



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

SÍNTESIS DE ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS DE METALES DE
TRANSICIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A N

LIDIA CRISTINA MARTÍNEZ CASTELLANOS

TERESA PÉREZ PICO

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darnos el privilegio de ser parte de ella.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por la formación académica recibida.

Se agradece al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) el apoyo brindado para la realización de esta tesis.

A nuestra asesora Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por habernos permitido trabajar con ella, por compartir sus conocimientos, por su apoyo y paciencia en la realización de esta tesis.

A nuestros sinodales Q. Elia Catalina León Arias, Dra., Ana Leticia Fernández Osorio, M.C. Ofelia Vega Vázquez, M.C. Marina Lucia Morales Galicia y Dr. Juan Manuel Aceves, por sus comentarios para mejorar y enriquecer esta tesis.

A todos los profesores de la FESC por su tiempo y dedicación en nuestra formación profesional.

LIDIA y TERE

DEDICATORIAS

A Dios por darme la vida y estar conmigo en todo momento, por darme amor y fuerza para mejorar día a día. GRACIAS

A mis padres, Cristina Castellanos y Miguel Martínez, que me han dado todo el apoyo y cariño que una persona necesita, a quienes no hay forma de agradecer todo el esfuerzo y sacrificio que han hecho por mí. Solo quiero que sepan que mis triunfos son suyos. GRACIAS

A mis hermanas Nancy y Carolina por compartir los momentos buenos y malos en mi vida.

A mis amigos Alejandra, Claudia, Mary, Rosa, Sandy y Tere de quienes se que no sentirán envidia si triunfo, y sí fracaso no me abandonarán, porque de ellos siempre habrá una palabra de aliento.

También a mis cuates Rubén y José Luis por haberme hecho más agradable y divertida la estancia en la escuela.

A mis compañeros de generación, Eva, Wendy, Jorge, Ricardo, Rafael, David, Ernesto, Cesar, Roberto, Sandra, Ana Lilia, Alejandro V, José Luis V. por brindarme su amistad.

También a Lidia, Aldonza, Víctor, Aldo, Manuel, Adán y Paco que formaron parte de esta generación.

A todas las demás generaciones de Química e Ing. Química por su amistad.

A todas las chavas y Coach's de americano de Química por dejarme compartir los triunfos y derrotas con ustedes.

Al personal de la biblioteca, muy en especial a Don Memo por su trato amable y por brindar siempre una sonrisa.

L. C. M. C.

DEDICATORIAS

A DIOS

Por llenar mi vida de bendiciones, porque en los momentos más difíciles has estado siempre conmigo.

Pero sobre todo, por permitirme contar con mis padres, hermanos y excelentes amigos.

A MIS PADRES

Por darme el privilegio de existir y ser su hija.

Por ser un gran ejemplo de lucha incansable para conseguir mis metas.

Son mi inspiración y mi más grande tesoro.

A MI MADRE

Por ser mi incondicional, por que ha pesar de todo siempre has creído en mí y me has apoyado. Este logro es tuyo también.

A MIS HERMANOS

Martha, Cecilio, Juan y Tachio por brindarme su apoyo cuando lo he necesitado.

A José por que además de hermano ha sido como un padre.

A Luis por su apoyo incondicional durante todo este tiempo, por la paciencia y por darme siempre ánimos para seguir adelante. Este logro lo comparto contigo.

A MIS AMIGOS

Rosa, Claus, Lucy, Rubén, Ale, Lidia y Jazz por su amistad, por compartir buenos y malos momentos, por escucharme y darme ánimos en todo momento, y porque siempre podré contar con ustedes.

A Chepina, Gaby y Gustavo, porque a pesar de la distancia me recuerdan y me desean siempre lo mejor.

A MIS COMPAÑEROS DE GENERACION

César, Sandy, Eva, Jorge, José Luis, Roberto, Mary, Rafa, Wendy, José Luis Varela, David, Ernesto y Ricardo por las charlas y los momentos compartidos.

A Rubén y José Luis por su excelente sentido del humor, porque siempre me hicieron reír a carcajadas con sus ocurrencias

A TODAS LAS GENERACIONES DE LA CARRERA DE QUÍMICA

Con quienes compartí momentos agradables y me brindaron su amistad.

A Blanca Q₂₉

Por su ayuda; pero sobre todo por su amistad.

A MIS PROFESORES

Por su tiempo y dedicación, en especial a José Antonio López, Antonio Trejo Lugo, Franco Pérez Arévalo y Guadalupe Pérez Caballero.

AL PERSONAL DE LA BIBLIOTECA

En especial a Don Memo y el Lic. Romel por su apoyo, comprensión y excelente calidad humana.

TERESA PÉREZ PICO

ÍNDICE	PAGINA
OBJETIVO GENERAL	iv
OBJETIVOS PARTICULARES	v
INTRODUCCIÓN	vi
CAPÍTULO I	
1.1 Antecedentes	1
1.2 Métodos de preparación de nanopartículas.....	2
1.3 Propiedades Físicas	3
1.4 Propiedades Físico-Químicas de superficie.....	4
1.5 Aplicaciones de nanopartículas	5
CAPÍTULO II	
2.1 Estructura Cristalina	7
2.2 Propiedades de óxidos con estructura de espinela	13
CAPÍTULO III	
3.1 Método Sol-Gel.....	24
3.2 Difracción de rayos X (DRX)	25
3.3 Análisis Térmicos	29
3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	31
3.5 Teoría de la espectroscopía UV-Visible	32
CAPÍTULO IV	
4.1 Trabajo Experimental	36
CAPÍTULO V	40
Resultados y discusión	
5.1 Formación de la espinela de NiAl ₂ O ₄	40
5.1.1 Difracción de rayos X del gel de Ni(OH) ₂ y Al(OH) ₃	41
5.1.2 Medición del tamaño de partícula	43
5.1.3 Método de refinamiento Rietveld.....	45
5.1.4 Espectroscopia UV-Visible de la espinela de NiAl ₂ O ₄	47
5.1.5 Microscopía electrónica de barrido de la espinela de NiAl ₂ O ₄	48
5.2 Formación de la espinela de NiCr ₂ O ₄	49
5.2.1 Difracción de rayos X del gel de Ni(OH) ₂ y Cr(OH) ₃	49
5.2.2 Medición del tamaño de partícula	51
5.2.3 Espectroscopía UV-Visible de la espinela de NiCr ₂ O ₄	52

5.2.4 Microscopía electrónica de barrido de la espinela de NiCr ₂ O ₄ ...	53
CONCLUSIONES	54
ANEXO 1	55
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56



OBJETIVO GENERAL

Sintetizar óxidos de metales de transición mediante el método Sol-Gel para obtenerlos en tamaño de nanopartículas (10–100nm); para su aplicación en almacenamiento de sistemas de información.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar óxidos nanoestructurados de NiAl_2O_4 y NiCr_2O_4 utilizando el método Sol-Gel
- Determinar sus temperaturas de síntesis mediante análisis térmicos (ATG, ATD)
- Caracterizar sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X (DRX)
- Determinar sus ambientes de coordinación mediante espectroscopía UV-Visible
- Determinar la morfología de las nanoestructuras mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)



INTRODUCCIÓN

Los óxidos metálicos se caracterizan por ser compuestos formados por aniones de oxígeno y cationes metálicos, en este trabajo se estudian los óxidos de NiAl_2O_4 y NiCr_2O_4 los cuales presentan cationes de la primera serie de elementos de transición.

