

00571  
2  
-----  
28j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS VIA SOL-GEL Y CARACTERIZACION  
FISICA DE COMPUESTOS TIPO PEROVSKITA

$M_A M_B O_3$ ,  $M_A = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co$  y  $Ni$ ;  
 $M_B = Ti$ .

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA).

PRESENTA:

Q. JAIME MORENO NAVARRETE

CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F.

MAYO DE 1995.

FALLA DE ORIGEN



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. JESUS HEIRAS AGUIRRE.  
**PRIMER VOCAL:** Dr. VICTOR CASTAÑO MENESES.  
**SECRETARIO:** M. en C. MARIA CASTELLANOS ROMAN.  
**PRIMER SUPLENTE:** Dr. JUAN MANUEL MENDEZ ACEVEDO.  
**SEGUNDO SUPLENTE:** Dr. JUVENTINO GARCIA ALEJANDRE.

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**  
**LABORATORIO DE FISICA N° 0-4, DEPARTAMENTO**  
**DE FISICA Y QUIMICA TEORICA.**  
**FACULTAD DE QUIMICA. UNAM.**

**JAIME MORENO NAVARRETE.**  
**SUSTENTANTE**

**LUIS VICENTE HINESTROZA.**  
**ASESOR**

**AGRADECIMIENTOS.**

**AGRADEZCO A LA DIRECCION GENERAL DE ASUNTOS DEL PERSONAL ACADEMICO (DGAPA) Y AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) SU APOYO AL OTORGARME LA RESPECTIVAS BECAS: IN100293 Y 0132-E9106. QUE ME PERMITIERON DESARROLLAR Y CULMINAR EL PRESENTE TRABAJO.**

**AGRADEZCO A LA SECRETARIA DE SALUD Y AL HOSPITAL GENERAL DE MEXICO SU INVALUABLE APOYO.**

**AGRADEZCO AL LABORATORIO CENTRAL Y A SUS DIRECTORES Dra. ANA HERMINIA MORANCHEL ROCA Y AL Dr. MARCO ANTONIO GONZALEZ SALAYANDIA, SU CONFIANZA.**

**AGRADEZCO ESPECIALMENTE AL DEPARTAMENTO DE BACTERIOLOGIA Y A TODOS MIS COMPAÑEROS; CON GRATITUD A LA Dra. CONCEPCION RODRIGUEZ Vda. DE CELAYA, A LA Q.F.B RITA MORALES VILLANUEVA Y AL Q.F.B. JACOBO PEREZ ELVIRA SU SOLIDARIDAD Y BUENA VOLUNTAD.**

**AGRADEZCO AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO SU APORTACION, AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIMUNAM) ESPECIALMENTE A ANTONIO EL OPERADOR DEL DIFRACTOMETRO Y AL MAESTRO OCTAVIO POR SUS SABROSA PLATICAS Y POR PERMITIRME ACOMPAÑARLOS DURANTE EL TIEMPO EN QUE REALIZABAMOS LAS PRUEBAS; A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA DE IZTAPALAPA, DIVISION INGENIERIA QUIMICA POR LAS FACILIDADES OTORGADAS.**

**AGRADEZCO A MIS MAESTROS, COMPAÑEROS, A MIS ASESORES LUIS VICENTE Y GUSTAVO TAVIZON; Y A LA FACULTAD DE QUIMICA LAS MOTIVACIONES Y CONOCIMIENTOS PARA CULMINAR EL PRESENTE TRABAJO.**

**AGRADEZCO A ROSARIO SU AMOR, PACIENCIA Y SACRIFICIO.**

## **RESUMEN.**

*En este trabajo se presentan los resultados y conclusiones de la aplicación de una vía de síntesis conocida como ruta de los semialcóxidos. Esta es una variante de las reacciones Sol-Gel, que nos permiten diseñar la vía química que nos conduzca a compuestos de óxidos complejos  $M_A M_B O_3$ , de gran interés tecnológico y científico. Esto es, a partir de la teoría general del Sol-Gel, podemos elegir los reactivos y condiciones de reacción necesarias para cubrir las etapas de hidrólisis y condensación que conduzcan al punto decisivo de la vía semialcóxidos: la obtención del precursor coloidal.*

*Se presentarán los resultados de la difracción de R-X practicada sobre los productos de la calcinación y del sometimiento al régimen termo-mecánico de los precursores coloidales. Una vez obtenidos los productos más puros en forma de polvos y determinadas las condiciones de preparación, se les caracterizó físicamente; llegándose a conclusiones que indican las ventajas del uso de esta vía tanto como método como en la variedad de propiedades tecnológicamente útiles de los productos resultantes.*

*Además de ofrecer la conveniencia de contar con una vía química alternativa de síntesis que abate las temperaturas para la obtención de las fases en varios cientos de grados centígrados.*

## **ABSTRACT.**

*In this work we report the synthesis and physical characterization of alkaline-earth-metal and transition-metal perovskite ceramics, using Sol-Gel techniques. The route we worked out is that of semiaxides, a technique which allows to design the chemistry for synthesizing complex oxides as  $M_A M_B O_3$ . With this technique we can choose the reagents and reaction conditions to perform the hydrolysis and condensations steps to reach the colloidal precursor.*

*In Chapter I we introduce the basic terminology and explain the foundations of the Sol-Gel technique, emphasizing the parameters involved during the hydrolysis and condensations reactions. In Chapter II are reported the different conditions on pH (acid, alkaline) for the synthesis of the colloidal precursors for the different compound  $M_A TiO_3$  ( $M_A = Sr, Ba, Ca, Mg, Mn, Co$  and  $Ni$ ). Chapter III presents the description of the crystallographic structures and the thermal conditions for the formation of  $M_A TiO_3$ .*

*In chapter IV are presented the results of the surface area measurement with a brief description of the thermometric techniques involved (DTA and TGA).*

*The final conclusions refer to the advantage of obtaining larger surface areas and high purity sample than with traditional ceramics methods, lowering of the calcination temperature.*

***ESTA TESIS ESTA DEDICADA A ISABEL Y GREGORIO MIS PADRES.  
A ROSARIO MI ESPOSA, DANIEL BENJAMIN, ARTURO, FAUSTO E., ERICK O.  
Y EVELYN.  
A MIS HERMANOS, SOBRINOS, PRIMOS, TIOS Y CUÑADOS.  
A LA FAMILIA GUERRA AVILA EN ESPECIAL A HECTOR POR SU AMISTAD  
SIEMPRE PRESENTE.***

*El presente trabajo fue expuesto en el Congreso de la Sociedad Química de México realizado en Noviembre de 1993, en Can Cún, Quintana Roo (México).*

*Parte de este trabajo ha sido publicado en J. Mater. Chem. 1995,5(3), 509-512.*

## CONTENIDO

	Pg
<b>Prólogo</b>	1
<b>CAPITULO I</b>	
I.1.-Fundamentos de la técnica sol-gel.	3
I.2.1.- Consideraciones generales sobre los parámetros internos y externos involucrados durante las reacciones de hidrólisis y condensación: estado de transición.	7
I.2.2.- Soluciones químicas de los precursores inorgánicos.	14
I.2.3. Iniciación de la condensación de los productos de hidrólisis con la sal $M_n(OH)_n$ .	18
I.2.4.- Precipitación y gelación.	21
I.2.5.- Programa general de síntesis.	23
<b>CAPITULO II</b>	
II.1.- Procedimiento general de síntesis sol-gel, vía semialcóxidos en una etapa. Modelo general de la síntesis: formación del precursor coloidal.	24
II.2.- Diseño experimental.	25
II.2.1.- Procedimiento.	25
Tabla I. Condiciones de hidrólisis y condensación en pH ácido extremo para la síntesis de precursores coloidales.	27
Tabla II.- Condiciones de hidrólisis y condensación en pH alcalino extremo para la síntesis de precursores coloidales.	29
Tabla III.- Condiciones de hidrólisis y condensación en pH alcalino ligero para la síntesis de precursores coloidales.	30
Tabla IV.- Condiciones de hidrólisis y condensación a pH ligeramente ácido para la síntesis de precursores coloidales.	32
Presentación de los difractogramas de los productos obtenidos vía Sol-Gel.	34
<b>CAPITULO III</b>	
III.1.- Descripción cristalográfica de las estructuras $M_A M_B O_3$ sintetizadas.	42
III.2.- Resultados cristalográficos de los compuestos $M_A M_B O_3$ .	46
III.2.1.- Datos cristalográficos del $MgTiO_3$ .	46
III.2.2.- Descripción cristalográfica del $CaTiO_3$ : $ABO_3$ .	49
III.2.3.- Descripción cristalográfica del $SrTiO_3$ .	51
III.2.4.Descripción cristalográfica del $BaTiO_3$ .	53
III.3. Resultados de la difracción de R-X.	55
III.3.1.-Presentación de los resultados de difracción de rayos-X para los productos durante las diferentes etapas de calentamiento.	55
III.3.1.a.- Condiciones para la formación de la fase de $MgTiO_3$ .	56
III.3.1.b.- Condiciones para la formación de la fase de $CaTiO_3$ .	57
III.3.1.c.- Condiciones para la formación de la fase $SrTiO_3$ .	58
III.3.1.d.- Condiciones para la formación de la fase $BaTiO_3$ .	59
III.3.1.e.- Condiciones para la formación de $MnTiO_3$ .	59
III.3.1.f.- Condiciones para la formación de $CoTiO_3$ .	60

III.3.1.g.- Condiciones para la formación de $\text{NiTiO}_3$ .	60
III. 4. - Observaciones al método de síntesis.	60

## **CAPITULO IV**

IV.1.- Area superficial y técnicas termométricas.	62
IV.2.- Isotermas de Langmuir.	62
IV.3.- Generalidades sobre las técnicas termométricas TGA y DTA.	66
IV.4.-Análisis térmico diferencial (DTA).	66
IV.5.- Resultados de los TGA y DTA para los compuestos "puros" $\text{ABO}_3$ .	69
Presentación de las curvas DTA y TGA de los compuestos $\text{SrTiO}_3$ , $\text{MgTiO}_3$ y $\text{CoTiO}_3$ .	71

## **CONCLUSIONES.**

V.- Apéndice I.	79
Apéndice II.	81

## **BIBLIOGRAFIA.**

## PROLOGO

La riqueza que encierra el estudio de la síntesis de compuestos  $M_A M_B O_3$  tipo perovskita, desde nuestra perspectiva, puede ser resumida en tres consideraciones.

Primera: la gran versatilidad de propiedades y aplicaciones que muestran estas estructuras <sup>(1)</sup>. Desde 1971 hasta el presente, ha sido creciente el interés en sustancias con estructura tipo perovskita  $M_A M_B O_3$ ; donde los cationes  $M_A$  y  $M_B$ , o pueden tener el mismo tamaño -apropiado para coordinación octaédrica: sesquióxidos-, o pueden contener un mucho mayor catión  $M_A$  que junto con  $O^{2-}$  pueden formar capas de empaquetamiento compacto  $M_A O_3$  <sup>(2)</sup>. En aplicaciones ecológicas, los compuestos con estructuras  $M_A M_B O_3$  se utilizan como soportes catalíticos <sup>(3)</sup> que incrementan la velocidad de oxidación de CO y la reducción de sustancias nitrosas <sup>(4)</sup> altamente contaminante, emitidas por los motores de combustión interna <sup>(5)</sup>.

Las aplicaciones nucleares dirigen su atención hacia estas sustancias con el fin de utilizarlas en las celdas de combustible, dada su gran resistencia a la corrosión <sup>(6)</sup>.

Sus propiedades eléctricas <sup>(7)</sup> presentan una gran variedad de comportamientos: ferro <sup>(8)</sup>, piezo <sup>(9)</sup>, piroeléctricos, efectos magnético <sup>(10)</sup> y electroópticos <sup>(11)</sup> e incluso superconducción a altas temperaturas.

Segundo: las perovskitas poseen una riqueza estructural vasta <sup>(12)</sup>; una gran cantidad de compuestos isomórficos con propiedades fisicoquímicas variadas aun para un solo compuesto, lo que proporciona una fuente rica de modelos para la investigación básica. En el presente trabajo hemos considerado sintetizar las perovskitas  $M_A M_B O_3$  caracterizadas por  $M_A^{2+}$ : Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni; el catión  $M_B^{4+}$ :  $Ti^{4+}$  y el anión  $O^{2-}$ , que dan origen a sus respectivos titanatos  $MgTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $MnTiO_3$ ,  $CoTiO_3$  y  $NiTiO_3$  <sup>(13)</sup>, que para condiciones termodinámicas conocidas corresponden a una simetría explicada por los grupos espaciales:  $R\bar{3}$ ,  $Pnma$ ,  $Pm\bar{3}m$ ,  $P4mm$ ,  $R\bar{3}$ ,  $R\bar{3}$  y  $R\bar{3}$  <sup>(14)</sup>, respectivamente. Que finalmente nos conduce a los sistemas cristalinos romboedral, ortorómbico, cúbico, tetragonal y romboedral para los tres últimos titanatos anteriormente enumerados. Dichos sistemas cristalinos están referidos al llenado de sitios octaédricos o dodecaédrico por los cationes participantes para los diferentes empaquetamientos h.c.p, c.c.p, de aniones oxígeno y distorsiones involucradas <sup>(15)</sup>.

Tercero: las bondades de la técnica Sol-Gel como método de síntesis nos ofrece materiales de consistencia y textura variada <sup>(16)</sup>: monolitos <sup>(17)</sup>, partículas uniformes <sup>(18)</sup>, xerogeles <sup>(19)</sup>, aerogeles, cerámicas densas <sup>(20)</sup>, películas <sup>(21)</sup>, fibras <sup>(22)</sup>, vidrios <sup>(23)</sup>, catalizadores, esto es, toda una tecnología del gel <sup>(24)</sup>. En algunas áreas se han podido obtener compuestos con composición difícilmente alcanzables por técnicas sólido-sólido, además de que por métodos sol-gel las temperaturas de formación de las fases deseadas y las de sinterización, se abaten.

La pureza, tamaño de grano y áreas superficiales reportadas en sustancias obtenidas por esta técnicas son inmejorables.

Podemos resumir las ventajas de la técnica sol-gel en los siguientes punto <sup>(25)</sup> :

- 1.-La facilidad de obtener sistemas multicomponentes homogéneos por mezclado de soluciones con precursores moleculares.
- 2.- La temperatura requerida para procesar materiales, puede ser notablemente disminuida conduciendo a vidrios o cerámicas inusuales.
- 3.- Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas o compósitos por diferentes técnicas: hilamiento (spinning), impregnación (dip-coating).
- 4.-Una propiedad única de los procesos sol-gel es la habilidad de alcanzar la forma deseada a partir del precursor coloidal, permitiendo un mejor control de todo el proceso y la síntesis "planeada" de materiales.

Por tanto, un manejo adecuado de las técnicas sol-gel requerirá enfatizar el tipo de relación que se establece entre la reactividad química para la formación del gel y la morfología del polvo.

La química de los procesos sol-gel está fundamentada en la hidroxilación y condensación de los precursores moleculares, más estudiada en el silicio que en precursores de óxidos de metales de transición. Dos rutas diferente son usualmente descritas en función de si o no el precursor es una solución acuosa de una sal inorgánica o de un componente metalorgánico: vía semialcóxidos y ruta todo alcóxidos.

El siguiente trabajo tiene como uno de sus objetivos el encontrar las condiciones óptimas para obtener compuestos con las estructuras  $M_A M_B O_3$  mencionadas para su posterior caracterización física: difracción de rayos-X, curvas del análisis térmico diferencial (DTA), curvas del análisis termogravimétrico (TGA) y medición del área superficial, de importancia en aplicaciones catalíticas.

Por lo que el plan del presente trabajo cubrirá los siguientes capítulos: el primero es un desarrollo conceptual de la técnica. El segundo capítulo trata de la realización del procedimiento de síntesis, haciendo hincapié en los aspectos relevantes: cada compuesto  $M_A M_B O_3$  posee su estequiometría, condiciones de reacción, tratamiento térmico <sup>(26)</sup>, relación molar de hidrólisis, tipo de catalizador y Ph <sup>(27)</sup>. Por lo que todo parámetro tanto interno como externo (condiciones de reacción) están presentados en las tablas que aparecen durante el desarrollo de dicho capítulo. En el capítulo III se presentan los resultados de la caracterización física para cada material. Lo que nos proporcionará los criterios que nos permitirán evaluar a cada sustancia por su pureza y propiedades fisicoquímicas, como posibles candidatos para aplicación tecnológica; durante el desarrollo del capítulo IV.

Agregamos dos pequeño apéndices: uno sobre la caracterización de los compuestos por microscopía electrónica de barrido (SEM), que es una técnica muy usada actualmente para obtener información sobre la morfología y textura de los productos; y otro para señalar el material de laboratorio necesario para llevar a cabo las síntesis.

## CAPITULO I.

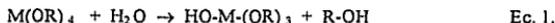
### I.1.- FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA SOL-GEL.

En términos generales el proceso sol-gel parte de la preparación, a través de la hidrólisis, de coloides para producir materiales cerámicos; esto es, la hidrólisis nos proporciona un "intermediario coloidal" <sup>(16)</sup> (suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña- 1 a 1000 nm- que las fuerzas gravitacionales están dominadas por fuerzas de corto alcance del tipo van der Waals y superficies de carga). Por *material cerámico* se entiende a un producto naturalmente no metálico e inorgánico, no calcogénico; incluyendo a todos los óxidos metálicos, nitruros y carburos tanto en su forma cristalina como no cristalina.

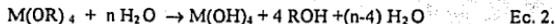
Es importante notar la diferencia entre precursor coloidal derivado de la hidrólisis del alcoholato (incluyendo la condensación entre moléculas con diferente grado de hidrólisis) y el precursor coloidal obtenido de la condensación de los productos de hidrólisis con las sales  $M_A(OH)_2$ , que generan al gel intermediario inmediato de las estructuras  $M_A M_B O_3$ , obtenidas posteriormente al secado y calcinación del producto de toda condensación.

El precursor coloidal producto de la hidrólisis del alcoholato con fórmula general  $Ti(OR)_4$ , consiste de un metal o metaloide rodeado por varios ligantes ( que no deben incluir a otro metal o metaloide). Los reactivos más comúnmente usados para obtener los precursores, son los que están caracterizados por poseer uniones del tipo R-O-M <sup>(18)</sup> : donde M es un metal o metaloide y R es un radical orgánico, también llamados *metal-alcóxidos*. Estos pertenecen al grupo de compuestos conocidos como metalorgánicos, que tienen un enlace directo metal-oxígeno, y en esto se diferencian de los compuestos organometálicos en los que existe un enlace directo metal-carbono.

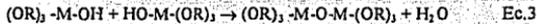
Una propiedad fundamental de los alcóxidos de metales de transición es su gran reactividad con el agua, por lo que la hidrólisis requiere que un grupo hidroxilo sustituya al radical orgánico, como se define en la reacción de hidrólisis parcial de un alcoholato, dada en la siguiente ecuación :



La reacción anterior muestra el producto del primer grado de hidrólisis de una molécula de alcóxido. El grado de hidrólisis parcial o total es función de la cantidad de agua y catalizador presente, de tal forma que todo grupo -OR es reemplazado por -OH, en el caso de hidrólisis total dado por la ecuación:



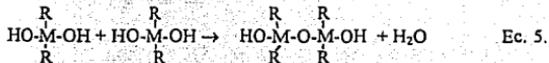
Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse a través de una reacción de condensación vía la oxolación o alcoxolación como lo indican las ecuaciones 3 y 4, respectivamente:



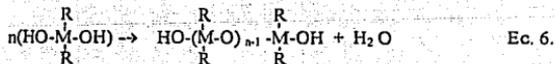
Este tipo de reacciones pueden continuar hasta construir enormes moléculas que contienen esqueleto metálico, en un proceso de polimerización que generan al primer precursor coloidal: policondensación.

Un concepto importante en este sentido, es el que nos define el número de enlaces que un monómero puede formar; es decir, su *funcionalidad (f)*. La "f" típica de un monómero de óxido es igual a dos si es bifuncional; de tres si es trifuncional; de cuatro si es tetrafuncional o polifuncional para "f" arbitraria <sup>(28)</sup>. Para explicar lo anterior, consideremos el caso de un átomo metálico con cuatro ligandos : MR<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub> ; de los cuales dos son reactivos y dos no reactivos, como producto de la hidrólisis tales compuestos pueden polimerizarse (policondensarse) sólo en cadenas lineales o anillos según las ecuaciones 5, 6 y 7:

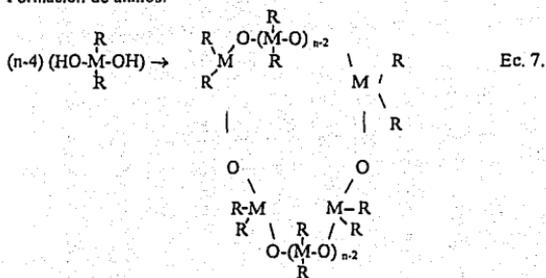
Formación de dímeros.



Formación de cadenas.



Formación de anillos.



La polimerización de alcóxidos con  $\text{M}^{4+}$ , que es nuestro caso, puede conducir a uniones complejas de los polímeros (*fractales*)<sup>(20)</sup> a causa de que un monómero totalmente hidrolizado  $\text{M}(\text{OH})_4$  es tetrafuncional.

Un rasgo que distingue a los alcóxidos de metales de transición, de otros como el silicio, es su gran reactividad química, resultado de la baja electronegatividad del metal  $\text{M}_B^{4+}$ :  $\text{Ti}^{4+}$ <sup>(20)</sup>, y su habilidad de exhibir varios estados de oxidación, tal que la expansión de la coordinación ocurre espontáneamente cuando reaccionan con el agua o cualquier otro nucleófilo. El titanio se ha reportado con una expansión de la coordinación a 5 y 6, para la hidrólisis en medio alcalino y ácido, respectivamente<sup>(20)</sup> Por otro lado, bajas concentraciones de agua reducen el número de condensaciones de las uniones hidrolizadas del alcoholato y de esta forma, relativamente pocas uniones de condensación existirán<sup>(16)</sup>.

El uso del concepto de polimerización en inorgánica se define por la condición de que el tamaño promedio de los ciclos en la estructura (oligómeros) sea mucho mayor que el tamaño iónico de las especies involucradas en  $\text{M}_A\text{M}_B\text{O}_3$ .

El estado actual de la discusión en relación al uso de la terminología necesaria para distinguir a los *soles poliméricos* de la sílice que se forman comúnmente en solución acuosa, de los *soles particulados* producidos durante la hidrólisis y condensación de alcoholatos de metales de transición, nos conduce a los conceptos formulados por Flory y Ravinovich. Dichos autores definen un sol particulado como aquel en el que la fase dispersa consiste de partículas sólidas no poliméricas. Mientras la sílice tiende a formar soles poliméricos excepto bajo condiciones extremas de pH y altas concentraciones de agua; muchos otros óxidos prefieren soles particulados en estas condiciones. Este último estado de agregación es el que define a los coloides producidos por la aplicación de técnicas sol-gel con alcóxidos de metales de transición.

Puesto que los silicatos poliméricos no tienen partículas a escala de 1 nm, definimos un sol polimérico como aquel en el que la fase dispersa no contiene partículas de óxidos mayores a 1 nm, que es límite inferior del rango coloidal.

Es muy importante tener en consideración estos conceptos al momento de realizar el procedimiento experimental, pues nos ayudan a distinguir un punto fundamental de la técnica, la formación del gel.

En realidad hemos acotado el proceso sol-gel desde la reacción del alcoholato con el agua y la doble condensación<sup>(30)</sup> entre alcóxidos en diferentes grados de hidrólisis y la condensación de estos últimos con las sales  $M_A(OH)_2$ <sup>(31)</sup>. Esta vía es conocida como sol-gel semialcóxidos, para distinguirla de la ruta todo alcóxido en la que para llegar al producto de toda hidrólisis y condensación se utilizan como reactivos los alcoholatos  $M_A(OR)_2$  y  $M_B(OR')_4$ <sup>(32)</sup>. Esto es, el precursor coloidal puede ser producido por diferentes reactivos<sup>(33)</sup>: o todos son alcóxidos, o uno puede ser alcóxidos y el otro una sal<sup>(34)</sup>. El uso de la vía semialcóxida nos permite diseñar nuestra síntesis, pues a través del conocimiento de los diagramas Ph vs. carga formal (z+), obtenidos experimentalmente y los cálculos proporcionados por el modelo de la carga parcial, podemos obtener la fórmula química de los posibles monómeros que nos conducirán a las estructuras  $M_A M_B O_3$ .

En este sentido, el  $M_B O_2$  de la estructura del gel final provendrá de la hidrólisis del alcoholato  $Ti(OBu^i)_4$  y la aportación de  $M_A O$  estará dada por la sal respectiva disuelta en un solvente adecuado como se indica en las tablas I - IV, capítulo II. Sin embargo, las condiciones ahí elegidas son arbitrarias, pues la técnica sol-gel nos permite obtener, por el manejo adecuado del precursor coloidal, productos de consistencia variada. Quizás la presentación del número de variables involucradas en esta técnica nos indicará el reto formidable que implica el intentar controlarlas. Pero antes de entrar a ello debemos aclarar que hasta aquí sólo hemos hablado del punto final del proceso en el que obtenemos un gel, falta decir que durante etapas intermedias en las que hay una evolución estructural, no existe información precisa que nos permita definir que está pasando en este desarrollo, hay un vacío de información en cuanto se involucra a los alcóxidos de metales de transición y los compuestos formados durante la vía que nos lleva al precursor coloidal. A causa de que tanto la hidrólisis y la condensación de estos alcoholatos poseen velocidades de reacción muy grandes y, por ello, es muy difícil determinar la evolución de las estructuras involucradas.

Sin embargo, es aquí donde el modelo de la carga parcial cobra importancia, al ser una herramienta que nos proporciona la composición química del monómero a partir del cual se llevará a cabo el proceso de policondensación, que nos conducirá mediante la condensación con la sal  $M_A(OH)_2$ , al precursor coloidal que favorezca la formación de los compuestos con estructura final  $M_A M_B O_3$  bajo las "condiciones" termodinámicas especificadas en su respectivo diagrama de fases.

