

2.1 EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se utilizaron los siguientes óxidos como materiales de inicio, todos ellos comerciales (marca Rare Metallic Co. Ltd; Japón) en forma de polvos, con 99.9% de pureza: óxido de Indio (In_2O_3), óxido de Titanio (TiO_2) y óxido de Cobalto (CoO). Previo a su empleo, estos fueron sometidos a un tratamiento térmico de 850°C en aire por 24 horas, usando para ello un horno eléctrico tipo caja marca Jelrus, modelo M, con la finalidad de eliminar humedad y gases. Después de este tratamiento, se obtuvieron a temperatura ambiente sus difractogramas de rayos X de polvos. Los compuestos de inicio presentaron las siguientes estructuras cristalinas: In_2O_3 la estructura cúbica tipo C; TiO_2 la estructura tetragonal tipo rutilo, y CoO cúbica tipo sal de roca (NaCl). En el apéndice se muestran gráficamente dichas estructuras.

Para este sistema se prepararon mezclas de óxidos con diferentes proporciones molares de los compuestos de inicio, empleando para el pesado una balanza analítica marca Sartorius, modelo M y para el mezclado, un mortero de ágata con etanol durante 25 minutos. El etanol se utilizó para lograr una mayor homogeneidad en la mezcla. Cada muestra se hizo pastilla presionando uniaxialmente los polvos en un dado de acero para elaboración de pastillas con 13 mm de diámetro en una prensa de laboratorio marca Carver, modelo C. La pastilla se introdujo en un crisol de alúmina en el que fue calentada en un horno eléctrico tipo caja, marca Thermolyne, modelo 46100CM, a 1200°C en aire. Este horno está equipado con resistencias de MoSi_2 , un termopar tipo B y un controlador de temperatura automático.

Una vez terminado el tiempo adecuado para el tratamiento térmico, las muestras se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente. El peso de cada muestra se verificó antes y después de cada tratamiento térmico. Dentro del error experimental, no se observó pérdida o ganancia de peso. A continuación, las pastillas se pulverizaron para llevar a cabo el análisis de fases mediante difracción de rayos X de polvos. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ \text{C}$) en un difractómetro de rayos X de polvos marca Rigaku, modelo Geigerflex D-Max, equipado con fuente de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$) y monocromador de grafito. Las condiciones utilizadas para la obtención de los difractogramas de rayos X de polvos fueron de 40 kV y 20 mA, con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{minuto}$ en un rango $2\theta = 5-100^\circ$ y un intervalo de 0.02° . Se consideró que las muestras alcanzaron el equilibrio cuando los difractogramas de rayos X no mostraron cambios en posición e intensidad de los picos para tratamientos térmicos sucesivos. La figura 2.1 resume el trabajo experimental del presente estudio.

Se calcularon las constantes de celda unitaria para las fases obtenidas mediante el método de mínimos cuadrados. La posición de los picos de difracción se calibraron con silicio estándar (Material de Referencia de la Oficina Nacional de Estándares, (NBS, por sus siglas en inglés), No. 640b, $a = 5.4309 \text{ \AA}$).