Poseen estructura cristalina de empaquetamiento compacto, cúbica centrada en la cara, representada por estructuras de tipo espinela.

Se caracterizan por ser térmicamente estables arriba de 1400°C y por sus interesantes propiedades magnéticas y ópticas, las cuales dependen de la manera en que se distribuyen los cationes metálicos dentro de la estructura cristalina.

Son importantes por sus aplicaciones tecnológicas entre las cuales se pueden mencionar: pigmentos cerámicos, materiales refractarios, recubrimientos, pero sobre todo en almacenamiento de sistemas de información.

Los materiales nanoestructurados se caracterizan porque sus propiedades químicas y físicas dependen del tamaño de partícula, es entonces el objetivo de este trabajo sintetizar estos óxidos en nanoescala.

El método de preparación seleccionado es el de Sol-Gel partiendo de precursores en soluciones acuosas, obteniendo tamaños de partículas entre 12-13 nm.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía UV-Visible.



CAPITULO I

1.1 ANTECEDENTES

La palabra "nanotecnología" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, medidas extremadamente pequeñas: "nanos" (10^{-9} m), que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis, llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman [1].

Así se puede definir a la nanotecnología como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala.

Cuando se manipula la materia a tal escala, aparecen fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas.

En dichos materiales, donde un enlace químico está presente, la deslocalización de los electrones de valencia puede ser importante, y puede variar con el tamaño del sistema. Este hecho, asociado con los cambios estructurales y con la variación del tamaño puede llevar a diferentes propiedades físicas y químicas, dependiendo del tamaño. Ahora se puede demostrar que muchas de las propiedades dependen del tamaño de las partículas a nanoescala, incluyendo propiedades magnéticas, ópticas, puntos de fusión, calores específicos y, además actividad superficial.



Cuando las partículas ultra finas son comprimidas en sólidos a macroescala, estos materiales voluminosos a veces muestran nuevas propiedades.

1.2 METODOS DE PREPARACION DE NANOPARTICULAS

Algunos métodos de preparación de nanopartículas de óxidos metálicos son los siguientes:

Método sol-gel: Este método se distingue por el incremento en la viscosidad, el cual ocurre en un punto de la secuencia de pasos, los cuales constan de: a) formación del sol, b) tratamiento del sol para formar un gel y c) una vez formado el gel este se calienta para eliminar el disolvente, descomponer aniones precursores y para permitir el reordenamiento del sólido y favorecer la cristalización. En el proceso sol-gel la síntesis de óxidos inorgánicos es llevada a cabo por precursores inorgánicos y organometálicos [2].

Precipitación y digestión: Es un método de precipitación directa, donde se controlan las condiciones de reacción y postratamiento. Por ejemplo, la precipitación controlada de hidróxidos metálicos se hace posible con el pH. En algunos casos, el tamaño de partícula puede ser controlado en un segundo paso, donde un alcóxido metálico se convierte a un óxido por tratamiento térmico en solución acuosa, a este proceso se le llama digestión. Con este método, se pueden preparar pequeñas partículas del orden de 5 a 180 nm [3], [4].



Pirólisis de aerosoles: Este método comprende la formación de minúsculas gotitas de solución de sales por nebulización. Como las gotitas fluyen, son calentadas cada vez más y más, causando primero la evaporación del solvente y después la reacción química. El aparato de pirólisis incluye un nebulizador, la formación del aerosol, un secador y un colector [5].

1.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Las nanopartículas muestran nuevas propiedades físicas por dos razones: (1) Por efectos de tamaño finito en el cual las bandas electrónicas caen a orbitales moleculares con la disminución del tamaño, y (2) efectos y fenómenos de superficie e interfase.

COMPORTAMIENTO METÁLICO

En pequeñas partículas el comportamiento metálico cesa con la disminución del tamaño. Por supuesto, esto puede reconocerse que un átomo metálico simple puede no comportarse como un metal. En realidad grupos de hasta 100 átomos no muestran tal comportamiento; sin embargo, la región de 100 a 10000 átomos deben conforme a esta teoría, mostrar efectos de tamaño cuántico y probablemente una transición de comportamiento metálico a no metálico. Esto es, hay una modificación gradual de características del estado sólido. Tal como densidad casi continua para estados electrónicos [6].



COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

Para comprender el comportamiento de las nanopartículas magnéticas es necesario mencionar que el magnetismo se origina en metales como Ni, Co y Fe (metales ferromagnéticos) debido a electrones deslocalizados. El siguiente criterio se establece para la existencia del ferromagnetismo: (1) ya que debe haber electrones en bandas de energía parcialmente llenas para que los niveles de energía vacantes estén disponibles y así los electrones con espines desapareados se muevan; (2) la densidad de los niveles en la banda debe ser alta para que ocurra la alineación del espín con solo un pequeño incremento de energía; (3) la red del cristal debe tener un espaciado apropiado para que los espines de los electrones d en un átomo puedan alinearse con los espines de un átomo vecino [7].

PROPIEDADES ÓPTICAS

Las nanopartículas, sean metálicas o semiconductoras, muestran propiedades ópticas únicas. Básicamente, cuando una partícula metálica es bastante pequeña, los átomos se comportan colectivamente como un todo para formar un “orbital molecular” dentro del cual ocurre la absorción de luz visible.

1.4 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SUPERFICIE

Si las nanopartículas son bastantes pequeñas (1-10 nm.), una porción significativa del total de los átomos, se encuentran en la superficie; por ejemplo, una partícula de 3 nm tiene el 50% de átomos en la superficie. En suma se pueden esperar diferencias intrínsecas en las propiedades fisicoquímicas de la superficie debido a



características inusuales como la morfología y los defectos, quizás en altas concentraciones y estados electrónicos que afectan la superficie.

Los sólidos dan una gran área superficial, dependiendo de si están en forma de polvos finos, granulares o simples cristales, es decir, el área superficial depende del tamaño de partícula. Por ejemplo, el MgO tiene una densidad de 3.58 gcm^{-3} y por lo tanto un cristal simple de MgO en la forma de cubo perfecto y masa de 3.58 g puede tener un volumen de 1 cm^3 . El cristal puede tener seis caras, cada una con área de 1 cm^2 , y por lo tanto el área superficial del cristal es de 6 cm^2 ó $6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Ahora bien, si una muestra de polvos finos en la cual cada partícula es también un cubo perfecto de $10 \mu\text{m}$ de dimensión, se pulveriza en un mortero, el polvo ahora contiene $(10^3)^3 = 10^9$ cristales, cada uno con un área superficial de $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ (que multiplicado por 10^9 es igual a $6 \times 10^3 = 600 \text{ m}^2/\text{g}$).

1.5 APLICACIONES

Entre los usos y aplicaciones de las nanopartículas están las siguientes:

DROGAS TERAPÉUTICAS: Es posible producir nuevos fármacos en estado sólido por producción simple de sus nanopartículas. La gran área superficial de estas pequeñas partículas permite que se puedan solubilizar dentro del torrente sanguíneo, donde micropartículas normales o partículas muy grandes no pueden hacerlo.