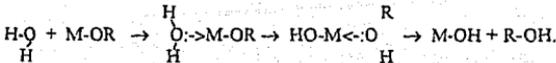
**1.2.1.- Consideraciones generales sobre los parámetros internos y externos involucrados durante las reacciones de hidrólisis y condensación : estado de transición <sup>(27)</sup> .**

Los alcóxidos de metales de transición  $M_N(OR)_z$  especialmente los que originan configuraciones  $d^0$  como el titanio y el circonio son ampliamente usados como moléculas precursoras de materiales cerámicos <sup>(35)</sup> . Estos alcóxidos en general son muy reactivos debido a la presencia de grupos -OR altamente electronegativos que estabilizan a  $M_N$  en su mayor estado de oxidación  $z=4+$ , y lo vuelven muy susceptible al ataque nucleofílico. En resumen, cuatro factores distinguen el comportamiento de alcóxidos de metales de transición: (1) la baja electronegatividad de los metales de transición causa que sean más electrofílicos y de esta forma menos estables hacia la hidrólisis, condensación u otras reacciones nucleofílicas <sup>(25)</sup> ; (2) los metales de transición también muestran varias coordinaciones estables <sup>(36)</sup> y cuando están coordinativamente insaturados ( $N - z > 1$ ) expanden su coordinación via la oxalación <sup>(37)</sup> , oxalación, enlazamiento alcoxy o cualquier otro mecanismo de asociación nucleofílica <sup>(38)</sup> , ejemplo de ello, es que los alcóxidos de metales de transición disueltos en solventes no polares también forman oligómeros a través de un mecanismo de adición nucleofílica, como se indica en la ecuación 8:

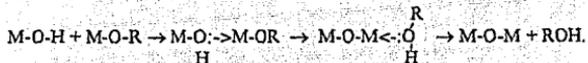


(3) en solventes polares como los alcoholes, pueden ocurrir tanto asociaciones alcohólicas como puentes alcoxy. La gran reactividad de los alcóxidos de metales de transición requiere que estos sean procesados con un estricto control de la humedad <sup>(25)</sup> y condiciones de hidrólisis, con el objetivo de preparar geles homogéneos más que precipitados; (4) generalmente la cinética de las reacciones de hidrólisis es grande y es más difícil de estudiar que en el caso de otros alcóxidos que no involucran metales de transición. Por otro lado, para casos particulares de metales con coordinación saturada ( $N - z = 0$ ) en ausencia de catalizador, la hidrólisis y la condensación se realizan por mecanismos nucleofílicos, tanto de adición como de sustitución, seguidos de la transferencia de protones desde la molécula que ataca al alcóxido o alguno de los compuestos complejos favorecidos por las condiciones de reacción, y la remoción de la especie protonada tanto como alcohol (alcoholación) o como agua (oxalación) , como lo indican las ecuaciones 9, 10 y 11:

Ecuación 9: reacción de hidrólisis en metales coordinativamente saturados.



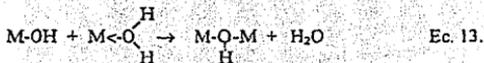
Ecuación 10: alcoxolación en metales coordinativamente saturados.



Ecuación 11: oxolación en metales coordinativamente saturados.



Cuando  $N - z > 0$  la condensación se da vía la olación según las ecuaciones 12 y 13.



La termodinámica de la hidrólisis y las condensaciones están controladas por la fuerza del nucleófilo entrante, la electrofilicidad del metal, la carga parcial y la estabilidad del grupo saliente. Esto puede ser deducido a partir del modelo de la carga parcial, propuesto para calcular la distribución de la carga parcial de algún complejo para predecir su reactividad química.

Este propone que cuando dos átomos se combinan, una transferencia de electrones ocurre tal que cada átomo adquiere una carga parcial  $\delta_i$  positiva o negativa.

Se sabe que la electronegatividad  $X$  de un átomo cambia linealmente con su carga, por tanto:

$$X_i = X_o_i + n_i \delta_i \quad \text{Ec. 14.}$$

Donde  $X_o_i$  es la electronegatividad del átomo en su estado basal y  $n_i$  es su dureza que se define como:

$$n_i = k (X_o_i)^{1/2} \quad \text{Ec. 15.}$$

Donde  $k$  es una constante que depende de la escala de electronegatividad utilizada ( $k = 1.36$  para la escala de Pauling).

En congruencia con el principio que postula la igualación de la electronegatividad, la transferencia de carga se detendrá cuando la electronegatividad de todos los constituyentes sea igual a la electronegatividad promedio  $X$  dada por:

$$X = (P_i X_i^{z_i} + kz) / (P_i / X_i^{z_i}) \quad \text{Ec. 16.}$$

Donde  $P_i$  corresponde al factor estequiométricos del  $i$ -ésimo átomo en el compuesto y  $z$  es la carga formal de las especies iónicas. Si comparamos la ecuación 14 con la que describe el potencial químico de un constituyente en una fase dada "a", obtenemos:

$$\mu_i^a = \mu_i^{\circ a} + z_i F \theta^a \quad \text{Ec. 17.}$$

Donde  $z_i F \theta^a$  es la energía potencial molar electrostática de la especie  $i$  en la fase "a" y  $\mu_i^a$  es el potencial químico de la especie "i" en la fase "a" dado por:

$$\mu_i^a = (dG/dn_i)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \text{Ec. 18.}$$

Vemos que la electronegatividad corresponde al potencial químico electrónico y la igualación de la electronegatividad es nada menos que el bien conocido principio termodinámico de la igualdad del potencial químico en el estado de equilibrio "a" y "b", en contacto:

$$\mu_i^a = \mu_i^b \quad \text{Ec. 19.}$$

La carga parcial, por tanto, puede ser deducida de las ecuaciones 14, 15 y 16, con lo que obtenemos:

$$\delta_i = (X - X_i^{\circ}) / k(X_i^{\circ})^{1/2} \quad \text{Ec. 20.}$$

Que puede ser fácilmente calculada conociendo la electronegatividad  $X_i^{\circ}$  de todos los átomos en el estado basal y los factores estequiométricos de las especies iónicas.

El modelo de la carga parcial puede ser aplicado a precursores tanto inorgánicos como metalorgánicos y está basado en una idea simple y de fácil manejo. Corresponde a una aproximación termodinámica y conduce a una relativamente buena cuantificación de los efectos inductivos.

Las reacciones de hidrólisis y condensación están favorecidas cuando la carga parcial sobre el oxígeno  $\delta(O) < 0$ , sobre el metal  $\delta(M) > 0$  y las del agua y el alcohol,  $\delta(H_2O) > 0$  y  $\delta(ROH) > 0$ , respectivamente.

Un ejemplo de la aplicación del criterio que ofrece la carga parcial así calculada, es el siguiente: se reportan los cálculos de la distribución de carga en el estado de transición

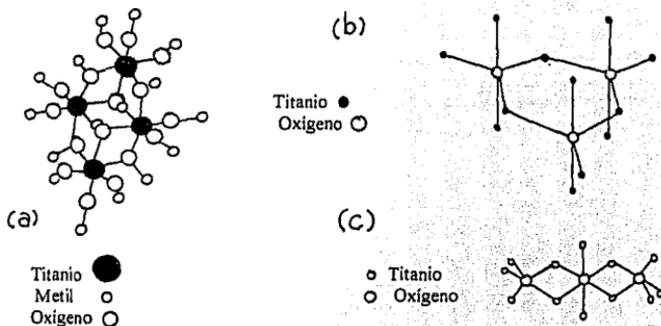
de un dímero titanato perteneciente a la oxalación o a la alcoóxalación  $(Ti_2(OEt)_6(OH)_2)^{(16)}$  indicando que la protonación de  $EtO^-$  produce un grupo saliente más cargado positivamente  $\delta(EtOH) = +0.02$  y la protonación de  $-OH$  produce  $\delta(H_2O) = -0.25$ . Desde esta perspectiva la alcoóxalación será la reacción de condensación favorecida entre precursores titanatos coordinadamente saturados.

El estado de transición, formación de polímeros, de los compuestos de metales de transición comprende mecanismos asociativos acompañados por transferencia de electrones. La cinética está gobernada por la extensión de la coordinación de menor saturación  $(N - z)$  y la posibilidad de transferir el protón. El mayor valor de  $N - z$  y la mayor acidez del protón reducen la barrera de activación asociada y por consiguiente incrementa la cinética de la hidrólisis. La cinética de la condensación (olación) es sistemáticamente acelerada debido a que  $N - z > 0$  y, por ello, no hay transferencia de protones en el estado de transición: hidrólisis y condensación.

La electropositividad de los metales de transición es uno de los factores que más influyen en la explicación del por qué la cinética de la hidrólisis y la condensación de alcóxidos es más rápida. Los resultados reportados en ambas reacciones para  $Ti(OBu^u)_4$ , nos indican una  $\delta(M) = 0.6146$ . Un valor aproximado de la mínima constante de velocidad de hidrólisis  $k_h$  para el alcoholato general  $Ti(OR)_4$  a  $pH=7$  es  $k = 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$ , que comparada con la de los alcoholatos de silicio;  $Si(OR)_4$  a  $pH=7$ ;  $k_h = 5 \times 10^{-9} M^{-1} s^{-1}$ , y a  $Ph=3$  es  $k_h = 10^{-4}$  a  $10^{-6} M^{-1} s^{-1}$ ; nos indican una hidrólisis más veloz en cinco ordenes de magnitud en el caso de alcoholatos de metales de transición. Una comparación de las constantes de velocidades de condensación  $k_c$  en precursores de silicio y de metales de transición, proporcionan los siguientes datos: para el  $Si(OEt)_4$   $k_c = 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ ; mientras que para obtener  $TiO_2$  de  $Ti(OEt)_4$  la  $k_c = 30 M^{-1} s^{-1}$ . Lo que indica que cualesquiera que fuera el mecanismo favorecido para la condensación, los alcoholatos de metales de transición muestran una cinéticas de condensación más veloces en cuatro órdenes de magnitud que la de los del silicio <sup>(16)</sup>.

Otro factor importante a considerar en la cinética de las reacciones mencionadas es la extensión de la oligomerización (complejidad molecular) de los alcóxidos de metales de transición. Esta, depende de la naturaleza de los átomos metálicos; para el grupo del titanio en la tabla periódica, la complejidad se incrementa con el aumento del tamaño atómico del metal. Por lo que para alcóxidos con metales divalentes esta misma razón explica que la polimerización se traduzca en insolubilidad.

La complejidad molecular también depende del ligando alcoxi. Un ejemplo conocido es el del  $Ti(OEt)_4$  disuelto en  $EtOH$ , que exhibe estructura oligomérica, ver figura 1b y c.



Figuras 1.- Ilustra las posibles estructuras oligoméricas del alcoholato general  $Ti(OR)_4$ <sup>(28)</sup>.

Mientras que el  $Ti(OPr^i)_4$  ofrece la facilidad en el manejo de los precursores para formar fibras de  $TiO_2$ <sup>(28)</sup>, permanece monomérico durante la hidrólisis<sup>(25)</sup>.

Es bien sabido que los puentes alcoxy son más estables a la hidrólisis que las moléculas de solvente asociadas y en algunos casos, que los ligandos terminales -OR. Por tanto, para un alcóxido particular, la cinética de hidrólisis y condensación, y la estructura resultante, pueden ser controladas por una elección apropiada del solvente. En nuestro caso hemos decidido utilizar el alcohol isopropílico dado el comportamiento arriba mencionado durante el proceso en su interacción con el titanio: el intercambio alcohólico contemplado en la reacción de modificación química para la formación de un precursor coloidal anterior inmediato de la estructura  $M_A M_B O_3$ .

El tamaño del ligando orgánico y su tendencia a quitar o donar electrones también influyen en las cinéticas de las reacciones involucradas en el estado de transición. Para una serie de alcóxidos  $Ti(OR)_4$  -n-alcóxidos de titanio- la velocidad de hidrólisis decrece con el aumento en la longitud del grupo alquilo, comportamiento consistente con los efectos estéricos previsibles para un mecanismo de reacción  $S_N$  asociativo. Adicionalmente se ha mostrado una tendencia al decrecimiento de  $\delta(Ti)$  y  $\delta(H)$  con la longitud de la cadena alquilo, que también contribuirán a reducir la cinética de las reacciones. Para nuestro caso, este comportamiento nos ofrece un criterio para elegir el alcóxido a partir del cual obtendremos el precursor coloidal. La hidrólisis moderada de  $Ti(OR)_4$  produce precipitados cuando  $R = Et, Pr$  o  $Pr^i$ ; mientras que cuando  $R = Bu^n$ , se obtienen soles estables, cuyo peso molecular es cercano a 5600 g/mol (sol es, por definición, una suspensión coloidal en un líquido)<sup>(29)</sup>. Los elevados pesos moleculares corresponden a soles con especies químicas que contienen varias decenas de átomos de titanio. Lo anterior hace pensar en los sistemas inorgánicos donde los productos iniciales de la condensación son oligómeros que subsecuentemente se agregan para formar geles o precipitados, El

tamaño del oligómero depende de R: a mayor tamaño de R, más pequeño es el oligómero. El grupo R también influye en la morfología, tamaño de la partícula <sup>(29)</sup>, área superficial <sup>(20)</sup> y tendencia a la cristalización de los geles resultantes; como sucede cuando se altera el tamaño y estructura del oligómero primario <sup>(20)</sup>, por lo que se construyen bloques.

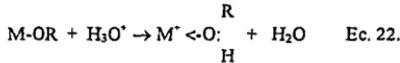
Los productos resultantes de la hidrólisis de (BuO)<sub>4</sub>Ti en relación 1:1 con el agua son oligómeros del tipo (BuO)<sub>3</sub>TiOTi(BuO)<sub>3</sub> y (BuO)<sub>3</sub>TiO(Ti(OBu)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Ti(OBu)<sub>3</sub> como se indica en la ecuación 21.

Ecuación 21

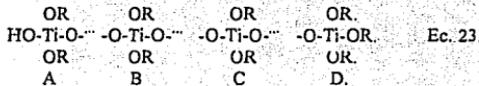


Donde  $n=1/(1-h)$  es la complejidad molecular y "h" es el grado de hidrólisis definida por  $h = n_{120}/\text{átomos de titanio en el alcóxido}$ .

El pH es otro parámetro a considerar sobre la velocidad de hidrólisis y la estructura del producto condensado. Para el caso de la reacción en medio ácido, se da la protonación de los grupos alcóxidos cargados negativamente, aumentando la cinética de la reacción porque se producen buenos grupos salientes, según la ecuación 22 y posterior eliminación del protón en el estado de transición.



La hidrólisis termina cuando suficiente cantidad de agua ha sido añadida. La relativa facilidad de protonar diferentes ligandos del alcóxido puede influir en la vía de condensación: alcóxolación, oxolación y olación. Considerando un polímero típico parcialmente hidrolizado:



Los cálculos de  $\delta(\text{R})$  en los sitios A, B, C, D, indican que la facilidad de protonación de cada sitio decrece cuando  $\delta(\text{OR})$  en  $\text{D} \gg \text{A} > \text{C} \gg \text{B}$ , lo cual refleja que el poder de ceder electrones de los ligandos decrece en el orden alcoxy, hidroxilo, oxo, en las soluciones de los precursores.

La cinética de condensación es sistemáticamente incrementada bajo condiciones básicas. La  $\delta(\text{Ti})$  calculada a partir del modelo de la carga parcial para los sitios A-D, en un polímero parcialmente hidrolizado según la tabla I, nos indica que el orden de

reactividad hacia el ataque nucleofílico en cada sitio, está dado por el valor de la carga parcial ( $\delta$ ) de OR y Ti.

Tabla I.

Sitios	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
A	-0.01	0.70
B	0.22	0.76
C	0.04	0.71
D	-0.08	0.68

De esta forma, la condensación catalizada con una base, así como la hidrólisis, estará dirigida hacia las partes medias más que a las terminales de la cadena; conduciendo a especies altamente ramificadas y más compactas.

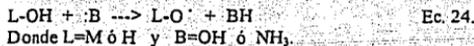
Por otro lado, la condensación catalizada con ácido está dirigida preferentemente hacia las orillas más que a las partes medias de la cadena, originando polímeros más extendidos y menos altamente ramificados. Lo anterior es consistente con el hecho de que la catálisis ácida combinada con bajos valores del *grado de hidrólisis* ( $I_0$ ), también derivan en geles monolíticos o soles espinables <sup>(39)</sup>.

Se ha definido de diferentes maneras la relación que existe entre la cantidad de agua y la de alcoholato utilizadas en la síntesis.

- 1.- Como el número de protones removidos de las especies solvatadas: (precursores inorgánicos).
- 2.- Como el número de moléculas de agua sobre el de moléculas de alcoholato  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ .
- 3.- Como el grado de hidrólisis, ya mencionado.

La definición que aquí manejamos experimentalmente es la descrita en el párrafo número 2.

Altas concentraciones de ácido retardan severamente la cinética de condensación <sup>(45)</sup>, la protonación de los ligandos hidroxilo, de ser posible, en los precursores coloidales se dará de la misma forma a la realizada en las especies aquo-hidroxilo de los sistemas inorgánicos <sup>(46)</sup>. Los pH altos producen nucleófilos fuertes vía la desprotonación de los ligandos hidroxilo, según la ecuación:



Se ha observado que la velocidad de hidrólisis de  $\text{Ti}(\text{OBu}^t)_4$  es menor en condiciones básicas que en condiciones ácidas o neutras, debido a que la adición nucleofílica del -OH reduce la carga parcial sobre el titanio  $\delta(\text{Ti})$ .

Un hecho decisivo fue señalado anteriormente, e indica que en caso de ser posible la protonación de los ligandos hidroxilo en el precursor, ésta debe realizarse de la misma forma a la observada en las especies acuo-hidroxilo de los sistemas inorgánicos. Ello exige una exposición de lo relacionado a la solución química de los precursores inorgánicos.

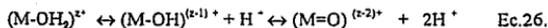
### I.2.2.- Soluciones químicas de los precursores inorgánicos.

#### Formación de los precursores <sup>(25)</sup>.

Cuando producimos soluciones acuosas en las que están implicados cationes  $M^{2+}$ , éstos llegan a solvatarse por moléculas de agua, de acuerdo con la ecuación 25.



En cationes de metales de transición la solvatación conduce a la formación de un enlace parcialmente covalente. Una transferencia de la carga parcial se da desde los orbitales de enlace  $3a_1$ , llenos de las moléculas del agua a los orbitales "d" vacíos de los iones de metales de transición. La carga parcial positiva sobre el átomo de hidrógeno se incrementa y la molécula del agua como un todo, se hace más ácida. Dependiendo de la magnitud de la transferencia de electrones, los siguientes equilibrios pueden ocurrir, ecuación 26.



Esto implica, que tres tipos de ligandos deben ser considerados en medio acuoso no acomplejante: acuiligandos ( $OH_2$ ), hidroxoligandos (-OH) y oxoligandos (=O). Digamos que n es el número de moléculas de agua unidas covalentemente al catión  $M^{2+}$ :  $Ti^{4+}$ . La fórmula general de algún precursor inorgánico puede entonces ser escrita como  $(MO_n H_{2n-h})^{(2-h)+}$ , donde "h" es la relación molar de hidrólisis entendida como el número de protones removidos del precursor. Dependiendo del número de protones removidos se establecerán los dominios de los siguientes precursores (Ec.27-31):

Precursor.	Dominios	
$(MO_n H_{2n-h})^{(2-h)+} \rightarrow (MO_n H_{2n})^{2+}$	:h=0 aquo-ion	Ec. 27.
$(MO_n H_{2n-h})^{(2-h)+} \rightarrow (MO_n (OH)_{n-x})^{(n+x-2)+}$	:h>n oxo-hidroxilo	Ec. 28.
$(MO_n H_{2n-h})^{(2-h)+} \rightarrow (M(OH)_h (OH_2)_{n-h})^{(2-h)+}$	:h<n acuo-hidroxilo	Ec. 29.
$(MO_n H_{2n-h})^{(2-h)+} \rightarrow (M(OH)_n)^{(n-2)+}$	:h=n hidroxilo-ion	Ec. 30.
$(MO_n H_{2n-h})^{(2-h)+} \rightarrow (MO_n)^{(2n-2)+}$	:h=2n oxo-ion	Ec. 31.

De los resultados experimentales proporcionados por los diagramas pH vs.  $Z'$ , entendiéndose que los complejos derivados de la solvatación tienen propiedades particulares

a concentraciones muy altas y constantes de agua, obtenemos la información referida a las regiones donde la abundancia de cada uno de los anteriores precursores en solución acuosa, se ve favorecida (figura N° 1).

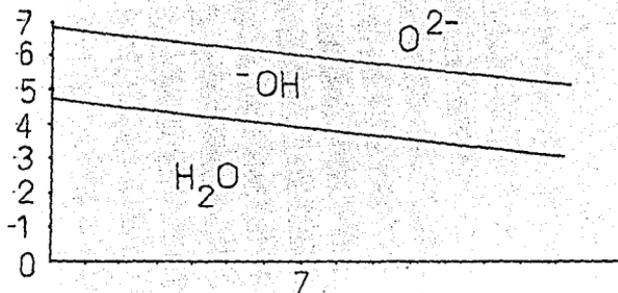


Figura N° 1.- Diagrama pH vs.  $z^*$ .

La naturaleza precisa del complejo (precursor coloidal) depende de la carga formal  $z^*$ , del número de coordinación (N), de la electronegatividad del átomo metálico en el estado basal ( $X^{\circ}_{M}$ ) y del pH de la solución. Para el caso del titanio se reportan los siguientes valores para la hidrólisis en medio ácido:  $z=4+$ ,  $N=6$  y  $X^{\circ}_{M}=1.5$ , en el estado de transición del alcóxido  $Ti(OBu^{\circ})_4$ ; y para el mismo sistema en medio alcalino:  $z=4+$ ,  $N=5$ ,  $X^{\circ}_{M}=1.32$  <sup>(25)</sup>.

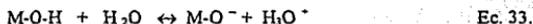
En el diagrama pH vs.  $z^*$  se muestra que para los cationes de baja valencia  $z < 4+$ , se pueden generar tanto complejos oxo-hidroxo como aquo-hidroxo, sobre toda la escala de pH. Mientras que para cationes con valencias superiores se pueden formar complejos oxo-hidroxo y/o oxocompuestos sobre la misma escala de pH. Los cationes con  $z=4+$ , están en la frontera entre ambos comportamientos y, por tanto, conducen a la formación de oxo-hidroxo y aquo-hidroxo complejos.

Estamos ya en condiciones de aplicar el modelo de la carga parcial para calcular la fórmula química del precursor coloidal derivado de la hidrólisis del alcoholato  $Ti(OBu^{\circ})_4$ , que corresponderá al monómero a partir del cual se dará la doble condensación: entre moléculas de alcoholato en diferente grado de hidrolización, y con la sal  $M_A(OH)_2$ , llamada vía de los semialcóxidos. Que finalmente nos conducirá al precursor anterior inmediato de la estructura  $M_A M_B O_4$ , previo secado y calcinación.

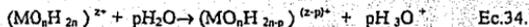
Para llegar al precursor de hidrólisis y toda condensación, se conocen dos variante de la reacción: mecanismo en una y dos etapas <sup>(49)</sup>. Lo que implica hidrólisis y toda

condensación simultáneas (reacción en una etapa), ó primero hidrólisis y condensación entre moléculas de alcóxido en diferentes grados de hidrólisis, y posterior condensación con la sal  $M_n(OH)_2$  (dos etapas). Según la formación de los precursores coloidales ecuaciones 25-31, y considerando los diagramas pH vs.  $z'$ , podemos calcular la magnitud de la transferencia de carga entre los diferentes ligandos y el catión  $Ti^{4+}$ . Las formas químicas de un catión en solución acuosa dependen del pH y, por tanto, debe ser especificado al momento del cálculo. De lo que obtendremos el monómero para posterior policondensación ( formación de la gelatina).

Bajo condiciones ácidas, la reacción a considerar es la que implica rompimiento de enlaces O-H, resultado de la gran polarización del titanio, como se enuncia en la siguiente ecuación:



El rompimiento de los enlaces O-H se da en tanto  $\delta(OH) > 0$  en el precursor coloidal  $(MO_nH_{2np})^{(z-p)+}$ , lo que conduce a la ecuación siguiente:



La condición limitante  $\delta(OH)=0$ , implica la siguiente relación:

$$X=X(OH)=2.71 \quad \text{Ec. 35.}$$

Del principio de conservación de la carga en dicha condición limitante, podemos obtener el número de protones removidos "p" del precursor inorgánico  $(MO_nH_{2n})^{z+}$ , según la ecuación:

$$p = \frac{(z-N)(\delta(H))-\delta(M)}{1-\delta(H)} \quad \text{Ec. 36.}$$

Sustituyendo  $\delta(H)$  y  $\delta(M)$  expresadas en la ecuación 20, obtenemos la ecuación :

$$p = z(1.45)-N(0.45)-(1.07(2.71-X^0_{Ti})/X^0_{Ti})^{1/2} \quad \text{Ec. 37.}$$

Esta relación muestra que el número de protones removidos por un proceso de hidrólisis espontánea en medio ácido, depende de la carga formal (z), del número de coordinación (N) y la electronegatividad de titanio en estado basal ( $X^0_{Ti}$ ). Los dos últimos parámetros son una función directa del tamaño del catión  $Ti^{4+}$ . Cuando se aplica la ecuación 37, tres casos son posibles, a saber:

1).-  $p < 0$ ,  $2N-p > 2N$ : el precursor  $(M(OH_2)_N)^{z+}$  no está desprotonado y, por tanto, una base debe ser añadida para iniciar la hidrólisis. Ejemplos de algunos cationes que responden a este comportamiento son:  $Ag^-$  y  $Mn^{2+}$ .

2).-  $p > 2N$ ,  $2N - p < 0$ : los precursores  $(MO_N)^{(2N-2)}$  no exhiben propiedades básicas y no pueden ser desprotonados por  $H_3O^+$  en solución acuosa. Ejemplo:  $RuO_4$ .

3).-  $0 < p < 2N$ ,  $(0 < 2N - p < 2N)$ : bajo condiciones ácidas, hay dos especies correspondientes al equilibrio  $h=E(p)$  y  $h=E(p+1)$ , donde  $E(p)$  indica la parte entera de "p". Ejemplo de catión con este comportamiento el Ti(IV).

La siguiente tabla expresa los resultados sobre las especies en equilibrio  $E(p) \leftrightarrow E(p+1)$ , para el titanio en condiciones ácidas:

M <sup>z+</sup>	p	z	N	X°	2N-p	Acoplamiento
Ti <sup>4+</sup>	2.01	4+	6	1.32	10.2	$(TiO(OH)_2)_2^{2+} / (Ti(OH)(OH)_2)^{3+}$

En condiciones básicas, la reacción limitante es el rompimiento de los enlaces M-O resultado de la baja polarización del ion metálico, según la ecuación:



Este rompimiento de enlaces M-O se da en tanto un ion hidroxilo pueda ser formado a través de la solvatación. La condición limitante es que  $\delta(OH) = -1$ , en el precursor  $(MO_N H_{2N-q})^{(2-q)+}$  lo que conduce a la expresión para calcular el número de protones que pueden ser removidos en medio alcalino, ecuación:

$$q = 1 + 1.25(z) - 0.92 (2.49 - X^\circ_{Ti}) / (X^\circ_{Ti})^{1/2} \quad \text{Ec. 39.}$$

Donde  $(2N-q)$  en el precursor, corresponde al número de protones que no pueden ser removidos aun a pH alto.