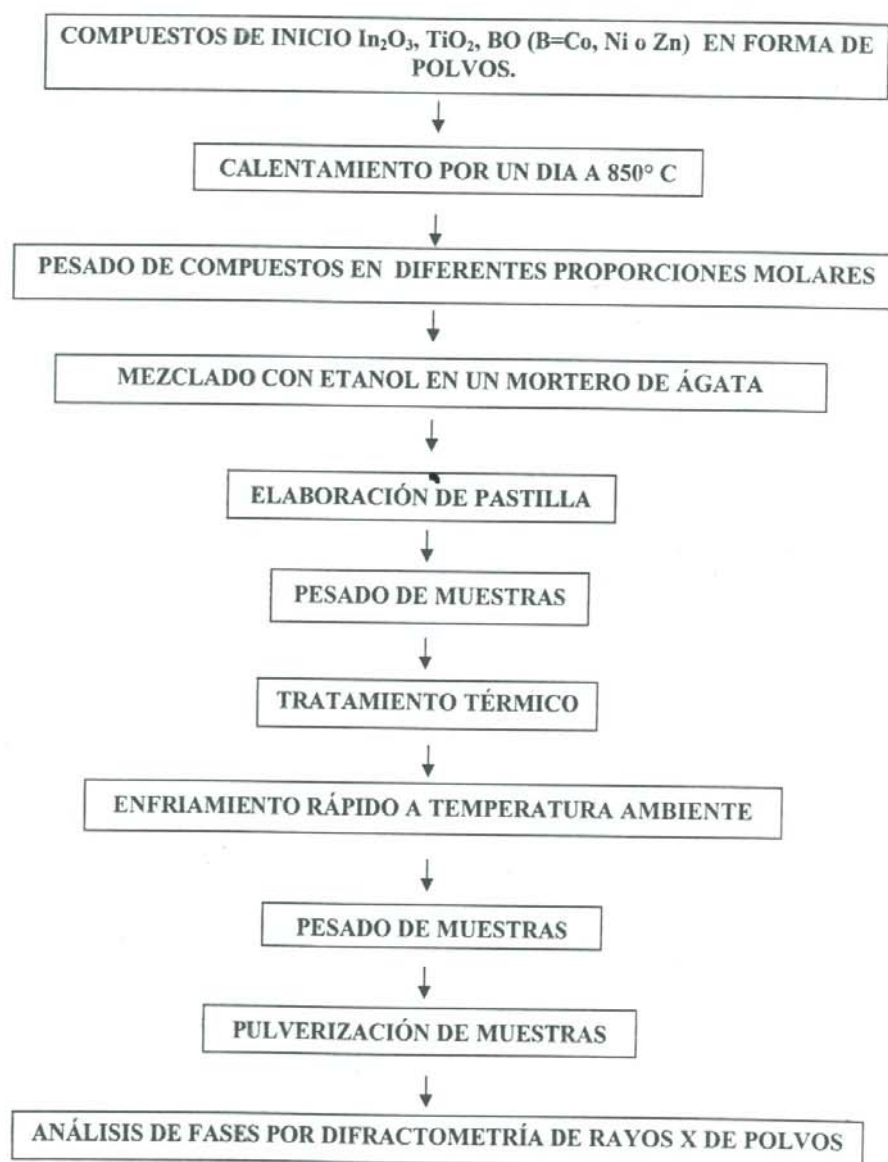


Figura 2.1 Diagrama de bloques del proceso experimental.

2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 2.2 y 2.3 muestran las relaciones de fase del sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ a 1200°C en aire. Dichas figuras se obtuvieron a partir de los datos de composición, períodos de calentamiento y fases obtenidas mostrados en la tabla 2.1.

Puede observarse que en el sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 1200°C únicamente la fase In_2TiO_5 es estable. La síntesis, estructura cristalina, resistividad y constante dieléctrica de esta fase fue reportada por Senegas et al. [18]. Estos investigadores obtuvieron In_2TiO_5 a partir de In_2O_3 y TiO_2 calentados a 1250°C en aire durante 24 horas, con una estructura similar a In_2VO_5 . En el presente trabajo de tesis, In_2TiO_5 se obtuvo a partir de In_2O_3 y TiO_2 a 1200°C en un tiempo de 1~2 días.

Roth ha reportado la síntesis de $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Sm, Gd, Dy, Yb o Y}$) con estructura cúbica tipo pirocloro mediante reacciones de estado sólido a partir de polvos de R_2O_3 y de TiO_2 a $1425\text{-}1550^\circ\text{C}$ en 0.5-1 horas [19]. En este compuesto el número de coordinación de R(III) es 8 y el de Ti(IV) es de 6. También Brixner ha publicado la síntesis de $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Sm, Lu, Y, o Sc}$) a $1200\text{-}1350^\circ\text{C}$ en un tiempo de 10-14 horas [20]. Ninguno de estos investigadores sintetizó $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con estructura tipo pirocloro en el sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. El radio iónico de In(III) con número de coordinación 8 es de 0.923 [21]. Este valor se encuentra localizado entre los valores de los radios iónicos de Sc(III) y de Lu(III) , por lo que es razonable pensar que $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ exista con estructura cúbica tipo pirocloro. En este trabajo no se obtuvo $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a 1100 y 1200°C en aire, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por estos autores.