COMPUTADORAS ÓPTICAS / QUÍMICAS: Al tener arreglos de dos o tres dimensiones de metales o nanopartículas semiconductoras, éstas muestran propiedades ópticas y magnéticas especiales. Dichos materiales pueden tener numerosas aplicaciones en la industria electrónica, incluyendo computadoras ópticas [8].



MEJORAMIENTO DE MATERIALES CERÁMICOS Y AISLANTES: La compresión de partículas cerámicas a nanoescala forma objetos sólidos más flexibles, aparentemente por los amplios límites de tamaño que existen en las partículas [9].

PURIFICACIÓN DE AGUA: Polvos finos de metales reactivos como Fe y Zn muestran alta reactividad hacia los compuestos policlorados de fenilo en medio acuoso, por lo que se han implementado membranas porosas de metales para purificar aguas subterráneas contaminadas con dichos compuestos [10].

CATÁLISIS: Lo que es significativo en el contexto químico de los materiales nanoestructurados, es que la catálisis heterogénea es dependiente del tamaño de las nanopartículas metálicas (porcentaje de dispersión como una medida de la fracción de átomos metálicos en la superficie y las reacciones que fueron obtenidas) y de la forma (caras cristalinas, bordes y esquinas, los cuales son defectos que aumentan la superficie activa) por lo que hay numerosas investigaciones en este campo.

FLUIDOS MAGNÉTICOS: Los ferrofluidos son soluciones coloidales que contienen pequeñas partículas magnéticas estabilizadas con ligandos surfactantes, y son importantes selladores de vacío, amortiguadores viscosos y selladores de exclusión de contaminación. Con mejoras, otras aplicaciones pueden ser importantes tal como en conductores de calor controlados magnéticamente y ácidos de minerales para separación magnética [11].



CAPITULO II

2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Los óxidos preparados en este trabajo presentan estructura de tipo espinela, que se representa con el grupo espacial $Fd\bar{3}m$. La celda primitiva de espinela, consiste en dos unidades moleculares AB_2X_4 y es representada por dos octantes, con dos posiciones atómicas indicadas en el diagrama.

Cuatro celdas primitivas como se muestra en la figura 2.1 combinan formas convencionales de celdas cúbicas de espinela. La estructura presenta 8 fórmulas unidad $8AB_2O_4$ la cual consta de 32 aniones, 8 cationes divalentes y 16 cationes trivalentes para dar un total de 56 átomos por celda unitaria.

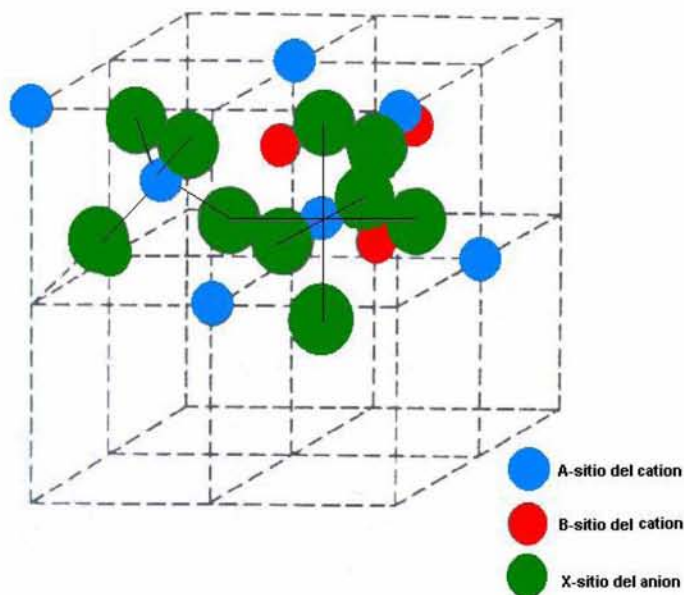


Figura 2.1 Celda unitaria de espinela



La red de Bravais de la celda convencional es cúbica centrada en la cara. La fórmula base consiste de dos unidades.

Los iones oxígeno son grandes con una estructura de empaquetamiento cúbico compacto, cuyos intersticios octaédricos y tetraédricos son ocupados por cationes pequeños (metales de transición). Este tipo de estructura se observa en la figura 2.2

Cada ion de oxígeno genera dos sitios tetraédricos y un sitio octaédrico dando un total de 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos de los cuales se ocupan 1/8 de sitios tetraédricos (8) y la mitad de los sitios octaédricos (16) [12].

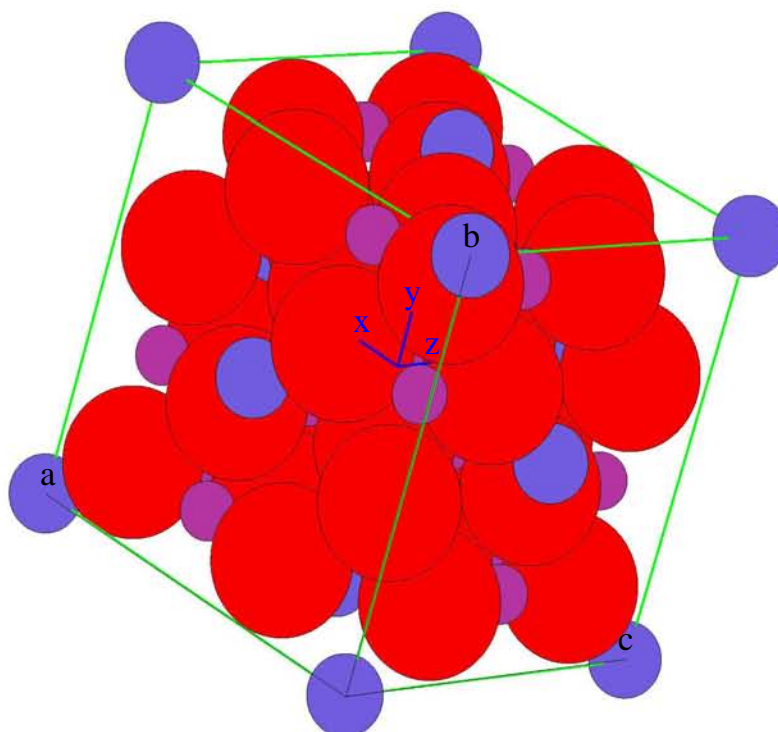


Figura 2.2 Estructura de espinela que muestra un empaquetamiento cúbico compacto



La presencia de cationes en los sitios intersticiales causa el subenrejamiento del oxígeno, por lo que la celda se deforma y los sitios tetraédricos coordinados se expanden causando un ligero desplazamiento de los aniones de oxígeno a lo largo de las celdas diagonales. Por consiguiente, los radios de los sitios tetraédricos y octaédricos se calculan en relación con los parámetros de desplazamiento del oxígeno denominado u

$$r_{\text{tet}} = (u - 1/4)a_0 - R_0$$

$$r_{\text{oct}} = (5/8 - u)a_0 - R_0$$

Donde R_0 es el radio del oxígeno y a_0 es el parámetro de red.

Los compuestos con estructura de espinela tienen sus cationes divalentes y trivalentes en intersticios tetraédricos y octaédricos. Verwey y Heilmann fueron los primeros que introdujeron los términos de espinela normal e inversa. En espinelas normales, los cationes están en sitios que pueden ser supuestos de la fórmula AB_2O_4 por ejemplo, con los cationes A^{2+} en sitios 8a (tetraédricos) y los cationes B^{3+} en sitios 16d (octaédricos). En espinelas inversas la mitad de los cationes B^{3+} están en sitios 8a tetraédricos, dejando el resto de los cationes A^{2+} y B^{3+} para que ocupen los sitios 16d. Usualmente la ocupación de los sitios 16d es desordenada.