Dos casos deben ser considerados cuando se aplica la ecuación 39.

1).-  $q > 2N$ ,  $(2N - q < 0)$ : la forma más básica de M es un oxo-ion  $(MO_N)^{(2N-q)-}$ . Ejemplos son precursores con Ru(VIII) y Mn(VII).

2).-  $0 < q < 2N$ ,  $(0 < 2N - q < 2N)$ : dos especies correspondientes a  $h=E(q)$  y  $h=E(q+1)$  están en equilibrio a pH muy alto. Ejemplos de precursores son los que contienen Ti(IV), V(V), Zr(IV) y Fe (III) o los complejos acuo-hidroxo con Mn(II) y Ag(I).

La siguiente tabla expresa los resultados sobre el acoplamiento de precursores con titanio en la hidrólisis alcalina de su alcoholato  $Ti(OBu)$ :

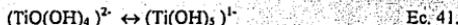
M	q	z	N	X	2N-q	Acoplamiento.
Ti	5.06	4+	5	1.32	4.94	$(TiO(OH)_4)^{2+} / (Ti(OH)_3)^{1+}$

Los resultados obtenidos por el modelo de la carga parcial, indican que en medio ácido el número de protones removidos del precursor inorgánico correspondiente es  $p=2.01$ , y cumple con la tercera consideración del caso,  $0 < p < 2N$ , lo que hace que  $E(p)=2$

y  $E(p+1)=3$ , conduciendo al equilibrio de las especies precursoras, descritas por la ecuación:



Mientras que en medio básico, el número de protones removidos  $q=5.06$  y cumple con la segunda consideración del caso:  $0 < q < 2N$ , lo que hace  $E(q)=5$  y  $E(q+1)=6$ . Obteniendo las especies precursoras en equilibrio dadas por la ecuación:



Hasta aquí sólo hemos tratado lo referente a la forma del precursor coloidal, derivado de la hidrólisis, predominante a un pH dado, complementariamente dichas especies se condensarán en solución entre sí mismas.

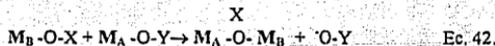
El modelo de la carga parcial como se aplica en el presente trabajo, tiene las siguientes limitantes:

- el modelo no considera la estructura real de las especies químicas involucradas.
- los efectos de traslapiamiento y resonancia no son considerados.
- debido al cambio de coordinación del metal, es difícil precisar que ocurre estructuralmente durante el proceso químico.
- sólo es aplicable en intervalos de concentración donde las curvas pH vs.  $z^+$  son válidas

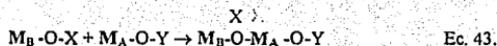
Sin embargo, este modelo puede ser aplicado exitosamente para describir las reacciones, de manera concreta, que suceden durante el proceso sol-gel y ofrece una guía útil para sondear los sucesos en el proceso de polimerización inorgánica.

### 1.2.3. Iniciación de la condensación de los productos de hidrólisis con la sal $M_A(\text{OH})_2$ .

La condensación en solución acuosa de moléculas solvatadas - precursores inorgánicos- ocurre a través de dos mecanismos que están relacionados al tipo de coordinación de  $M_B^{2+}$ . Cuando la coordinación de  $M_B^{2+}$  está satisfecha, la condensación ocurre por sustitución nucleofílica ( $S_N$ ) según la siguiente ecuación:



Cuando la coordinación de  $M_B^{2+}$  no está satisfecha, la condensación puede ocurrir por adición nucleofílica ( $A_N$ ), como lo indica la ecuación :



Con el consecuente incremento en la coordinación de  $M_A$  y la del oxígeno; que se incrementa de 2 a 3, iniciándose la condensación <sup>(37)</sup>. Durante ésta la estructura del polímero es formada y se extiende hasta donde las condiciones de reacción lo permiten. Los enlaces terminales de estos polímeros contienen grupos (-OH) y (-OR), lo que hace que la composición total del condensado resultante dependan del tamaño y morfología del polímero.

Como se sabe el  $Ti^{4+}$  es tetrafuncional por lo que la policondensación conducirá a arreglos complejos llamados fractales. Existe una relación entre la consistencia y propiedades de un producto obtenido por sol-gel. El área superficial, volumen del poro, y su dimensión están influenciados por factores fisicoquímicos como el tamaño, la magnitud de la presión capilar, condiciones de aging (envejecimiento) y elección del fluido en el poro estructural y composición de los polímeros. Un gel seco (xerogel o película) debe su poro estructural a una secuencia o traslapamiento de procesos ejercidos sobre los reactivos que producirán el gel: gelación, aging y etapa de secado <sup>(41)</sup>.

Del modelo de la carga parcial se desprende que la condensación a través de oxo-ligandos contenidos en los oxo-iones  $(MO_N)^{(2N-2)-}$  (especie predominante a pH y z altos) darían buenos nucleófilos  $\delta(O) \ll 0$ , pero pobres grupos salientes. Por tanto, la condensación se da por reacciones de adición cuando mínimamente una especie reaccionante esté coordinativamente insaturada,  $N-z > 1$ , que es el caso del titanio.

Los acuoligantes en los acu-iones  $(M(OH_2)_z)^{2+}$  (especie predominante a pH y z bajos) son buenos grupos salientes,  $\delta(H_2O) > 0$ , pero pobres nucleófilos. En este caso, la condensación no ocurre, pues no hay grupo atacante presente.

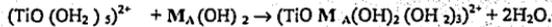
Los hidroxio-iones presentes a pH y z intermedios, contiene buenos nucleófilos (O u OH) y buenos grupos salientes ( $H_2O$  u OH). La condensación se da en tanto algún -OH esté presente en la esfera de coordinación de  $M_B^{2+}$ . Es generalmente necesario estar en el dominio hidroxio para generar especies condensadas (excepto para el caso de precursores coordinativamente insaturados). Esto se realiza añadiendo una base o agente oxidante para favorecer los acu-iones ó un agente reductor para los oxo-iones.

La catalisis con  $HNO_3$  para la hidrólisis de  $Ti(OBu^t)_4$ , incrementa la cinética de la reacción pues se protonan los grupos cargados negativamente, produciendo buenos grupos salientes R-OH. Considerando las especies en equilibrio durante la hidrólisis, ecuaciones 40 y 41, la reacción de condensación con la sal  $M_A(OH)_2$  procederá por sustitución nucleofílica, pues la coordinación del titanio está satisfecha según sus precursores respectivos en medio ácido y alcalino <sup>(42)</sup>; específicamente por un mecanismo de olación <sup>(37)</sup>, según las ecuaciones 44 y 45, respectivamente; donde pueden existir enlazamientos de ligandos  $H_3O_2^{(38)}$ .

Ecuación 44:



Ecuación 45.



La estructura de los productos finales "precursor coloidal", depende de la velocidad relativa de la hidrólisis y las condensaciones, que producen hidróxidos u óxidos hidratados que precipitan cuando  $h \gg 2$ . Grandes valores de "h" favorecen los productos condensados; polvos de hidróxidos u oxo-hidróxidos de titanio han sido obtenidos a partir de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ . Se forman partículas esféricas por una agregación controlada de oligómeros hasta que se construyen bloques <sup>(25)</sup>.

Bradley propone un modelo estructural para la construcción de polímeros en términos de su fórmula general, complejidad molecular, variación de "n" con "h" y variación de "x" con "h", que puede ser de gran ayuda para el diseño de síntesis <sup>(28)</sup>.

Para controlar la velocidad de hidrólisis y condensación, y dirigir las hacia alguno de sus posibles monómeros, los alcóxidos de metales de transición se mezclan con alcoholes, cloruros, ácidos o bases <sup>(7)</sup> y agentes quelantes, a través de un proceso conocido como intercambio alcohólico (*modificación química*) <sup>(35)</sup>.

Cuando el metal está coordinativamente insaturado, una reacción de modificación química <sup>(43)</sup> del alcoholato se da, vía un mecanismo de adición nucleofílica, dado por la ecuación:



La reactividad de los alcóxidos a la modificación química <sup>(44)</sup> se incrementa cuando  $\delta(\text{M}) \gg 1$ ,  $N-z > 1$  y cuando X-OH es un nucleófilo fuerte. Para un grupo dado de la tabla periódica, la cantidad N-z se incrementa de arriba hacia abajo. La tendencia a la hidrólisis y condensación de los precursores modificados depende de la estabilidad de los ligandos modificados, que no es posible predecir sólo considerando la estabilidad del compuesto pariente. En lo general, los ligandos menos electronegativos se removerán preferencialmente durante la hidrólisis; mientras menos electronegativos sean los ligandos se removerán más lentamente durante la condensación <sup>(16)</sup>.

En precursores sustituidos, la modificación de ligandos estables causa que la funcionalidad efectiva hacia la condensación sea reducida, dando como resultado productos menos altamente ramificados y promueve la gelación.

En el caso del  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ , la reacción de modificación química, es la del intercambio alcohólico entre el n-butílico y el isopropílico con el titanio en el alcoholato, y se llevará a cabo según la siguiente ecuación:

Ecuación 47:



El intercambio alcohólico es facilitado cuando  $\delta(\text{M}) \gg 1$  y R del alcohol, tiene menos volumen que la R\* del alcoholato. En este caso, la velocidad del intercambio alcohólico decrece en la forma siguiente:  $\text{MeOH} > \text{EtOH} > \text{Pr}^i \text{OH} > \text{Bu}^n \text{OH}$ . Sin embargo, ya que la velocidad de hidrólisis decrece con el incremento de volumen del grupo alcoxy, la modificación química de precursores con metales de transición normalmente involucra el intercambio de ligandos voluminosos, por otro menor. El intercambio alcohólico puede alterar significativamente la tendencia a la hidrólisis de dichos alcóxidos. Cuando  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  ó  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  son hidrolizados a  $h > 2$ , se obtienen precipitados; mientras que soles estables son obtenidos con  $\text{Ti}(\text{OAm})_4$ . De aquí que un alcoholato de titanio, con un radical relativamente voluminoso como el Bu<sup>n</sup>, podría ser elegido para nuestra síntesis, tomando en cuenta la modificación química por intercambio alcohólico que se da entre el catión metálico  $\text{Ti}^{4+}$  y el alcohol isopropílico, que finalmente nos conduce a las formas oligoméricas<sup>(25)</sup>; aunque habrá de considerarse la influencia del tamaño de partícula formada por acumulación de estructuras condensadas<sup>(25)</sup>.

I.2.4.- Precipitación y gelación.

Los precursores con  $h-z=0$ ;  $h=z$ , nuclearán en una fase sólida a través de condensaciones infinitas de grupos "ol": oxalación. El término final de este proceso, debe ser un compuesto hidroxilado del tipo  $\text{M}(\text{OH})_z$ , lo que indica que la hidrólisis total se ha realizado sobre el alcóxido, sin que haya formación de oxo-iones. Con el fin de saber si la oxalación debe ser considerada en los precursores coloidales derivados de la hidrólisis del alcoholato, supóngase el siguiente equilibrio, ecuación 48.



Esta reacción es básicamente un rearrreglo electrofílico donde un protón salta entre dos ligandos hidroxilo adyacentes, con mínimamente uno de ellos en la posición de enlazamiento. La carga parcial de la molécula creada por esta transferencia de protones puede ser tanto positiva como negativa, por lo que los siguientes casos deben ser considerados:

1.-  $\delta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ ; hay una fuerza atractiva neta entre el catión y el ligando acuo. La eliminación del agua es entonces prevista y la inversión de la transferencia protónica se da, reformando el puente "ol" como era originalmente; en tal situación el puente "ol" permanece estable y la oxalación no ocurre.

2.-  $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$ ; hay una fuerza repulsiva neta entre el catión y el acuoligando. El agua puede ser removida y la transferencia inversa se hace imposible conduciendo a la formación irreversible de un puente oxo. En tal situación el puente "ol" es inestable y la oxalación puede competir con la olación.

Desde esta perspectiva los resultados mostrados en la siguiente tabla nos pueden indicar algunas de las vías de condensación seguidas por algún precursor coloidal <sup>(5)</sup>.

Precursor	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	Prod. sólido	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	Fase cristalina.
$\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3$	+0.01	$\text{TiO}(\text{OH})_2$	+0.02	$\text{TiO}_2$

Los valores de carga parcial del acuoligando, según la tabla, indican que para el precursor  $\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3$ , las vías de condensación serán competidas por la oxalación y la olación, durante el estado de transición.

En tanto  $\delta(\text{H}_2\text{O}) < 0$  un hidróxido  $\text{M}(\text{OH})_2$  puede ser aislado. Las mismas conclusiones, cuando  $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$ , no son ciertas para que la oxalación ocurra y obtener  $\text{MO}_2$ . En tales condiciones un oxo-hidroxo compuesto es obtenido sólo con elementos tetravalentes.

Debe ser aclarado que estos hidroxio-óxidos son formados bajo condiciones muy específicas; estos no deben ser considerados como los productos finales del proceso de nucleación y cultivo que conducirán a los óxidos  $\text{MO}_{x/2}$ , si  $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$ .

La formación de un gel más que la de un precipitado, a partir de precursores inorgánicos, es un proceso complicado que depende críticamente de muchos parámetros, a saber:

- i) del gradiente de pH inducido por el agente gelificante que puede ser NaOH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , o algún intercambiador de grupos hidroxilo.
- ii) el modo de adición y la velocidad de agitación.
- iii) el orden de mezclado de los reactivos y la geometría del envase juegan un papel fundamental.
- iv) la temperatura puede tanto favorecer como inhibir la formación del gel.
- v) la composición química de la solución acuosa puede inducir la modificación química de los precursores coloidales a nivel molecular.
- vi) la concentración elevada y constante del agua, en la que es válida la curva pH vs.  $z^*$ .

Los anteriores parámetros deben ser considerados debido a que la nucleación y el cultivo involucran reacciones de olación, que son procesos de difusión controlada. En consecuencia, los geles obtenidos son muy estables cuando se preparan en forma pura. Los metales que conducen a puentes "ol" estables dan como producto a hidróxidos bien definidos  $\text{M}(\text{OH})_2$ . Otros metales que no forman puentes hidroxio estables conducen a precipitados gelatinosos amorfos hidratados  $\text{MO}_{x/2}(\text{OH})_{2x}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , cuando una base es

añadida al acuoprecursor. Estos precipitados no están bien definidos, pierden agua continuamente a través de la oxalación, conduciendo finalmente al óxido  $MO_2 \cdot 2H_2O$ . Otras complicaciones pueden ocurrir con elementos multivalentes (Mn, Fe y Co) a causa de que la transferencia de electrones se puede dar en la solución, la fase sólida o en la interfase óxido-agua.

#### I.2.5.- Programa general de síntesis.

El siguiente programa de síntesis podría resumir las etapas por cubrir, para obtener un compuesto previamente analizada según la técnica Sol-Gel.

- 1.- Elección de los reactivos y condiciones de hidrólisis y condensación proporcionadas por el modelo de la carga parcial, para la estructura buscada. (Cap. I)
- 2.- Realizar la primera etapa de la reacción que es la modificación química por intercambio alcohólico, que tiene la pretensión de aportar un intermediario "alcoholato modificado", propicio para obtener el precursor coloidal sugerido por el modelo de la carga parcial. (Cap.II).
- 3.- Ejecución de la hidrólisis y la condensación considerando el volumen de agua determinado por "h", el pH, el catalizador y la cantidad y clase de sal usada para introducir al catión  $M_n^{z+}$ ; tomando en cuenta los factores de solubilidad.(Cap. II)
- 4.- Obtención del gel. (Cap. II).
- 5.- Llevar a sequedad el gel. (Cap. II).
- 6.- Ejercer un programa termomecánico según las tablas I - IV (Cap. II).
- 7.- Verificar el proceso de la reacción a través de la difracción de rayos - X, sobre los productos de cada etapa (Cap. II y III)
- 8.- Determinación del área superficial de los productos finales con la mayor pureza obtenida. (Cap. IV)
- 9.- Determinar el tamaño del grano y textura de los productos con la mayor pureza obtenida. (apéndice I).

## CAPITULO II.

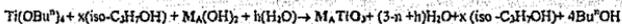
### II.1.- Procedimiento general de síntesis sol-gel, vía semialcóxidos en una etapa.

#### Modelo general de la síntesis: formación del precursor coloidal.

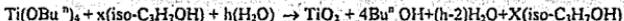
En este capítulo se presentan las reacciones y el tratamiento térmico seguido para obtener los compuestos  $M_A TiO_3$ . En el capítulo IV de conclusiones se analizarán los productos resultantes. Se pretende exponer los resultados experimentales de una técnica de síntesis y hasta donde sea posible, determinar las condiciones que nos permitan obtener productos aceptablemente puros con propiedades catalíticas favorables. Por tanto, los siguientes resultados pretenden determinar el número de variables suficientes y accesibles, tal que nos permitan obtener a la materia en un estado particular, el del gel.

El fundamento de la síntesis de estructuras  $M_A M_B O_3$  <sup>(41)</sup>, vía los semialcóxidos presenta dos variantes: en una y dos etapas, ecuaciones 1, y 2 y 3 ; respectivamente.

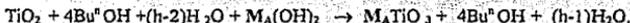
Ecuación 1: mecanismo en una etapa.



Ecuación 2: mecanismo en dos etapas ( hidrólisis ).



Ecuación 3: (condensación).



Las anteriores ecuaciones junto con las 4 y 5, correspondientes al proceso de secado y calcinación, completan el cuadro de transformaciones para el cálculo de las cantidades de reactivos.



La estructura  $M_A M_B O_3$  es estudiada en los materiales producidos por reacción sólido-sólido, como sistemas  $M_B O_2 : M_A O$  <sup>(40)</sup>, por lo que la contribución de  $M_B O_2$  a la estructura provendrá de la hidrólisis del alcoholato  $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ , proporcionando el esqueleto de enlaces titanio-oxígeno, en el precursor coloidal. La parte  $M_A O$  será proporcionada por la sal disuelta en solución acuosa, tablas I, II, III y IV. En dichas tablas se especifican los reactivos correspondientes a cada sal  $M_A(OH)_2$ ; como generalmente la hemos definido. El alcohol isopropílico será el solvente que nos permite controlar las reacciones de hidrólisis y condensación, a causa de la modificación química por intercambio alcohólico con el alcoholato. El  $HNO_3$  además de ser el catalizador, nos permite controlar el pH indicado por los diagramas pH vs. z+, en el que según el modelo

de la carga parcial se favorecerá la formación del monómero calculado para el titanio. La relación molar de hidrólisis es un parámetro fundamental para conocer el volumen de agua requerido para una hidrólisis eficiente.

La formación del monómero es el hecho fundamental de la técnica, es la diferencia entre la gelatina y el precipitado, a partir del cual se darán las policondensaciones para formar el entramado complejo del gel.

Se pretende exponer los resultados experimentales de una técnica de síntesis y hasta donde sea posible, determinar las condiciones que nos permitan obtener productos aceptablemente puros con propiedades catalíticas favorables. Por tanto, los siguientes resultados pretenden determinar el número de variables suficientes y accesibles, tal que nos permitan obtener a la materia en un estado particular, el del gel.

El gel es sólo un intermediario que finalmente nos conducirá a las formas cristalinas de  $M_A M_B O_3$  tipo perovskitas de titanatos de cuatro elementos alcalinotérreos y tres metales de transición. Por lo que no está de más recalcar que el objetivo es averiguar las condiciones que nos permitan obtener fases puras de cada perovskita, pues al parecer en esa pureza radican sus ventajas para aplicaciones tecnológicas <sup>(1)</sup>. Se informará sobre alguna de las fases presentes durante el tratamiento térmico de cada producto "puro". En el caso de los productos obtenidos como mezclas de fases, sólo se informará sobre la espectroscopia de rayos-X del producto final, bajo el mismo tratamiento mecánico y térmico dado al producto puro; tablas I, II, III y IV.

## II.2.- Diseño experimental.

El diseño de la técnica se pensó realizando la catálisis en cuatro intervalos de la escala de pH, a saber: (1-3) ácido extremo, (5-6) ligeramente ácido, (8-10) ligeramente alcalino y (12-14) alcalino extremo. De los productos obtenidos se fue seleccionando el conjunto de condiciones que favorecían la formación de fases puras. Al aplicar el modelo general de síntesis debe tener en consideración los elementos que pueden ser sustituidos en  $M_A M_B O_3$   $M_A^{2+}$ :  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  <sup>(45)</sup>,  $Ba^{2+}$  <sup>(33)</sup>,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ; en  $M_B^{4+}$ :  $Ti^{4+}$  y "O" corresponde al oxígeno. Cada sal  $M_A(NO_3)_2$  fue preparada a partir de la sal general  $M_A(OH)_2$ , indicada en las tablas I-IV, reaccionando con  $HNO_3$  en el caso de que fuera necesario llegar al nitrato por esta vía; ó en otro caso, el  $M_A(NO_3)_2$  se agregó en forma pura y se ajustó el pH con la adición de ácido nítrico. El instrumental de laboratorio utilizado para realizar las síntesis se menciona en el apéndice II.

### II.2.1.- Procedimiento.

Dos puntos deben ser considerados inicialmente:

a) todo el procedimiento debe realizarse en el interior de una campana de extracción.

b) todo el material debe estar limpio y previamente seco en el interior de la estufa, un día antes de realizar la síntesis. Pues los efectos de la humedad en el material son significativos, para la estabilidad del alcoholato.

En el interior de una campana con la extracción encendida, colocaremos el soporte universal. Sujetaremos en la parte superior las pinzas para la bureta; la salida de ésta debe quedar centrada en una de las bocas del matraz de fondo redondo. Se colocó en la parte inferior del soporte las pinzas con dedos de nuez, regulando la altura, de forma tal que el matraz quede sujeto por las pinzas, justo encima de la parrilla previamente colocada en la base del soporte. Introducimos cuidadosamente la barra magnética en el interior del matraz y tapamos sus tres bocas con los tapones de hule. Es importante no quitar ninguno de los tapones, sólo en caso de la adición de reactivos.

Mediremos en una probeta los volúmenes de alcoholato y alcohol referidos en la tablas I,II,III y IV, para el caso dado, según el siguiente procedimiento: lo más rápido posible vaciemos el alcoholato a la probeta y se lava la probeta con una porción del volumen de alcohol isopropílico y vaciolo al interior del matraz fondo redondo, removiendo alguno de los tapones, repetimos el lavado con varias porciones de alcohol hasta agotarlo; cada lavado debe ser vaciado al interior del matraz fondo redondo. Terminada la anterior operación, coloque de nuevo el tapón en la boca descubierta. Encendamos el agitador hasta la máxima velocidad de agitación homogénea y permanezcamos así durante dos horas.

Durante este tiempo se llevará a cabo la reacción de modificación química por intercambio alcohólico, entre el alcohol isopropílico y el alcoholato, para producir el alcoholato modificado que facilite la hidrólisis y la condensación; y obtener el precursor coloidal de  $M_nM_mO_3$ .

Mientras tanto, colocamos sobre la otra parrilla un vaso de precipitado de 250 ml. e introduzcamos cuidadosamente la barra magnética. Pesemos la cantidad respectiva de la sal  $M_n(OH)_2$  con la balanza analítica y se deposite la sal en el interior del vaso de precipitado. Agreguemos el agua establecida por "h" para el caso dado, tabla I,II,III y IV. Encendamos la agitación manteniéndola vigorosamente durante la disolución de la sal, agregando la cantidad de catalizador  $HNO_3$  (concentrado),  $Na(OH)$  (1.0 N) o  $NH_4(OH)$ (concentrado); mantengamos la agitación hasta que la sal esté totalmente disuelta, en el caso de que sea así. Medir el pH de la disolución, una vez que ésta sea homogénea y transparente, y esté apagada la agitación. Se vierte la anterior disolución al interior de la bureta sujetando ésta con las pinzas, en la parte superior del soporte universal.

Quitamos uno de los tapones de hule de la boca del matraz fondo redondo y coloquemos la salida de la bureta en el centro de la boca. Abramos la llave de la bureta a toda la luz y sin dejar de agitar, dejemos caerla a la mezcla alcohol/alcoholato; una vez que el lapso de agitación de dos horas se halla cumplido. Cuidemos que la adición de la sal disuelta sea constante, evitando que la bureta quede vacía, hasta que la disolución sea consumida.

Levantemos la salida de la bureta y volvamos a colocar el tapón de hule inicialmente removido y dejemos la reacción en agitación durante dos o tres horas.

Todo el material de vidrio debe inmediatamente ser lavado para eliminar los residuos de alcoholato hidrolizado, que se adhiere al material, evitando el uso de solventes adicionales.

Terminado el lapso de agitación se remueven los tapones del matraz de fondo redondo, y éste se retira del soporte; vertiéndose el gel resultante en el interior del vaso de precipitado de 300 ml. Este se introduce en una estufa a aproximadamente 80 °C y se lleva a sequedad el gel, durante cuatro o cinco días. Una vez seco el producto, se vacía al interior de un crisol, que a su vez se introduce en una mufla para darle el tratamiento térmico-mecánico indicado en las tablas I, II, III y IV.

**Tabla I. Condiciones de hidrólisis y condensación en pH ácido extremo para la síntesis de precursores coloidales.**

$M_A M_B O_3$	ml. $Ti(OBu^i)_4$	ml. isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	g. $M_A(OH)_2$	ml. HNO <sub>3</sub>	ml. H <sub>2</sub> O
MgTiO <sub>3</sub>	14.16	160	1.6765	8.0	160
CaTiO <sub>3</sub>	10.00	150	6.0000	9.0	150
SrTiO <sub>3</sub>	9.2	150	3.5676	9.0	90
BaTiO <sub>3</sub>	10.0	270	10.0000	9.0	150
MnTiO <sub>3</sub>	11.0	160	8.0918	8.0	170
CoTiO <sub>3</sub>	11.0	170	2.4200	2.0	100
NiTiO <sub>3</sub>	11.0	170	2.4160	7.0	100

**Tabla I. (continuación): Tratamiento Térmico del Producto Seco.**

$M_A M_B O_3$	h	pH	Consistencia	Color	t <sub>75</sub> °C (días)	Consistencia
MgTiO <sub>3</sub>	207.78	1.29	Gel	Blanco	4	Polvo
CaTiO <sub>3</sub>	283.63	1.28	Gel	Blanco	4	Polvo
SrTiO <sub>3</sub>	113.45	1.42	Gel	Blanco	4	Polvo
BaTiO <sub>3</sub>	283.63	1.31	Gel	Blanco	4	Polvo
MnTiO <sub>3</sub>	292.18	1.25	Gel	Verde	4	Polvo
CoTiO <sub>3</sub>	171.90	3.42	Gel	Rojo	4	Polvo
NiTiO <sub>3</sub>	171.90	1.23	Gel	Verde	4	Polvo

Tabla I. (continuación): Tratamiento Térmico del Producto Seco.

