

CAPÍTULO 3

El Sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ a 1200°C en Aire

3.1 EXPERIMENTAL

Para el presente trabajo se utilizaron los óxidos In_2O_3 , TiO_2 y óxido de níquel (NiO) en polvo con 99.9% de pureza como materiales de inicio. Los óxidos fueron calentados a 850°C en aire por 24 horas antes de su uso. El NiO exhibió una estructura cúbica tipo NaCl. Se utilizó el mismo equipo y metodología experimental descritos en el capítulo anterior.

3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las relaciones de fase en el sistema In_2O_3 - TiO_2 -NiO a 1200°C en aire se muestran en las figuras 3.1 y 3.2, mismas que se graficaron a partir de los datos de composición, períodos de calentamiento y fases obtenidas contenidos en la tabla 3.1.

Puede observarse que en el sistema binario In_2O_3 - TiO_2 a 1200°C , únicamente la fase In_2TiO_5 es estable. En el sistema binario TiO_2 -NiO existe únicamente la fase NiTiO_3 con estructura hexagonal tipo ilmenita y reportada anteriormente por la NBS [25]. En la tabla 3.2 se muestran los parámetros de celda de estos compuestos y se comparan con los valores de la base de datos del ICDD. Se puede ver que los valores obtenidos son prácticamente iguales, dentro del error experimental, a los ya reportados.

En el sistema In_2O_3 -NiO a 1200°C en aire no se obtuvieron fases estables. Se preparó una mezcla In_2O_3 :NiO = 1:1 en relación molar y fue calentada por 2+2 días a 1200°C en aire encontrándose que coexisten In_2O_3 y NiO. Las constantes de celda de las fases de dicha mezcla se muestran en la tabla 3.3. De acuerdo a esta tabla los parámetros de celda de In_2O_3 en equilibrio con NiO son iguales a los del compuesto de inicio dentro del error experimental. De lo anterior podemos concluir que no existen compuestos binarios ni solución sólida en el sistema binario In_2O_3 -NiO.

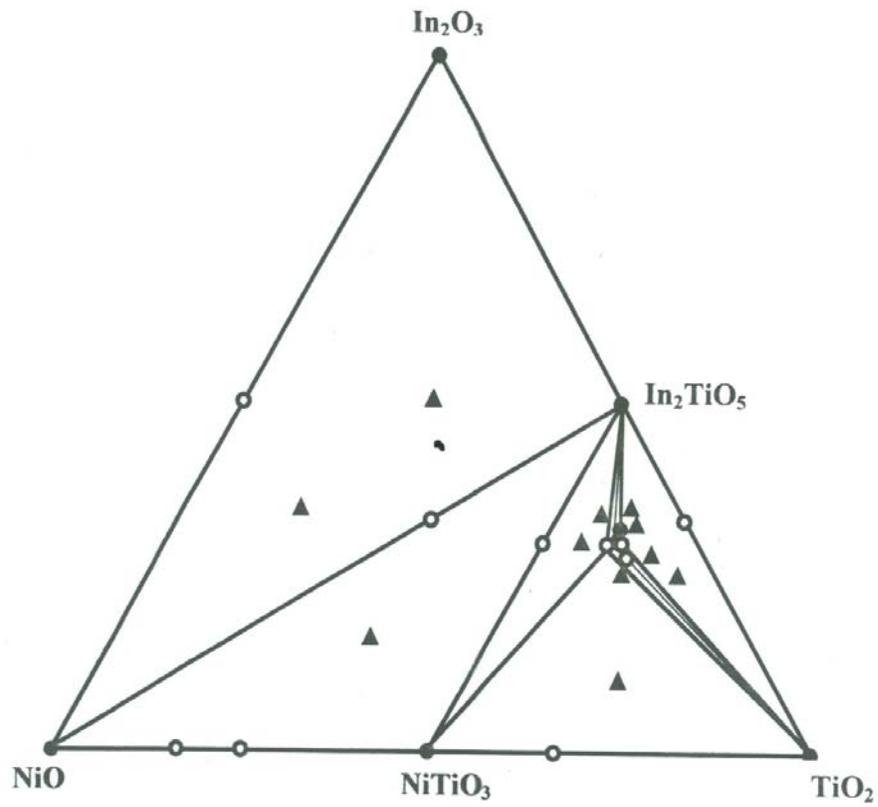


Figura 3.1. Diagrama de fases del sistema ternario In_2O_3 - TiO_2 - NiO a 1200°C en aire.

