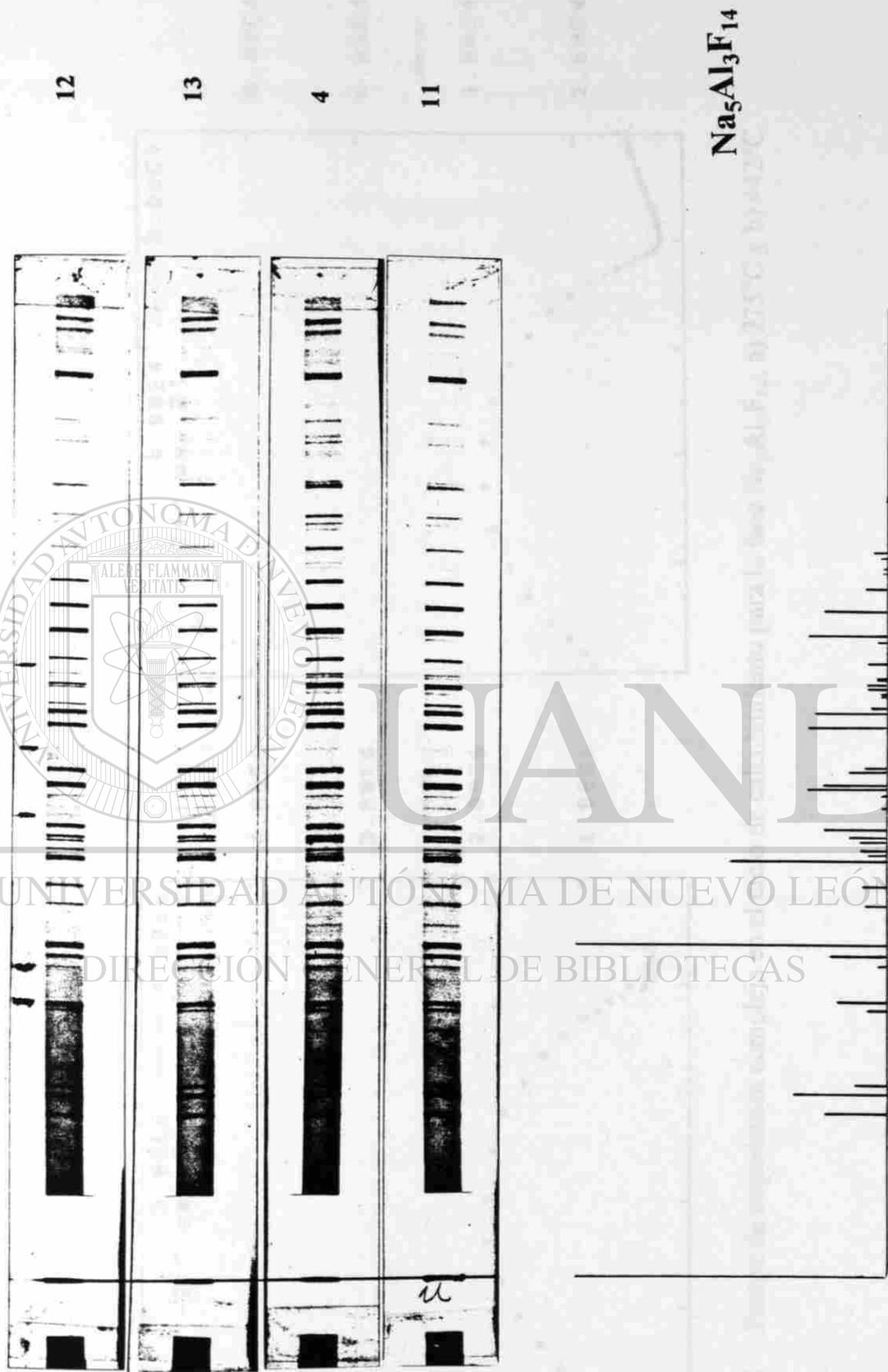
3.1 Composiciones estudiadas en el sistema NaF-AlF₃-CaF₂ a 625°C.

- Una Fase
- ◐ Dos Fases
- Tres Fases

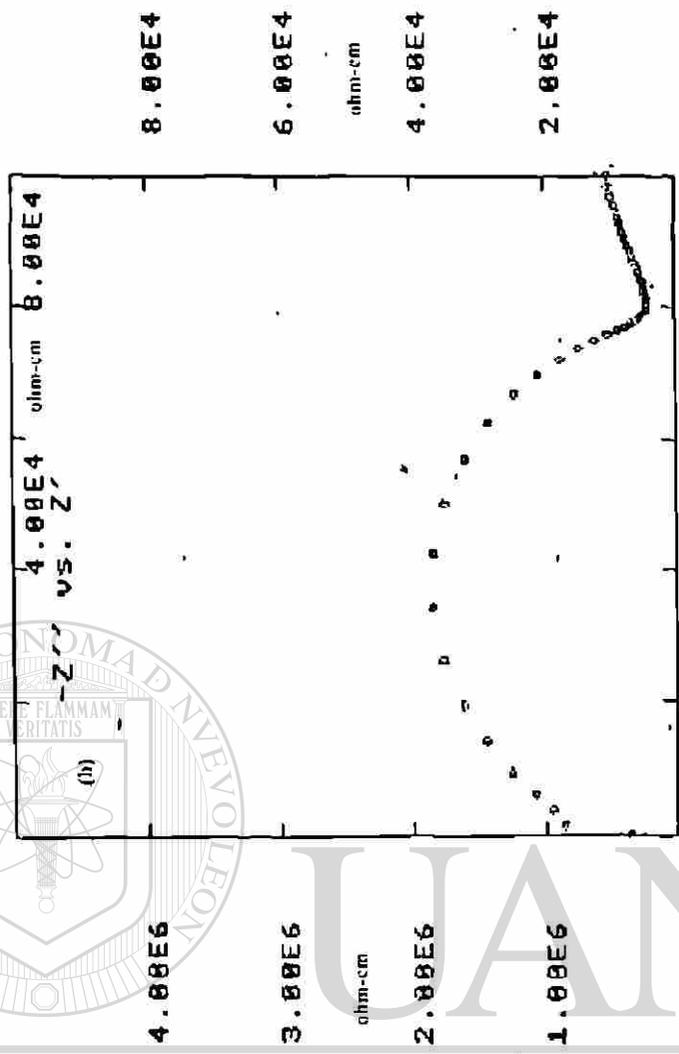
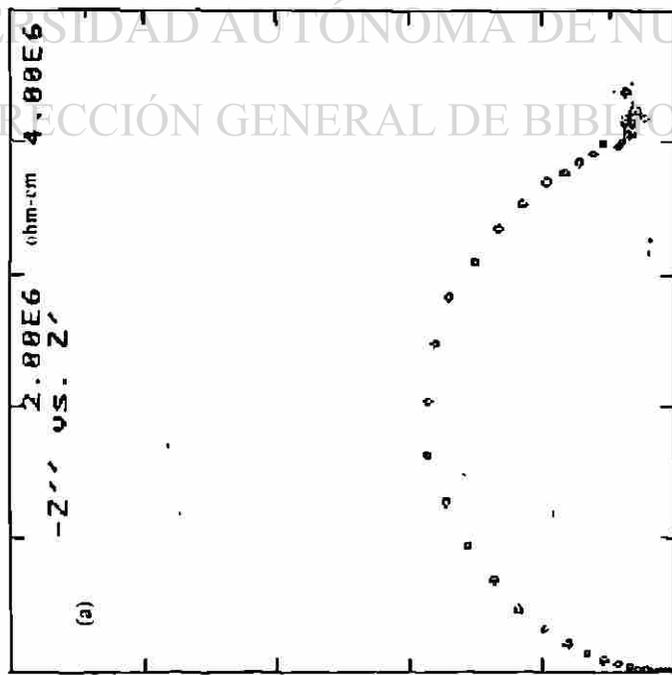