$M_nM_BO_3$	Color	$t_{300}^{\circ}C$	$t_{500}^{\circ}C$	Color	$t_{750}^{\circ}C$	$t_{800}^{\circ}C$
$MgTiO_3$	Blanco	3 horas	2 días	Blanco	2 días	1 día
$CaTiO_3$	Blanco	3 horas	2 días	Blanco	2 días	1 día
$SrTiO_3$	Blanco-gris	3 horas	2 días	Blanco-gris	2 días	1 día
$BaTiO_3$	Blanco-rosa	3 horas	2 días	Blanco-rosa	2 días	1 día
$MnTiO_3$	Negro	3 horas	2 días	Negro	2 días	1 día
$CoTiO_3$	Verde	3 horas	2 días	Verde	2 días	1 día
$NiTiO_3$	Amarillo-verde	3 horas	2 días	Amarillo-verde	2 días	1 día

Tabla I. (continuación): Tratamiento Térmico del Producto Seco.

$M_nM_BO_3$	$t_{850}^{\circ}C$	$t_{900}^{\circ}C$	$t_{1100}^{\circ}C$	$t_{1200}^{\circ}C$	Color	Nº Espectro
$MgTiO_3$	1 día	3 días	3 días	3 días	Blanco	E.Mg. 1
$CaTiO_3$	1 día	3 días			Blanco	E.Ca. 1
$SrTiO_3$	1 día	3 días			Blanco-gris	E.Sr. 1
$BaTiO_3$	1 día	3 días			Blanco-rosa	E.Ba. 1
$MnTiO_3$	1 día	3 días	3 días	3 días	Negro	E.Mn. 1
$CoTiO_3$	1 día	3 días	3 días	3 días	Verde	E.Co. 1
$NiTiO_3$	1 día	3 días			Amarillo-rosa	E.Ni. 1

Nota 1.- Después de cada tratamiento térmico el producto se molió en mortero de agata y pastilló a una presión de 0.866 toneladas métricas /  $cm^2$ .

Nota 2.- El ácido utilizado fue  $HNO_3$  con densidad de  $\rho=1.46$  g/ml y 65 % de pureza. Las sales respectivas expresadas genéricamente por  $M_n(OH)_2$  son:  $MgO$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $BaCO_3$ ,  $MnO/Mn_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ .

Nota 3.- El ejercer presión sobre los productos tiene el propósito de manejarlos con facilidad, ya que los polvos resultantes son demasiado ligeros y es difícil controlarlos. Por otro lado, en algo ayuda la presión a facilitar la difusión de los iones aunque el Sol-Gel asegura un mezclado íntimo y proporcional de los mismos.

Tabla II.- Condiciones de hidrólisis y condensación en pH alcalino extremo para la síntesis de precursores coloidales.

$M_A M_B O_3$	ml. $Ti(OBu)_4$	ml. iso- $C_3H_7OH$	g. $M_A(OH)_2$	ml. NaOH	ml. $H_2O$	h
$MgTiO_3$	14.17	170	2.4260	7.8	150	200.00
$CaTiO_3$	12.51	160	3.700	3.3	150	226.75
$SrTiO_3$	9.27	160	4.0210	2.1	150	305.74
$BaTiO_3$	7.30	170	4.2880	2.2	160	388.38
$MnTiO_3$	11.30	160	2.9460	4.8	160	267.47
$CoTiO_3$	11.00	170	3.0013	3.9	100	171.95
$NiTiO_3$	9.00	170	2.4160	2.8	150	315.00

Tabla II (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

$M_A M_B O_3$	pH	Consistencia	Color	$t_{75} \text{ } ^\circ C$	Consistencia	$t_{300} \text{ } ^\circ C$
$MgTiO_3$	12.04	Precipitado	Blanco	4 días	Polvo	3 horas
$CaTiO_3$	12.52	Precipitado	Blanco	4 días	Polvo	3 horas
$SrTiO_3$	12.23	Precipitado	Blanco	4 días	Polvo	3 horas
$BaTiO_3$	12.42	Precipitado	Blanco	4 días	Polvo	3 horas
$MnTiO_3$	12.28	Precipitado	Verde	4 días	Polvo	3 horas
$CoTiO_3$	12.01	Precipitado	Morado	4 días	Polvo	3 horas
$NiTiO_3$	11.24	Precipitado	Verde	4 días	Polvo	3 horas

Tabla II (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

$M_A M_B O_3$	$t_{300} \text{ } ^\circ C$	Color	$t_{750} \text{ } ^\circ C$	$t_{850} \text{ } ^\circ C$	$t_{900} \text{ } ^\circ C$	$t_{1100} \text{ } ^\circ C$
$MgTiO_3$	2 días	Blanco	2 días	1 día	3 días	3 días
$CaTiO_3$	2 días	Blanco	2 días	1 día	3 días	
$SrTiO_3$	2 días	Blanco-gris	2 días	1 día	3 días	
$BaTiO_3$	2 días	Blanco-rosa	2 días	1 día	3 días	
$MnTiO_3$	2 días	Negro	2 días	1 día	3 días	3 días
$CoTiO_3$	2 días	Verde	2 días	1 día	3 días	3 días
$NiTiO_3$	2 días	Amarillo-verdos	2 días	3 días		

Tabla II (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

$MnMnO_3$	1 1200 °C	
$MgTiO_3$	3 días	
$CaTiO_3$		
$SrTiO_3$		
$BaTiO_3$		
$MnTiO_3$	3 días	
$CoTiO_3$	3 días	
$NiTiO_3$		

Nota 1.- Después de cada tratamiento térmico el producto se molió en mortero de agata y pastilló a una presión de 0.866 toneladas métricas /  $cm^2$ .

Nota 2.- La base utilizada fue una solución de NaOH (1 molar). Las sales respectivas expresadas genéricamente por  $M_A(OH)_2$  son:  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $NiO$ .

Nota 3.- El ejercer presión sobre los productos tiene el propósito de manejarlos con facilidad, ya que los polvos resultantes son demasiado ligeros y es difícil controlarlos. Por otro lado, en algo ayuda la presión a facilitar la difusión de los iones aunque el Sol-Gel asegura un mezclado íntimo y proporcional de los mismos.

Tabla III.- Condiciones de hidrólisis y condensación en pH alcalino ligero para la síntesis de precursores coloidales.

$M_A M_B O_3$	ml. $Ti(OBu)^3$	ml. iso- $C_3H_7OH$	g. $M_A(OH)_2$	ml. $H_2O$	h	Vol. $NH_4OH$
$MgTiO_3$	14.17	160	2.4260	150	200.08	4 gotas
$CaTiO_3$	10.00	150	7.0000	150	283.51	2 gotas
$SrTiO_3$	15.00	170	4.0000	150	189.01	3 gotas
$BaTiO_3$	12.00	170	12.0000	150	236.26	4 gotas
$MnTiO_3$	11.30	160	2.9486	160	267.46	3.0 ml
$CoTiO_3$	11.00	170	3.0013	100	171.90	0.5 ml
$NiTiO_3$	9.0	170	2.4160	150	315.02	2.0 ml

Tabla III (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

$M_A M_B O_3$	pH	Consistencia	Color	$t_{75}^{\circ}C$	Consistencia	Color	$t_{300}^{\circ}C$
MgTiO <sub>3</sub>	10.23	Precipitado	Blanco	4 días	Polvo	Blanco	3 horas
CaTiO <sub>3</sub>	9.05	Precipitado	Blanco-gris	4 días	Polvo	Blanco	3 horas
SrTiO <sub>3</sub>	10.12	Gel	Blanco-gris	4 días	Polvo	Blanco	3 horas
BaTiO <sub>3</sub>	9.25	Precipitado	Blanco-rosa	4 días	Polvo	Blanco	3 horas
MnTiO <sub>3</sub>	9.12	Precipitado	Verde	4 días	Polvo	Negro	3 horas
CoTiO <sub>3</sub>	9.02	Precipitado	Rojo	4 días	Polvo	Rojo	3 horas
NiTiO <sub>3</sub>	9.25	Precipitado	Verde-amarillo	4 días	Polvo	Amarillo	3 horas

Tabla III (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

$M_A M_B O_3$	$t_{300}^{\circ}C$	$t_{500}^{\circ}C$	Color	$t_{750}^{\circ}C$	$t_{800}^{\circ}C$	$t_{850}^{\circ}C$
MgTiO <sub>3</sub>	3 horas	2 días	Blanco	2 días	1 día	1 día
CaTiO <sub>3</sub>	3 horas	2 días	Blanco	2 días	1 día	1 día
SrTiO <sub>3</sub>	3 horas	2 días	Blanco-gris	2 días	1 día	1 día
BaTiO <sub>3</sub>	3 horas	2 días	Blanco-rosa	2 días	1 día	1 día
MnTiO <sub>3</sub>	3 horas	2 días	Negro	2 días	1 día	1 día
CoTiO <sub>3</sub>	3 horas	2 días	Verde	2 días	1 día	1 día
NiTiO <sub>3</sub>	3 horas	2 días	Amarillo-verde	2 días	1 día	1 día

Tabla III (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

$M_A M_B O_3$	$t_{900}^{\circ}C$	$t_{1100}^{\circ}C$	$t_{1200}^{\circ}C$	Color	No. Espectro
MgTiO <sub>3</sub>	3 días	3 días	3 días	Blanco	
CaTiO <sub>3</sub>	3 días			Blanco	
SrTiO <sub>3</sub>	3 días			Blanco-gris	E. Sr. 3.
BaTiO <sub>3</sub>	3 días			Blanco-rosa	
MnTiO <sub>3</sub>	3 días	3 días	3 días	Negro	
CoTiO <sub>3</sub>	3 días	3 días	3 días	Verde	
NiTiO <sub>3</sub>	3 días			Amarillo-verde	

Nota 1.- Después de cada tratamiento térmico el producto se molió en mortero de agata y pastilló a una presión de 0.866 toneladas métricas / cm<sup>2</sup>.

Nota 2.- El medio utilizado como catalizador fue NH<sub>4</sub>OH con densidad de  $\rho = 0.902$  g/ml y 38 % de pureza. Las sales respectivas expresadas genéricamente por M<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> son: Mg(OH)<sub>2</sub>, CaO, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, NiO.

Nota 3.- El ejercer presión sobre los productos tiene el propósito de manejarlos con facilidad, ya que los polvos resultantes son demasiado ligeros y es difícil controlarlos. Por otro lado, en algo ayuda la presión a facilitar la difusión de los iones aunque el Sol-Gel asegura un mezclado íntimo y proporcional de los mismos.

Tabla IV. Condiciones de hidrólisis y condensación a pH ligeramente ácido para la síntesis de precursores coloidales.

M <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	ml. Ti(o-Bu) <sup>n</sup> <sub>4</sub>	ml. iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	g. M <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>	ml. HNO <sub>3</sub>	ml. H <sub>2</sub> O	h
MgTiO <sub>3</sub>	14.16	170	2.4265	5.69	160	213.43
CaTiO <sub>3</sub>	12.50	160	9.6760	0	160	241.77
SrTiO <sub>3</sub>	9.27	160	5.7658	0	160	326.02
BaTiO <sub>3</sub>	7.29	160	6.7704	4.90	160	414.57
MnTiO <sub>3</sub>	11.30	160	8.3204	0	160	167.45
CoTiO <sub>3</sub>	11.00	160	3.8406	4.42	160	274.74
NiTiO <sub>3</sub>	11.00	160	9.0107	0	160	274.74

Tabla IV (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

M <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	pH	Consistencia	Color	t 75 °C	Consistencia	Color
MgTiO <sub>3</sub>	5.12	Gel	Blanco	4 días	Polvo	Blanco
CaTiO <sub>3</sub>	6.12	Gel	Blanco	4 días	Polvo	Blanco-rosa
SrTiO <sub>3</sub>	6.07	Gel	Blanco	4 días	Polvo	Blanco
BaTiO <sub>3</sub>	5.46	Gel	Blanco	4 días	Polvo	Amarillo
MnTiO <sub>3</sub>	6.22	Gel	Amarillo	4 días	Polvo	Negro
CoTiO <sub>3</sub>	5.54	Gel	Violeta	4 días	Polvo	Morado
NiTiO <sub>3</sub>	6.24	Gel	Verde	4 días	Polvo	Verde

Tabla IV (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

$M_A M_B O_3$	$t_{300} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{500} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{750} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{800} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{850} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{1100} \text{ } ^\circ\text{C}$
$MgTiO_3$	3 horas	2 días	2 días	1 día	1 día	3 días
$CaTiO_3$	3 horas	2 días	2 días	1 día	1 día	
$SrTiO_3$	3 horas	2 días	2 días	1 día	1 día	
$BaTiO_3$	3 horas	2 días	2 días	1 día	1 día	
$MnTiO_3$	3 horas	2 días	2 días	1 día	1 día	3 días
$CoTiO_3$	3 horas	2 días	2 días	1 día	1 día	3 días
$NiTiO_3$	3 horas	2 días	2 días	1 día	1 día	

Tabla IV (continuación). Tratamiento térmico de los productos secos.

$M_A M_B O_3$	$t_{1200} \text{ } ^\circ\text{C}$	Color	N°. Espectro
$MgTiO_3$	3 días	Blanco	E.Mg.4
$CaTiO_3$		Blanco	E.Ca. 4
$SrTiO_3$		Blanco-gris	E.Sr. 4
$BaTiO_3$		Blanco-rosa	E.Ba. 4
$MnTiO_3$	3 días	Negro	E.Mn.4
$CoTiO_3$	3 días	Verde	E.Co.4
$NiTiO_3$		Amarillo-verde	E.Ni. 2

*Nota 1.- Después de cada tratamiento térmico el producto se molió en mortero de agata y pastilló a una presión de 0.866 toneladas métricas /  $\text{cm}^2$ .*

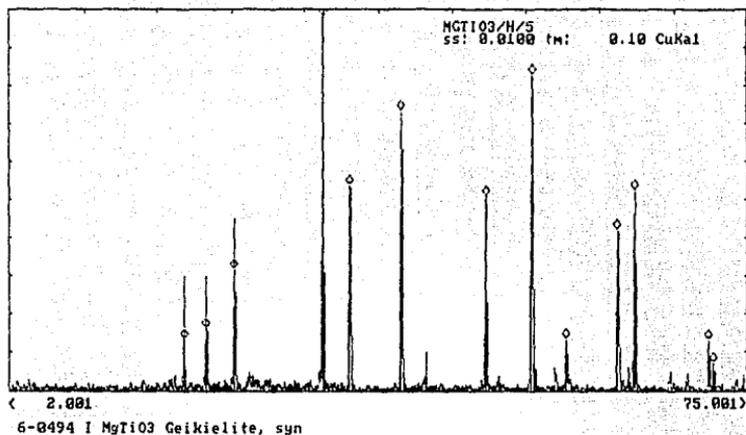
*Nota 2.- El ácido utilizado fue  $\text{HNO}_3$  con densidad de  $\rho = 1.46 \text{ g/ml}$  y 65 % de pureza. Las sales respectivas expresadas genéricamente por  $M_A(\text{OH})_2$  son:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$*

*Nota 3.- El ejercer presión sobre los productos tiene el propósito de manejarlos con facilidad, ya que los polvos resultantes son demasiado ligeros y es difícil controlarlos. Por otro lado, en algo ayuda la presión a facilitar la difusión de los iones aunque el Sol-Gel asegura un mezclado íntimo y proporcional de los mismos.*

Los difractogramas aquí presentados fueron obtenidos utilizando un difractómetro Siemens Crystalloflex 810 automático con monocromador para la radiación Cu-K $\alpha$ , sobre muestras en polvo. Operando en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIMUNAM).

E.Mg.1

1200°C 3 días



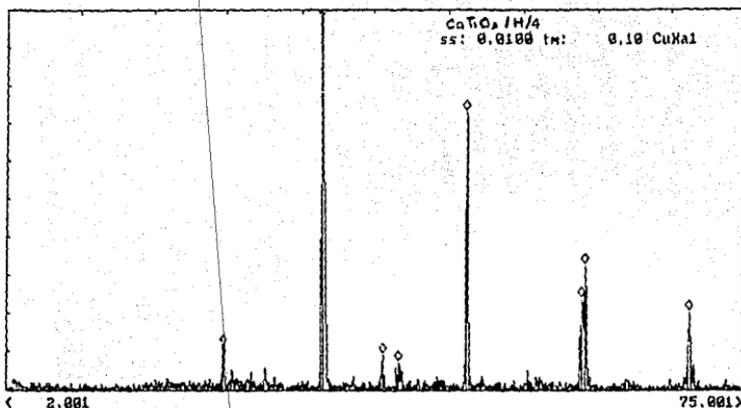
Sample: MGTI03/H/S  
Data file: AZ66.RAW

23-Apr-1993 19:01:21

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	19.258	4.6053	13.77	4	33.001	2.7121	100.00
2	21.383	4.1522	16.24	8	53.743	1.7042	83.13
3	24.130	3.6853	31.82	6	40.753	2.2123	73.46
4	33.001	2.7121	100.00	5	35.629	2.5178	54.19
5	35.629	2.5178	54.19	11	63.866	1.4563	52.95
6	40.753	2.2123	73.46	7	49.284	1.8475	51.39
7	49.284	1.8475	51.39	10	62.204	1.4912	42.34
8	53.743	1.7042	83.13	3	24.130	3.6853	31.82
9	57.109	1.6115	13.62	2	21.383	4.1522	16.24
10	62.204	1.4912	42.34	1	19.258	4.6053	13.77
11	63.866	1.4563	52.95	9	57.109	1.6115	13.62
12	71.198	1.3233	13.10	12	71.198	1.3233	13.10
13	71.670	1.3157	7.18	13	71.670	1.3157	7.18

E. Ca. 1

E. Ca. 1



22-0153 \* CaTiO3 Perovskite, syn

Sample: CaTiO3/H/2  
 Data file: AZ58.RAW

21-Apr-1993 19:50:57

Seq	2theta	d	rel. I
1	23.376	3.8024	11.92
2	33.231	2.6938	100.00
3	39.221	2.2951	9.77
4	40.874	2.2060	7.66
5	47.645	1.9071	73.51
6	59.103	1.5618	24.50
7	59.417	1.5543	33.16
8	69.608	1.3496	20.62

Seq	2theta	d	rel. I
2	33.231	2.6938	100.00
5	47.645	1.9071	73.51
7	59.417	1.5543	33.16
6	59.103	1.5618	24.50
8	69.608	1.3496	20.62
1	23.376	3.8024	11.92
3	39.221	2.2951	9.77
4	40.874	2.2060	7.66

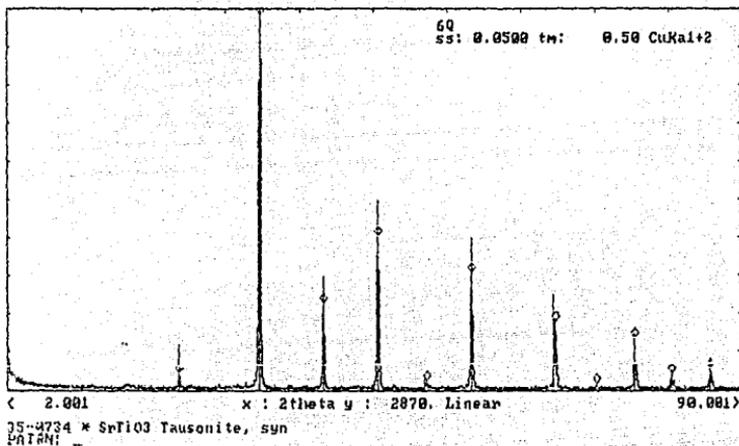
FALLA DE ORIGEN

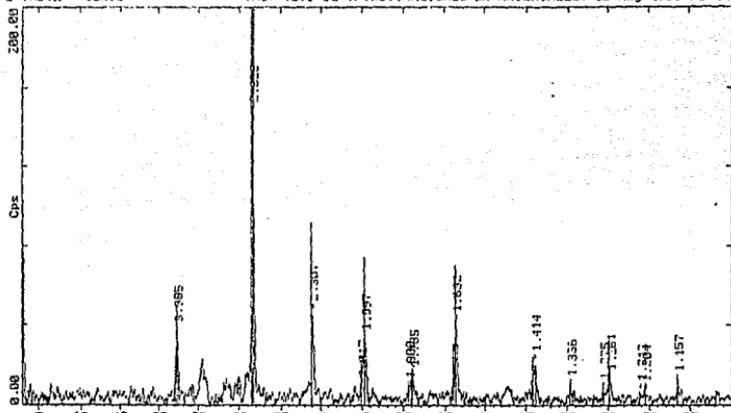
Sample: 6Q  
 Data File: A:\FJH0.RAW

11-May-1995 18:09:14

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	22.880	3.8838	4.36	2	32.503	2.7525	100.00
2	32.503	2.7525	100.00	4	46.644	1.9457	40.38
3	40.108	2.2464	22.65	6	57.926	1.5907	30.66
4	46.644	1.9457	40.38	3	40.108	2.2464	22.65
5	52.522	1.7409	2.58	7	67.959	1.3781	18.19
6	57.926	1.5907	30.66	9	77.329	1.2330	13.41
7	67.959	1.3781	18.19	11	86.301	1.1263	5.54 ?
8	72.751	1.2988	1.50 ?	1	22.880	3.8836	4.36
9	77.329	1.2330	13.41	10	81.821	1.1763	4.29
10	81.821	1.1763	4.29	5	62.522	1.7409	2.58
11	86.301	1.1263	5.54 ?	8	72.751	1.2988	1.50 ?

E.Sr. 3





A:\FJH08.N44 FJH08 BaTiO3H2 (CT: 0.4s, SS:0.020dg, ML: 1.5406Ao, TC: Room)  
 S-0626 - BaTiO3 Barium Titanium O-ide (JL: 1.5406Ao)

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 12-May-1995 05:08:40

E. Ba.1

Dump of file: C:\USERDATA\FJH08.DIF (12-May-1995 05:04:14)

Sample name: FJH08 BaTiO3H2 (25-Mar-1994 10:04:50)

DSHEAS - Program:MARCO.DQL

Wavelength 1: 1.54060

Wavelength 2: 1.54430

Range # 1

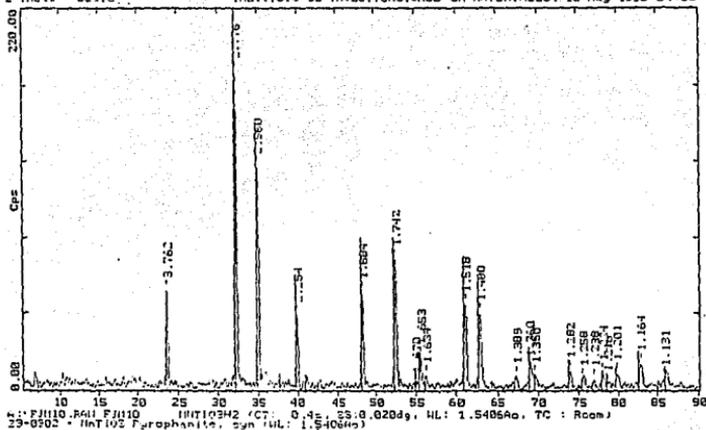
Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 90.000

Step size: 0.020 Time/step: 0.4

Peak width: 0.367 Threshold: 1.0

N	2 theta	d	Cps	I
1	2.728	32.3573	233.34	100.00
2	22.291	3.9849	34.19	14.65
3	31.641	2.8255	145.44	62.33
4	39.014	2.3068	45.29	19.41
5	44.906	2.0169	6.56	2.81
6	45.382	1.9968	30.47	13.06
7	50.675	1.8000	6.44	2.76
8	51.131	1.7850	12.43	5.33
9	56.330	1.6320	39.76	17.04
10	66.027	1.4138	19.69	8.44
11	70.414	1.3361	7.11	3.05
12	74.361	1.2746	5.36	2.30
13	75.272	1.2615	10.34	4.43
14	78.916	1.2121	4.66	2.00
15	79.524	1.2044	4.13	1.77
16	83.471	1.1571	9.48	4.06

N	2 theta	d	Cps	I
1	2.728	32.3573	233.34	100.00
3	31.641	2.8255	145.44	62.33
4	39.014	2.3068	45.29	19.41
9	56.330	1.6320	39.76	17.04
2	22.291	3.9849	34.19	14.65
6	45.382	1.9968	30.47	13.06
10	66.027	1.4138	19.69	8.44
8	51.131	1.7850	12.43	5.33
13	75.272	1.2615	10.34	4.43
16	83.471	1.1571	9.48	4.06
11	70.414	1.3361	7.11	3.05
5	44.906	2.0169	6.56	2.81
7	50.675	1.8000	6.44	2.76
12	74.361	1.2746	5.36	2.30
14	78.916	1.2121	4.66	2.00
15	79.524	1.2044	4.13	1.77



1: FJM10.841 FJM10 INSTITO3M2 /CT 0.4 23.8.020g, 4L: 1.5405Ao, TC: Room,  
 23-0502 - Int102 Paraphan(C, syn (4L: 1.5405Ao)

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 12-May-1995 05:09:24

E.Ma.1

Dump of file: C:\USERDATA\FJM10.DIF (12-May-1995 04:51:52)  
 Sample name: FJM10 INTIO3M1 (25-Mar-1994 19:23:40)  
 DSNEAS - Program:MARCO.DQL

Wavelength 1: 1.54060  
 Wavelength 2: 1.54430

Range # 1  
 Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 90.000  
 Step size: 0.020 Time/step: 0.4  
 Peak width: 0.367 Threshold: 1.0

#	2 theta	d	Cps	I
1	2.523	34.9861	222.00	100.00
2	2.740	32.2184	178.88	80.58
3	23.633	3.7616	56.58	25.49
4	32.220	2.7760	199.18	89.72
5	35.029	2.5596	128.31	57.80
6	39.974	2.2536	42.28	19.05
7	48.295	1.8836	56.30	25.36
8	52.498	1.7417	75.31	33.93
9	54.936	1.6700	1.97	0.89
10	55.552	1.6529	18.35	8.27
11	56.268	1.6336	7.56	3.40
12	61.008	1.5175	48.62	21.90
13	62.735	1.4798	43.25	19.48
14	67.364	1.3890	7.12	3.21
15	68.991	1.3601	13.24	5.96
16	69.583	1.3500	7.48	3.37
17	73.874	1.2818	10.32	4.65
18	75.501	1.2582	5.81	2.62
19	76.986	1.2377	5.39	2.43
20	78.016	1.2238	6.91	3.01
21	78.608	1.2161	2.99	1.35
22	79.792	1.2010	8.93	4.02
23	82.848	1.1643	14.35	6.46
24	85.857	1.1310	5.50	2.48