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

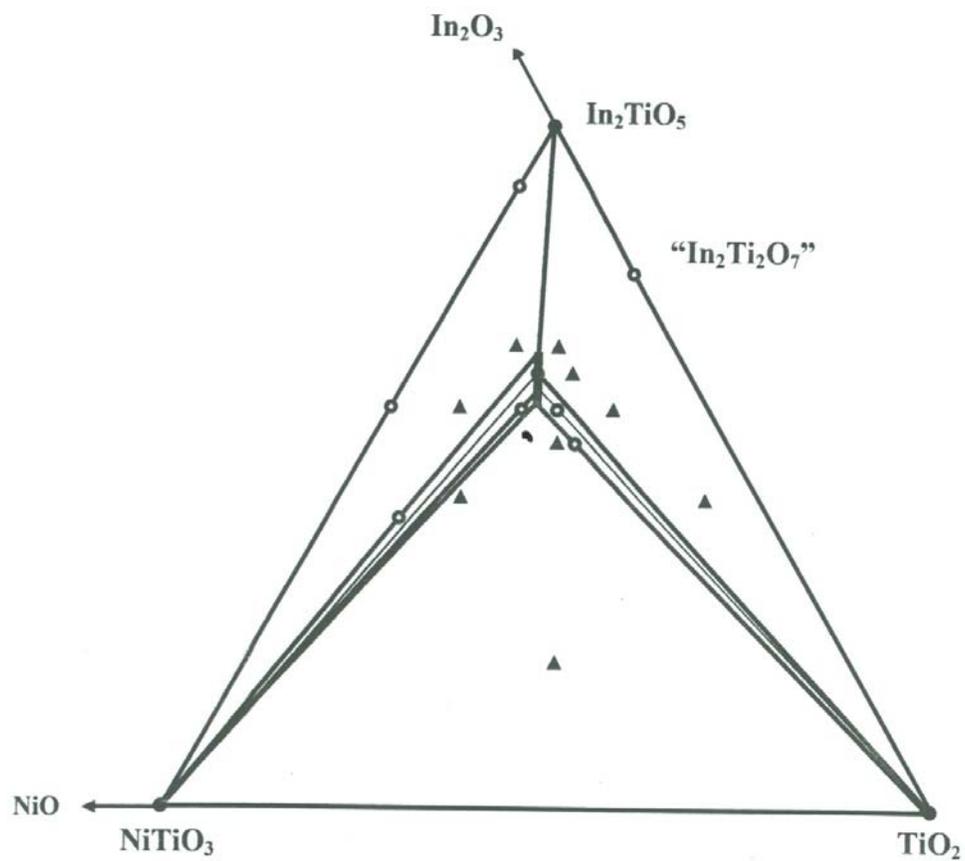


Figura 3.2. Diagrama de fases del sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ a 1200°C en aire (detallado).

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

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis y fases presentes en el sistema ternario In_2O_3 - TiO_2 - NiO a 1200°C en aire.

Mezcla	Composición $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{CoO} =$ (en proporción molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fase(s) Obtenida(s)
1	1:1:0	2+2	In_2TiO_5
2	1:0:1	2+2	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$
3	0:1:1	2+2	NiTiO_3
4	3:6:1	2+2+2	$\text{X}_1(\text{m})^* + \text{TiO}_2$
5	4:7:1	2+2+2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$
6	0:1:3	2+2	$\text{NiO} + \text{NiTiO}_3$
7	0:1:5	2+2	$\text{NiO} + \text{NiTiO}_3$
8	0:2:1	2+2+2	$\text{NiTiO}_3 + \text{TiO}_2$
9	10:17:3	2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{NiTiO}_3$
10	16:29:5	2+2+2	$\text{X}_1(\text{m})$
11	28:62:10	2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{TiO}_2$
12	3:5:2	2+2+2	$\text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{NiTiO}_3$
13	2:1:1	2+2	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{NiO}$
14	1:7:2	2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{NiTiO}_3 + \text{TiO}_2$
15	25:70:05	2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$
16	1:1:1	2+2	$\text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{NiO}$
17	7:3:10	2+2+2	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{NiO}$
18	3:7:10	2+2	$\text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{NiTiO}_3 + \text{NiO}$
19	6:11:3	2+2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{NiTiO}_3$
20	32:59:9	2+2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$
21	30:62:8	2+2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$
22	28:61:11	2+2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{NiTiO}_3 + \text{TiO}_2$
23	30:58:12	2+2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{NiTiO}_3$
24	2:5.5:2.5	2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{NiTiO}_3$
25	0.250:0.575:0.175	2+2	$\text{X}_1(\text{m}) + \text{NiTiO}_3 + \text{TiO}_2$
26	45:50:5	2+2	$\text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{NiTiO}_3$