La fórmula para distinguir entre una espinela normal y una espinela inversa es la siguiente:



tet = tetraédrico

oct = octaédrico



La estructura de espinela se encuentra para compuestos AB_2O_4 de tres tipos: 1) A^{+2}, B^{+3} , 2) A^{4+}, B^{2+} y 3) A^{6+}, B^{+} conocidos como espinelas 2:3, 4:2 y 6:1 respectivamente.

La distribución de los cationes puede ser cuantificada utilizando el parámetro, γ , el cual corresponde a la fracción de cationes A^{2+} en el sitio octaédrico:

Normal	$[A]^{tetra}[B]^{oct}O_4$	$\gamma = 0$
Inversa	$[B]^{tetra}[A,B]^{oct}O_4$	$\gamma = 1$
Al azar	$[B_{0.67}A_{0.33}]^{tetra}[A_{0.67}B_{1.33}]^{oct}O_4$	$\gamma = 0.67$

El grado de inversión se puede determinar por difracción de rayos X, absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear, resonancia paramagnética, difracción de neutrones y espectroscopía Mössbauer [13].

Las longitudes de los enlaces en sitios tetraédricos y octaédricos varían en función de la temperatura, por expansión térmica y por cambio en el parámetro de inversión. Los enlaces catión-oxígeno en sitios tetraédricos tienden a disminuir en tamaño con la temperatura; debido a la ocupación de los sitios octaédricos por cationes trivalentes pequeños. En algunas espinelas el volumen se incrementa con la temperatura, pudiendo ser en algunos casos anormalmente alto. El conocimiento del grado de desorden a diferentes temperaturas permite determinar la expansión térmica y el ambiente de coordinación de cationes de metales de transición.



La distribución de los cationes puede ser explicada en términos de la teoría de campo cristalino. Dunitz y Orgel mostraron que un catión presenta energía de estabilización de campo cristalino dependiendo del ambiente de coordinación en que se encuentre. En las espinelas la teoría es válida por ocurrir enlaces iónicos en su estructura. Dependiendo del tipo y lugar preferente de los cationes, y así son posibles diferentes propiedades magnéticas. Estos sitios preferentes, están relacionadas con la “energía preferencial de sitio octaédrico” (OSPE), y están indicadas por los cationes más comunes en la espinela y están presentados en la tabla 2.1[14].

Relativamente la OSPE negativa para cada catión indica una fuerte preferencia al sitio octaédrico (B) A la inversa, los sitios preferentemente tetraédricos (A) son indicados por energías OSPE positivas.



Tabla 2.1 Energía Preferencial de Sitio Octaédrico (OSPE) para cationes

CATION	OSPE(KCAL/MOL)	SITIO PREFERENTE
Al ³⁺	-18.6	Fuerte B
Cd ²⁺	10	Fuerte A
Co ²⁺	-7.06	B
Cr ³⁺	-37.7	Fuerte B
Cu ²⁺	-15.2	Fuerte B
Fe ²⁺	-4.0	B
Fe ³⁺	~0.0	A o B
Mg ²⁺	-1.5	B
Mn ²⁺	~0.0	A o B
Ni ²⁺	-2.06	B
Ti ⁴⁺	1~2	A
V ³⁺	-12.8	B
Zn ²⁺	4	Fuerte A

En espinelas 2-3 hay una fuerte tendencia electrostática a favor de colocar el ion de mayor radio en las posiciones tetraédricas. Si la diferencia entre las energías preferentes de los cationes es grande, entonces el arreglo será normal o inverso; cuando la diferencia es pequeña, se obtiene una distribución intermedia como en el caso de las manganitas [15].



El parámetro de inversión depende de factores más complejos. Los principales factores que lo afectan son temperatura, contribución electrostática a la energía de red, radios catiónicos, cargas de cationes y efectos de campo cristalino [16]. Los efectos electrostáticos son evidentes de acuerdo a la constante de Madelung, puede darse el caso que los cationes se distribuyan aleatoriamente en un sitio y se distribuyan ordenadamente en otro. Se presentan en algunas espinelas subredes con sitios B ordenados, como en la magnetita y ferrita de litio [17].

Las espinelas normales del tipo 2-3 presentan un mayor potencial electrostático y por lo tanto son más estables que las 2-3 inversas; sin embargo, en las espinelas 4-2 la estructura inversa es la más estable. Las espinelas sintéticas generalmente presentan cierto grado de inversión, mientras que los cristales naturales no. De la misma manera las temperaturas elevadas incrementan el parámetro de inversión, conforme se incrementa el desorden disminuye el parámetro de oxígeno μ , debido a que los iones trivalentes ocupan sitios tetraédricos. De aquí que el parámetro de oxígeno también proporcione una medida del desorden de los cationes.

2.2 PROPIEDADES DE ÓXIDOS CON ESTRUCTURA DE ESPINELA

Las propiedades de los óxidos que se sintetizaron en este trabajo de tesis se explican con la teoría de campo cristalino.



TEORÍA DE CAMPO CRISTALINO

La teoría del campo cristalino (TCC) fue establecida por Bethe y Van Vleck. El desarrollo de las teorías del campo cristalino y del campo ligante fue contemporáneo con el de la teoría del enlace valencia, permanecieron principalmente dentro del campo de la física del estado sólido por cerca de 20 años. Después, en la década de 1950, los químicos comenzaron a aplicar la teoría del campo cristalino a los complejos de metales de transición [18].

La teoría del campo cristalino puro supone que la única interacción entre el ion metálico y los ligantes es de tipo electrostático o iónico y los ligantes se consideran como cargas puntuales negativas.

Con el fin de comprender claramente las interacciones que dan lugar a los efectos del campo cristalino, es necesario tener un conocimiento firme de las relaciones geométricas de los orbitales d . No existe una forma única de representar los cinco orbitales d , pero las representaciones más convenientes son como las mostradas en la figura 2.3.

