

REVISIÓN ESTRUCTURAL POR SXRD Y NPD DEL ÓXIDO $\text{Sb}_3\text{O}_{6.5}$

Sergio F. Mayer^{1*}; Horacio Falcón²; María T. Fernández-Díaz³; José A. Alonso⁴

¹ Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), UTN-Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina S/N, Cd. Universitaria (5016) Córdoba, Argentina.

² Centro de Investigación y Tecnología en Química (CITeQ), UTN-Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina S/N, Cd. Universitaria (5016) Córdoba, Argentina.

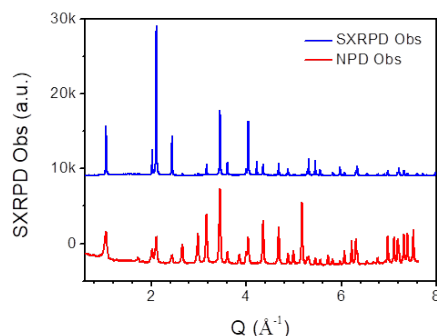
³ Institut Laue Langevin (ILL), BP 156X, (F-38042) Grenoble, Francia.

⁴ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), C. Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco (E-28049) Madrid, España.

* smayer@frc.utn.edu.ar

Los óxidos y sulfuros de antimonio resultan interesantes no sólo por sus atractivas características, que incluyen abundancia, bajo precio e inocuidad, sino también por su estabilidad y reversibilidad frente a la reacción de intercambio y almacenamiento iónico, además de su alta capacidad teórica de almacenamiento. Por calcinación del ácido antimonio $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (AA) se obtiene $\text{Sb}_3\text{O}_{6.5}$ (o Sb_6O_{13} o $\text{Sb}_2\text{O}_{4.33}$), un óxido con estructura de tipo pirocloro defectuoso de grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227) y fórmula química $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.5}$, el cual ha sido presentado como un potencial ánodo aplicable a baterías de Li-ion [1]. Los estudios cristalográficos realizados por diferentes autores sobre la estructura y posiciones atómicas de los elementos que constituyen este pirocloro defectuoso se han limitado al empleo de la difracción de Rayos X (XRD), siendo el más reciente un refinamiento Rietveld (RR) publicado en 2010 por V.I. Sidey *et al* [2]. En éste se presentó un análisis con factores térmicos isotrópicos, constrañéndose los de O y O' (cristalográficamente diferentes) a un mismo parámetro.

El $\text{Sb}_3\text{O}_{6.5}$ se obtuvo calcinando AA a 600 °C por 12 h, y se le realizó un RR en Fullprof [3], combinando la técnica SXRD (MSPD-ALBA, $\lambda = 0.44271$ Å), por la precisión del tamaño de celda unidad y posiciones de los átomos de Sb, con NPD (D2B-ILL, $\lambda = 1.59468$ Å), que permite distinguir de manera más exacta las posiciones de los átomos de O, por poseer longitud de scattering de 5.80 fm, semejante a los 5.77 fm del Sb. El RR se realizó con un peso de 20 % SXRD/80 % NPD. En la celda de $a = 10.3065(1)$ Å, con origen en el centro ($\bar{3}m$), se ubicaron los Sb^{3+} en posiciones $16c$ (0,0,0) y los O' en $8a$ ($1/8, 1/8, 1/8$), mientras que los Sb^{5+} se encontraron alojados en las posiciones octaédricas $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) generadas por seis O $48f$ ($x, 1/8, 1/8$) coordinados, con $x = 0.4291(1)$. No se detectó presencia de agua de red. Se refinaron los factores térmicos anisotrópicos de todos los átomos, siendo los isotrópicos equivalentes para Sb^{3+} , Sb^{5+} , O y O', 6.83(6), 0.51(1), 1.10(5) y 7.3(4) Å², respectivamente. Los factores R_{Bragg} obtenidos fueron de 3.28 para SXRD, y 2.26 para NPD. Los difractogramas se exhiben en la Fig



1.

Figura 1: Difractogramas de SXRD (sup.) y NPD (inf.) en función de Q (Å⁻¹) de muestra de $\text{Sb}_3\text{O}_{6.5}$.

Palabras clave: SXRD; NPD; Rietveld.

[1] X. Zhou, Z. Zhang, X. Xu, J. Yan, G. Ma, Z. Lei, ACS Appl Mater. Interfaces, 8 (2016) 35398–35406

[2] V.I. Sidey, P.M. Milyan, O.O. Semrad, J. Alloys Compd., 490 (2010) 598–601

[3] Juan Rodríguez-Caravajal, Satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990.