* $\text{X}_1(\text{m})$ significa una fase isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con estructura monoclinica.

Tabla 3.2 Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en los sistemas binarios NiO-TiO₂ e In₂O₃-TiO₂ a 1200° C en aire.

Compuesto	Sistema	Parámetros de celda (Å)	ICDD
NiTiO ₃	Hexagonal (ilmenita)	a = 5.0284(6) c = 13.7820(2)	a = 5.0302(2) c = 13.7905(11) [13-960]
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 = 14.86 [30-640]

Tabla 3.3 Parámetros de celda unitaria en el sistema binario In_2O_3 -NiO.

	In_2O_3			NiO		
	Compuesto de inicio	Mezcla In_2O_3 :CoO:1:1 (en relación molar)	ICDD [6-416]	Compuesto de inicio	Mezcla In_2O_3 :CoO:1:1 (en relación molar)	ICDD [4-835]
a(Å)	10.1153(8)	10.1152(4)	10.118	4.1764(5)	4.179(1)	4.1769
V(Å ³)	1034.990	1034.960	1035.82	72.846	72.98	72.872

Se sintetizó un compuesto ternario que presenta solución sólida en el rango $\text{In}_{30.50}\text{Ti}_{29.00}\text{Ni}_{15.25}\text{O}_{109.00}$ hasta $\text{In}_{33.50}\text{Ti}_{28.75}\text{Ni}_{14.50}\text{O}_{112.25}$ ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{NiO} = 30.5:59:10.5$ hasta $33.5:57.5:9$, en relación molar, respectivamente). 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 3.4 presenta los datos de difracción de rayos X de polvos del compuesto $\text{In}_{32}\text{Ti}_{29}\text{Ni}_5\text{O}_{111}$ y la Tabla 3.5 presenta sus constantes de red.

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 X1 como se muestra en la figuras 3.3, 3.4 y 3.5, respectivamente.

Dentro del sistema existen 5 áreas en las que coexisten tres fases. En la primera coexisten In_2O_3 , NiO e In_2TiO_5 , en la segunda coexisten NiO, NiTiO_3 e In_2TiO_5 , en la tercera coexisten NiTiO_3 e In_2TiO_5 y Unison- X_1 , en la cuarta coexisten NiTiO_3 , TiO_2 y Unison- X_1 , y en la quinta coexisten TiO_2 , In_2TiO_5 y Unison- X_1 .