Como se puede ver en la figura 2.2, para el sistema binario $\text{TiO}_2\text{-CoO}$ existen las fases Co_2TiO_4 , con estructura cúbica tipo espinela ya publicada por Wong-Ng y col. [22], la fase CoTiO_3 con estructura hexagonal tipo ilmenita y reportada anteriormente por la Oficina de Estándares Nacionales [23], y la fase CoTi_2O_5 con estructura ortorrómbica tipo pseudo-brookita también reportada por la NBS [24]. En la tabla 2.2 se muestran los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria de estos compuestos y se comparan con los valores de la base de datos del Centro

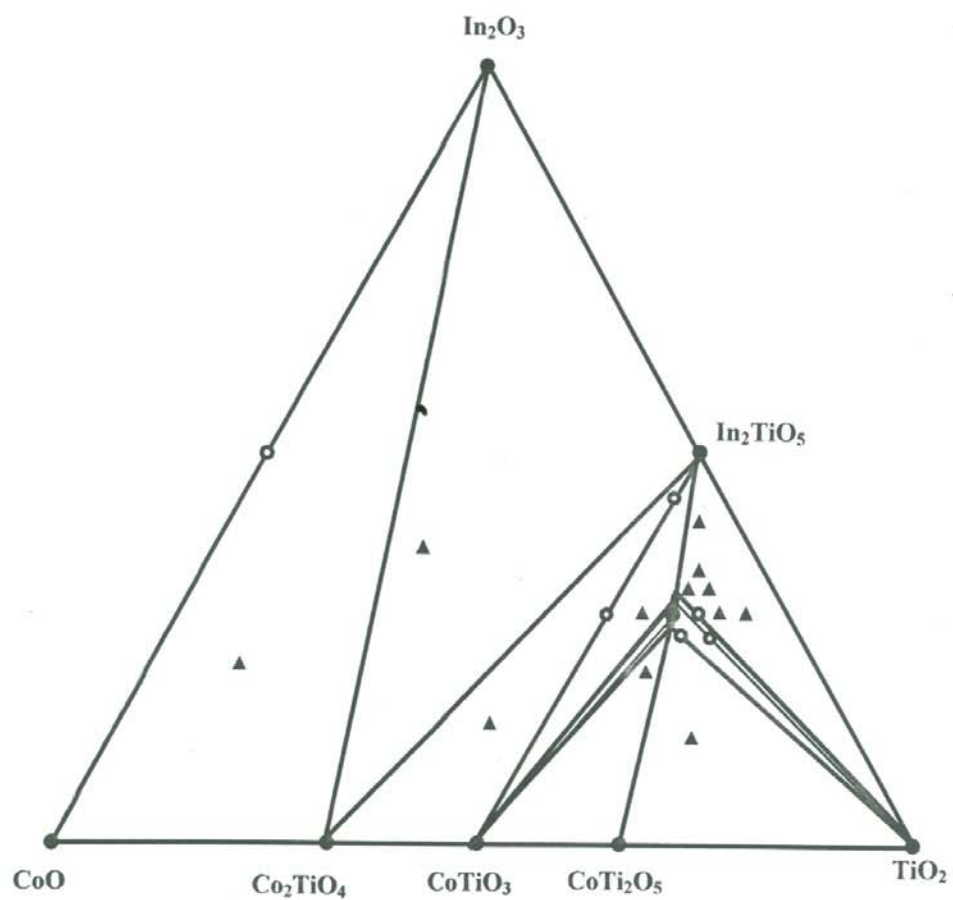


Figura 2.2. Relación de fases del sistema ternario In_2O_3 - TiO_2 - CoO a 1200°C en aire.

- : Una fase existe.
- : Dos fases coexisten.
- ▲ : Tres fases coexisten.