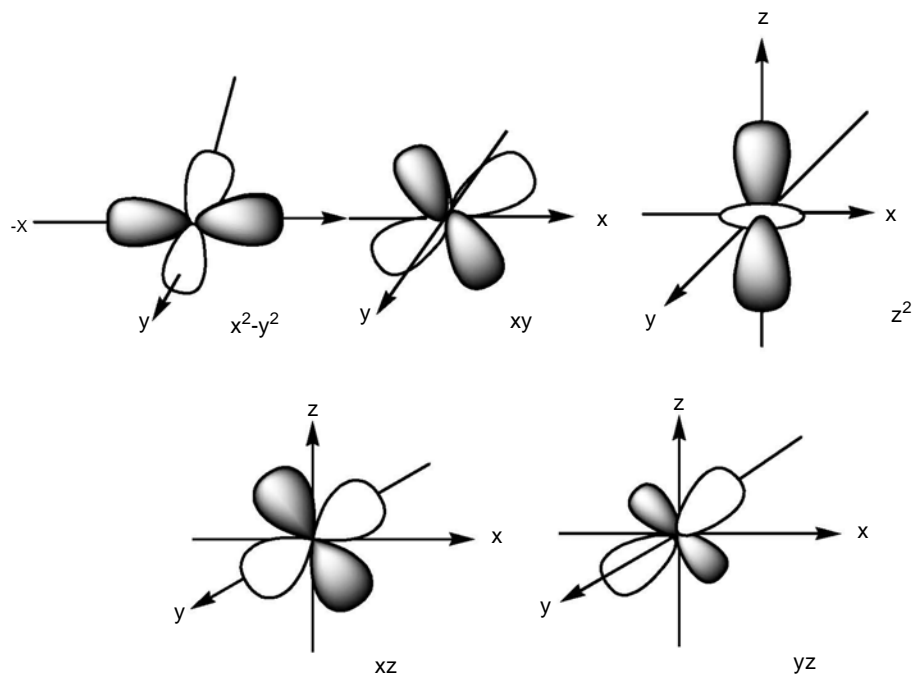


Figura 2.3 Disposición espacial de los cinco orbitales d

Los cinco orbitales d en un ion metálico aislado, en estado gaseoso, se encuentran degenerados. Si se coloca un campo de cargas negativas esféricamente simétrico alrededor del ion metálico, todos los orbitales aumentarán en energía como resultado de la repulsión entre el campo negativo y los electrones negativos de los orbitales, no obstante los cinco orbitales d permanecerán degenerados.

Si el campo proviene de la influencia de ligantes verdaderos (ya sea de ligantes aniónicos negativos o de la porción terminal negativa de ligantes dipolares como NH_3) la simetría del campo no se da totalmente esférica y se eliminará la degeneración de los orbitales d .



Considérese el caso de seis ligantes que se acercan para formar un complejo octaédrico. Por simplicidad, se puede considerar que los ligantes ocupan posiciones simétricas sobre los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas con el ion metálico en el origen como se indica en la figura 2.4. Al igual que en el caso de un campo esférico, todos los orbitales d aumentaran su energía con respecto al ion, debido a las repulsiones de cargas negativas. Sin embargo, en la figura es evidente que no todos los orbitales resultan afectados del mismo grado. Los orbitales que se encuentran sobre los ejes x , y , z que son (dz^2 y dx^2-y^2) sufren una repulsión mas fuerte que los orbitales con lóbulos dirigidos entre los ejes (dxy , dxz , dyz). Por tanto, los orbitales d se dividen en dos conjuntos y los orbitales dz^2 y dx^2-y^2 tienen mayor energía que los otros tres.

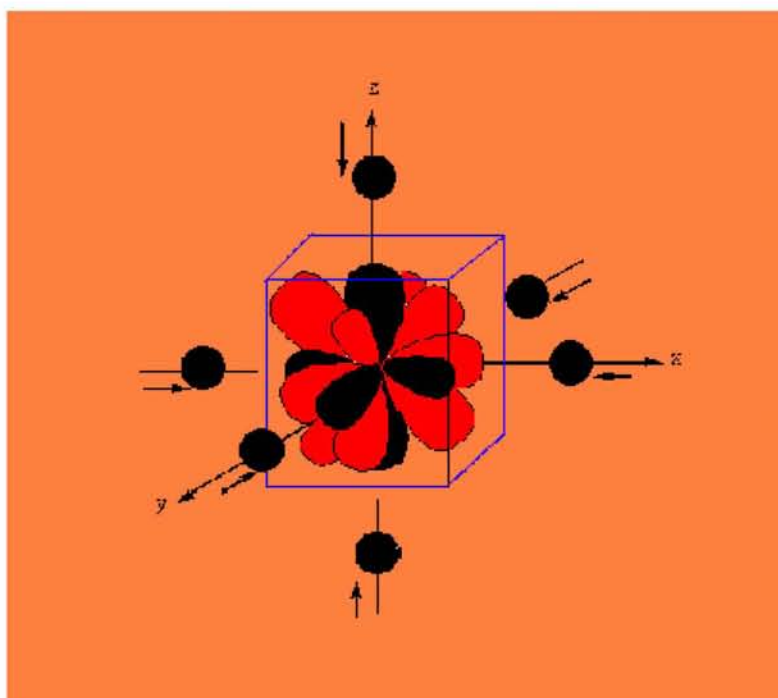


Fig.2.4 Conjunto completo de orbitales d en un campo octaédrico. Los orbitales e_g están en rojo y los t_{2g} en negro.



Los orbitales dz^2 y dx^2-y^2 se transforman en la representación e_g y los orbitales dxy , dxz , dyz se transforman en la representación t_{2g} . El nombre que generalmente se da a estos dos grupos también denota propiedades de simetría: t_{2g} para el conjunto con triple degeneración y e_g para el par con doble degeneración.

El grado en que los orbitales e_g y t_{2g} se separan en un complejo octaédrico se representa como Δ_o (el subíndice o significa octaédrico) o $10Dq$. Figura 2.5

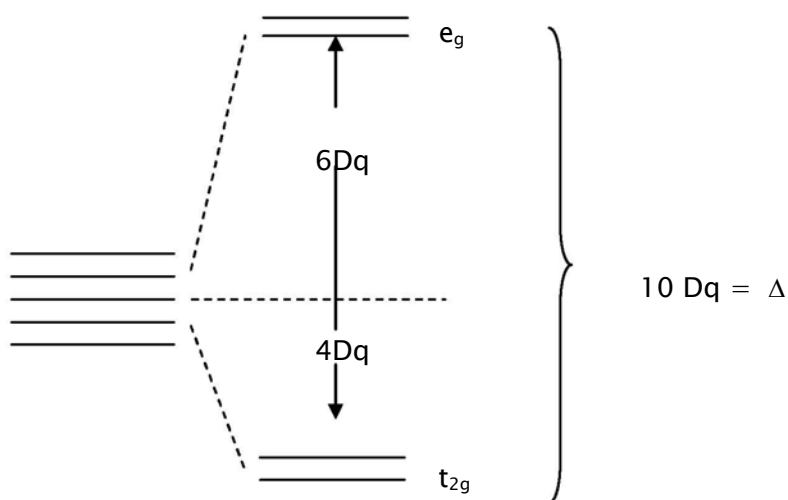


Fig.2.5 Desdoblamiento en la degeneración de los cinco orbitales d por un campo ligante octaédrico

Considérese el acercamiento de los ligantes como un proceso de dos etapas. En la primera etapa, los ligantes se aproximan al metal central y, en teoría, producen un campo esférico el cual repele todos los orbitales d en el mismo grado. En el segundo, los ligantes ejercen un campo octaédrico que divide la degeneración de orbitales. Al pasar de la primera a la segunda etapa se observa que el baricentro o “centro de



gravedad”, de los orbitales permanece constante. Es decir, la energía de todos los orbitales se eleva por la repulsión de los ligantes que avanzan en el paso uno, pero el simple reordenamiento de ligantes de un campo esférico de tipo teórico a un campo octaédrico no altera la energía promedio de los cinco orbitales d .

Para mantener el baricentro constante, es necesario que los dos orbitales e_g sean repelidos más por $0.6\Delta_o$ mientras los tres orbitales t_{2g} se estabilizan en un grado de $0.4\Delta_o$ como se indica en la figura 2.5. Esta constancia del baricentro de los orbitales d es válida en todos los complejos sin importar su geometría [19].