% MOLAR

3.2 Triángulo de compatibilidad para el sistema NaF-AlF₃-CaF₂ a 625°C

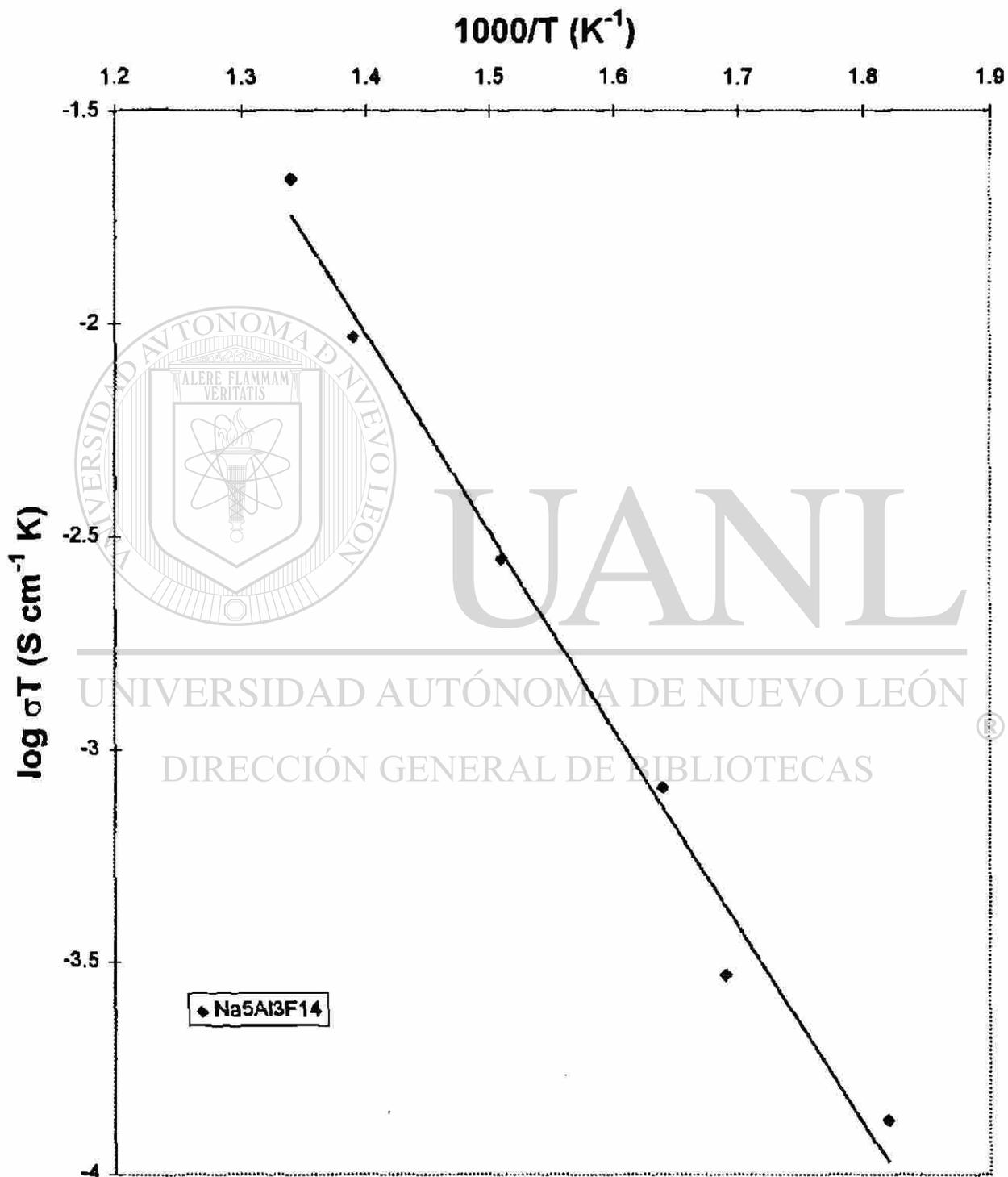


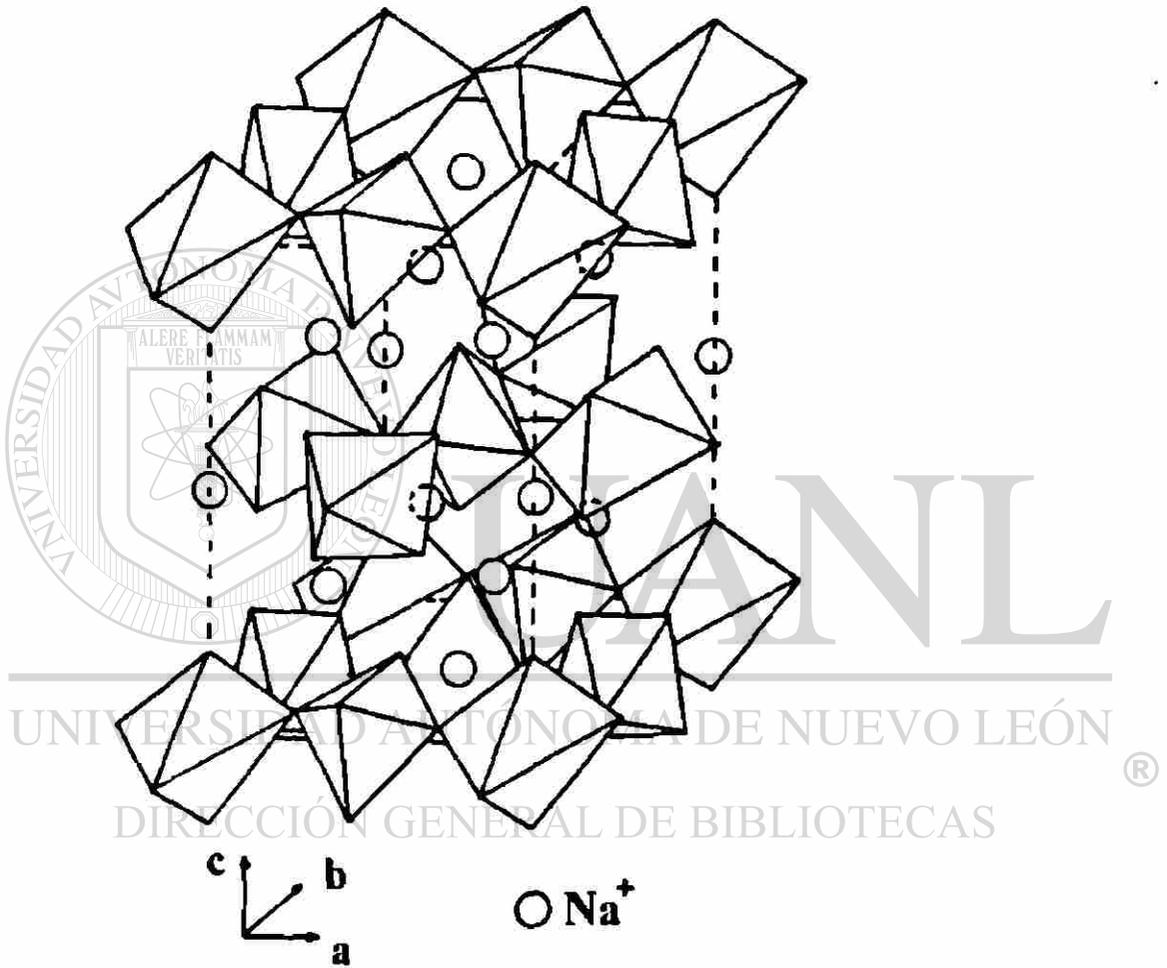
3.3 Patrones de difracción de rayos-X en polvos para las composiciones: a) No. 12, b) No. 13, c) No. 4, d) No. 11 y el reportado para la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$.