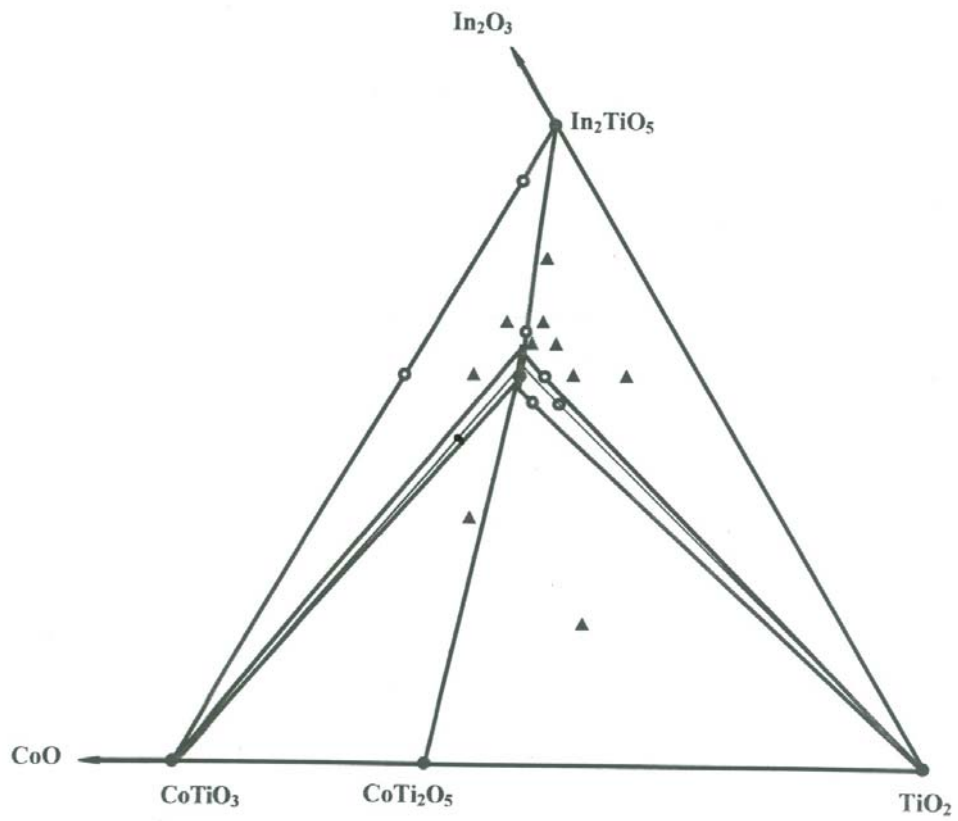


Figura 2.3 Diagrama de fases del sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ a 1200°C en aire.
(detallado)

- : Una fase existe.
- : Dos fases coexisten.
- ▲ : Tres fases coexisten.

Tabla 2.2 Parámetros de celda unitaria en el sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CoO}$.

	In_2O_3			CoO		
	Compuesto de inicio	Mezcla $\text{In}_2\text{O}_3\text{:CoO:1:1}$ (en relación molar)	ICDD [6-416]	Compuesto de inicio	Mezcla $\text{In}_2\text{O}_3\text{:CoO:1:1}$ (en relación molar)	ICDD [48-1719]
$a(\text{Å})$	10.1153(8)	10.1166(4)	10.118	4.2595(5)	4.2618(1)	4.2612(1)
$V(\text{Å}^3)$	1034.990	1035.39	1035.82	77.2800	77.4068	77.3741

Internacional para Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). Se puede ver que los valores obtenidos son, dentro del error experimental, iguales a los ya reportados.

En el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ a 1200°C en aire no se obtuvieron fases estables. Se preparó una mezcla $\text{In}_2\text{O}_3\text{:CoO} = 1\text{:}1$ en relación molar y fue calentada por 2+2 días a 1200°C en aire encontrándose que coexisten In_2O_3 y CoO . Las constantes de celda de estas fases fueron calculadas y la tabla 2.3 muestra los resultados. De acuerdo a esta tabla, los parámetros de celda de In_2O_3 en equilibrio con CoO son iguales a los del compuesto de inicio dentro del error experimental, lo cual indica que no hay solución sólida.

Se sintetizó un compuesto ternario que presenta solución sólida en el rango $\text{In}_{32.5}\text{Ti}_{28.5}\text{Co}_{5.25}\text{O}_{111.5}$ hasta $\text{In}_{29.00}\text{Ti}_{29.25}\text{Co}_{6.25}\text{O}_{108.00}$ ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CoO} = 32.5\text{:}57\text{:}10.5$ hasta $29\text{:}58.5\text{:}12.5$, en relación molar). Esta fase presenta un patrón de difracción de rayos X de polvos muy similar a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ monoclinico reportado por Brown y col.[7]. La tabla 2.4 presenta los datos de difracción de rayos X de polvos del compuesto $\text{In}_{30}\text{Ti}_{29}\text{Co}_6\text{O}_{109}$ y la Tabla 2.5 presenta sus constantes de red, y volumen de celda unitaria.