ESTABILIDAD TÉRMICA

Los compuestos que presentan estructura de espinela, son estructuras de empaquetamiento compacto, las cuales se definen como aquellas estructuras que aprovechan el espacio al máximo. A esto se deben sus altos puntos de fusión, por ejemplo, la espinela de $MgAl_2O_4$ tiene una temperatura de fusión de $2135^\circ C$, y se observa que su estructura cristalina no cambia con la temperatura.



PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Momento magnético

El momento magnético se genera por el movimiento de partículas cargadas. El movimiento electrónico que produce un momento magnético puede ser de dos tipos:

1. Movimiento del espín del electrón alrededor de su propio eje. El momento resultante de este “espín del electrón” se denomina momento magnético de espín μ_s .
2. Movimiento del electrón alrededor del núcleo da como resultado un momento magnético orbital μ_L .

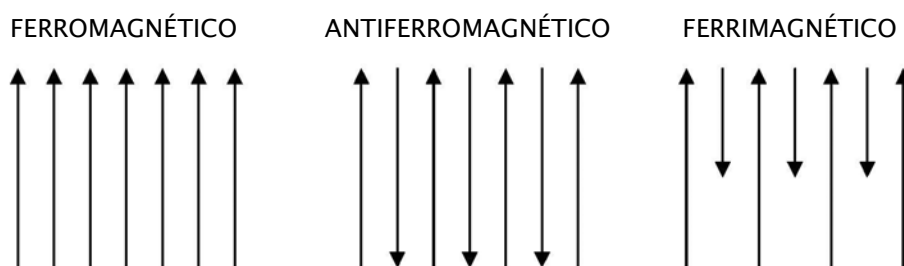
Sin embargo, μ_s contribuye mucho más al momento magnético observado, principalmente en metales de la primera serie de transición, que el momento orbital. Además, μ_s se puede relacionar con el número de electrones desapareados.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ magnetones Bohr}$$

Existen sólidos inorgánicos que muestran efectos magnéticos, también llamado diamagnetismo, la cual es una propiedad de todas las sustancias, y se caracteriza por tener presentes electrones sin aparear. Estos son usualmente localizados en iones metálicos. El comportamiento magnético es de esta manera restringido principalmente a compuestos de metales de transición y lantánidos, algunos de los cuales poseen electrones sin aparear d y f , respectivamente.



Los electrones sin aparear son orientados al azar en diferentes átomos, en tal caso el material es paramagnético. Si los electrones son alineados y son paralelos, y el material posee un momento magnético total este es ferromagnético. Alternativamente si los electrones son alineados en modo antiparalelo, y dan un momento magnético total a cero el comportamiento es antiferromagnético. Si la alineación de los espines es antiparalela, pero con números desiguales en las dos orientaciones, resulta un momento magnético neto y el comportamiento es ferrimagnético [20].



FERROMAGNETISMO

El ferromagnetismo se presenta en materiales en los que los átomos tienen momentos dipolares magnéticos permanentes; además, existe una fuerte interacción entre los momentos dipolares atómicos vecinos que los mantienen alineados incluso cuando se suprime el campo magnético externo.

Los materiales ferromagnéticos más comunes a la temperatura ambiente incluyen a los elementos hierro, cobalto y níquel, ya que al aumentar la temperatura en dichos materiales, disminuye la efectividad del acoplamiento entre átomos vecinos que causan el ferromagnetismo. La siguiente tabla muestra algunos materiales ferromagnéticos.



Tabla 2.2 Materiales ferromagnéticos

SUSTANCIA	MAGNETONES BOHR POR FÓRMULA UNIDAD	TEMPERATURA CURIE (°C)	TEMPERATURA CURIE (K)
Fe	2.22	770	1043
Co	1.72	1131	1404
Ni	0.604	358	631
CrO ₂	2.03	113	386
Gd	7.12	16	289
Dy	10	-188	85

FERRIMAGNETISMO

Los materiales ferrimagnéticos son similares a los antiferromagnéticos, en que dos de sus subredes están acopladas a través de un mecanismo super intercambiable creado en alineación antiparalela. De cualquier modo, un material antiferromagnético es diferente, los momentos magnéticos sobre los iones de la subred no son iguales y por lo tanto no se cancelan. La siguiente tabla muestra algunos materiales ferrimagnéticos.



Tabla 2.3 Materiales ferrimagnéticos

SUSTANCIA	MAGNETONES BOHR POR FÓRMULA UNIDAD	TEMPERATURA CURIE (°C)	TEMPERATURA CURIE (K)
MnO•Fe ₂ O ₃	5.0	300	573
FeO•Fe ₂ O ₃	4.1	585	858
CoO•Fe ₂ O ₃	3.7	520	793
NiO•Fe ₂ O ₃	2.4	585	858
CuO•Fe ₂ O ₃	1.3	455	728
MgO•Fe ₂ O ₃	1.1	440	713

PROPIEDADES ÓPTICAS

Una sustancia aparece coloreada porque absorbe luz que corresponde a una o más longitudes de onda de la región visible del espectro electromagnético y transmite o refleja otras longitudes de onda.

El color espectral es el color asociado con las longitudes de onda de la luz absorbidas por la muestra. Cuando se absorben ciertas longitudes de onda visibles de la luz “blanca” incidente, la luz *no absorbida* permanece visible para nosotros como luz transmitida o reflejada. El color complementario es el color asociado con las longitudes de onda que no son absorbidas por la muestra [21].



Los compuestos de los elementos de transición se caracterizan por tener cinco orbitales d parcialmente ocupados ($3d$ en la primera serie y $4d$ en la segunda), cada uno de ellos es capaz de alojar a un par de electrones; y se caracterizan por ser coloreados y, por consiguiente, sus espectros de absorción presentan señales de baja intensidad en la región visible e infrarrojo cercano ($4000-100000 \text{ \AA}$; $25000-10000 \text{ cm}^{-1}$).

Las señales débiles surgen de la transición de los electrones de un nivel d a otro d y, por consiguiente, se les designa como transición $d-d$ [22], [23].



CAPÍTULO III

3.1 MÉTODO DE SOL-GEL

En el proceso de sol-gel una solución de compuestos metálicos o una suspensión de partículas muy finas en un líquido (referido como sol) es convertida en una masa muy viscosa (el gel). Se distinguen dos diferentes procesos de sol-gel, dependiendo de si un sol o una solución son utilizados.

Al iniciar con un sol, los materiales en gel consisten en partículas coloidales identificables que pueden estar juntas al mismo tiempo por fuerzas superficiales en una red. Cuando se usa una solución (una solución de compuestos organometálicos como un alcóxido metálico), el material gelado en muchos casos puede consistir en una red de cadenas poliméricas formadas por reacciones de hidrólisis y condensación.

El término *sol-gel* es usado generalmente para describir la preparación de materiales cerámicos por un proceso que implica la preparación de un sol, la gelación del sol, y la eliminación del líquido. Un *sol* es una suspensión de partículas coloidales en un líquido o una solución de moléculas poliméricas con un tamaño determinado. El término gel se refiere a la masa semirígida formada cuando las partículas coloidales son acomodadas en forma de una red o cuando las moléculas poliméricas están inter-unidas.



En el caso de partículas de geles multicomponentes, se han empleado varias rutas para su preparación, incluyendo (1) coprecipitación de mezclas de óxidos o hidróxidos, (2) mezcla de soles de diferentes óxidos o hidróxidos, y (3) mezcla de soles y soluciones.