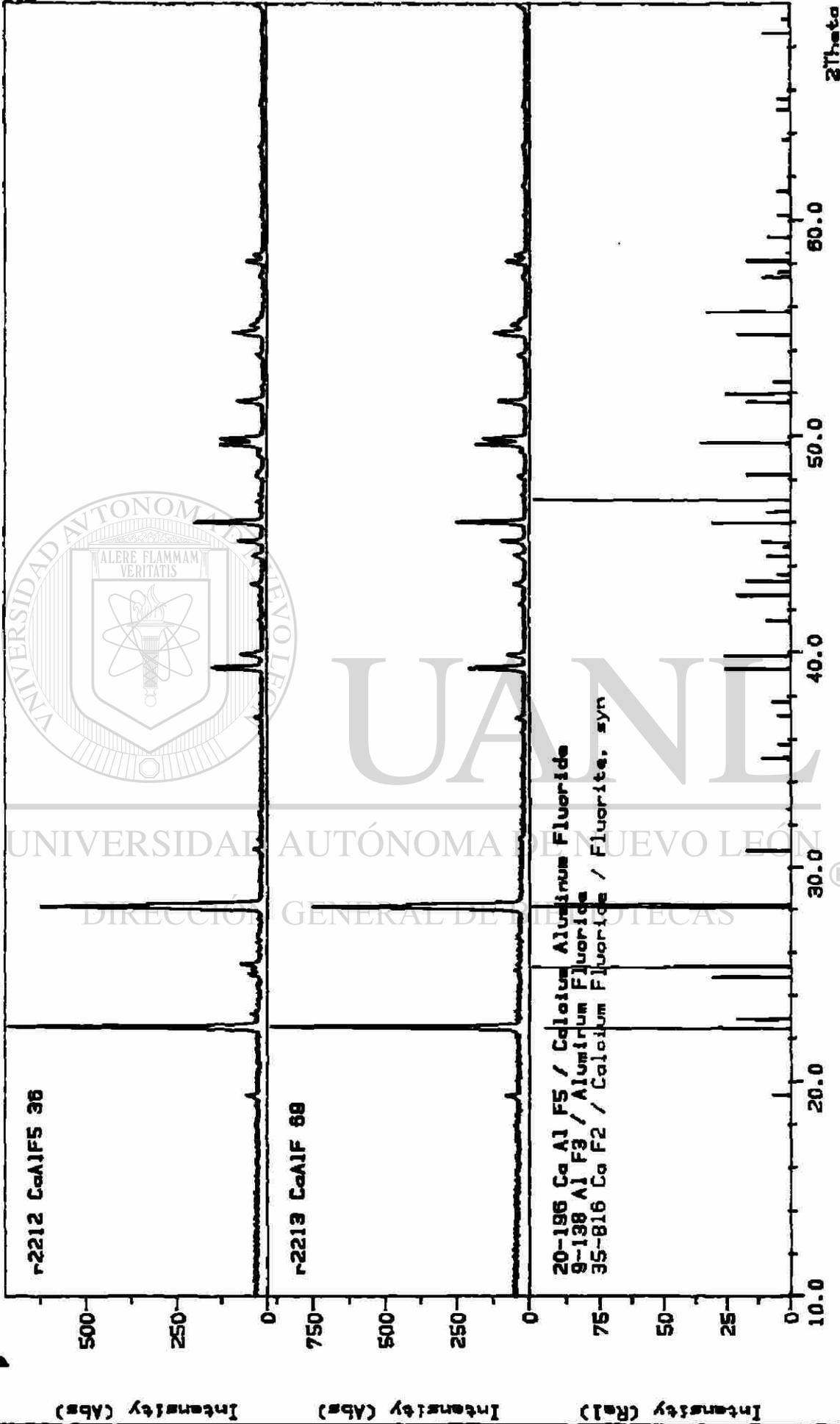
3.4 Planos de impedancia compleja en el ciclo de calentamiento para la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$; a) 275°C y b) 442°C .

Figura 3.5 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para la fase Na₅Al₃F₁₄