( CONTINUACION )

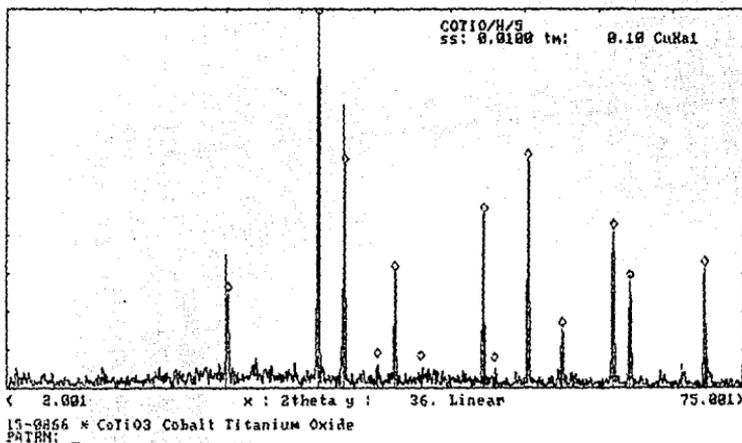
-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---I---
1	2.523	34.9861	222.00	100.00
4	32.220	2.7760	199.18	89.72
2	2.740	32.2184	170.88	80.58
5	35.029	2.5595	128.31	57.80
8	52.498	1.7417	75.31	33.93
3	23.633	3.7616	56.50	25.49
7	48.279	1.8836	56.30	25.36
12	81.008	1.5175	48.62	21.90
13	82.736	1.4798	43.25	19.48
6	39.974	2.2536	42.28	19.05
10	55.552	1.6529	18.35	8.27
23	82.848	1.1643	14.35	6.46
15	68.991	1.3601	11.24	5.06
17	73.874	1.2818	10.32	4.65
22	79.792	1.2010	8.93	4.02
20	78.016	1.2239	8.91	4.01
11	56.268	1.6336	7.56	3.40
16	69.583	1.3500	7.48	3.37
14	87.364	1.1890	7.12	3.22
18	75.501	1.2582	5.81	2.62
24	85.857	1.1310	5.50	2.48
19	76.980	1.2377	5.39	2.43
21	78.609	1.2161	2.99	1.35
9	84.936	1.6700	1.97	0.89

Sample: COT10/H/S  
 Data file: R1N43104.RAW

12-May-1995 16:30:10

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	24.088	3.6916	25.22	2	32.944	2.7167	100.00
2	32.944	2.7167	100.00	9	53.623	1.7078	60.22
3	35.525	2.5250	59.38	3	35.525	2.5250	59.38
4	38.902	2.3132	8.00	7	49.167	1.8516	46.19
5	40.667	2.2168	30.91	11	62.053	1.4945	41.53
6	43.142	2.0952	7.20	13	71.075	1.3253	32.07
7	49.167	1.8516	46.19	5	40.667	2.2168	30.91
8	50.247	1.8143	6.50	12	53.665	1.4605	38.48
9	53.623	1.7078	60.22	1	24.088	3.6916	25.22
10	57.032	1.6135	16.14	10	57.032	1.6135	16.14
11	62.053	1.4945	41.53	4	38.902	2.3132	8.00
12	63.665	1.4605	38.48	6	43.142	2.0952	7.20
13	71.075	1.3253	32.07	8	50.247	1.8143	6.50

E. Co.1

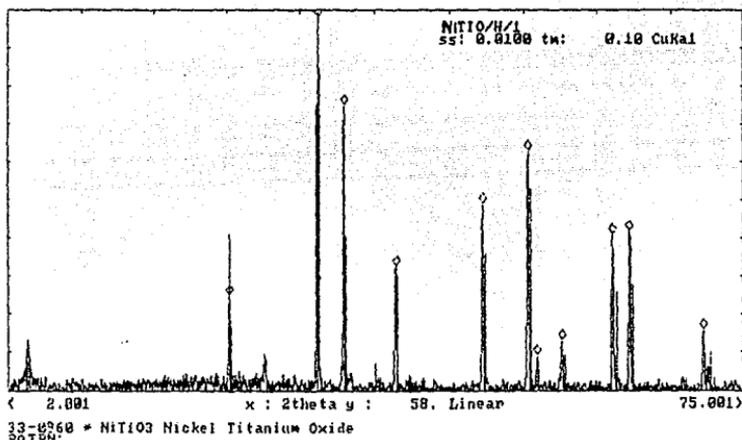


Sample: NiTiO<sub>3</sub>/H/1  
Data File: R:\A231.FRW

12-Nov-1995 15:47:09

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	24.101	3.6896	25.40	2	32.946	2.7165	100.00
2	32.946	2.7165	100.00	3	35.549	2.5233	75.04
3	35.549	2.5233	75.04	5	53.646	1.7071	63.23
4	40.629	2.2157	32.79	6	49.187	1.8509	49.26
5	49.187	1.8509	49.26	10	63.697	1.4598	41.83
6	53.646	1.7071	63.23	9	62.067	1.4942	41.09
7	54.499	1.6824	9.03	4	40.629	2.2157	32.79
8	56.996	1.6145	13.10	1	24.101	3.6896	25.40
9	62.067	1.4942	41.09	11	71.076	1.3253	16.02
10	63.697	1.4598	41.83	8	56.996	1.6145	13.10
11	71.076	1.3253	16.02	7	54.499	1.6824	9.03

E.Ni-I



### CAPITULO III

#### III. Descripción cristalográfica de las estructuras $M_A M_B O_3$ sintetizadas <sup>(45)</sup>.

Los compuestos con estructuras  $M_A M_B O_3$  son conocidos como óxidos complejos  $ABO_3$  <sup>(46)</sup> cuyos dos grandes grupos son los siguientes:

a) aquellos que contienen iones **A** y **B** aproximadamente del mismo tamaño, apropiados para coordinación octaédrica con el oxígeno (sesquióxidos).

b) aquellos que contienen un ion **A** mucho mayor que el otro, y junto con el oxígeno puede formar capas de empaquetamiento compacto  $AO_3$  <sup>(42)</sup>. Dentro de este último grupo se ubican las estructuras tipo perovskita de óxidos complejos. La estructura ideal de la perovskita, figura N° 1b, es cúbica; con el ion **A** rodeado por doce oxígenos y el ion **B**, por seis. Comparativamente pocos compuestos tienen una estructura ideal de la perovskita; muchos poseen una variante ligeramente distorsionada de la cúbica <sup>(47)</sup>, con baja simetría.

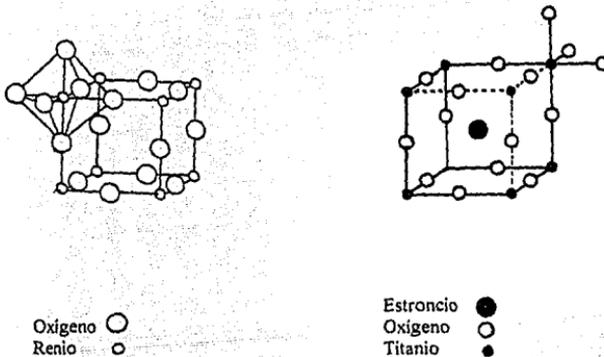


figura N° 1a.- El octaedro en la estructura ideal de  $ReO_3$ , puede ser relativamente girada de un lado a otro, produciendo en el límite una estructura h.c.p:  $AO_3$ . Figura N° 1b.- Estructura tipo perovskita de  $SrTiO_3$ .

Existe el mismo esqueleto octaédrico en la estructura tipo perovskita y, concordantemente, el octaedro en esta estructura puede ser inclinado en varias formas para observar coordinaciones diferentes de los átomos A, a las encontradas en la cúbica ideal, que es de doce. Por ejemplo, en  $GdFeO_3$  - ferrita de gadolínico - la coordinación del gadolínico es reducida a ocho. Estas variantes de la perovskita tienen baja simetría y son de interés especial en relación a las propiedades eléctricas y magnéticas de estos compuestos; por ejemplo: el  $BaTiO_3$  presentan cinco formas cristalinas a diferentes temperatura, tres de las cuales son ferroeléctricas<sup>(6)</sup>.

Algunas estructuras similares a  $BaTiO_3$  como el  $KNbO_3$ , tiene tres transiciones (tetragonal- ortorrómbica- romboedra), cada uno con marcadas diferencias de comportamiento eléctrico; sus transiciones a 350, 520 y 640 °C son de diferente naturaleza a las del  $BaTiO_3$ . Las distorsiones de la estructura cúbica en los óxido  $ABO_3$  tipo perovskita, fueron descritas primeramente considerándolas como cristales puramente iónicos. De la geometría de la estructura se sigue que para la estructura ideal, cúbica, existen las siguientes relaciones entre el radio de los iones A, B y oxígeno.

$$r_A + r_O = (2)^{1/2} (r_B + r_O) \quad \text{Ec. 1.}$$

Es típico encontrar que en la estructura cúbica ideal de la perovskita o variantes deformadas, los iones no obedecen esta relación estrictamente, lo que es captado por el concepto del factor de tolerancia:

$$r_A + r_B = t (2)^{1/2} (r_B + r_O) \quad \text{Ec. 2.}$$

Para estructuras eléctricamente neutras y cuando la suma de las cargas  $A + B = 6$ .

Todo compuesto con la estructura tipo perovskita tendrá un valor de " t " que cae dentro del intervalo de 0.75 - 1.00<sup>(48)</sup>. Para la cúbica ideal " t " debe ser mayor que 0.89. Sin embargo, es evidente que aunque en una serie  $ABO_3$  ( tanto A como B constantes) el uso de un conjunto autoconsistente de radios nos permite utilizar el factor de tolerancia para predecir la aproximación a la estructura ideal; no es posible comparar dos series de perovskitas en las que ambas A y B han sido cambiadas, debido a que el radio iónico efectivo no es constante en todos los cristales.

Los factores de tolerancia en puntos inferiores a 0.80 son encontradas en estructuras tipo ilmenita. La tabla I nos ofrece la estructura cristalina predicha apartir del cálculo de los factores de tolerancia para elementos alcalinos y de transición, involucradas en las

estructuras  $ABO_3 : M_A M_B O_3$  sintetizadas. Los radios iónicos apartir de los cuales se han calculado los factores de tolerancia son tomados de las tablas de Shannon & Prewitt <sup>(15)</sup>.

Tabla I

Ti <sup>4+</sup>	r <sub>Ti<sup>4+</sup></sub> (Å <sup>o</sup> )	O <sup>2-</sup>	r <sub>O<sup>2-</sup></sub> (Å <sup>o</sup> )	Mg <sup>2+</sup>	r <sub>Mg<sup>2+</sup></sub> (Å <sup>o</sup> )	t	Estructura
N.C.= 6	0.745		1.40	N.C.= 4	0.63	0.699	Ilmenita
				N.C.= 6	0.86	0.745	Ilmenita
				N.C.= 8	1.03	0.810	Perovskita
				Cu <sup>2+</sup>			
				N.C.= 6	1.14	0.837	Perovskita
				N.C.= 8	1.25	0.877	Perovskita
				N.C.= 12	1.49	0.953	Perovskita
				Sr <sup>2+</sup>			
				N.C.= 6	1.30	0.890	Perovskita
				N.C.= 8	1.39	0.920	Perovskita
				N.C.= 12	1.58	0.982	Perovskita
				Ba <sup>2+</sup>			
				N.C.= 6	1.50	0.956	Perovskita
				N.C.= 8	1.56	0.976	Perovskita
				N.C.= 12	1.74	1.035	Calcita-Aragonita
				Mn <sup>2+</sup>			
					0.81 (0.96)	0.78 (0.77)	Ilmenita
				N.C.= 6			
				Co <sup>2+</sup>			
				N.C.= 6	0.79 (0.87)	0.72 (0.72)	Ilmenita
				Ni <sup>2+</sup>			
				N.C.= 6	0.70 (0.74)	0.69 (0.71)	Ilmenita

La estructura ideal de la perovskita es cúbica, con grupo espacial  $Pm\bar{3}m-O^1_k$ , su unidad de fórmula es  $ABO_3$ , donde  $A:M_A$  es el catión mayor,  $B:M_B$  el menor y el oxígeno el anión. Algunas veces se les menciona como superestructuras con arreglo tipo  $ReO_3$ , en las que se ha introducido el catión  $M_A$  dentro del octaedro  $BX_3$ . Los límites inferiores para los radios de los cationes son:  $r_A > 0.9 \text{ \AA}$  y  $r_B > 0.51 \text{ \AA}$ . Según la regla de los radios en estructuras iónicas ideales <sup>(48)</sup>, el número de coordinación de los iones está determinado por consideraciones electrostáticas: los cationes rodeados con tantos aniones como sea posible, y viceversa. Esto maximiza las atracciones electrostáticas entre iones vecinos con cargas opuestas y, por tanto, maximiza la energía de la malla del cristal. La estructura adoptada por un compuesto particular, depende del tamaño relativo de los iones.

Al aplicar la regla de los radios debe tenerse en cuenta los siguientes puntos:

1.- Un catión debe estar en contacto con su entorno aniónico; esto establece un límite inferior sobre el tamaño del catión que puede ocupar un sitio particular, pues una situación en la que un catión puede vibrar dentro de un poliedro de aniones, se supone inestable.

2.- Los aniones vecinos pueden o no, estar en contacto.

Apartir de la regla de los radios, con las consideraciones anteriores, podemos calcular el rango del tamaño del catión que puede ocupar los diferentes sitios intersticiales de algún arreglo aniónico.

Al calcular el radio mínimo para un catión en un sitio octaédrico en el que ambos pares anión-anión y anión-catión, están en contacto; obtenemos el límite inferior de la relación de radios para la coordinación octaédrica. En tales sitios, el catión está en contacto con seis aniones vecinos, y la relación del radio metálico a radio aniónico está dada por  $r_M / r_X = (2)^{1/2} - 1 = 0.414$ .

De lo cual se concluye que para relaciones  $r_M / r_X$  inferiores a 0.414, el catión es pequeño para un sitio octaédrico y, por tanto, ocuparía un sitio con número de coordinación menor. Y para relaciones  $r_M / r_X$  superiores a 0.414, el catión empujaría a los aniones, apartándolos, e incrementa su coordinación hasta ocho para una relación  $r_M / r_X > 0.732$ ; ocho vecinos aniónicos, todos ellos en contacto con el catión ( $r_M / r_X = (3)^{1/2} - 1 = 0.732$ ).

Para calcular la relación de radios  $r_M / r_X$  mínima para la coordinación tetraédrica, es necesario reconocer que si observamos a un tetraedro como un cubo con las esquinas vacías alternadas, los aniones y los cationes están en contacto a lo largo de la diagonal del cuerpo del cubo. La relación mínima  $r_M / r_X$ , para que un catión ocupe un sitio tetraédrico, formado por el empaquetamiento aniónico es:  $r_M / r_X = ((6)^{1/2} - 2) / 2 = 0.225$ .

En la tabla N° II, se presentan las relaciones de radios mínimas para que un catión ocupe alguno de los espacios de diferente coordinación, producidos por el empaquetamiento compacto de aniones oxígeno.

Tabla II

N.C.	Espacio	$r_M / r_X$ (mínimo)
2	Lineal	---
3	Trigonal	0.155
4	Tetraédrico	0.225
6	Octaédrico	0.414
8	Dodecaédrico	0.732

Considerando los radios iónicos proporcionados por Shannon & Prewitt <sup>(45)</sup>, la tabla III presenta los valores de la relación mínima de radios para los pares  $r_{MA} / r_O$  y  $r_{MB} / r_O$ .

Tabla III

Catión	$r_{MA} / r_O$ (mínimo)	Espacio	$r_{MB} / r_O$ (mínimo)	Espacio
Mg <sup>2+</sup>	0.640	Octaédrico	0.532	Octaédrico
Ca <sup>2+</sup>	0.893	Dodecaédrico		
Sr <sup>2+</sup>	0.990	Dodecaédrico		
Ba <sup>2+</sup>	1.110	Dodecaédrico		
Mn <sup>2+</sup>	0.578 (0.686)	Octaédrico		
Co <sup>2+</sup>	0.560 (0.625)	Octaédrico		
Ni <sup>2+</sup>	0.500 (0.529)	Octaédrico		

### III.2. Resultados cristalográficos de los compuestos $M_A M_B O_3$

#### III.2.1.- Datos cristalográficos del $MgTiO_3$ <sup>(46)</sup>.

El  $MgTiO_3$  responde a un sistema cristalino romboedral (trigonal b) en un empaquetamiento compacto hexagonal: h.c.p. La celda hexagonal se refiere a los ejes hexagonales de un empaquetamiento compacto de aniones oxígeno, con dimensiones:

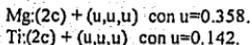
$$a_0 = 5.082 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 14.026 \text{ \AA}$$

Los átomos  $M_A$  y  $M_B$  con coordinación octaédrica en  $(00u)$ ; rh tiene  $u(M_A) = 0.358$ ,  $u(M_B) = 0.142$  y los átomos de oxígeno con las coordenadas  $(18 f) (x, y, z; y, x - y, z; y - x, x, z)$ ; rh; donde  $x = 0.305$ ,  $y = 0.015$  y  $z = 0.250$ .

El arreglo romboedral se obtiene por el llenado de sitios octaédricos de un empaquetamiento compacto h.c.p., que responde a un orden de mallas de aniones oxígenos ABABAB... <sup>(49)</sup>. De esta forma se genera el isomorfo de la estructura mineral  $FeTiO_3$ , llamado Ilmenita, cuyo arreglo es casi idéntico al agrupamiento  $Cr_2O_3$  <sup>(50)</sup>; y difiere de éste, en que la mitad de los átomos metálicos es diferente a la otra mitad. Generando así una estructura de baja simetría explicada por el grupo espacial  $P3_1C_2$  <sup>(51)</sup>.

Hay dos moléculas en la unidad romboedral con dimensiones a y c, cuyas posiciones atómicas son las siguientes:



$$O : (6f) + (x,y,z; z,x,y,y,z,x) \text{ con } x=0,555; y=-0,040 \text{ y } z=0,235$$

La baja simetría de la estructura romboedra se entiende, si se considera un empaquetamiento hexagonal de iones oxígeno ligeramente distorsionada con átomos metálicos en sus intersticios. Las figuras N° 2 y 3 permiten comparar los empaquetamientos hexagonales de  $Cr_2O_3$  y  $MgTiO_3$ .

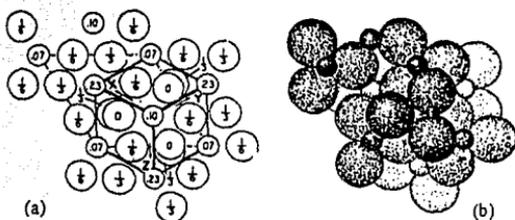


Figura No 2.- (a). Proyección de una porción del arreglo  $Cr_2O_3$  sobre un plano normal al eje tridimensional que pasa a través del ápice de la unidad romboedra. Los círculos pequeños son los átomos metálicos. Las alturas se refieren a un desplazamiento de  $1/4$  de  $c_0$ , con relación al que se usa en el texto.

Figura N° 2(b). Representación del empaquetamiento compacto  $Cr_2O_3$ .

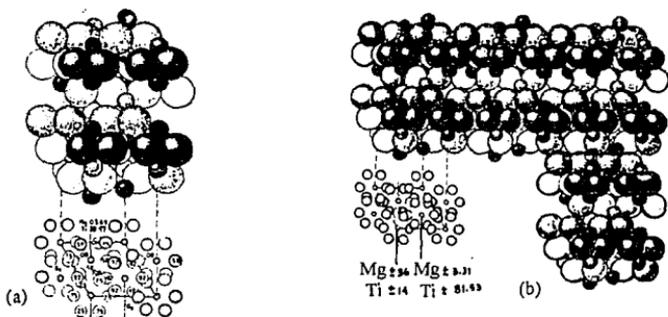


Figura No 3.- (a). Dos proyecciones de la estructura romboedra de  $MgTiO_3$  en términos de sus ejes hexagonales. En el empaquetamiento los átomos de magnesio son negros y los de titanio están sombreados.

Figura N° 3.- (b). Conglomerado  $MgTiO_3$  y sus proyecciones.

De la representación dada en las figuras anteriores y apoyados en los resultados del factor de tolerancia y la relación mínima de radios  $r_A/r_O$  y  $r_B/r_O$  en las estructuras  $M_A M_B O_3$ ; podemos inferir, con referencia a las coordinaciones de los iones involucrados, lo siguiente: el  $Mg^{2+}$  posee una coordinación octaédrica en una estructura tipo Ilmenita:Geikielite. Lo anterior apoyado por las proyecciones de la estructura romboedral en término de sus ejes hexagonales. Su tolerancia y su relación mínima de radios  $r_{Mg^{2+}}/r_O^{2-}$ , refuerzan la coordinación octaédrica del  $Mg^{2+}$  en  $MgTiO_3$ . La proporción del número de posiciones otorgadas al oxígeno (18) y las correspondientes al  $Mg(6)$  y  $Ti(6)$ , para una representación en ejes hexagonales apartir de un centro de origen 3<sup>(51)</sup>. El titanio, en consecuencia, tendrá una coordinación octaédrica; posibilidad reforzada por su factor de tolerancia que lo predice formando parte de una estructura tipo mineral perovskita  $M_A M_B O_3$ .

Ya que hemos supuesto como átomo empacante al oxígeno, la estructura cristalina que explicaría la posición de cada átomo en el compuesto, sería aquella en la que el empaquetamiento hexagonal de aniones generan una malla de espacios con coordinación octaédrica; un llenado por capas intercaladas de mallas romboedrales de cationes  $Mg^{2+}$  y  $Ti^{4+}$ , colocaría al titanio coordinado a seis oxígenos como primeros vecinos, lo mismo que al magnesio. Por tanto, se encuentra en el centro del cuerpo de un octaedro con oxígenos en los vértices.

La descripción del mezclado por intercalamiento de mallas romboedrales de cationes  $M_A^{2+}$  y  $M_B^{4+}$ , al llenar los espacios octaédricos de un empaquetamiento compacto hexagonal de aniones; que explican al  $MgTiO_3$ , también explican a las estructuras  $MnTiO_3$ ,  $CoTiO_3$  y  $NiTiO_3$ .

La tabla IV presenta la información cristalográfica que definen a  $MnTiO_3$ <sup>(14)</sup>,  $CoTiO_3$ <sup>(14)</sup> y  $NiTiO_3$ <sup>(14)</sup>.

Tabla IV

$M_A M_B O_3$	Información Estructural.	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parámetros Cristalinos (Å)
$MnTiO_3$	Pirofanita	Romboedral	R3: $C_{3i}^2$	a=5.1396 c <sub>0</sub> = 14.29
$CoTiO_3$	Pirofanita	Romboedral	R3: $C_{3i}^2$	a=5.0638 c <sub>0</sub> = 13.92
$NiTiO_3$	Pirofanita	Romboedral	R3: $C_{3i}^2$	a=5.0302 c <sub>0</sub> = 13.79

### III.2.2.- Descripción cristalográfica del $\text{CaTiO}_3$ : $\text{ABO}_3$ <sup>(52)</sup>.

La estructura del  $\text{CaTiO}_3$  hasta 1946, había sido reportada como la perovskita ideal <sup>(12)</sup>. Similar al  $\text{SrTiO}_3$ , cúbica, el  $\text{CaTiO}_3$  contenía una unidad de fórmula ( $\text{ABO}_3$ ) por celda; que responde a un grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}:\text{O}^1$  <sup>(53)</sup>. Por tanto, el número de coordinación del titanio:B era de seis y el de calcio:A, de doce.

Esto conducía a describir al  $\text{CaTiO}_3$ , desde la perspectiva de la perovskita ideal; como una estructura con esqueleto de unidades octaédricas de oxígenos, estabilizada por la energía de Madelung.

En el centro de dichos octaedros se ubica al titanio; de manera alternativa - la estructura supuestamente cúbica del  $\text{CaTiO}_3$  - podría observarse con los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  en el centro de los octaedros  $\text{TiO}_6$ , donde el esqueleto  $\text{ReO}_3$  actúa como estructura huésped para numerosos óxidos complejos. Para esto, el límite inferior de los radios catiónicos en la perovskita ideal son:  $r_{\text{MA}} = 0.9 \text{ \AA}$  y  $r_{\text{MB}} = 0.51 \text{ \AA}$ .

Sin embargo, Megaw. H. D. en 1946 reportó un sistema cristalino ortorrómbico (O-Ortorómbico) para el  $\text{CaTiO}_3$  <sup>(14b)</sup> y no cúbico como se había supuesto. El sistema cristalino ortorrómbico asociado a este compuesto es típico de muchos otros, y es una distorsión de la que se considera verdaderamente ortorrómbica; como la encontrada en la ferrita de gadolinio  $\text{GdFeO}_3$ , ver figura N° 4.

La unidad ortorrómbica en la orientación Pbnm tiene las dimensiones que se indican en la tabla N° V :

Tabla V

$\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_3$	Información Estructural	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parámetros Cristalinos (Å)
$\text{CaTiO}_3$	$\text{GdFeO}_3$	Ortorómbico <sup>(14b)</sup>	Pnma	a=5,44, b=7,64, c=5,38

Los átomos de titanio, análogos a los del hierro en  $\text{GdFeO}_3$ , están en posiciones espaciales (4a), los del calcio en (4c) y tiene  $u=0.00$ ,  $v=0.030$ . El oxígeno con dos posiciones en (8d);  $x=-0.268$ ,  $y=0.268$  y  $z=0.026$ .

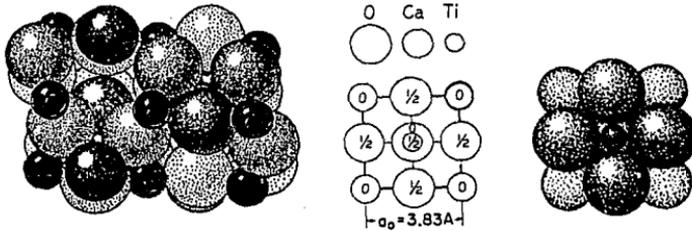


Figura N° 4.- Representación en empaquetamiento compacto de la ferrita de gadolinio (a) y del  $\text{CaTiO}_3$  (b), donde se ha sustituido al Fe por el titanio.

En realidad se da una dependencia de la estructura adoptada por  $\text{CaTiO}_3$  en función de la temperatura <sup>(50)</sup>. Cuando ésta se incrementa se aproxima a la estructura cristalina cúbica, pero permanece ortorrómbica arriba de  $900^\circ \text{ C}$  (figura N° 5).