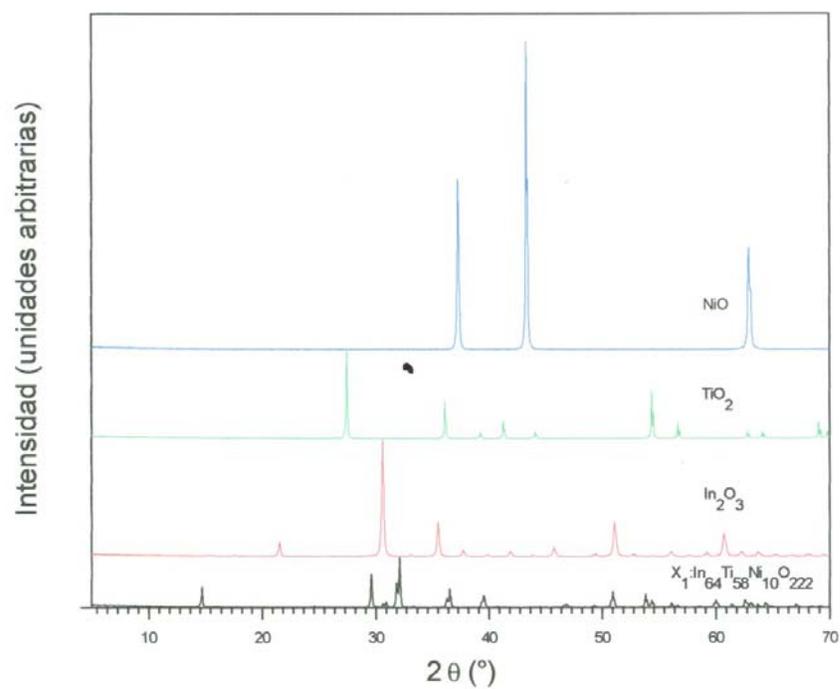


Figura 3.3 Patrones de difracción de rayos X de polvos de la fase X₁ y los compuestos de inicio.

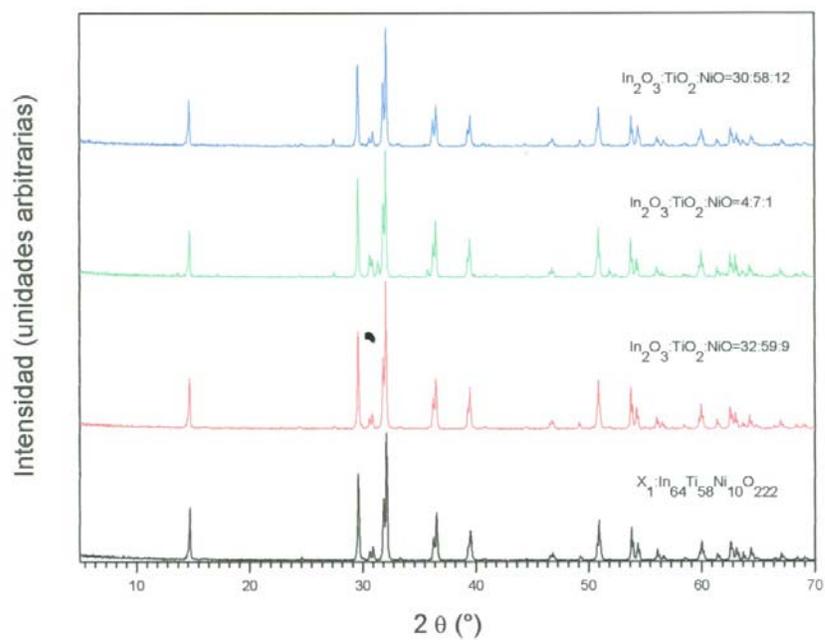


Figura 3.4. Patrones de difracción de rayos X de polvos de la fase X_1 y las fases encontradas en los sistemas binarios.