3.6 Vista en perspectiva de la estructura de la fase $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$.

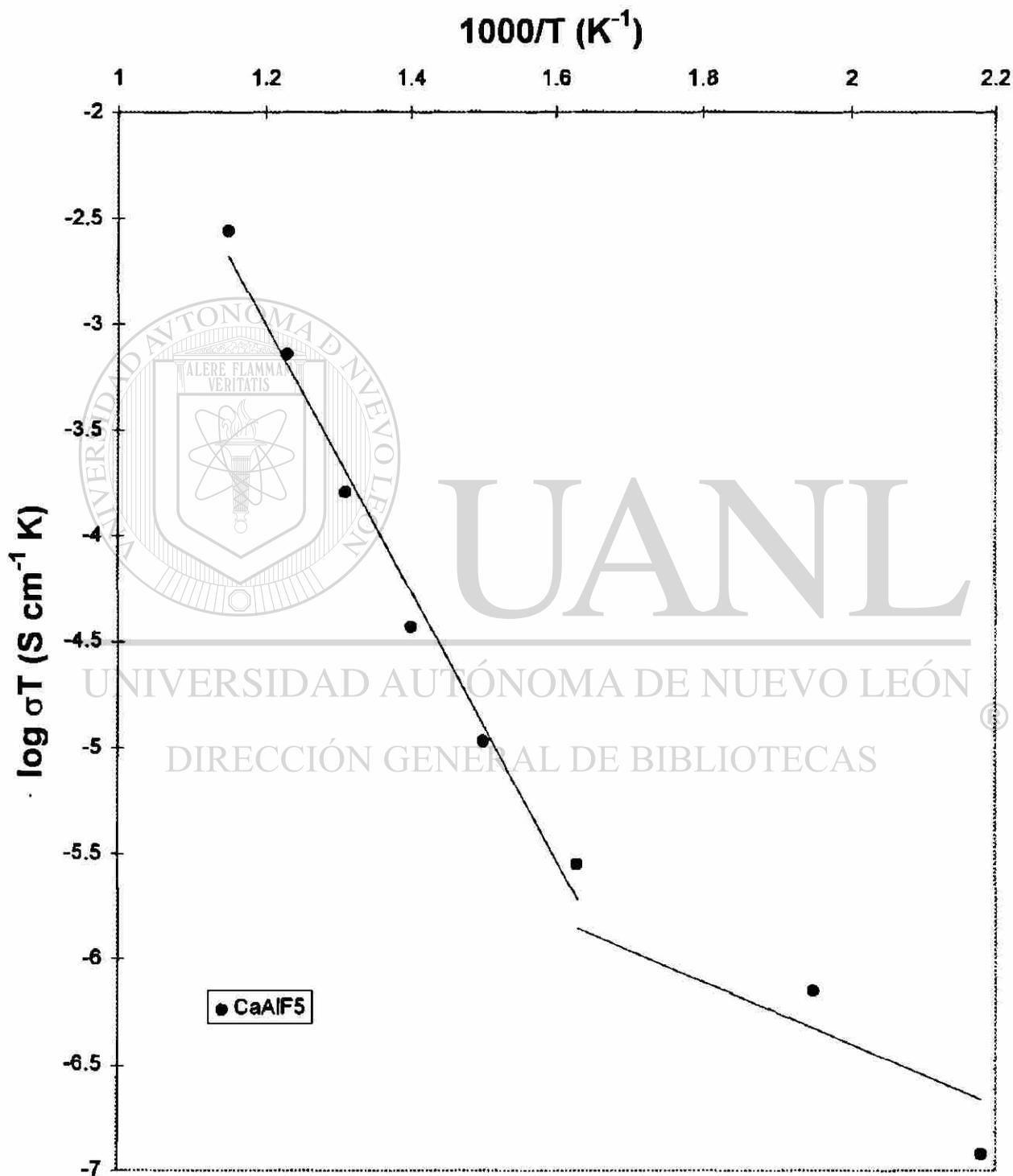


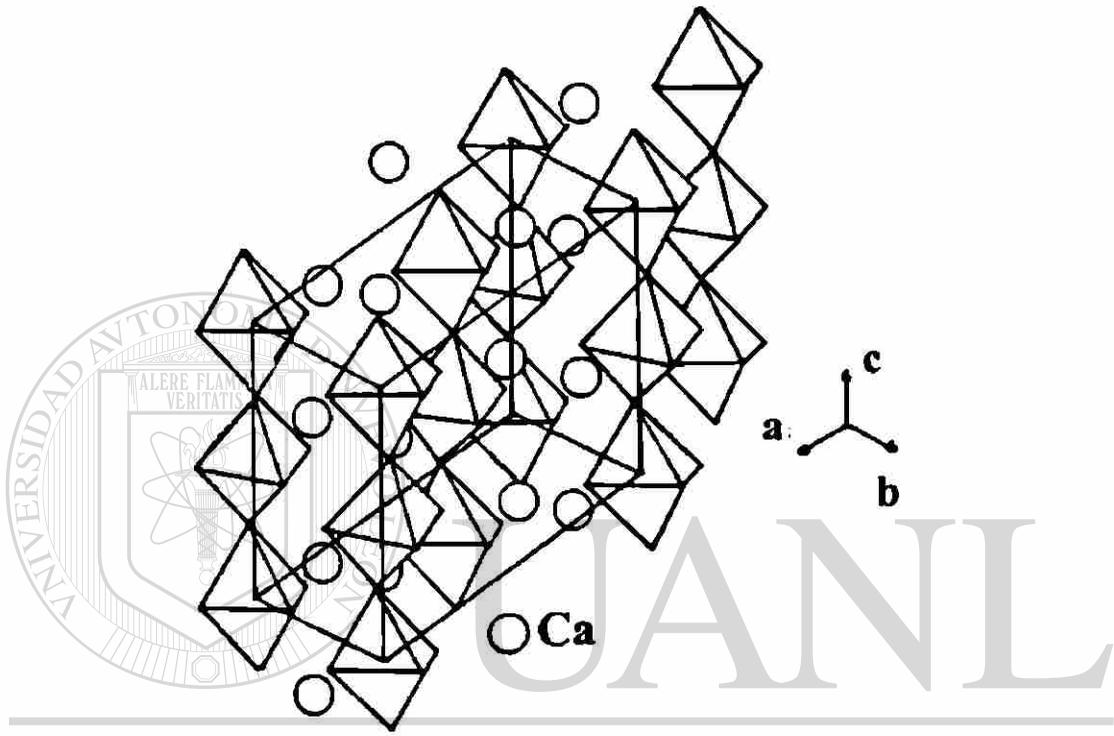
85 3.7 Patrones de difracción de rayos-X en polvos para las composiciones: a) No. 36, b) No. 69 y los reportados para las fases α -CaAlF₅, AlF₃ y CaF₂.



3.8 Planos de impedancia compleja en el ciclo de calentamiento para la fase $\alpha\text{-CaAlF}_5$; a) 340°C y b) 490°C.