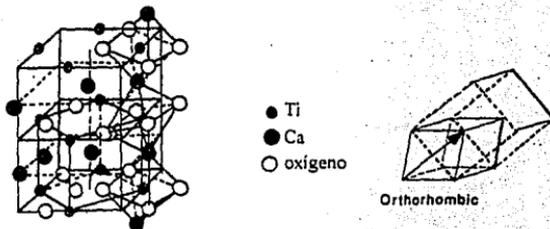


Figura N° 5.- Representación de la ortorrómbica de  $\text{CaTiO}_3$ , encontrada a temperaturas superiores a  $900^\circ \text{ C}$ .

La estructura conocida como sistema cristalino ortorrómbico verdadero (O-Ortorómbica) se caracteriza por una relación de parámetros de celda  $(c/a) > (2)^{1/2}$ , para distinguirla de la O-Ortorómbica donde  $(c/a) < (2)^{1/2}$ . Este último sistema cristalino es el resultado de una distorsión tipo Jahn-Teller de la estructura tipo perovskita; donde cuatro moléculas están contenidas en una unidad de celda con los parámetros mencionados.

### III.2.3.- Descripción cristalográfica del $\text{SrTiO}_3$ <sup>(14c)</sup>.

El  $\text{SrTiO}_3$  responde al mayor grupo de los compuestos  $\text{ABO}_3$  :  $\text{M}_\text{A}\text{M}_\text{B}\text{O}_3$  de la estructura tipo perovskitas con grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Tiene una unidad de celda cúbica primitiva como se indica en la figura N° 6.

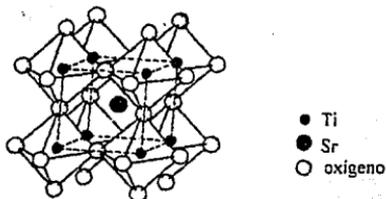


Figura N° 6. Sistema cristalino cúbico correspondiente al  $\text{SrTiO}_3$ .

La estructura ideal de la perovskita aparece sólo en sistemas con factores de tolerancia muy cercanos a uno. En el  $\text{SrTiO}_3$ , el factor de tolerancia del Sr en coordinación doce con los oxígenos, tiene un valor de 0.9823, y apoya a la mencionada perovskita ideal. En consecuencia, el  $\text{SrTiO}_3$  responde a un sistema cúbico, donde un esqueleto estructural huésped tipo  $\text{ReO}_3$  construido a partir de octaedros  $(\text{TiO}_6)$  permite que el  $\text{Sr}^{2+}$  se coloque en intersticios de coordinación doce, como se indica en la figura N° 7.

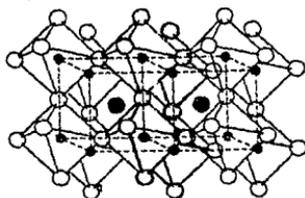


Figura N° 7.- Cúmulo de la estructura  $\text{SrTiO}_3$  tipo perovskita donde se resalta la fase cúbica con el átomo de estroncio en el centro del cuerpo.

Cada oxígeno de este octaedro está compartido con uno del octaedro siguiente de la secuencia, de forma tal, que Ti-O-Ti es lineal. Así, los octaedros están unidos por sus esquinas formando láminas como se indica en la figura N° 8.

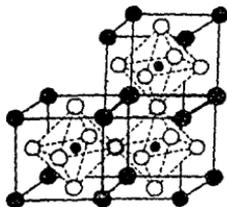


Figura N° 8.- Conglomerado de  $\text{SrTiO}_3$ , donde se observa la fase cúbica con los titanios en el centro del cuerpo.

Las coordenadas del titanio en la estructura ideal son (0,0,0), y se ubica en las esquinas del cubo. El Sr en el centro del cuerpo con coordenadas (1/2,1/2,1/2) y los oxígenos en el centro de los vértices en (1/2,0,0;0,1/2,0;0,0,1/2), tienen coordinación seis y doce, respectivamente. Los oxígenos están repartidos en tres planos con cuatro oxígenos para cada uno.

La estructura de la perovskita del SrTiO<sub>3</sub> no puede ser observada, estrictamente como empaquetamiento compacto. Sin embargo, el estroncio y el oxígeno considerados en conjunto, forman un arreglo de empaquetamiento compacto con mallas paralelas al plano {1 1 1}. La tabla VII, resume los datos cristalográficos del SrTiO<sub>3</sub>.

Tabla VI

M <sub>A</sub> M <sub>B</sub> O <sub>3</sub>	Información Estructural	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parámetros Cristalinos (Å°)
SrTiO <sub>3</sub>	Perovskita ideal	Cúbico	Pm3m	a=b=c= 3.905

Se han sintetizado titanatos de estroncio con fases deficientes de iones del tipo M<sub>A</sub>M<sub>B</sub>O<sub>3-x</sub>, que no siguen la estequiometría que define a los sistemas M<sub>A</sub>M<sub>B</sub>O<sub>3</sub>; por ejemplo el SrTiO<sub>2.5</sub>, que puede ser descrito como estructura cúbica de la perovskita con a=3.902 Å<sup>(54)</sup>.

Otras técnicas de síntesis por métodos sol-gel han sido reportadas para el SrTiO<sub>3</sub> y los geles obtenidos han permitido manejarlo para la preparación de películas delgadas, en la medición de propiedades electroópticas<sup>(11)</sup>.

#### III.2.4. Descripción cristalográfica del BaTiO<sub>3</sub><sup>(1-48)</sup>.

A temperatura ambiente el BaTiO<sub>3</sub> responde a un sistema cristalino tetragonal, con a=3.9945 Å° y c=4.0335 Å°. Y puede ser descrito a partir de un grupo espacial Pmm(C<sub>4v</sub><sup>1</sup>) donde los átomos están localizados con las siguientes coordenadas<sup>(55)</sup>.

Ba en (a): (0,0,0)  
 Ti en (b): (1/2,1/2,1/2 + z(Ti))  
 O en (b) : (1/2,1/2,z(O))  
 2O en (C): (0,1/2,(1/2 + Z(O<sub>2</sub>); 1/2, 0,(1/2 + Z(O<sub>2</sub>))

Estas coordenadas son similares a las del  $\text{PbTiO}_3$ . Sin embargo, estudios estructurales del  $\text{BaTiO}_3$  a temperatura elevada, indican una dependencia de la simetría adoptada con la temperatura <sup>(56)</sup>.

De 20-120° C (temperatura de Curie) adopta un sistema cristalino tetragonal <sup>(57)</sup>; y de 120-1200° C, presumiblemente tiene una estructura similar a la perovskita cúbica <sup>(58)</sup>, el parámetro de celda reportado para ésta es  $a=4.004 \text{ \AA}$ . Las coordenadas de los iones involucrados son las siguientes:  $\text{Ba}^{2+}$  en (0,0,0),  $\text{Ti}^{4+}$  en (1/2,1/2,1/2) y tres oxígenos en (0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0); semejante a la perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ . Otros reporte indican que cerca del punto de fusión (1612 °C) <sup>(59)</sup>, se presume hexagonal <sup>(60)</sup> con parámetros de celda  $a=5.735 \text{ \AA}$  y  $c=14.05 \text{ \AA}$  <sup>(61)</sup>, como se indica en la figura N° 9 .

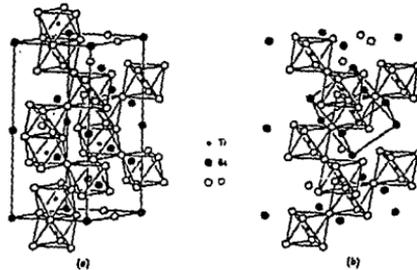


Figura N° 9.- Cúmulo de la hexagonal y cúbica de  $\text{BaTiO}_3$ .

Recientemente, un estudio estructural del  $\text{BaTiO}_3$ , indica que por métodos de síntesis sólido-sólido, se forman varias soluciones sólidas <sup>(62)</sup>, algunas de las cuales tienen unidades de celda similares y podrían responder a un sistema cúbico <sup>(63)</sup>. Se ha observado la evolución de la estructura con la temperatura <sup>(39)</sup>, de forma tal que se detectan cinco formas cristalinas, tres de las cuales son ferroeléctricas <sup>(46)</sup>. Cada una de ellas involucra

pequeñas distorsiones del sistema cúbico. Entre -140 y 230 °C sufre una transición de paraeléctrica (cúbica) a ferroeléctrica, y paralelamente asume una estructura tetragonal <sup>(64)</sup> a temperaturas menores de -80 °C, se explica por un sistema cristalino romboedroal con un eje diagonal al cuerpo del cubo. De -80 a -5 °C, el sistema asumido es ortorómbico con un eje en la cara diagonal del cubo.

Las fases ferroeléctricas del BaTiO<sub>3</sub>, corresponden a los sistemas cristalinos romboedroal, ortorómbico y tetragonal <sup>(66)</sup>.

Las explicación que se dan de las distorsiones a la estructura cúbica de M<sub>A</sub>M<sub>B</sub>O<sub>3</sub>, considerándola como cristal puramente iónico, conducen a las siguientes reflexiones <sup>(58)</sup>.

La condición geométrica para la formación de la perovskita ideal, la establece la relación entre los radios iónicos de los diferentes iones  $r_{MA} + r_{MB} = (2)^{1/2} (r_{MO} + r_O)$ .

Las variantes ligeramente deformadas de la cúbica <sup>(63)</sup>, no obedecen estrictamente esta relación. El factor de tolerancia nos proporciona una medida de la desviación de dicha estructura:  $t = (r_{MA} + r_O) / (2)^{1/2} (r_{MB} + r_O)$ .

Para estructuras eléctricamente neutras,  $z_A + z_B = 6$ , el factor de tolerancia para BaTiO<sub>3</sub>, es  $t = 1.0315$ , lo que indica que este compuesto asume un sistema cristalino tetragonal <sup>(64)</sup>, semejante al encontrado en los minerales calcita y aragonita. En la tetragonal de BaTiO<sub>3</sub>, el titanio y el bario se encuentran desplazados del centro de los octaedros de oxígenos <sup>(7)</sup>. A causa de ello, las coordinaciones del bario y titanio se ven afectadas; en mayor medida en el titanio que en el bario, donde se podría considerar que las doce distancias Ba-O son idénticas. Los efectos sobre la coordinación del titanio son más marcadas, reportándose una distancia Ti-O de 1.86 Å que es corta comparada con el valor medio de 1.97 Å, presente en el rutilo.

El BaTiO<sub>3</sub> es una de las estructuras tipo perovskita más estudiada y, por tanto, de la que se dispone de más información sobre sus propiedades y cristalografía <sup>(65)</sup>.

Por vía sol-gel se han reportado productos con diferentes consistencias. Desde el amorfo hasta el cristalino <sup>(19)</sup>, en el caso de polvos y fibras ópticas a partir de un cuidadoso manejo del gel <sup>(23)</sup>.

### III.3. RESULTADOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

III.3.1.- Presentación de los resultados de difracción de rayos-X para los productos durante las diferentes etapas de calentamiento.

La composición de cada una de las fases M<sub>A</sub>M<sub>B</sub>O<sub>3</sub>, fue calculada a partir de los datos de composición vs. temperatura, reportados por el diagrama de fases de cada producto <sup>(26)</sup>. A

partir de éstos se calculó el volumen del alcoholato y demás reactivos reportados en las tablas. La tabla VII destaca los puntos de composición elegidos para cada sistema y la temperatura reportada para la formación de cada  $M_A M_B O_3$ , por reacción sólido-sólido.

TABLA VII.

Sistema	% peso $TiO_2$	% peso $M_A O$	$\Delta T_{formación}$
$MgTiO_3$	66.5	33.5	1500-1600 °C
$CaTiO_3$	58.57	41.36	1400-1689 °C
$SrTiO_3$	43.32	56.58	1200 °C- ?
$BaTiO_3$ <sup>(66)</sup>	34.14	65.68	1322-1600 °C
$MnTiO_3$	52.85	47.15	1200-1350 °C
$CoTiO_3$	51.49	48.51	?
$NiTiO_3$	51.56	48.44	?

Cabe aclarar que la información dada por los diagramas de fases, está referida a productos que fueron obtenidos por métodos sólido-sólido, por lo que las temperaturas para la formación de la fase tomadas de estos diagramas sólo son consideradas como una guía, pues se ha reconocido que en algunos casos, para productos obtenidos por métodos sol-gel, las temperaturas de formación de la fase son abatidas <sup>(41)</sup>.

### III.3.1.a.- Condiciones para la formación de la fase de $MgTiO_3$ .

Refiriéndonos a la síntesis en medio ácido extremos de  $MgTiO_3$ , se observan los siguientes resultados de la difracción de rayos-X, para el producto en diferentes etapas de calentamiento: después del calentamiento a 750 °C durante tres días, todavía no se observa la formación de la fase; notándose solo la aparición de  $TiO_2$  y  $MgO$ , que corresponde a los reactivos en la reacción sólido-sólido. El espectro del producto tratado a 900 °C, indica la aparición de la fase de  $MgTiO_3$  <sup>(44)</sup> y  $MgTi_2O_5$ , y picos de  $TiO_2$  y  $MgO$  en menor proporción. La presencia de la fase  $MgTi_2O_5$  es posiblemente derivada del  $MgTiO_3$  ya formado con  $TiO_2$ . El tratamiento del producto a 1200 °C ofrece una fase pura de  $MgTiO_3$  y la desaparición de  $TiO_2$ ,  $MgO$  y  $MgTi_2O_5$  (espectro E.Mg.1, Cap.II). De lo que se concluye que bajo condiciones de hidrólisis ácida extrema es posible obtener una fase pura de  $MgTiO_3$ , cuando el producto es tratado a 1200 °C durante tres días, como lo indica la tabla I, capítulo II.

La hidrólisis en medio alcalino da como producto final, bajo el mismo tratamiento mecánico y térmico dado al producto de mayor pureza, una mezcla de fases  $MgTiO_3$ ,

TiO<sub>2</sub> y MgTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esta última fase presupone la formación de MgTiO para su posterior reacción con TiO<sub>2</sub><sup>(34)</sup>. También hay trazas de fase Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, formada presumiblemente de la reacción de las fases MgTiO<sub>3</sub> y MgO, a altas temperaturas. Las fases Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> y MgTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> colindan con la fase MgTiO<sub>3</sub>, como lo indica el diagrama de fases TiO<sub>2</sub>:MgO, para productos obtenidos por reacciones sólido-sólido<sup>(35)</sup>. La temperatura reportada para la formación de la fase MgTiO<sub>3</sub> por esta vía, es de 1500 °C. Por la ruta de semialcóxidos, la temperatura para la formación de fase pura de MgTiO<sub>3</sub>, es de 1200 °C. Desde el punto de vista del modelo de la carga parcial la existencia de la fase de TiO<sub>2</sub> es posiblemente originada por una hidrólisis del acuo-complejo a oxo-complejo; previsible a pH alto, para átomos con estado de oxidación 4+, según el diagrama pH vs. z<sup>+</sup> del capítulo I.

Como ya se mencionó, el precursor inorgánico derivado de la hidrólisis alcalina del alcoholato Ti(OBu)<sub>4</sub>, presenta un mayor grado de hidrólisis que el reportado en medio ácido<sup>(35)</sup>. Pues es posible un cambio en la coordinación del titanio por la pérdida de una molécula de agua en medio básico, ya que en medio ácido posee como máximo seis. Lo que implica que en medio básico la vía de condensación favorecida es la oxalación: δ(H<sub>2</sub>O) > 0. Hay pérdida de agua debido a una fuerza repulsiva entre el Ti<sup>4+</sup> y el ligando acuo δ<sup>+</sup>; el proceso inverso es imposible, lo que conduce a la formación irreversible de un enlace oxo. Por tanto, es considerable el efecto de la oxalación durante el proceso de gelación.

### III.3.1.b.- Condiciones para la formación de la fase de CaTiO<sub>3</sub>.

Tomando en consideración el intervalo de temperatura para la formación de la fase, reportada para productos obtenidos por reacciones sólido-sólido, según diagrama de fase TiO<sub>2</sub>:CaO, de la tabla VII. El precursor coloidal de CaTiO<sub>3</sub> que presentó la fase más pura, fue el obtenido bajo condiciones de hidrólisis ácida extrema (espectro E.Ca.1, capítulo II). La fase pura de CaTiO<sub>3</sub> aparece después de un tratamiento térmico a 900 °C durante dos días. Las fases presentes a 750 °C: CaO y TiO<sub>2</sub>; desaparecen a 900 °C.

Los productos obtenidos en la hidrólisis alcalina (moderada y extrema) presentan mezclas de fases correspondientes a TiO<sub>2</sub> y CaTi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Esta última fase es formada a partir de CaTiO<sub>3</sub>, y CaO y TiO<sub>2</sub>. El TiO<sub>2</sub> presente en exceso es previsible a partir de diagrama pH vs. z<sup>+</sup>, a pH alto, para la hidrólisis de precursores inorgánicos derivados de la hidrólisis y condensación del alcoholato Ti(OBu)<sub>4</sub>. La fase de CaTiO<sub>3</sub> reportada en el diagrama de fases de productos obtenidos por reacciones del estado sólido, ocurre arriba de 1400 °C. El producto de mayor pureza, como lo indica la tabla I del capítulo II; abate la temperatura de formación de la fase en 500 °C, pues el encontrado en el presente trabajo es de 900 °C.

### III.3.1.c.- Condiciones para la formación de la fase $\text{SrTiO}_3$ <sup>(67)</sup>.

Se reportan cuatro titanatos de estroncio:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{TiO}_7$  y  $\text{Sr}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ ; el más importante es el  $\text{SrTiO}_3$ . No estequiométrico o dopado, su comportamiento semiconductor tipo-n es de interés cuando se aplica como dieléctrico o ferroeléctrico. Para  $n > 4$ , el intercultivo de titanatos  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{O}_{22}$ ,  $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{O}_{25}$ , en fragmentos de un cristal desordenado, ha sido detectado por la microscopía de transmisión electrónica. Los cálculos termodinámicos dan el fundamento para suponer la formación de una malla tipo Ruddlesden-Popper en el sistema Sr-Ti-O. Iniciándose desde la incorporación de pequeñas cantidades de SrO a través de la creación de los defectos  $\text{Sr}_{\text{Ti}}$ ; estos cálculos han mostrado que las energías de formación de los miembros de la serie homólogas Sr- $\text{SrTiO}_3$ , permanece constante para  $n > 2$  <sup>(61)</sup>.

Elegido el punto de composición reportado en la tabla VII del presente capítulo, el diagrama de fases reporta una temperatura de formación de la fase  $\text{SrTiO}$  por encima de  $1200^\circ\text{C}$  <sup>(66)</sup>. El precursor inorgánico seco tratado a  $750^\circ\text{C}$  durante dos días, tabla I-IV del capítulo II, muestra un espectro de rayo-X que corresponde a una mezcla de fases:  $\text{TiO}_2$  y fases no identificadas. Posterior calentamiento a  $900^\circ\text{C}$ , nos ofrece espectros de rayos-X, donde se muestra la fase pura para productos obtenidos de la hidrólisis moderadamente básica <sup>(21)</sup> del alcoholato  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  (espectro E.Sr.3), tabla III, cap.II. La hidrólisis en medio ácido (moderado y extremo) dió productos en los que se favoreció la formación de las fases  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  (espectros E.Sr.1, cap. II), para productos bajo el mismo tratamiento mecánico y térmico dado al producto puro. La síntesis en condiciones alcalinas extremas favorece la formación de una fase con sistema cristalino cúbico distorsionado, dado el desplazamiento de los picos del producto respecto del patrón.

El  $\text{TiO}_2$  que aparece en el producto obtenido en condiciones ácidas extremas, puede ser originado de un error estequiométrico no controlado, debido a que la pureza de la fase de los productos obtenidos por esta vía, depende de la precisión de la medida de reactivos. El  $\text{TiO}_2$  como producto de la hidrólisis en medio ácido es poco probable, desde la perspectiva del dominio de los precursores inorgánicos, indicado en los diagramas pH vs. z+. La fase de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , es muy cercana a la de  $\text{SrTiO}_3$  como lo indica el diagrama de fases <sup>(26)</sup>, y presupone la existencia de  $\text{SrTiO}_3$  y SrO <sup>(61)</sup>. La temperatura para la formación de la fase pura  $\text{SrTiO}_3$ , por la vía de semialcóxidos:  $900^\circ\text{C}$ ; fue abatida en  $300^\circ\text{C}$ , respecto de la reportada para las reacciones sólido-sólido.

Es notable que a diferencia de otros sistemas la solubilidad de la sal SrO, tabla III, cap. II, utilizada para la condensación con los precursores inorgánicos, permitió la formación de un gel homogéneo y quizás ésto evitó una hidrólisis excesiva del precursor inorgánico.

### III.3.1.d.- Condiciones para la formación de la fase BaTiO<sub>3</sub><sup>(66)</sup>.

Para el punto de composición elegido de la tabla VII del presente capítulo, el diagrama de fases reporta una temperatura de formación por encima de 1200 °C, la síntesis por precursores coloidales realizada a diferentes puntos de la escala de pH, tablas I-IV del capítulo II, arroja los siguientes resultados sobre el análisis por difracción de rayos-X practicado sobre cada producto. Los materiales obtenidos a pH ligeramente ácidos cuando son tratados a 900 °C durante tres días, ofrecen las fases más puras, que cualquiera de los productos obtenidos en las otras condiciones (espectro E.Ba.1 del capítulo II). La reacción conducida en medio alcalino y bajo el mismo tratamiento térmico y mecánico que el dado al producto puro, da como resultado una mezcla de las siguientes fases: BaTiO<sub>3</sub>, Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>. A 750 °C el diagrama de fases indica una coexistencia entre el Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> y la forma cúbica de BaTiO<sub>3</sub><sup>(44)</sup>. La existencia de TiO<sub>2</sub> puede ser el resultado de una hidrólisis de grado elevado del precursor inorgánico, originando una reducción en el estado de coordinación del Ti<sup>4+</sup>, a causa del favorecimiento de la pérdida de agua: competencia entre la olación y la oxolación, en el precursor inorgánico. Ello finalmente conducirá a un precursor diferente al encontrado en medio ácido según el diagrama pH vs. z<sup>+</sup>. Es notable que la temperatura para la formación de la fase reportada por el diagrama de fases, es abatido en 300 °C, con relación a la temperatura encontrada para la síntesis de la fase por métodos sol-gel, aquí reportada de 900 °C.

Es importante mencionar que la insolubilidad de la sal Mn<sub>2</sub>O en medio básico, utilizada para la condensación con el precursor coloidal, no permitió la obtención de un gel homogéneo en ese caso, y puede ser la causa de una hidrólisis excesiva del precursor inorgánico para producir TiO<sub>2</sub>.

### III.3.1.e.- Condiciones para la formación de MnTiO<sub>3</sub>.

La fase MnO:TiO<sub>2</sub>, según el diagrama de fases, se ubica en un intervalo de composición muy restringido. Elegimos el punto reportado en la tabla VII del presente capítulo y esperamos que la fase esté formada por arriba de los 1200 °C, que es la temperatura reportada para su formación por reacciones sólido-sólido. Los productos obtenidos por la vía de los semialcóxidos, ofrecen fases puras cuando realizamos la hidrólisis del alcoholato en medio ácido extremo y ligero (espectros E.Mn.1, cap.II); en ambos casos es observable la alteración de la línea basal. La existencia de TiO<sub>2</sub> y MnO, según el modelo de la carga parcial, es atribuible a una hidrólisis excesiva del precursor inorgánico, lo que representaría en la estequiometría, tablas II y III del cap.II, que el MnO es proporcional al TiO<sub>2</sub> formado por la competencia entre las vías de condensación: oxalación y olación, durante la gelación. Lo que es predicho por las regiones de los dominios de los complejos en los diagramas pH vs. z<sup>+</sup>.

Comparando las temperaturas de formación de las fases obtenidas por los métodos sólido-sólido y vía semialcóxidos, observamos ambos métodos nos ofrecen temperaturas similares: 1200 °C.

La insolubilidad de la sal  $MnO$ , tabla III y II del capítulo II, en medio alcalino, no permitió obtener geles homogéneos para la síntesis en estas condiciones. Por lo que ello puede ser un factor que favorece la hidrólisis en mayor grado del precursor coloidal, generando el  $TiO_2$ .

### III.3.1.f.- Condiciones para la formación de $CoTiO_3$ .

Para la síntesis de  $CoTiO_3$ , proponemos el punto de composición presentado en la tabla VII, cuya estequiometría está dada en las tablas I-IV del capítulo II. El producto obtenido por la hidrólisis del alcoholato  $Ti(OBu^t)_4$  y condensado con la sal  $Co(NO_3)_2$  en medio ácido moderado, presenta la fase más pura a  $1200^\circ C$ , según se muestra en el espectro E.Co.1 del capítulo II. El producto obtenido en medio alcalino presenta las fases  $TiO_2$  y  $CoTiO_3$ , y posee mucho ruido de fondo en sus espectros, lo que indica la presencia, en poca proporción, de otras fases no identificadas. El  $TiO_2$  presente en bajas concentraciones para los productos obtenidos en medio alcalino puede ser originado por un alto grado de hidrólisis del precursor inorgánico, por lo que las vías de condensación son competidas entre la olación y la oxalación.

### III.3.1.g.- Condiciones para la formación de $NiTiO_3$ .

Proponemos el punto de composición presentado en la tabla V del presente capítulo, para la síntesis de esta fase por la vía semialcóxidos; cuya estequiometría para reacciones a diferente pH está dada en las tablas I-IV. El producto obtenido bajo condiciones de hidrólisis y condensación ácida ofrecen las fases más puras (espectros E.Ni.1 del capítulo II). Quizás esta vía de síntesis requiera precisar tanto la temperatura de formación de la fase, cercana a  $850^\circ C$ , como el pH óptimo para obtener el monómero que favorezca la formación de  $NiTiO_3$  (espectro E.Ni.4 del capítulo II). En medio alcalino el producto final presentó mezcla de fase  $TiO_2$  y  $NiTiO_3$ . El  $TiO_2$  presente puede tener su origen en el alto grado de hidrólisis al que fue sometido el precursor coloidal como lo predicen las diagramas pH vs. z. tal vez lo anterior sea el resultado de la insolubilidad de las sales  $M_4(NO_3)_2$  en medio alcalino, que no favorece la formación de un gel homogéneo y puede originar la hidrólisis excesiva de los acuíligantes en el precursor.