Se confirmó la existencia de esta fase comparando su difractograma de rayos X con los de los materiales de inicio y con aquellos de las fases obtenidas en los sistemas binarios y de las mezclas alrededor de X_1 como se muestra en la figuras 2.4, 2.5 y 2.6, respectivamente.

La figura 2.2 exhibe que dentro del sistema existen 7 áreas en las que coexisten tres fases: En la primera coexisten In_2O_3 , CoO y Co_2TiO_4 , en la segunda coexisten In_2O_3 , Co_2TiO_4 e In_2TiO_5 , en la tercera coexisten Co_2TiO_4 , CoTiO_3 e In_2TiO_5 , en la cuarta coexisten CoTiO_3 , In_2TiO_5 y Unison- X_1 , en la quinta coexisten CoTiO_3 , CoTi_2O_5 y Unison- X_1 , en la sexta coexisten TiO_2 , CoTi_2O_5 y Unison- X_1 y en la séptima coexisten In_2TiO_5 , TiO_2 y Unison- X_1 .

Tabla 2.3 Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en los sistemas binarios CoO-TiO₂ e In₂O₃-TiO₂ a 1200° C en aire.

Compuesto	Sistema	Valor de parámetros de celda (Å)	ICDD
Co ₂ TiO ₄	Cúbico (Espinela)	a = 8.4460(4)	a = 8.4348(2) [39-1410]
CoTiO ₃	Hexagonal ilmenita.	a = 5.0661(5) c = 13.9190(1)	a = 5.0683 c = 13.9220 [15-0866]
CoTi ₂ O ₅	Ortorrómico (Pseudo-brookita)	a = 9.7140(1) b = 10.0690(1) c = 3.7250(5)	a = 9.7275(8) b = 10.0750(9) c = 3.7304(3) [35-0793]
In ₂ TiO ₅	Ortorrómico (Pseudo-brookita)	a = 7.2391(8) b = 3.4990(4) c = 14.8850(2)	a = 7.237 b = 3.429 c = 14.860 [30-640]

Tabla 2.4 Datos de difracción de rayos X de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{CoO} = 30:58:12$, en relación molar, calentado en aire por 2+2+2 días a 1200°C , isoestructural a X_1 .

hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I(%)
001	6.0355	6.0365	34
002	3.0170	3.0182	62
$\bar{2}01$	2.9225	2.9236	5
110	2.8947	2.8941	11
200	2.8130	2.8141	42
$\bar{1}11$	2.7891	2.7899	100
$\bar{2}02$	2.4791	2.4799	19
111	2.4581	2.4604	28
$\bar{2}01$	2.2915	2.2915	10
$\bar{1}12$	2.2782	2.2796	24
203	1.9496	1.9496	4
112	1.9394	1.9393	6
202	1.7983	1.7975	8
113	1.7924	1.7923	33
$\bar{3}11$	1.7042	1.7042	26
020	1.6873	1.6872	17
310	1.6401	1.6397	9
021	1.6252	1.6249	5
204	1.5461	1.5458	8
$\bar{1}13$	1.5405	1.5404	16
004	1.5091	1.5091	6
$\bar{3}13$	1.4839	1.4846	14
022	1.4729	1.4727	9
$\bar{4}02$	1.4617	1.4618	5
220	1.4474	1.4470	7
114	1.4359	1.4359	3
400	1.4070	1.4071	2
$\bar{2}22$	1.3952	1.3950	6
$\bar{4}03$	1.3714	1.3713	2
221	1.3588	1.3586	2
312	1.3001	1.2998	1
401	1.2847	1.2846	1
$\bar{2}23$	1.2755	1.2758	1
$\bar{2}05$	1.2604	1.2611	1
114	1.2578	1.2580	2
$\bar{4}04$	1.2400	1.2399	2
222	1.2300	1.2302	5
$\bar{1}15$	1.1843	1.1837	3
402	1.1458	1.1457	2
$\bar{2}24$	1.1399	1.1398	4
$\bar{3}13$	1.1298	1.1293	4
024	1.1250	1.1248	5
512	1.1154	1.1158	1