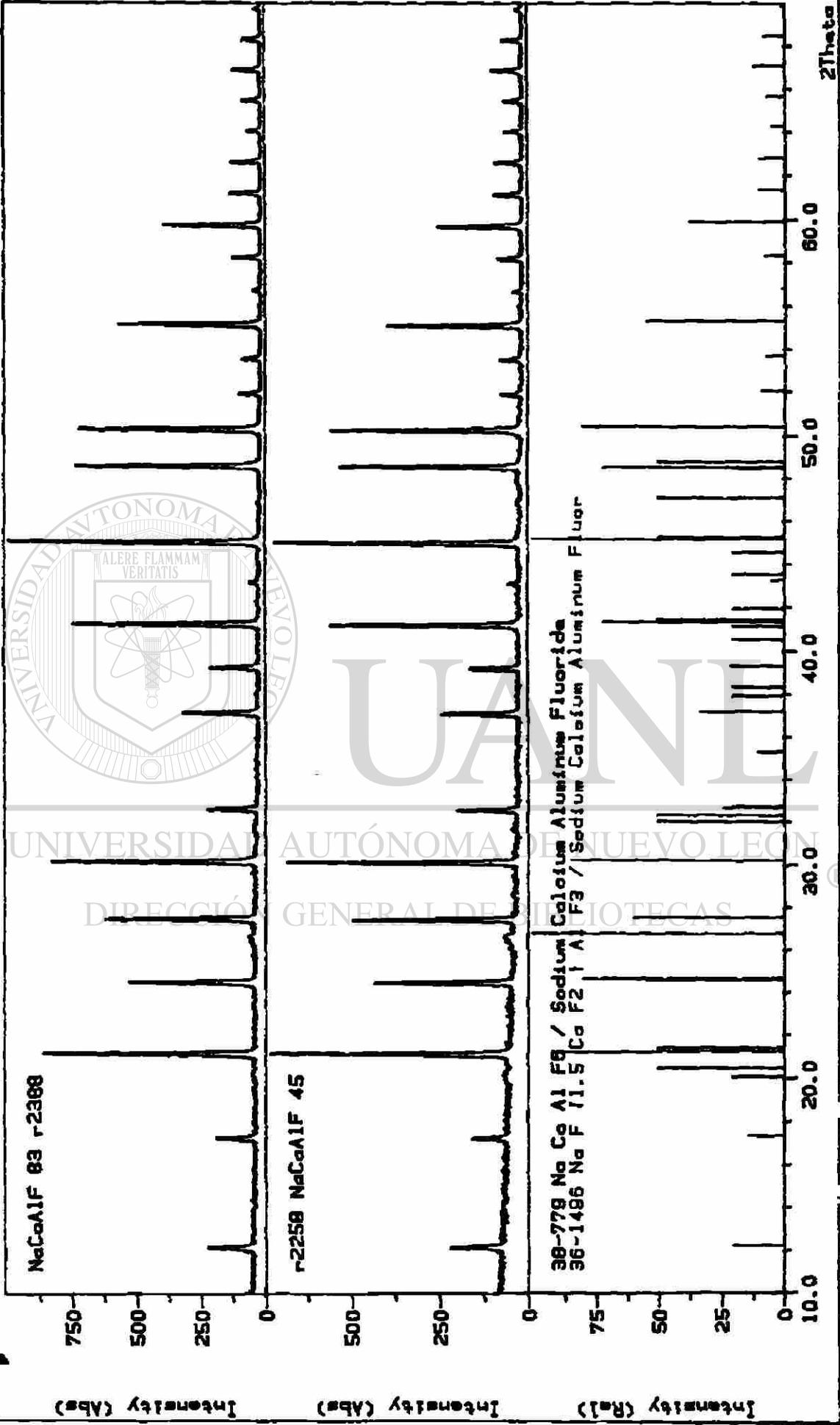
Figura 3.9 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para la fase α -CaAlF5



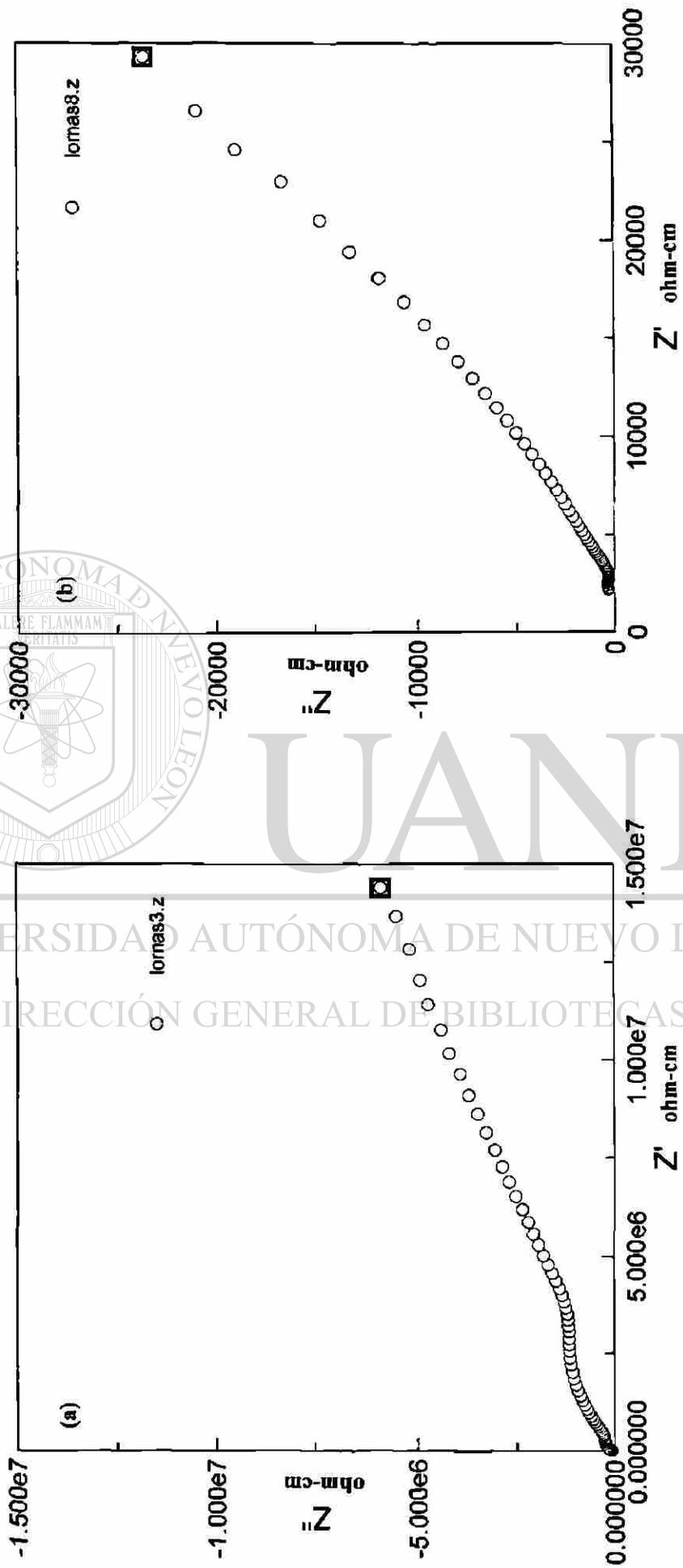
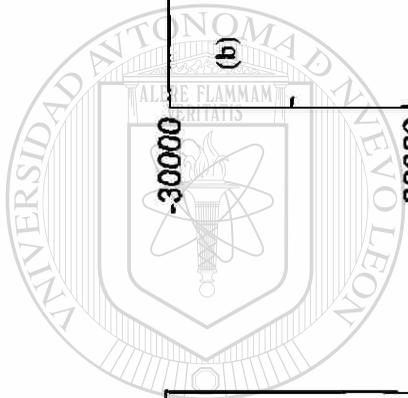