En la técnica de coprecipitación, la aproximación general es la mezcla de diferentes soluciones salinas o soluciones de alcóxidos para dar la composición requerida, seguida por hidrólisis con agua. El material precipitado es usualmente referido a un gel, pero en forma diferente a los geles producidos de dispersiones de partículas coloidales, normalmente no son dispersables en agua. El éxito del método depende en controlar la concentración de los reactivos, el pH y la temperatura de la solución producida de la mezcla de los productos con la homogeneidad química deseada [24], [25].

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La difracción de rayos X tiene dos usos principales en química del estado sólido. Primera: casi todas las estructuras cristalinas son resueltas por difracción de rayos X. Segundo: todos los sólidos cristalinos tienen sus propias características de rayos X, los polvos por ejemplo, son usados como un promedio de huellas digitales. De cualquier modo, la difracción de rayos X en polvos tiene muchas otras aplicaciones además de la identificación directa de fases. Esto incluye: estudio de polimorfismo en fármacos, transición de fases y soluciones de sólidos, determinación precisa de parámetros de celda unitaria, medida del tamaño de la partícula y determinación de diagramas de fase.



Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda próximas a 1 \AA . Se producen cuando partículas cargadas de alta energía (electrones acelerados a 30 kV) colisionan con la materia. Los espectros de rayos X que se producen tienen dos componentes, una serie de longitudes de onda llamadas “radiación blanca” y un determinado número de longitudes de onda monocromáticas.

Para la difracción se utilizan los rayos X monocromáticos, se lleva a cabo el siguiente procedimiento: un filamento de Wolframio calentado se usa como cátodo con una diferencia de potencial de 30 kV con respecto al ánodo, hecho de Cu, por lo que se emiten los rayos X al chocar los electrones con el tubo de cobre. El tubo de rayos X está al vacío para evitar la oxidación del cátodo. Los rayos X “salen” por “ventanas” de berilio. Los elementos de mayor peso atómico absorben los rayos X (como el Pb que se utiliza como pantalla protectora) mientras que el Berilio los deja pasar sin dificultad, debido a los electrones y masa atómica.

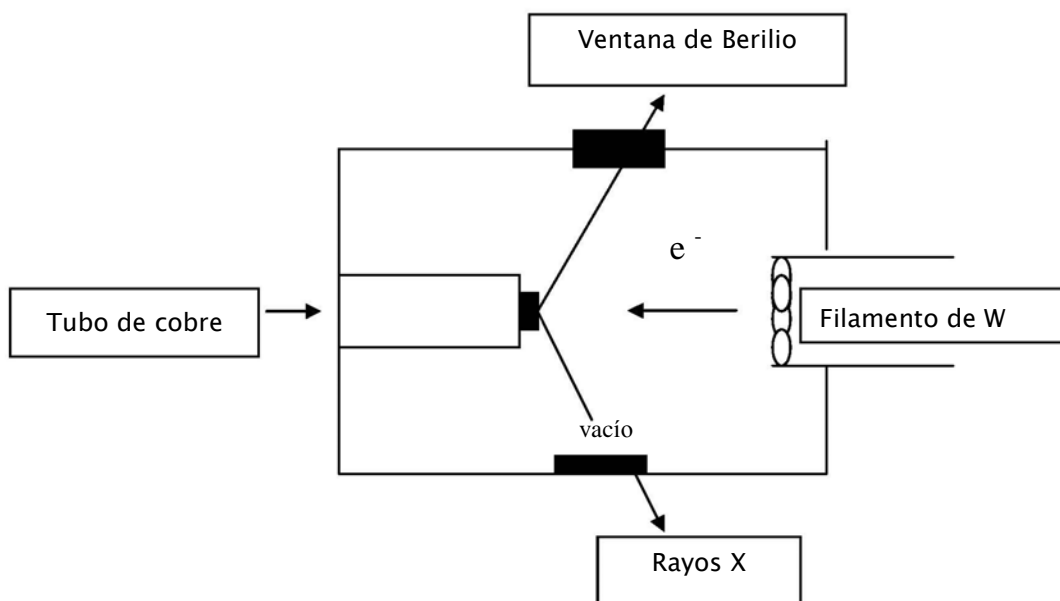


Figura 3.1 Esquema de la emisión de rayos X



MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

La difracción de rayos X de polvos, es empleada para medir el promedio del tamaño de un cristal en una muestra de polvos, con un diámetro menor o igual o 2000 Å. Las líneas en una difracción de polvos patrón son de amplitud finita, pero si las partículas son muy pequeñas las líneas son usualmente amplias. La amplitud incrementa con la disminución del tamaño de la partícula. El límite es alcanzado con diámetros de partícula con un rango de 20 a 100 Å [26], [27].

La fórmula comúnmente aceptada para obtener el tamaño de partícula es la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde t es el diámetro del cristal (en Å), λ es la longitud de onda de rayos X, θ el ángulo de Bragg, y β se obtiene de la fórmula siguiente:

$$\beta = B - b$$

Donde B es la diferencia de $2\theta_2 - 2\theta_1$ (θ es el valor del ángulo de Bragg de las reflexiones en un difractograma), $b = 0.16$ y β se expresa en radianes.



METODO DE REFINAMIENTO RIETVELD

Los métodos de refinamiento de estructuras cristalinas se caracterizan por ubicar átomos o iones dentro de la celda unitaria para obtener parámetros de red, longitudes de enlace con alta precisión, además, también sirve para cuantificar fases cristalinas.

El método de Rietveld se originó en 1982 para refinar estructuras partiendo de difracción de neutrones, más adelante se generalizó para patrones de difracción de rayos X [28].

El programa de cómputo escrito en Fortran, empezó a circular en 1985 con diferentes nombres, RIETAN para el sistema japonés, WYR para el alemán y DBWS para el sistema americano.

CARACTERÍSTICAS DEL PROGRAMA

El programa requiere dos archivos, el Fort4 que reúne los datos del difractograma, y el archivo Fort5 que reúne los datos cristalográficos y parámetros del equipo de difracción. El programa simula un difractograma en función de los datos cristalográficos y calcula diferencias por el método de mínimos cuadrados entre el difractograma experimental (Fort4) y el simulado [29].

Cuando estas diferencias son mínimas se aceptan los parámetros obtenidos del refinamiento, algunos de ellos son: parámetro de escala, parámetros de red, coordenadas de los átomos, números de ocupación y % de concentración de las diferentes fases cristalinas, entre muchos otros [30].



En este trabajo se utilizó el programa DBWS 9411 para calcular las concentraciones de las fases NiAl_2O_4 y NiO , que se obtuvieron en la síntesis del óxido de níquel y aluminio nanoestructurado.

3.3 ANÁLISIS TÉRMICOS

El análisis térmico se define como la media de las propiedades físicas y químicas de los materiales como una función de la temperatura.

Las aplicaciones de los análisis térmicos en la ciencia del estado sólido son muchas y varían con el estudio de las reacciones de estado sólido, la descomposición térmica y la fase de transición, en donde se determinan con diagramas de fase. Muchas clases de sólidos son “activos térmicamente” en una dirección o en otra y puede ser útil estudiarlos por análisis térmico [31].