421	1.1113	1.1108	1
511	1.1092	1.1093	2
422	1.1048	1.1048	2
405	1.1049	1.1017	3
131	1.0970	1.0969	3
223	1.0941	1.0945	2
513	1.0853	1.0855	2
420	1.0805	1.0806	1
131	1.0733	1.0735	2
510	1.0679	1.0678	2
423	1.0642	1.0642	2
206	1.0577	1.0577	2
115	1.0554	1.0557	3
514	1.0265	1.0266	1
421	1.0217	1.0221	2
132	1.0160	1.0161	1
403	1.0139	1.0141	1
225	1.0106	1.0101	<1
006	1.0061	1.0061	2

Tabla 2.5. Parámetros de celda unitaria de Unison-X1 $\text{In}_{60}\text{Ti}_{58}\text{Co}_{12}\text{O}_{218}$
($\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{CoO} = 30:58:12$, en relación molar) calentado en aire por
2+2+2 días a 1200°C .

Unison-X ₁ Monoclínica (C2/m)				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
5.9238(6)	3.3744(3)	6.3535(6)	108.174(5)	120.67

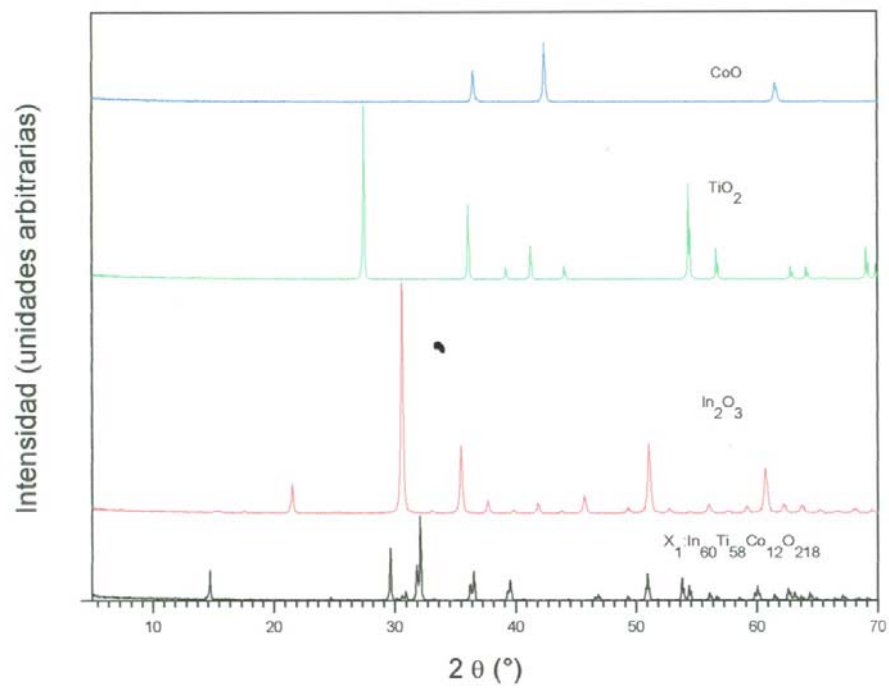


Figura 2.4. Patrones de difracción de rayos X de polvos de la fase X₁ y los compuestos de inicio.