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

3.10 Vista en perspectiva de la estructura de la fase α -CaAlF₅.

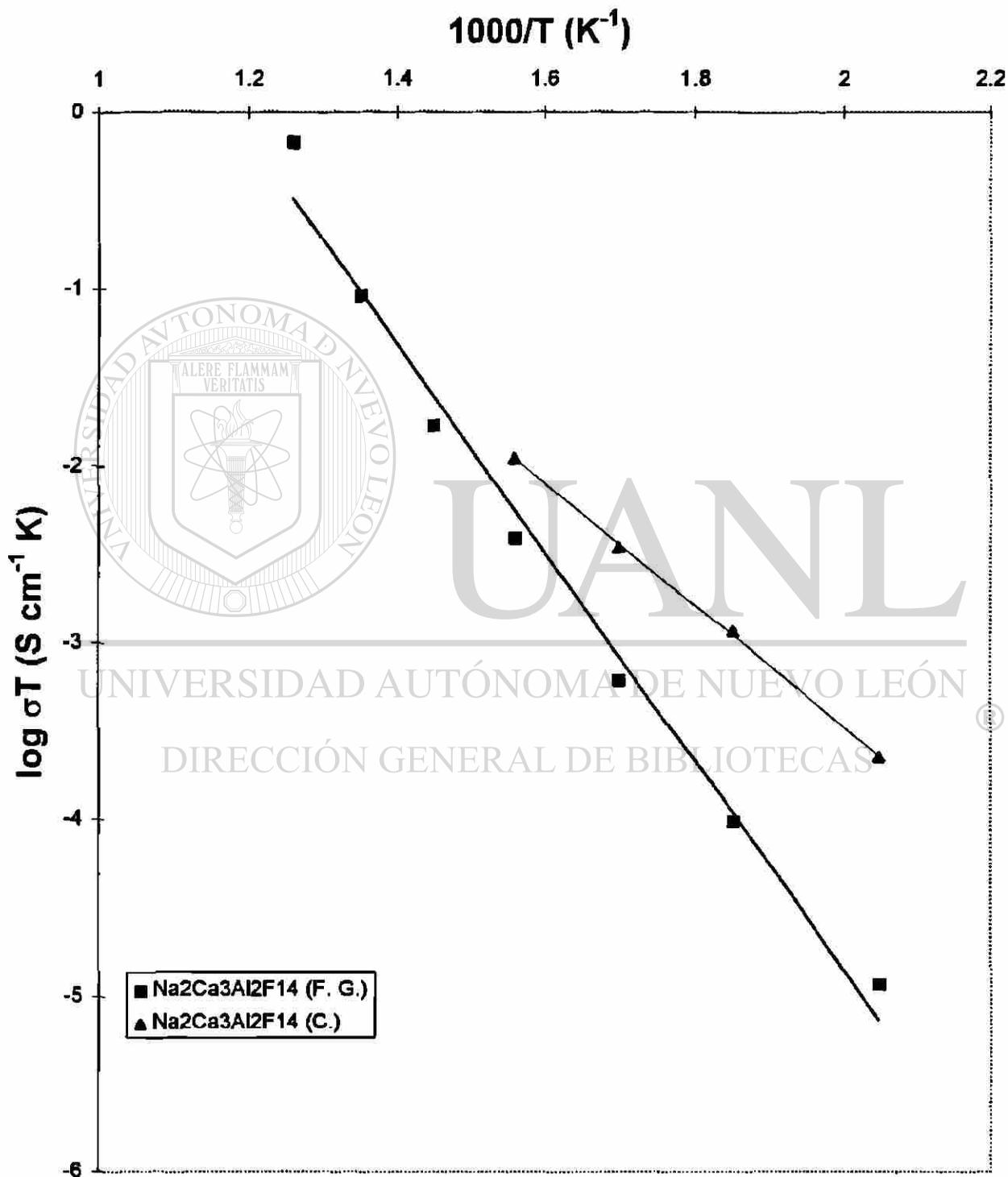


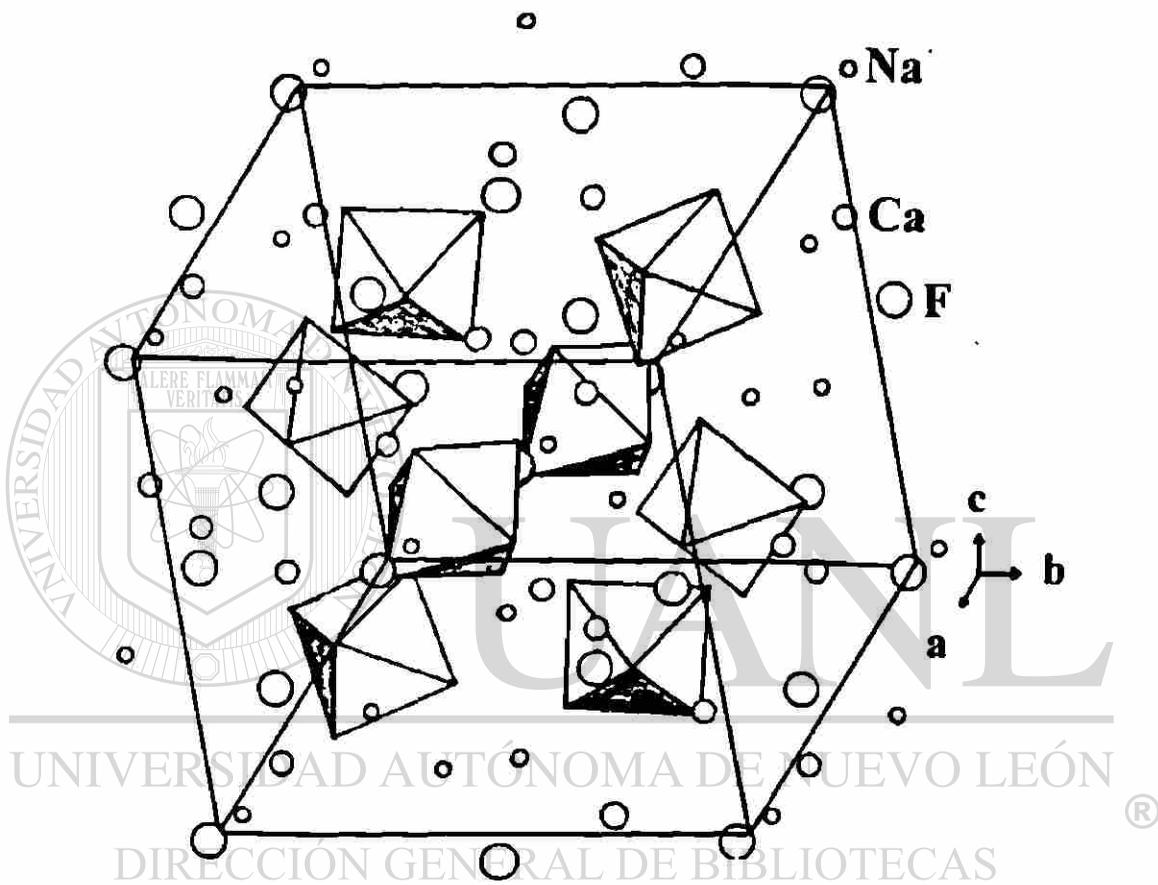
3.11 Patrones de difracción de rayos-X en polvos para las composiciones: a) No. 83, b) No. 45 y los reportados para las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ y NaCaAlF_6 .