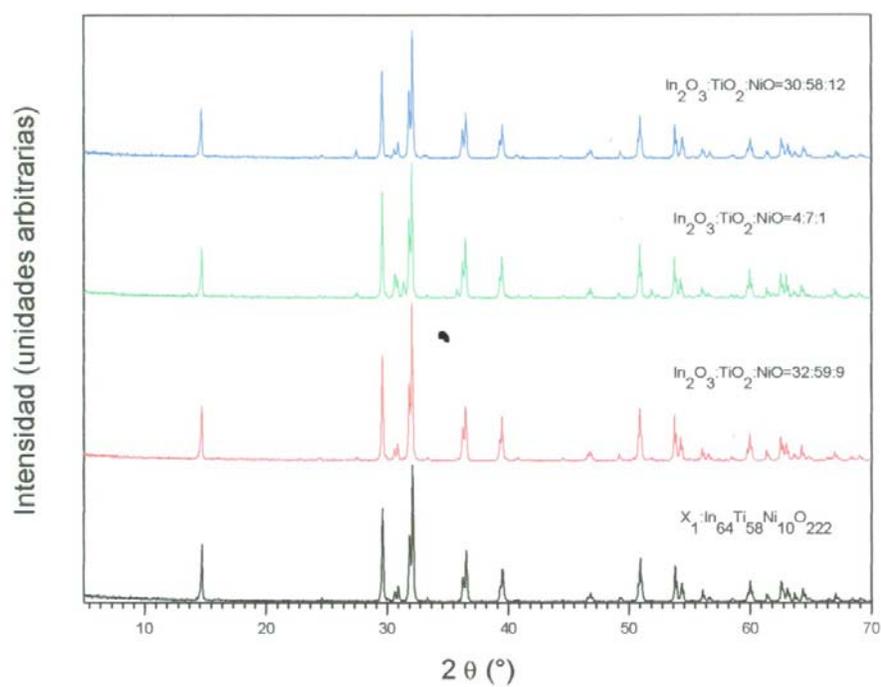


Figura 3.5. Patrones de difracción de rayos X de polvos de la fase X_1 y las mezclas $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO} = 30:58:12$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO} = 4:7:1$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO} = 32:59:9$.

Tabla 3.4 Datos de difracción de rayos X de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{NiO} = 32:58:10$, en relación molar, calentado en aire por 2+2+2 días a 1200°C , isoestructural a X_1 .

h k l	d_{obs} (Å)	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	I(%)
001	6.0355	6.0412	40
002	3.0190	3.0206	68
$\bar{2}$ 01	2.9206	2.9223	8
$\bar{1}$ 10	2.8947	2.8953	11
$\bar{2}$ 00	2.8130	2.8141	48
$\bar{1}$ 11	2.7891	2.7907	100
$\bar{2}$ 02	2.4791	2.4790	16
111	2.4594	2.4619	35
201	2.2926	2.2926	10
$\bar{1}$ 12	2.2793	2.2803	23
$\bar{2}$ 03	1.9488	1.9494	3
112	1.9409	1.9408	6
$\bar{2}$ 02	1.7996	1.7988	8
$\bar{1}$ 13	1.7917	1.7931	22
$\bar{3}$ 11	1.7036	1.7040	25
020	1.6879	1.6881	12
310	1.6396	1.6399	9
021	1.6257	1.6258	3
204	1.5465	1.5460	5
$\bar{1}$ 13	1.5414	1.5416	14
004	1.5100	1.5103	5
$\bar{3}$ 13	1.4843	1.4844	15
022	1.4737	1.4736	10
$\bar{4}$ 02	1.4613	1.4611	6
$\bar{2}$ 20	1.4474	1.4476	10
114	1.4367	1.4366	2
400	1.4063	1.4070	2
$\bar{2}$ 22	1.3955	1.3953	4
$\bar{4}$ 03	1.3707	1.3707	2
221	1.3592	1.3594	3
$\bar{1}$ 14	1.2590	1.2590	2
$\bar{4}$ 04	1.2395	1.2395	2
$\bar{2}$ 22	1.2306	1.2310	5
$\bar{1}$ 15	1.1843	1.1844	3
224	1.1401	1.1401	4
313	1.1303	1.1301	4
024	1.1258	1.1256	4
$\bar{4}$ 22	1.1051	1.1048	3
$\bar{1}$ 31	1.0976	1.0975	2
$\bar{5}$ 13	1.0852	1.0851	2
$\bar{1}$ 31	1.0741	1.0741	2
423	1.0644	1.0641	2
115	1.0567	1.0566	3

Tabla 3.5. Parámetros de celda unitaria de Unison-X1 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{NiO} = 32:58:10$ en relación molar) calentado en aire por 2+2+2 días a 1200°C .

Unison-X₁ Monoclínico (C2/m)				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
5.9216(6)	3.3763(3)	6.3563(6)	108.115(5)	120.78

3.3 Conclusiones

Se estableció el diagrama de fases del sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ a 1200°C en aire. Se encontró que existe solución sólida en el rango $\text{In}_{30.5}\text{Ti}_{29.0}\text{Ni}_{5.5}\text{O}_{109.0}$ hasta $\text{In}_{33.50}\text{Ti}_{28.75}\text{Ni}_{4.50}\text{O}_{112.25}$ ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO} = 30.5:59:10.5$ hasta $33.5:57.5:9$, en relación molar) con estructura tipo monoclinica. Y con un patrón de difracción de rayos X de polvos muy similar a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$.