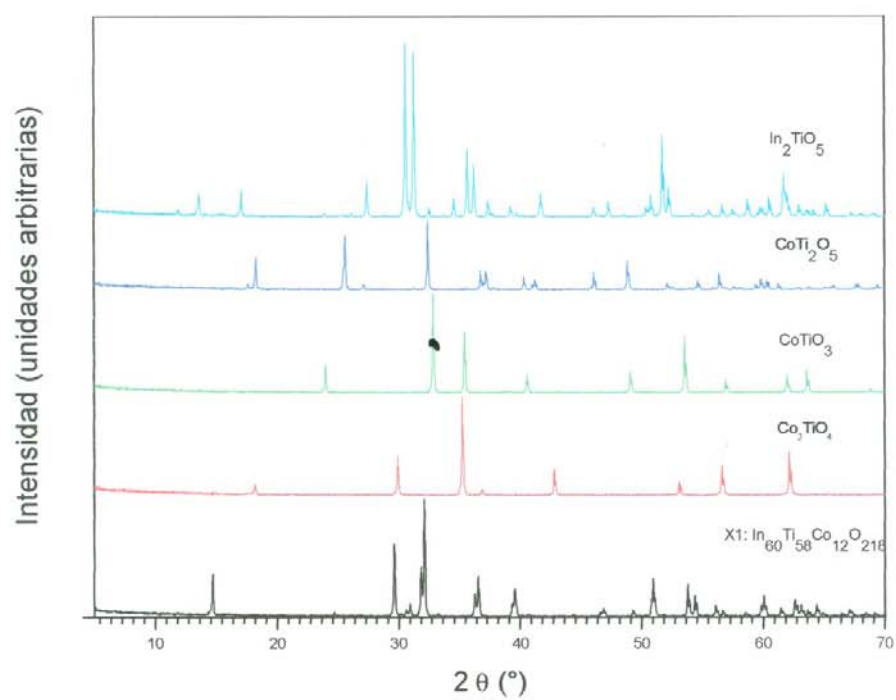


Figura 2.5. Patrones de difracción de rayos X de polvos de la fase X_1 y las fases encontradas en los sistemas binarios.

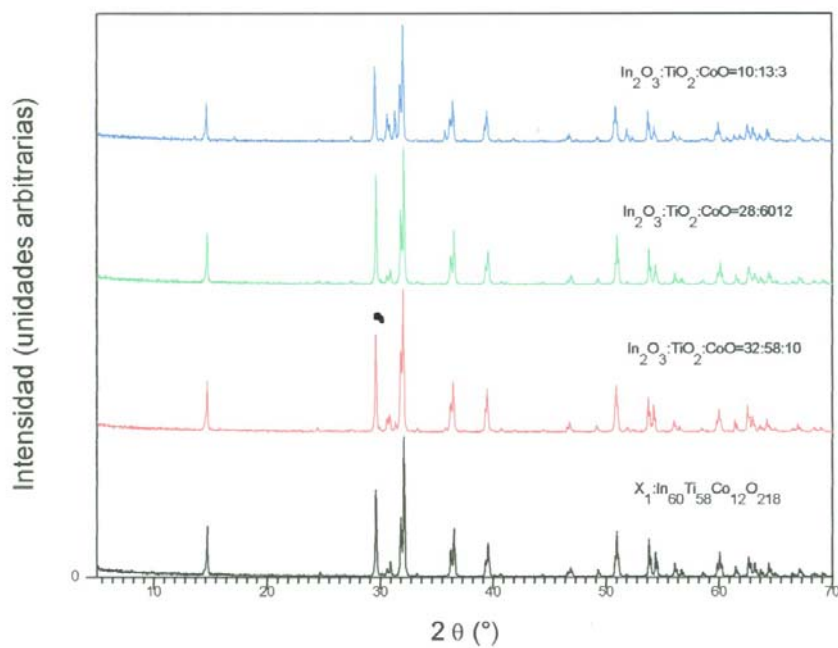


Figura 2.6. Patrones de difracción de rayos X de polvos de la fase X₁ y las mezclas In₂O₃-TiO₂-CoO = 10:13:3, In₂O₃-TiO₂-CoO= 28:60:12, In₂O₃-TiO₂-CoO = 32:58:10, en relación molar.

R15 T1028

2.3 CONCLUSIONES

Se estableció el diagrama de fases del sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ a 1200°C en aire. Se encontró que existe solución sólida en el rango $\text{In}_{32.5}\text{Ti}_{28.50}\text{Co}_{5.25}\text{O}_{111.50}$ hasta $\text{In}_{29.00}\text{Ti}_{29.25}\text{Co}_{6.25}\text{O}_{108.00}$ ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CoO} = 32.5: 57:10.5$ hasta $29:58.5:12.5$, en relación molar) con estructura tipo monoclinica. Y con un patrón de difracción de rayos X de polvos muy similar a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$.