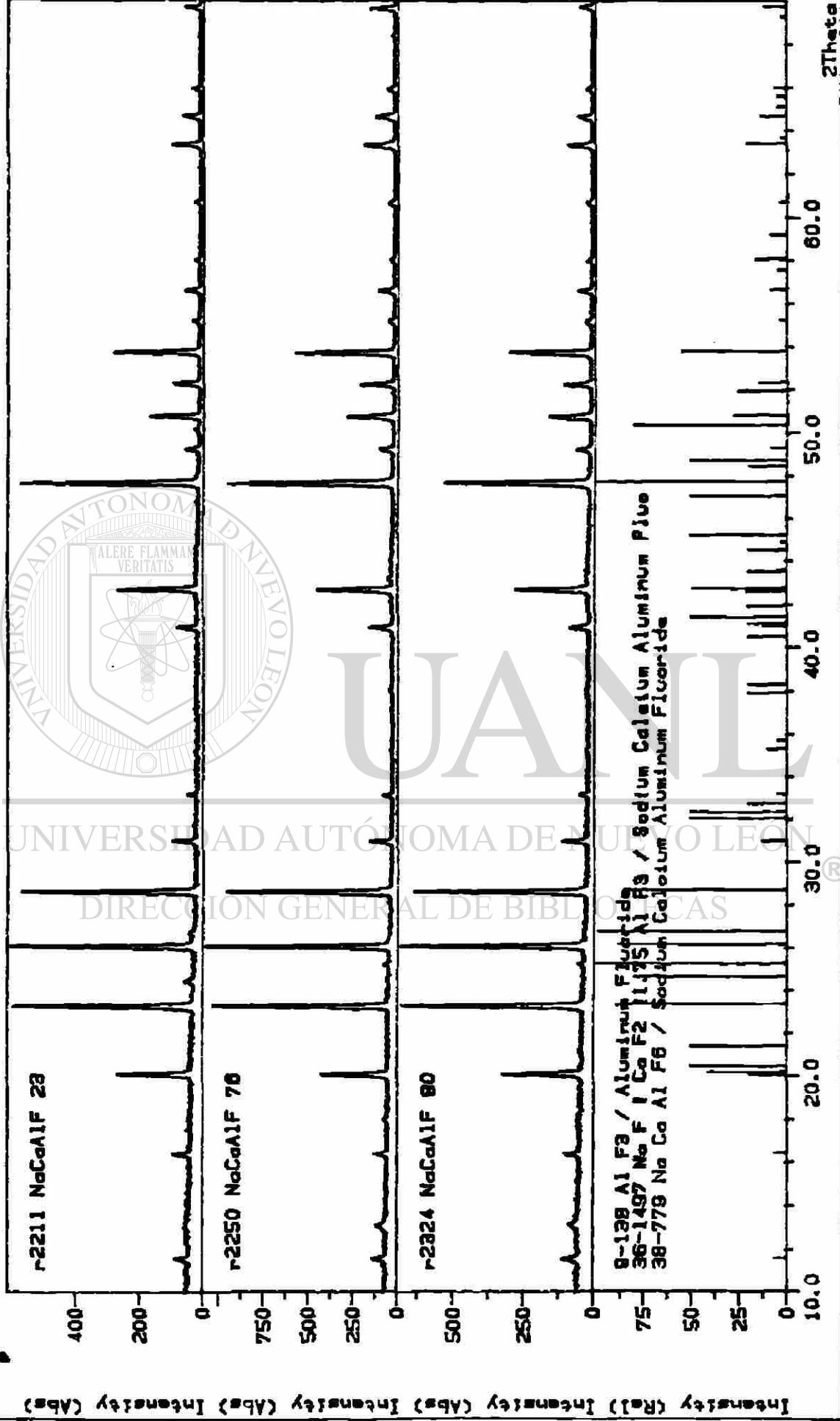
3.12 Planos de impedancia compleja en el ciclo de calentamiento para la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$; a) 265°C y b) 515°C.

Figura 3.13 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$





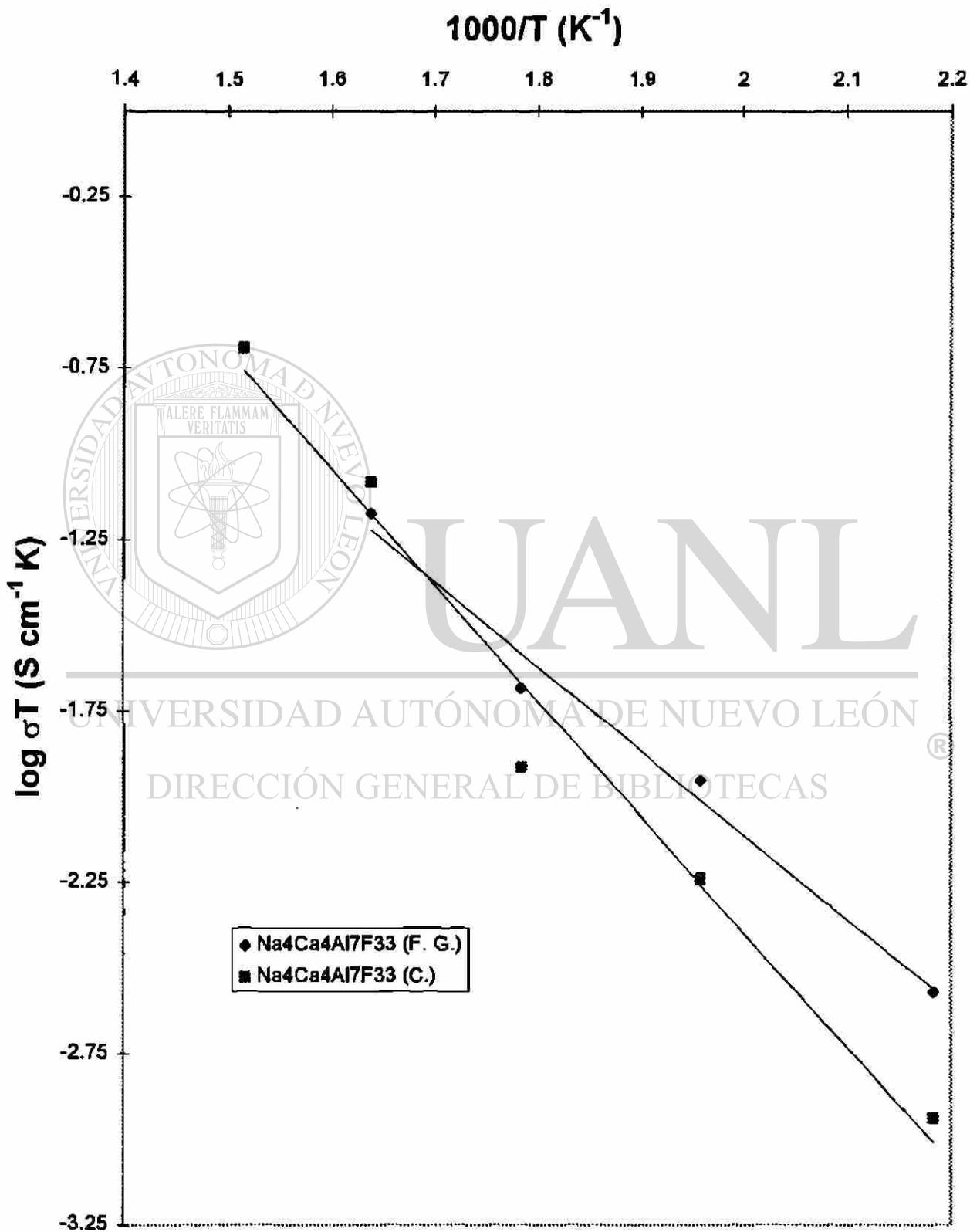
3.14 Vista en perspectiva de la estructura de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$.