### III.4. Observaciones al método de síntesis.

Sabemos que dependiendo del grado de hidrólisis del precursor coloidal, que hemos definido como producto de la hidrólisis y condensación del alcoholato  $Ti(OBu^t)_4$ , en diferente pH; se genera una gran diversidad de compuestos complejos: aquo-hidrooxo-oxo, que se sitúan en las regiones especificadas por los diagramas pH vs. z. Por tanto, podemos manejar el grado de hidrólisis al que deseamos someter al alcoholato, controlando el pH de la reacción. Si realizamos una hidrólisis total del precursor inorgánico, el producto cristalino de máxima hidrólisis corresponderá en nuestro caso al  $TiO_2$ , lo cual explica la aparición de éste, al pH donde se favorece, generalmente alcalino.

Lo anterior apoyado por los resultados obtenidos a partir del modelo de la carga parcial para calcular la fórmula del monómero, precursor inorgánico anterior inmediato, que favorece la formación de  $M_A M_B O_3$ , vía la condensación con una sal de fórmula general  $M_A(OH)_2$  a diferentes puntos de la escala de pH. Sin embargo, el monómero así obtenido permitirá la policondensación: polimerización y la pureza de dicha fase depende de la precisión en la medida de las cantidades de reactivos. Por lo que se sugiere calcular éstos a partir de la medida del alcoholato utilizado y posterior ajuste de los reactivos restantes. Los pequeños excesos de alcoholato por una medida incorrecta darán origen al  $TiO_2$  que en algunos casos se presentó y que no era previsto por la estequiometría. Por el contrario, es presumible que la falta de alcoholato origina la presencia de  $M_A(OH)_2$  en los espectros de los productos donde el caso se dio. Es importante hacer notar que todas las síntesis se realizaron a temperatura ambiente y que las temperaturas para la formación de la fase  $M_A M_B O_3$ , en algunos productos fueron abatidas: titanatos de Mg, Ca, Ba y Sr; considerando los reportados por los diagramas de fases respectivos.

## CAPITULO IV

### IV.1.- AREA SUPERFICIAL Y TECNICAS TERMOMETRICAS <sup>(49)</sup>

La actividad catalítica de los catalizadores sólidos depende de la extensión de su *área superficial* <sup>(49)</sup>. Es difícil obtener áreas superficiales superiores a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , por la subdivisión de sólidos no porosos en pequeñas partículas. Para ser efectivos, muchos catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales en el rango de  $5 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Para dichos materiales las propiedades geométricas de los poros pueden afectar la velocidad de reacción global.

La importancia del área superficial para la actividad catalítica es evidente en la oxidación e hidrogenación debido a que algunos sólidos metálicos adsorben dichos gases, y la cantidad adsorbida tiene efectos pronunciados sobre la mencionada actividad. La relación entre la porosidad del material y el área superficial grande posibilita extender la adsorción permitiendo incrementar la probabilidad de transformar los reactivos a productos. Algunos catalizadores pueden ser preparados con áreas superficiales grandes superiores a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ; cuando ésto no es posible dichos materiales pueden ser utilizados como acarreadores o soporte sobre los que la sustancia catalítica es dispersada.

La dependencia de la velocidad de adsorción y las reacciones catalíticas sobre la superficie hace imperativo disponer de un método para medir áreas superficiales, que en el rango de varios cientos de  $\text{m}^2/\text{g}$ , es necesario radios de poros cilíndricos de entre  $10$  y  $100 \text{ \AA}$ .

En los estudios de adsorción, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión del gas en equilibrio con el sólido. El recipiente que contiene al adsorbente se sitúa en un baño termostático y se separa del adsorbato mediante una válvula. El número de moléculas de gas "n" adsorbidas sobre la muestra sólida se puede calcular empleando la ecuación del gas ideal, a partir del cambio de presión que se observa cuando la muestra está en contacto con el gas. Alternativamente, "n" también puede obtenerse de la medida de la elongación de un resorte en el que se encuentra suspendido el recipiente que contiene el adsorbente. A diferentes presiones se obtiene una serie de datos de los moles de gas adsorbido "n" frente a la presión del gas en equilibrio para una temperatura fija del adsorbente. Si "m" es la masa del adsorbente, una representación de  $n/m$  (moles de gas adsorbido por gramo de adsorbente) frente a  $P$ , a  $T$  constante, constituye una isoterma de adsorción típica I-V <sup>(69)</sup>.

### IV.2.- Isotermas de Langmuir.

El modelo simplificado de Langmuir sobre la superficie de un sólido para deducir la ecuación de la isoterma para la adsorción en monocapas, supone que un sólido posee una superficie uniforme en la que no hay interacción entre las distintas moléculas adsorbidas y que las moléculas se ubican en posiciones específicas.

En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción de moléculas en la superficie son iguales. Sea  $N$  el número de posiciones en la superficie vacía del sólido. Sea  $\Theta$  la fracción de posiciones de adsorción ocupadas por el adsorbato en el equilibrio. La velocidad de desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas  $\Theta N$ , y es igual a  $K_d \Theta N$ ; siendo  $K_d$  una constante a cada temperatura.

La velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre moléculas de la fase gaseosa y las posiciones vacías de la superficie, pues sólo se forma una monocapa. El número de colisiones de las moléculas de gas con la superficie es proporcional a la presión ( $P$ ) del gas, según la ecuación:

$$(1/A)dN_w/dt = (1/4)(N/V) \langle v \rangle = (1/4)(PN_A)(8RT/M)^{1/2} \quad \text{Ec. 1.}$$

Donde  $dN/dt$  es la velocidad de las colisiones moleculares con una pared de área  $A$ .  $N$  el número de posiciones desocupadas es  $(1-\Theta)N$ .

La velocidad de desorción es, por tanto,  $K_d P(1-\Theta)N$ , donde  $K_d$  es una constante.

En el equilibrio:

Ecuación 2.

$$K_d \Theta N = K_a P(1-\Theta)N \quad \text{y} \quad \Theta = (K_a P / (K_d + K_a P)) = (K_a / (K_d + K_a P)) P = bP / (1 + bP)$$

La fracción de posiciones ocupadas ( $\Theta$ ) a una presión ( $P$ ) es igual a  $v/n_m$ , donde  $v$  es el volumen adsorbido a la presión ( $P$ ), definido por la isoterma de Langmuir:

$$v = CP / (1 + bP); \quad \text{donde} \quad C = v_m b \quad \text{Ec. 3.}$$

Y  $v_m$  es el volumen adsorbido en el límite de alta presión, cuando una monocapa cubre completamente la superficie.

De la isoterma de Langmuir, en el límite de baja presión, el término  $bP$  del denominador no es significativo y  $\Theta$  aumenta linealmente con ( $P$ ), según  $\Theta = bP$ . En el límite de ( $P$ ) elevada,  $\Theta \rightarrow 1$ .

Se sigue que la isoterma de Langmuir es una recta que puede ser obtenida de los inversos de ambos miembros de  $v$ , de la forma dada en la siguiente ecuación:

$$1/v = (1/v_m K)(1/P) + 1/v_m \quad \text{Ec. 4.}$$

Cuya representación de  $1/v$  contra  $1/P$  da una recta, si se cumple dicha isoterma, con pendiente  $(1/v_m K)$  y ordenada al origen es  $1/v_m$ .

La isoterma de Langmuir debe tratarse cuidadosamente, ya que las evidencias mecánico-estadísticas y experimentales indican que casi todos los supuestos sobre los que se fundamenta no son necesariamente ciertos y que menos suposiciones son requeridas.

Para obtener isotermas válidas de la adsorción física en multicapas tipo II, Braunauer, Emmet y Teller modificaron la hipótesis de Langmuir, llegando a la siguiente expresión:

$$P/v(P^* - P) = (1/v_m C) + (C-1/n_m C)(P/P^*) \quad \text{Ec. 5.}$$

Donde  $P^*$  es la presión del adsorbato a la temperatura del experimento. Puesto que la adsorción es debida a fuerzas muy semejantes a las causadas por la condensación de un gas en una masa líquida, únicamente ocurrirá adsorción apreciable a temperaturas cercanas al punto de ebullición del adsorbato. El gas generalmente usado en estos experimentos es el nitrógeno sobre un sólido de gran área a 77.4 K ( punto de ebullición del nitrógeno líquido) y se obtendrá el área superficial del sólido <sup>(70)</sup>.

De acuerdo con la ecuación para la isoterma tipo II, una gráfica de  $P/v(P^* - P)$  vs.  $P/P^*$  da una línea recta y la recta se extrapola para  $P/P^* = 0$ .

La intercepción I obtenida de esta extrapolaciones con la recta de pendiente "s" <sup>(69)</sup>, da las dos ecuaciones 6 y 7 de las que  $v_m$  puede ser obtenida.

$$I = 1/v_m C \quad \text{a} \quad P/P^* = 0 \quad \text{Ec. 6.}$$

$$s = (C-1)/(v_m C) \quad \text{Ec. 7.}$$

Resolviendo estas ecuaciones para el volumen del gas adsorbido correspondiente a una monolapa molecular da la ecuación siguiente:

$$v_m = I / ( I + S ) \quad \text{Ec. 8.}$$

El volumen  $v_m$ , puede ser rápidamente convertido al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar el *área superficial* es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta es "a", el área superficial total está dada por la ecuación:

$$S_g = ( v_m N_0 / V ) a \quad \text{Ec. 9.}$$

Donde  $N_0$  es el número de Avogadro  $6.02 \times 10^{23}$  moléculas /mol y V es el volumen por mole de gas en condiciones de  $v_m$ . Puesto que  $v_m$  es registrado a temperatura y presión estandar,  $V=22.04$  cm <sup>3</sup>/g mol.

El término entre paréntesis represente el número de moléculas adsorbidas. Si  $v_m$  está basado en un gramo de muestra, entonces,  $S_g$  es la superficie total por gramo de sólido adsorbente.

Emmett y Braunauer propusieron que "a" sea el área proyectada de una molécula sobre la superficie cuando una molécula está arreglada en empaquetamiento compacto bidimensional. Este valor es ligeramente mayor que el obtenido de la suma de moléculas esféricas adsorbidas y su área proyectada sobre la superficie es circular, la ecuación propuesta es :

$$a = 1.09 (M/N_0 \rho)^{2/3}$$

Ec. 10.

Donde M es el peso molecular y  $\rho$  es la densidad de la molécula adsorbida. La densidad es tomada normalmente como aquella del líquido puro a la temperatura del experimento de adsorción.

En nuestras determinaciones hemos utilizado la técnica de Braunauer, Emmett y Teller usando una adsorción de  $N_2$  (micrométrico) y reportamos los resultados para los compuestos sugeridos por algunos autores <sup>(48)</sup> y <sup>(69)</sup>, para las condiciones de síntesis dadas en las tablas I-IV del capítulo II.

Hacemos notar que sólo se determinaron las áreas superficiales de los compuestos puros, i.e. pues fueron los obtenidos en condiciones de gran acidez y nada más las de los titanatos de área superficial significativa (tabla I).

Compuesto	Area superficial m <sup>2</sup> /g
MgTiO <sub>3</sub>	2.2
CaTiO <sub>3</sub>	0.9
SrTiO <sub>3</sub>	40.8
BaTiO <sub>3</sub>	7.3

Tabla I. Presentación de las áreas superficiales de las fases sintetizadas vía sol-gel.

Las áreas superficiales se determinaron por la técnica BET via la adsorción de  $N_2$  a 75 K, utilizando un instrumento Micrometrics 2100E, operando en la sección de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, plantel Iztapalapa (UAMI).

#### IV.3.- Generalidades sobre las técnicas termométricas TGA y DTA <sup>(71)</sup>.

El método termogravimétrico (TGA) es esencialmente cuantitativo, en el que los cambios de masa se pueden determinar aproximadamente. No obstante, los cambios de temperatura en los que ocurren los cambios de masa son cualitativos y dependen tanto de las características del instrumento con que se miden como de las de la muestra. Con el uso de las termobalanzas, los datos TG de una muestra pueden ser verificados de un laboratorio a otro, en condiciones similares de pirólisis.

La termogravimetría es usada en casi todas las áreas de la química y campos relacionados. A partir de los años cincuenta causó una revolución en el análisis gravimétrico inorgánico. Desde entonces la TG ha sido de gran ayuda en la caracterización de materiales utilizados en la construcción, en la determinación del contenido de humedad; y es universalmente aplicada en la metalurgia, en la industria de las pinturas y tinturas, cerámicos, polímeros, bioquímica, geoquímica, etc.

La aplicación de la termogravimetría a un problema particular, es posible, si un cambio de masa de la muestra es observado cuando se le aplica calor. Si no hay cambios de masa, entonces, otras técnicas como el análisis térmico diferencial (DTA) pueden ser empleadas. Si la masa cambia en menos del 1% del peso total de la muestra, otras técnicas que involucran el análisis de gases (EGA) pueden ser más adecuadas.

Los cambios de masa (generalmente pérdidas de masa) que pueden ser detectados por técnicas TG son resumidas en el siguiente cuadro:

##### termogravimetría

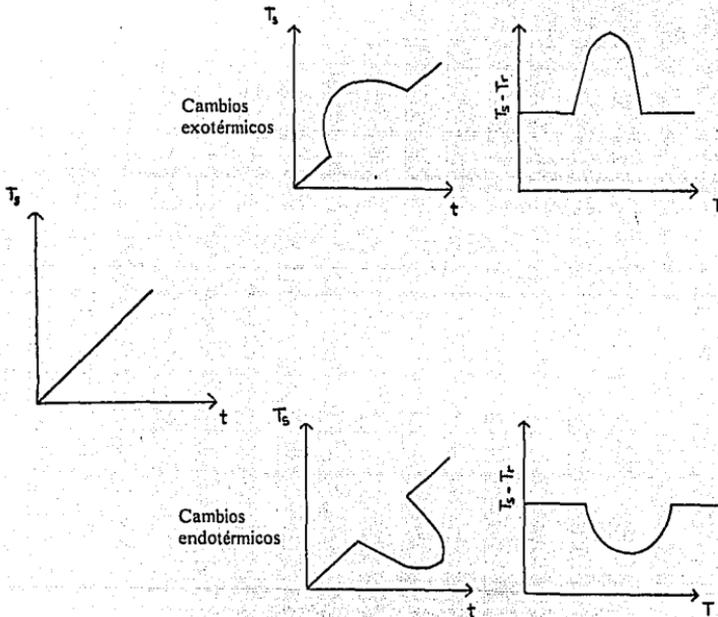
Cambios físicos	Cambios químicos
Sublimación	Sólido - Gas
Evaporación	Sólido - Sólido + Gas
Absorción	Gas + Sólido - Sólido
Desorción	Sólido + Sólido - Sólido + Gas

#### IV.4.-Análisis térmico diferencial (DTA) <sup>(72)</sup>.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que la temperatura de una muestra, comparada con la temperatura de un material térmicamente inerte, es registrada como una función de la muestra, material inerte o temperatura del horno cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad uniforme. Los cambios de temperatura en la muestra son causados por la transición entálpica exo o endotérmica, o reacciones como las causadas por cambios de fase, fusión, inversión de la estructura cristalina, ebullición,

sublimación, evaporación, reacciones de deshidratación, disociación o descomposición, oxidación-reducción y destrucción de la malla cristalina, entre otras.

Generalmente, las transiciones de fase, deshidrataciones, reducciones y algunas reacciones de descomposición producen efectos exotérmicos. Los cambios de temperatura ocurren durante estos cambios fisicoquímicos y son detectados por un método diferencial, como los que a continuación se ilustran:



Comparación entre el análisis térmico y DTA.

Si las temperaturas de la muestra y la de referencia son  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente, entonces, la diferencia entre ambas ( $T_1 - T_2$ ) es la función registrada; tal vez un mejor nombre para esta técnica sería termogravimetría diferencial. El término "análisis teórico diferencial" implica que ello tiene algunas veces que ver con el análisis, que, como en otras técnicas analíticas, puede o no ser el caso. En el análisis térmico, la temperatura de la muestra ( $T_1$ ) es registrada como una función del tiempo y la curva de calentamiento o enfriamiento es graficada. Los pequeños cambios de temperatura que ocurren en la muestra no son generalmente detectados por este método. En la técnica diferencial los termocoples de detección son opuestos uno al otro y las pequeñas diferencias entre  $T_1$  y  $T_2$  pueden ser detectadas con el voltaje apropiado a través de amplificadores. Así, pequeñas muestras (por debajo de varios  $\mu\text{g}$ , de masa) pueden ser empleadas y son, en realidad, más deseables. En el método diferencial, los pequeños cambios de temperatura son detectados mientras el área de los picos sea proporcional al cambio, entálpico ( $\Delta H$ ) y masa de la muestra.

Una curva DTA puede presentar los siguientes tipos de transiciones:

- (I) Transición de segundo orden en la que los cambios en la línea horizontal basal es detectada.
- (II) Una curva endotérmica causada por una fusión o transición de fusión.
- (III) Una curva endotérmica debida a una descomposición o reacción de disociación.
- (IV) Una curva exotérmica causada por un cambio de fase cristalina.

El número, la forma y posiciones de los diferentes picos endotérmicos y exotérmicos con referencia a la temperatura pueden ser usados como una medida para la identificación cualitativa de la sustancia bajo investigación. También, ya que el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de sustancia presente; es posible determinarla si el calor de la reacción es conocido. De esta forma, la técnica encuentra muchos usos en la identificación cuantitativa y semicuantitativa de compuestos inorgánicos y orgánicos, arcillas, metales, minerales, grasas y aceites, polímeros y carbón. Además puede usarse para determinar la radiación dañina de ciertos materiales, la cantidad de energía radiante almacenada por varios minerales, calores de absorción, la efectividad de materiales catalizadores y calores de polimerización. Complementariamente, puede ser usada para la determinación de un componente reactivo en una mezcla, o el calor de reacción involucrado en cambios fisicoquímicos.

#### IV.5.- Resultados y conclusiones de los TGA y DTA para los compuestos "puros" ABO<sub>3</sub>.

Los DTA y TGA se realizaron utilizando un analizador térmico calibrado de marca Dupont 2000. Todos los TGA fueron medidos en un crisol de platino con atmósfera de aire. El ciclo de calentamiento abarcó de 20 a 1000 °C, a una rapidez de 10 °C/min.

Las curvas DTA y TGA de los productos obtenidos de polvos secos se muestran en los termogramas de las figuras N° 1 (se presentan sólo las curvas de SrTiO<sub>3</sub> y MgTiO<sub>3</sub>, como representativos de los titanatos de elementos alcalinotérreos; pues el BaTiO<sub>3</sub> y CaTiO<sub>3</sub>, se comportan de manera semejante). Por otro lado, los resultados de MnTiO<sub>3</sub>, NiTiO<sub>3</sub> y CoTiO<sub>3</sub>, son representados por este último, figura N° 2, ya que los restantes poseen similar comportamiento..

La siguiente tabla resume las observaciones del análisis DTA y TGA para los titanatos de elementos alcalinotérreos preparados por la técnica Sol-Gel:

##### *SrTiO<sub>3</sub>*

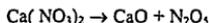
Etapas	T (°C)	Transición	Reacción asociada
I	100	Pico endotérmico	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O → Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
II	174	Pico exotérmico	Combustión de materia orgánica
III	600	Pico endotérmico	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → SrO + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

*Similar comportamiento al de SrTiO<sub>3</sub>, es detectado para el BaTiO<sub>3</sub>.*

##### *MgTiO<sub>3</sub>*

Etapas	T (°C)	Transición	Reacción asociada
I	154	Pico endotérmico	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O → Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
II	417	Pico endotérmico	Evaporación de inorgánicos.
III	640	Pico exotérmico	Cristalización de MgTiO <sub>3</sub>

Para el caso del CaTiO<sub>3</sub>, el pico endotérmico está situado a 147 °C, correspondiendo a la pérdida de agua y posible material orgánico; y el pico endotérmico a 531 °C, está asociada a la transformación:



*MnTiO<sub>3</sub>*

Etapas	T (° C)	Transición	Reacción asociada
I	100	Pico endotérmico	$Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O \rightarrow Mn(NO_3)_2 + H_2O$
II	905	Pico exotérmico	Formación de F.C. MnTiO <sub>3</sub>
III	928	Pico exotérmico	Transformación de la F.C. MnTiO <sub>3</sub>

*CoTiO<sub>3</sub>*

Etapas	T (° C)	Transición	Reacción asociada
I	100	Pico endotérmico	$Co(NO_3)_2 \cdot H_2O \rightarrow Co(NO_3)_2 + H_2O$
II	151	Pico endotérmico	Combustión de materia orgánica
III	228	Pico endotérmico	Evaporación de inorgánicos
IV	751	Pico endotérmico	$Co(NO_3)_2 \rightarrow CoO + N_2O_5$

*NiTiO<sub>3</sub>*

Etapas	T (° C)	Transición	Reacción asociada
I	150	Pico endotérmico	$Ni(NO_3)_2 \cdot H_2O \rightarrow Ni(NO_3)_2 + H_2O$
II	206	Pico endotérmico	Combustión de materia orgánica
III	329	Pico endotérmico	Evaporación de inorgánicos
IV	696	Pico exotérmico	Formación de F.C. NiTiO <sub>3</sub>

Sample: B-T103

# TGA

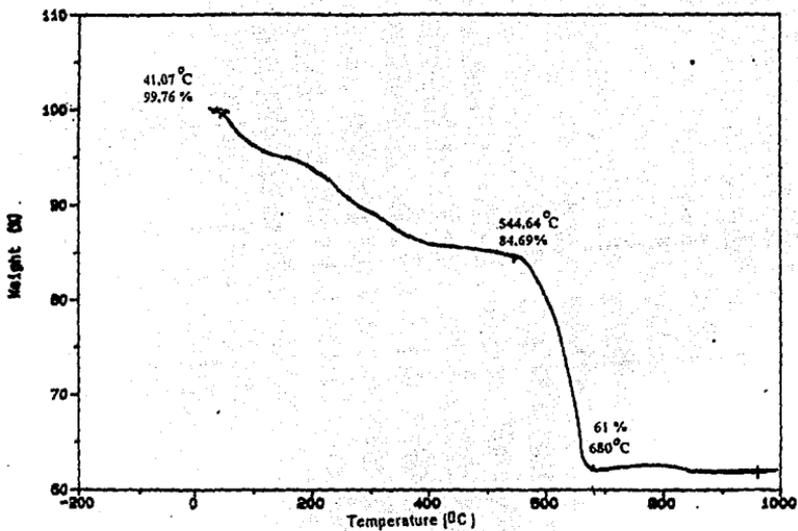


Fig. 1a

Sample : SrTiO<sub>3</sub>

DTA

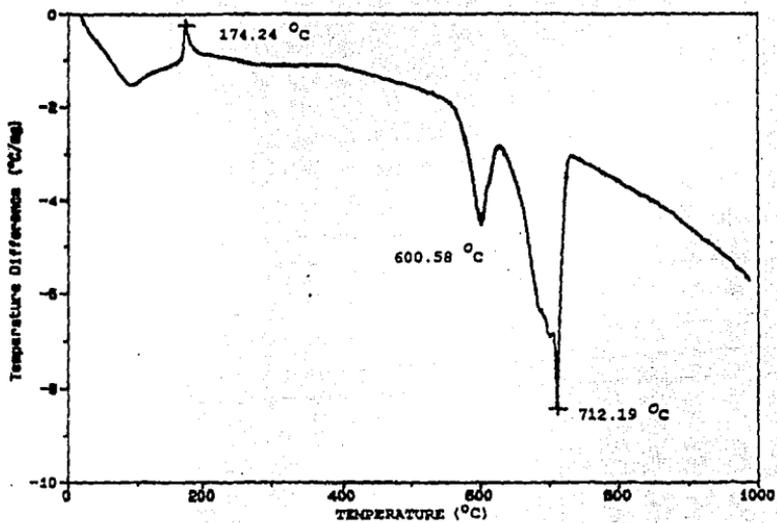


Fig.1b

Sample : MgTiO<sub>3</sub>

DTA

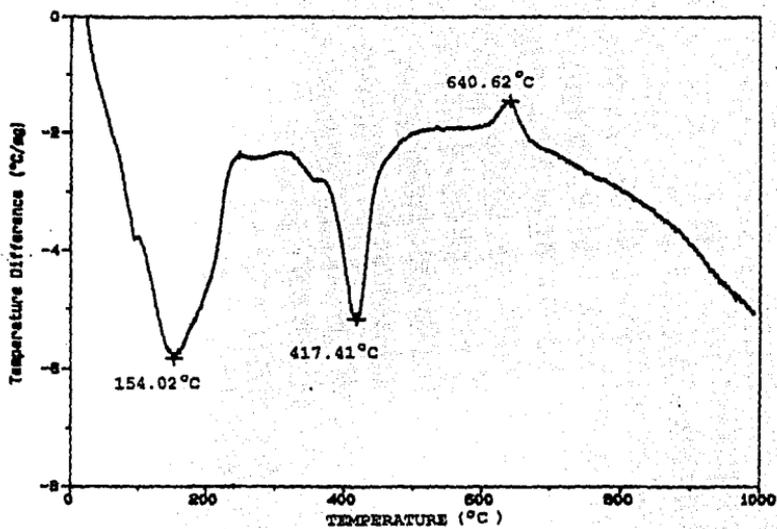


Fig.1c

Sample : MgTiO<sub>3</sub>

# TGA

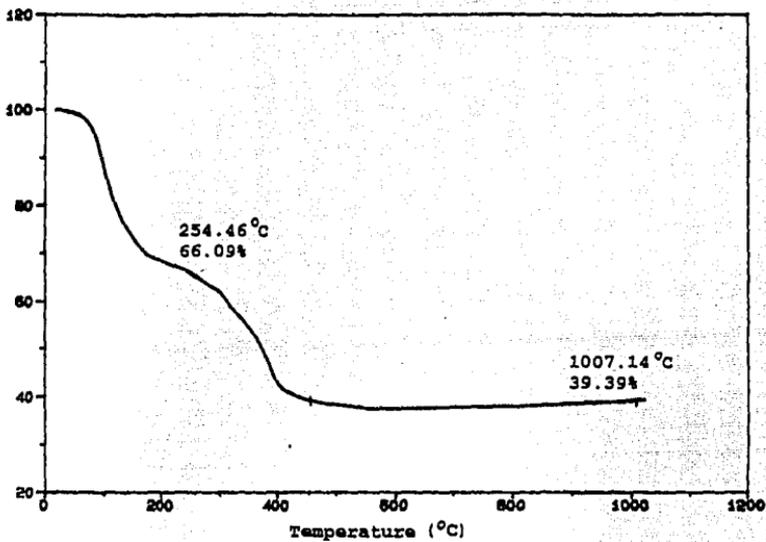


Fig. 1d

Sample: CoT103 sin calcinar TG  
Size: 6.0440 mg  
Method: SOPORTE DE CATALIZADORES  
Comment: ATM=AIRE H=20C/MIN