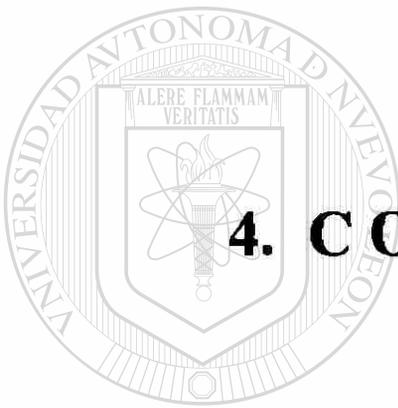




3.16 Planos de impedancia compleja en el ciclo de calentamiento para la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$; a) 47°C y b) 238°C .

Figura 3.17 Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para la fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$





4. CONCLUSIONES

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CONCLUSIONES

El objetivo de esta tesis fue reestudiar el diagrama de fases NaF-CaF₂-AlF₃, para aclarar las discrepancias encontradas en la literatura con respecto al mismo.

Se propone la existencia de once subtriángulos de compatibilidad, (figura 3.2) comprobando la existencia de la fase Na₂Ca₃Al₂F₁₄, la cual no fue reportada en la referencia más reciente [14]. Se encontró que la fase NaCaAl₂F₉ (composición No.16) no existe como tal, sino que corresponde a una mezcla de las fases Na₄Ca₄Al₇F₃₃ y AlF₃.

Hasta ahora se han aislado dos fases ternarias y dos fases binarias (Na₄Ca₄Al₇F₃₃, Na₂Ca₃Al₂F₁₄, Na₅Al₃F₁₄ y α-CaAlF₅), a las cuales se les determinaron sus propiedades eléctricas.

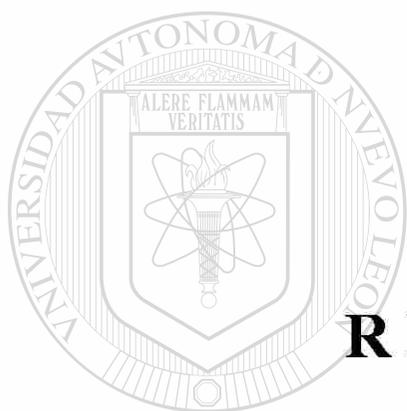
La fase Na₅Al₃F₁₄, presenta conductividades moderadas. En los planos de impedancia compleja, a bajas frecuencias se detectó la presencia de una línea recta cuya pendiente aproximada a 45° sugiere la existencia de un fenómeno de difusión (impedancia de Warburg). Es posible que el sodio este reaccionando con el electrodo de oro. Suponemos que la especie móvil causante de la conductividad de esta fase sean los Na⁺, considerando que se encuentran más debilmente enlazados en la estructura [13].

La fase α - CaAlF_5 , presentó conductividades bajas. En los planos de impedancia compleja no se detectó la presencia de un fenómeno de polarización del electrodo, por lo que se puede concluir que no hay barrera para la transferencia de los portadores de carga entre el electrodo de oro y el material cerámico y que las especies responsables de la conducción son electrones.

La fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ presentó valores de conductividad moderada. En los planos de impedancia compleja a bajas frecuencias se detectó la presencia de una línea recta cuya pendiente aproximada a 45° nos sugiere la existencia de un fenómeno de difusión. Para esta fase podríamos esperar que las especies móviles fuesen los iones Na^+ y F^- .

La fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ presentó los valores de conductividad más elevados. En los planos de impedancia compleja a bajas frecuencias se detectó la presencia de una línea recta cuya pendiente aproximada a 60° nos sugiere la existencia de un fenómeno de polarización del electrodo. Consideramos que la conductividad en esta fase es debida a la movilidad de iones Na^+ , aunque la especie móvil aún no ha sido determinada.

Se estima conveniente examinar los resultados de conductividad para las fases que aparentemente presentan fenómenos de difusión, mediante el uso de diferentes electrodos metálicos. Además será necesario realizar estudios de rmn y/o difracción de neutrones para adquirir un mejor conocimiento acerca de los mecanismos de conducción en estos materiales.



REFERENCIAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

REFERENCIAS

- 1.- C.N.R. Rao y J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, EUA (1986).
- 2.- W.D. Kingery. *High Tech. Ceramics*. Amsterdam, 31-33 (1987).
- 3.- A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, EUA (1984).
- 4.- E.C. Subbarao, *Solid Electrolytes and their Applications*, Plenum press, EUA (1980).
- 5.- P. Hagemuller, *Inorganic Solid Fluorides-Chemistry and Physics*, Academic Press, London (1985).
- 6.- Neil L. Alan, Mark J. Dayer, Daniel T. Kulp y William C. Markrodt, *J. Mater. Chem.*, 1(6), 1035-1039 (1991).
- 7.- H. Pfundt y Zimmermann, *Erzmetall*, 25(11), 564 (1972).
- 8.- D.F. Craig y J.J. Brown, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65(5-6), 254 (1980).

- 9.- S. Baggio y G. Massif, *J. Appl. Crystallogr.*, 18(6), 537 (1985).
- 10.- G. Coubion y G. Ferey, *J. Solid State Chem.*, 76, 426-431 (1988).
- 11.- A. Hemon y G. Coubion, *J. Solid State Chem.*, 36, 297 (1981).
- 12.- P.P. Williams *Acta Cryst. B*29, 1150 (1973).
- 13.- C. Jacobini, A. Leble y J.J. Rousseeau, *J. Solid State Chem.*, 36, 297 (1981).
- 14.- *Phase Diagrams for Ceramist*, American Ceramic Society (1991).
- 15.- *Joint Commette of Powder Diffraction Data - International Centre for Diffraction Data*, (1993).
-
- 16.- D.C. Sinclair, A.R. West and J.T.S. Irvine, *Adv. Mater.*, 132 (1990).
- 17.- A.R. Von Hiffel, *Dielectric Materials and Applications*, John Wiley & Sons, EUA (1976).
- 18.- J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solid*, 30, 2657 (1969).
- 19.- *Stoe Sradi/P User Manual, Revisión 5.0* (1993), Stoe Cie GmbH, Darmstadt.

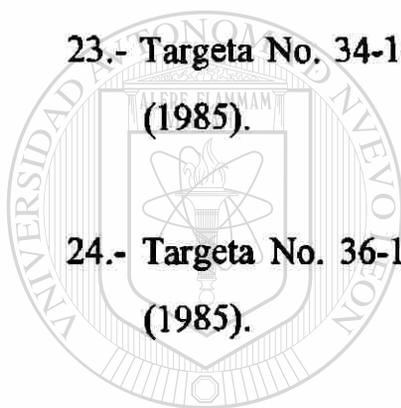
20.- Targeta No. 30-1144 del JCPDS-ICDD, Nat. Bur. Stand., (U.S.)
Monogr. 25, Sec 16, 63 (1979).

21.- Targeta No. 20-196 del JCPDS-ICDD, Bull. Chim. France, 2545, July
(1967).

22.- A. Hemon y G. Courbion, Acta Cryst. C47, 1302-1303 (1991).

23.- Targeta No. 34-1496 del JCPDS-ICDD, Acta Crystallogr., 18(6), 537
(1985).

24.- Targeta No. 36-1497 del JCPDS-ICDD, Acta Crystallogr., 18(6),537
(1985).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