TGA

File: C: COTI03TG  
Operator: YEV  
Run Date: 24-Aug-94 10:33

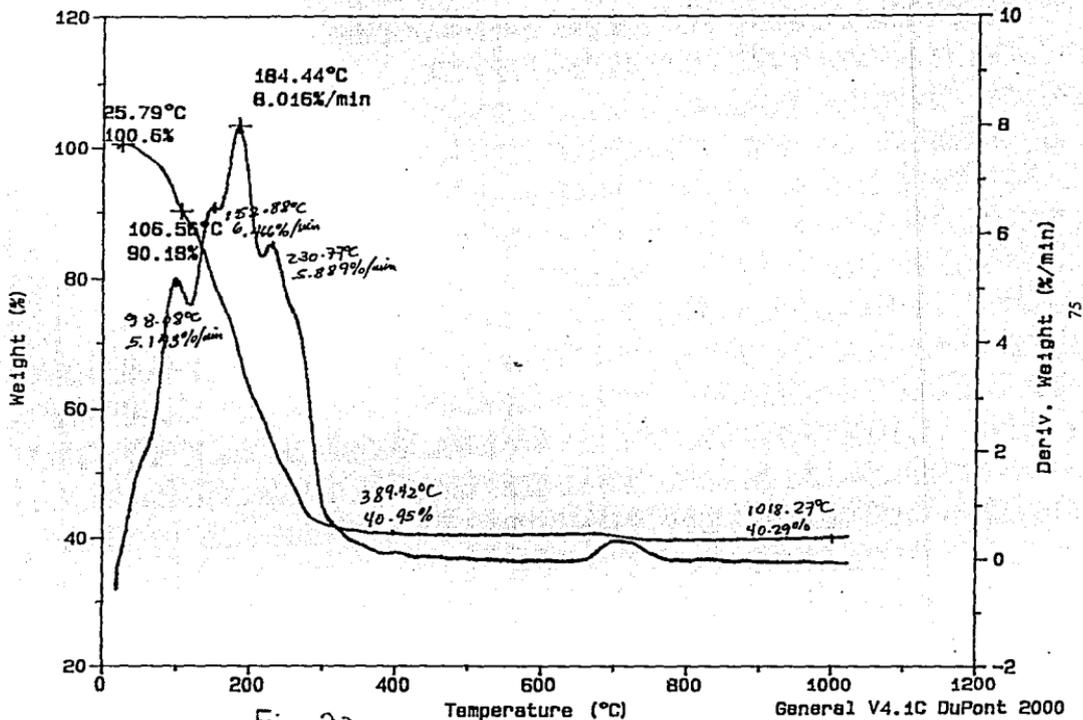
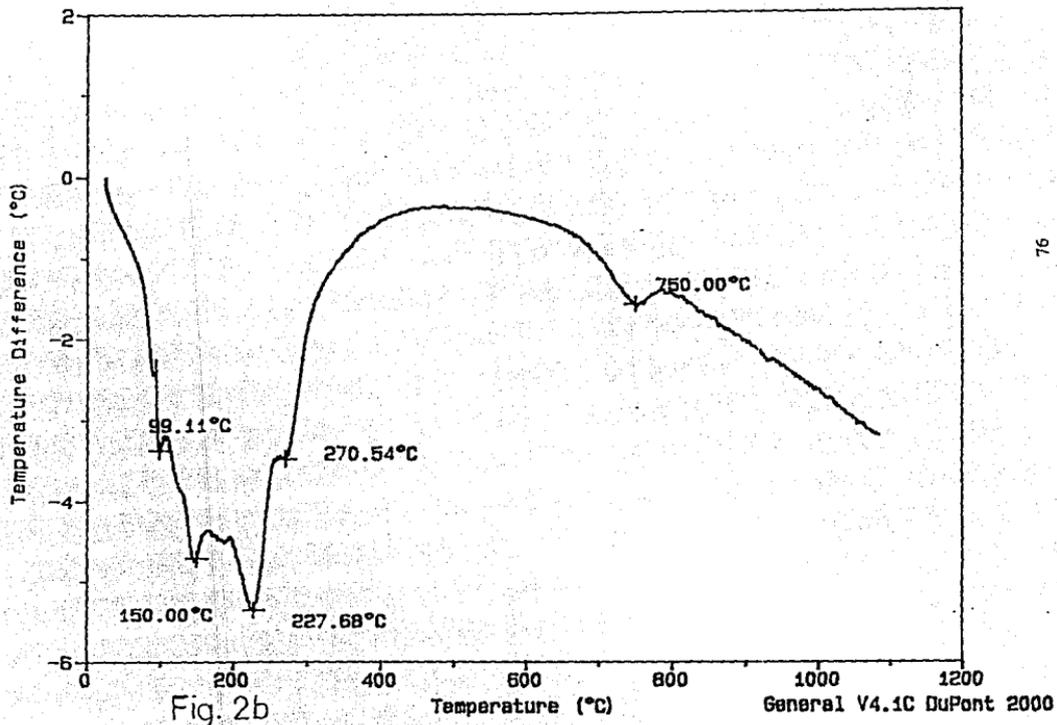


Fig. 2a

Sample: CoTiO3 sin calcinar DTA  
Size: 1.0000 mg  
Method: SOPORTE DE CATALIZADORES  
Comment: ATM-AIRE H=20C/MIN

DTA

File: C:\COTI03DTA  
Operator: MPB  
Run Date: 23-Aug-94 12:49



## CONCLUSIONES.

La técnica Sol-Gel nos proporciona los criterios para la elección de los reactivos y condiciones de reacción que nos conducirán al precursor coloidal (gel) adecuado para la producción de las fases  $M_A M_B O_3$ , aquí trabajadas. Esto es, la elección del alcoholato  $Ti(OBu^i)_4$ , la del alcohol isopropílico, la del volumen de agua expresado en la relación molar de hidrólisis (h), el pH de formación del monómero; pueden estar sustentados por la teoría Sol-Gel. Sin embargo, en la ruta semialcóxidos utilizada es muy importante considerar la solubilidad de la cantidad de sal  $M_A(OH)_2$  usada para la condensación; en el ácido o base elegidos como catalizadores. Pues como ya se mencionó la insolubilidad de  $M_A(OH)_2$  no permite una condensación homogénea a causa de que ésta no se integra a los productos de hidrólisis y condensación, entre especies hidrolizadas parcial o totalmente y que han reaccionado entre sí. En estas últimas, si no hay un catión que equilibre la carga de los grupos terminales de la hidrólisis y condensación, puede darse una competencia entre diferentes procesos de condensación: oxolación y alcoxolación. Lo que conducirá presumiblemente a óxidos correspondiente al catión del alcoholato como si no hubieran reaccionado y se requerirá posiblemente de temperaturas similares a las reportadas por los diagramas de fases obtenidas por reacciones sólido-sólido, para obtener un polvo de pureza aceptable; sin tener la seguridad de conservar tanto el tamaño del grano ni el área superficial.

A reserva de un manejo adecuado de la estequiometría - medición precisa de pesos y volúmenes- y del rango de solubilidad de las cantidades de sales  $M_A(OH)_2$  en el solvente elegido, es posible obtener un precursor coloidal más que un precipitado; como sucedió en la mayoría de las reacciones realizadas en medio alcalino (con excepción de  $SrTiO_3$  y  $NiTiO_3$ , que desde este punto de vista representan casos de gran interés).

Es fundamental obtener un gel (precursor coloidal) al final del estado de transición de la reacción Sol-Gel: hidrólisis y condensación. Un punto clave en esta etapa es la elección del catalizador que nos proporcione el pH, predicho por los diagramas pH vs. z'. El catalizador elegido aquí fue el  $HNO_3$  dentro de varios solventes ensayados, para catalizar las reacciones que se llevaros acabo a pH moderado y extremo; de las que concluimos se obtuvieron los mejores productos.

Cuando se obtiene un precursor coloidal adecuado y se maneja apropiadamente, accedemos a la posibilidad de explotar diferentes vías para producir materiales con diferentes texturas y consistencias. En este trabajo nos hemos limitado al manejo de los compuestos en polvo, que fueron obtenidos después del secado y la calcinación del gel.

Guiados por los diagramas de fases de cada  $M_A M_B O_3$  y controlando la temperatura de su formación se logró abatirlas en algunos productos obtenidos por la vía semialcóxidos. En este sentido las temperaturas para la formación de las fases de  $MgTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$  y  $SrTiO_3$  fueron abatidas en cientos de grado centígrados, con relación a las reportadas por sus respectivos diagramas de fases. La temperatura de formación de la fase de  $NiTiO_3$  cercana a 750 °C podría ser un compuesto sujeto a una mayor investigación.

Por otro lado, en algunos casos como el  $\text{CaTiO}_3$  se obtuvieron granos homogéneos cuyas dimensiones son inferiores a  $1 \mu\text{m}$  y área superficial considerable en el caso de  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$ ; y aceptables en  $\text{MgTiO}_3$  y  $\text{CaTiO}_3$ , que los favorecen como sujetos a aplicaciones tecnológicas: soportes catalíticos.

La pureza de las fases presentadas en los difractogramas nos indican que la elección del alcoholato, el alcohol, el catalizador y la relación molar de hidrólisis, nos permitieron llevar nuestras síntesis a buen término; a excepción del  $\text{NiTiO}_3$ , del que no dispusimos de información precisa para proponer un punto de composición adecuado para obtener una fase más pura.

Sin embargo, lo aquí expuesto no se agota por la elección arbitraria del grupo de compuestos marcados por nuestro interés. Más que acabado el presente trabajo abre más puertas de las que cierra. Existen compuestos de interés básico desde el análisis ferroeléctrico, catalítico y estructural:  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{NiTiO}_3$ .

Finalmente podemos concluir que la técnica Sol-Gel nos ofrece un modelo para diseñar las etapas de síntesis de compuestos con estructuras  $\text{M}_A\text{M}_B\text{O}_3$ , si manejamos con precisión la estequiometría, si le damos al gel un tratamiento térmico controlado para la formación de la fase; reduciendo en algunos casos las temperaturas de su formación. Podemos obtener consecuentemente áreas superficiales elevadas de interés catalítico. El Sol-Gel es una vía alternativa para obtener compuestos que con otros métodos se dificultan y nos ofrece los criterios para elegir los reactivos y condiciones de reacción que conduzcan al producto clave del proceso, la formación del gel: precursor coloidal.

## APENDICE I

### USO DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO

#### EN LA CARACTERIZACION DE SOLIDOS

El microscopio óptico tiene limitaciones en cuanto a su resolución, pues puede distinguir solamente separaciones no menores a 1  $\mu\text{m}$ . Para caracterizar sólidos en sus propiedades superficiales y texturales es necesario utilizar la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), donde es posible obtener ampliificaciones de 100,000 veces el objeto observado con lo que podemos resolver detalles separados a una distancia de 1 nm.

En el microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones se enfoca alrededor de 5-10 nm y es deflectado de manera regular a través de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios de baja velocidad que son emitidos, se mandan hacia un colector y caen en un detector. La salida de este detector se usa asimismo para modular la intensidad del haz electrónico en tubo de rayos catódicos. Ese haz barre la superficie del tubo en sincronía con el barrido de la muestra por el haz primario. Como resultado se obtiene una imagen reconstruida en el tubo, que es como una imagen de televisión.

La profundidad del campo también es muy grande en un microscopio electrónico (330-550 veces mayor que en un microscopio óptico), por lo que pueden permanecer en foco diferentes niveles de un objeto, que son interpretadas por el ojo como verdaderamente tridimensionales. Por todo ello el SEM se usa muy a menudo para examinar los detalles finos de los sólidos.

Las figuras siguientes muestran, como ejemplo, algunas fotografías de barrido tomadas por espectroscopio para el análisis de la energía dispersiva de los rayos -X (EDS por sus siglas en inglés) y que opera un microscopio a 40 KeV (JEOL-100CX), funcionando en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Como se puede observar hay granos volumétricos sin forma regular hasta del orden de 100  $\mu\text{m}$  y microgranos del orden de 1  $\mu\text{m}$ . El objetivo del presente trabajo fue primordialmente el trabajo de síntesis, por lo que no nos extenderemos más en la caracterización por microscopía electrónica, que es una labor muy especializada.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$\text{CaTiO}_3$



$\text{SrTiO}_3$



## APENDICE II

### Instrumental de laboratorio utilizado.

- 1.- Soporte universal.
- 2.- Pinzas para bureta.
- 3.- Pinzas con dedos de nuez.
- 4.- Bureta.
- 5.- Matraz fondo redondo con tres bocas.
- 6.- Dos parrillas con agitación magnética.
- 7.- Dos barras magnéticas para agitación de 4 cm.
- 8.- Dos Probetas de 100 ml.
- 9.- Dos vasos de precipitados de 500 ml.
- 10.- Vaso de precipitado de 250 ml.
- 11.- Espátula.
- 12.- Balanza analítica con precisión de diezmilésimas.
- 13.- Estufa a 80 °C.
- 14.- Dos pipetas de 25 y 10 ml.
- 15.- Par de guantes de hule.
- 16.- Goggles.
- 17.- Tres taponés de hule adecuados a la boca del matraz fondo redondo.
- 18.- Escobillón.
- 19.- Detergente.
- 20.- Medidor de pH.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- E.J. Baran . Structural Chemistry and Physicochemical Properties of Perovskites Like Materials. *Catalysis Today*, 8, 133-151 (1990).
- 2.- A.F.Wells. Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, England (1984).
- 3.- Alvin B. Stiles. The Alkali Earth Salts As Catalyst Supports and Stabilizers. *Catalysis Today*, 14, 269-276 (1992).
- 4.- J.G. Numan, M.J. Cohn and J.T.Donner. Effect of High Temperature Lean Aging on The Performance of Pt,Rh/CeO<sub>2</sub> and dopped Catalyst with Alkaline and Rare Earth. *Catalysis Today*, 14, 277-291 (1992).
- 5.- Kenji Tobata and Makoto Misono. Elimination of Pollutant Gases --Oxidation of CO, Reduction and Descomposition of NO. *Catalysis Today*, 8, 249-261 (1990).
- 6.- H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi and T. Seiyama, Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-Type Oxides, *Applied Catalysis*, 26, 21-72 (1993).
- 7.- I.C. Bernier. Chemical Processing for Electronic Ceramics: A Challenge . *Materials Science and Engineering*, A 109, 233-241 (1989).
- 8.- G.H. Kwei, A.C. Lawson and S.J.L Billinge. Structure of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate. *J. Phys. Chem*, 97, 2368-2377 (1993).
- 9.- H. Basantakumar Sharma, R.P. Tandon, A. Mansingh & R. Rup, Dielectric and Piezoelectric Properties of Sol-Gel- Derived Barium Titanate Ceramics. *Journal of Materials Science Letter*, 12, 1975-1976 (1993).
- 10.- Yasuhiko Syono, Syun-Iti Akimoto, Yoshikazu Ishikawa and Yasuo Endoh, A New High Pressure Phase of MnTiO<sub>3</sub> and Its Magnetic Property, *J.Phys. Chem. Solids*, 30,1665-1672 (1969).
- 11.- M.N. Kamalasanan, N.Deepak Kumar and Subhas Chandra., Structural, Optical and Dielectric Properties of Sol-Gel Derived SrTiO<sub>3</sub> Thin Films. *J.Appl.Phys.*, 74(1),679-686 (1993).
- 12.- J.D.H. Donnay & Helen M. Ondik. The Crystal Data Determinative Tables Inorganic Compound, U.S. Department of Commerce NBS and J.C.P.D., U.S.A (1973).
- 13.- Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases.
- 14a.- Tarjeta cristalográfica N° 6-494, para estructura del mineral Geikielita (MgTiO<sub>3</sub>).
- 14b.- Tarjeta cristalográfica N° 22-153, para la estructura tipo perovskita del compuesto CaTiO<sub>3</sub>.
- 14c.- Tarjeta cristalográfica N° 35-734, asignada al compuesto SrTiO<sub>3</sub>.
- 14d.- Tarjeta cristalográfica N° 5-626, para la estructura del BaTiO<sub>3</sub>.
- 14e.- Tarjeta cristalográfica N° 29-902, asignada al mineral pyrophanite syn. para el compuesto MnTiO<sub>3</sub>.
- 14f.- Tarjeta cristalográfica N° 15-866, asignada al compuesto CoTiO<sub>3</sub>.
- 14g.- Tarjeta cristalográfica N° 33-960, asignada al compuesto NiTiO<sub>3</sub>.
- 15.- D.M.Adams. Sólidos Inorgánicos, Alhambra, España (1986).
- 16.- C. Jeffrey Brinker & George W. Scherer, Sol-Gel Science.The Physical and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press. Inc. U.S.A. (1990).
- 17.- J.Phalippou, T. Woignier. Glasses from Aerogels. Part I. The Synthesis of Monolithic Silica Aerogels. *Journal of Materials Science Letter*, 3111-3116 (1990).

- 18.- P.P. Phule and S.H. Risbud. Low Temperature Synthesis and Dielectric Properties of Ceramics Derived from Amorphous Barium Titanate and Crystalline Powders. *Materials Science and Engineering B3*, 241-247 (1989).
- 19.- J.L. Woodhead. Gel Processing. *Journal de Physique, Colloque C1, Supplément au N° 2. Tomo 47, C1-3, Février 1986.*
- 20.- D.M. Smith. In-situ Pore Structure Characterization During Sol-Gel Synthesis of Controlled Porosity Materials. *Catalysis Today*, 14, 293-303 (1992).
- 21.- S. L. Swartz, S.J. Bright, P. J. Melling and T. R. Shrout. Sol-Gel Processing of Composite  $PbTiO_3$  /PLZT Thin Films, *Ferroelectrics*, 108, 71-76 (1990).
- 22.- Toshinobu Yoko, Kanichi Kamiya and Katsuhisa Tanaka. Preparation of Multiple Oxide  $BaTiO_3$  Fibres by the Sol-Gel Method. *Journal of Materials Science*, 25, 3922-3929 (1990).
- 23.- Sumio Sakka and Kanichi Kamiya. Glasses from Metal Alcohols, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42, 403-442 (1980).
- 24.- B.J.J. Zelinski and D.R. Uhlmann. Gel Technology in Ceramics. *J. Phys. Chem. Solid*. vol. 45. N° 10, 1069-1090 (1984).
- 25.- J. Livage, M. Henry and C. Sanchez. Sol-Gel Chemistry of Transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*. 18, 259-341 (1988).
- 26.- Phase Diagrams for Ceramist. *Journal of The American Ceramic Society, U.S.A.* (1961). Figuras N° 269-270 (Vol.I) y fig. N° 4336-4337 (Vol. IV). Figs. N° 239-240 (Vol. I) y fig. N° 4312 (Vol. III). Figs. N° 297-298 (Vol.I). Fig. N° 5135 (Vol.IV). Fig. N° 277 (Vol.I) y fig. N° 4343 (Vol.III). Fig. N° 5045 (Vol.IV).
- 27.- Bulent E. Yoldas. Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Hydrolytic Policondensation Parameters. *Journal of Materials Science*, 2, 1089-1092 (1986).
- 28.- D.C. Bradley, R.R. Mehrotra and D.P. Gaur, Metalalcoxides. Academic press Inc. London (1978)
- 29.- James E. Huheey. Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad. 2 Ed. Editorial HARLA. Mexico (1981).
- 30.- R.C. Mehrotra, Section 1. Precursors and Sol-Gel Chemistry: Chemistry of Alkoxide Precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121, 1-8 (1990).
- 31.- Gerhard Pfaff. Sol-Gel Synthesis of Strontium Titanate Powders of Various Compositions. *J. Mater. Chem.* 3(7), 721-724 (1993).
- 32.- Lara Kiss, Jules Magder, Mark S. Vukasovich and Robert J. Lockhart. Ferroelectrics of Ultrafine Particle Size: I. Synthesis of Titanate Powders of Particle of Ultrafine Particle Size. *Journal of The American Ceramics Society*, 49, 291-295 (1966).
- 33.- Gerhard Pfaff. Sol-Gel Synthesis of Barium Titanate Powders of Various Compositions, *Journal of Materials Chemistry*, 2 (6), 591-594 (1992).
- 34.- S. El Hadigui, S. Vilminot and J.C. Bernier. Influence of Sol-Gel Processing on the Morphology and Crystallization of  $MgTiO_3$  Powders. *Materials Science and Engineering*. A 109, 221-225 (1989).
- 35.- C. Sánchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau. Chemical Modification of Alkoxide Precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 100, 65-76 (1989).
- 36.- D. L. Kepert, The Early Transition Metal. Academic Press Inc. London (1972).
- 37.- Michael Ardon, Avi Bino and Kirsten Michelsen. Olation and Estructure. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1986-1990 (1987).

- 38.- Michael Ardon. Hydrogen Oxide Bridged Dimers of Metal Ions in Solution, J. Am. Chem. Soc. 106,3359-3360 (1984).
- 39.- Kanichi Kamiya, Kenji Tnimoto, Tashinobu Yoko, Preparation of Fibres of  $TiO_2$  by Hydrolysis and Condensation of  $Ti(O-iC_3H_7)_4$ , Journal of The Materials Science Matter, 5, 402-403 (1986).
- 40.- M.I.Díaz-Guemez. T. González Carreño. C.J. Serna and J.M. Palacios. Mechanism of Formation of  $MTiO_3$  (M: Sr o Ba) by the Sol-Gel Method. Journal of Materials Science. 24,1011-1014 (1989).
- 41.- C.J.Brinker, D.M.Smith, R.Deshpande, P.M.Davis, S.Hietala, G.C.Frye, C.S.Ashley and R.A. Assink. Sol-Gel Preprocessing of Controlled Pore Oxide. Catalysis Today, 14, 155-163 (1992).
- 42.- Ralph G. Pearson. Crystal Field Theory and Substitution Reactions of Metal Ions. J. Chem. Ed. 38, 164-173(1961).
- 43.- M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, Chemical Modification of Metal Alcoxide by Solvents: A Way to Control Sol-Gel Chemistry. Journal of non-Crystalline Solids. 121, 31-34 (1990).
- 44.- K. Nonaka, S. Hayashi. K. Okada, N. Otsuka y T. Yano. Characterization and control of phases segregation in the fine of  $BaTiO_3$  and  $SrTiO_3$  synthesized by the spray pyrolysis method. Journal of Materials Research. 6 (8), 1750-1756 (1991).
- 45.- Harry L. Yakel Jr. On the Structure of Some Compound of The Perovskite Type, Acta Crystal, 8, 394-396 (1955).
- 46.- A. J. Smith and A.J.E. Welch. Some Mixed Metal Oxide of Perovskites, Acta Crystal, 13, 653 (1960).
- 47.- H.F.Kay and P.C.Bailey. Structure of Properties of  $CaTiO_3$ . Acta Crystal, 10, 219-226 (1957).
- 48.- Luis G. Tejuca, José Luis G. Fierro and J.M.D. Tascón, Structure and Reactivity of Perovskites-Type Oxides. Adv. Catal. 237-238 (1989).
- 49.- Anthony R. West. Solid State Chemistry. John Wiley & Sons by Anchor Brendon Ltd. Colchester Essex, Great Britain (1988).
- 50.- Ralph W.G. Wyckoff., Crystal Structure, 2 Ed. Vol. 2. Robert E. Krieger Publishing Co. Florida (1986).
- 51.- Tablas Cristalográficas Internacionales
- 52.- H.P. Rooksby. Compound of the Structural Type of Calcium Titanate. Nature, 155, 484 (1945).
- 53.- J.M.D. Tascón , S.Mendioroz and L. González Tejuca, Preparation, Characterization and Catalytic Properties of  $LaMeO_3$  Oxides, Z Phys, Chemie. Neue Folge. Bd. 124, 109-127 (1981).
- 54.- M. Kestigian, J.G. Dickinson and Roland Ward., Ion- Deficient Phases in Titanium and Vanadium Compounds of the Perovskite Type. Journal of American Chemical Society, 79, 5598-5601 (1957).
- 55.- H.F. Kay, H.J. Wellard and P. Vousden . Atomic Positions and Optical Properties of Barium Titanate. Nature. 163, 636-637 (1949).
- 56.- James W. Edwards, Rudolph Speiser and Herrick L. Johnston., Structure of Barium Titanate at Elevated Temperature., Journal of American Chemical Society, 73, 2934-2935 (1951).

- 57.- Howard T. Evans Jr. An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate. *Acta Crystal*, 14, 1019-1026 (1961).
- 58.- W. F. Forrest & R. M. Hinde, Crystal Structure of Barium Titanate, *Nature*, 156, 177 (1945).
- 59.- Helen D. Megaw. Crystal Structure of Barium Titanate, *Nature*, 155, 484 (1945).
- 60.- J.G. Dickson, Lewis Katz and Roland Ward. Compounds with The Hexagonal Barium Titanate Structure, *Journal of American Chemical Society*, 83, 3026-3029 (1961).
- 61.- Robinson D. Burbank and Howard T. Evans Jr. The Crystal Structure of Hexagonal Barium Titanate, *Acta Crystal.* 1, 330-337 (1948).
- 62.- Helend D. Megaw. Changes in Polycrystalline Barium-Strontium Titanate at Its Transition Temperature. *Nature*, 157, 20-21 (1946).
- 63.- Lothar H. Brixner. Preparation and Structure Determination of Some New Cubic and Tetragonally-Distorted Perovskites, *J.Phys. Chem.*, 64, 165-166 (1960).
- 64.- Kyoichi Kinoshita and Akihiko Yamaji. Grain-size Effect on Dielectric Properties in Barium Titanates, *Journal of Applied Physics*, 47, 1, 371-373 (1976).
- 65.- G.C. Danielson. Domain Orientation in Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>, *Acta Crystal*, 2, 90-93 (1949).
- 66.- K.S. Mazdyasni, R.T. Dolloff and J.S. Smith II. Preparation of High Purity Submicron Barium Titanate Powders. *Journal of American Ceramic Society*. 32, 10, 523-526 (1969).
- 67.- F. Chaput. J.P.Boilot. Chemical Processing of (Ba,Sr)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Perovskite Ceramics. *Journal of Materials Science Letter*. 6,1110-1112 (1978).
- 68.- J.G. Mc Carty and H. Wise. Perovskite Catalyst for Methane Combustion. *Catalysis Today*, 8, 231-248 (1990).
- 69.- Smith. J.M. Chemical Engineering Kinetics. Mc Graw Hill. Singapore (1981).
- 70.-David P. Shoemaker and Carl W. Garland. Experimentos en Fisicoquímica. Ed. UTEHA. 2ª Ed. México (1968).
- 71.- Wesley WM. Wendlant. Thermal Analysis. Third Edition. Vol. 19. John Wiley & Sons. U.S.A. (1986).
- 72.-Y. Iwasawa. Chemical design and Characterization of Catalysis: an approach to dynamic catalysis design. *Catalysis Today*, 18, 21-72(1993).