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG) Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

La termogravimetría es una técnica para medir el cambio en peso de una sustancia en función de la temperatura o tiempo. La muestra, normalmente es de unos pocos miligramos en peso (10 mg), son calentados a una velocidad constante, característicamente a una distancia de 1 a $20^\circ\text{C min}^{-1}$, tiene un peso constante W_i , hasta que empieza a descomponerse a una temperatura T_i . Bajo condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición normalmente toma lugar durante extensas temperaturas T_i a T_f . Los pesos W_i , W_f y la diferencia de pesos, ΔW , son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos en los



cambios de composición. Por contraste, las temperaturas T_i y T_f dependen de variables como el índice de calentamiento, la naturaleza del sólido (por ejemplo el tamaño de partícula) y la atmósfera sobre la muestra.

En la siguiente figura se muestra el esquema del aparato de análisis termogravimétrico.

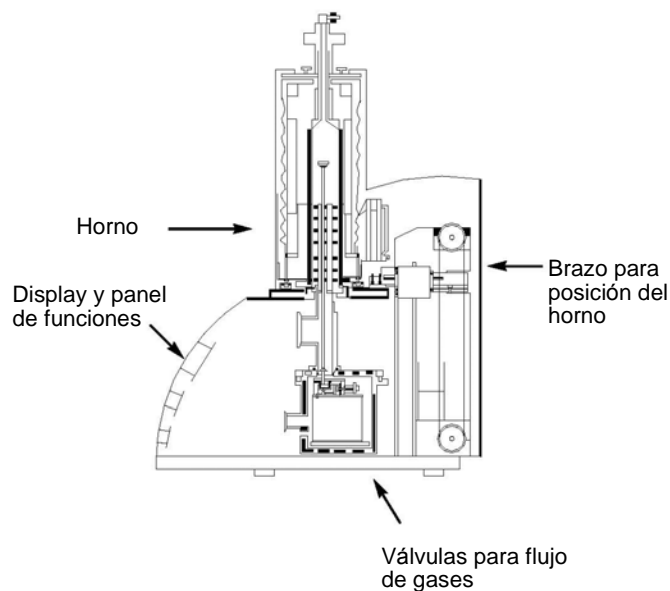


Figura 3.3 Esquema del aparato de análisis termogravimétrico

El análisis diferencial térmico (ATD) es una técnica en la cual la temperatura de la muestra es comparada con un material de referencia inerte, durante un cambio de temperatura programado. La temperatura de la muestra y el de referencia será la misma hasta que algún cambio térmico, como la fusión, descomposición o cambio en la estructura cristalina, que ocurre en la muestra, en tal caso que la temperatura de la muestra disminuya (el cambio es endotérmico) o aumente (el cambio es exotérmico) con respecto a la temperatura de referencia.



Los instrumentos comerciales de ATD que se pueden conseguir permiten un rango de temperatura de -190 a 1600°C . El tamaño de la muestra usualmente es pequeño (10 mg) y así hay un menor problema con los gradientes térmicos dentro de la muestra que puede llevar a reducir la sensibilidad y precisión [32].

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido determina la textura, topografía y características de la superficie de polvos y piezas sólidas.

En la microscopía electrónica de barrido, el haz de electrones es enfocado a una pequeña mancha, de 50 a 100 \AA en diámetro, sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones es registrado sistemáticamente como una mancha sobre una pantalla de televisión. La imagen es formada por la señal emitida de los electrones secundarios y rayos X, los cuales son emitidos por la muestra.

Ambos, los rayos X y electrones secundarios son empleados para análisis químicos y para aumentar una imagen de la superficie de la muestra, respectivamente [33].

Una limitación de la microscopía electrónica de barrido es que el límite inferior de resolución es de aproximadamente 100 \AA . Un avance reciente es el desarrollo de la microscopía electrónica de transmisión de barrido. La cual combina las propiedades del barrido de la microscopía (MEB) con la alta resolución obtenida con la microscopía electrónica de transmisión (MET).



La microscopía electrónica convencional trabaja con voltajes de 5–30 kV para la aceleración de electrones, mientras que la microscopía electrónica de barrido de bajo voltaje utiliza de 0.5–5 kV [34].

3.5 TEORÍA DE LA ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Las transiciones de electrones entre los niveles de energía más alejados están asociadas con los cambios de energía en una zona de $\sim 10^4$ a 10^5 cm^{-1} o 10^2 a 10^3 kJ mol^{-1} . Estas distancias energéticas están en la zona cerca del infrarrojo entre el visible y el ultravioleta, muchas veces están asociadas al color. Varios tipos de transiciones electrónicas ocurren y pueden detectarse espectroscópicamente, se muestran algunos en el esquema de la figura 3.4.

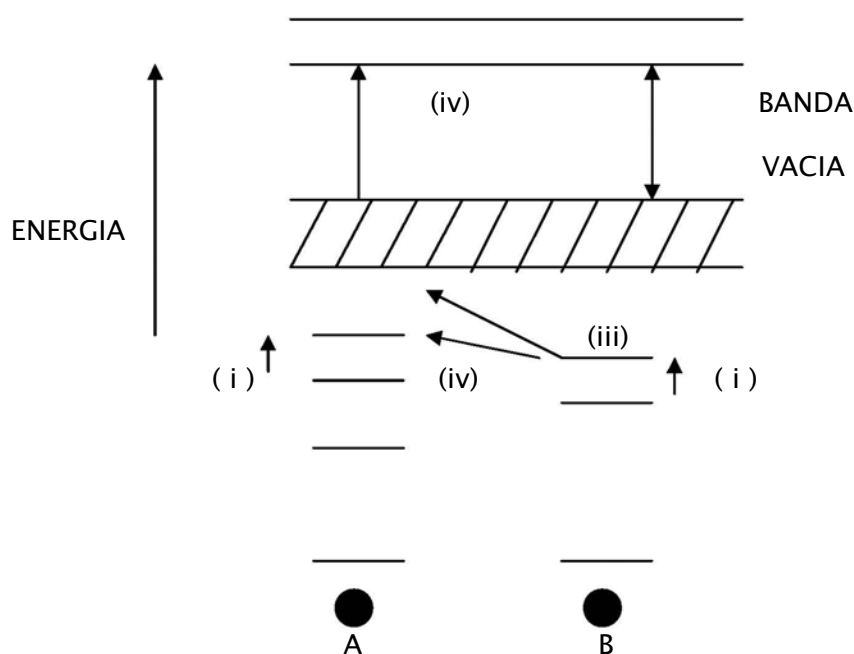


Figura 3.4 Posible transición electrónica en un sólido



Los átomos A y B son átomos vecinos de algún tipo de estructura sólida; pueden ser, por ejemplo un anión y un catión de un cristal iónico. En las capas interiores el electrón está localizado en átomos individuales. Las capas más alejadas pueden traslaparse desde bandas deslocalizadas de niveles de energía.

Los cuatro tipos de transiciones se indican a continuación

La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo de alta energía por un orbital quieto localizado en el mismo átomo. La banda espectroscópica de absorción está asociada con esas transiciones de vez en cuando se conoce como una banda excitada.

Las transiciones de esta categoría incluyen:

- (a) transiciones entre orbitales d-d y orbitales f-f en compuestos de metales de transición
- (b) transiciones en niveles externos en compuestos de metales pesados
- (c) transiciones asociadas con defectos cristalinos tales como electrones atrapados o centros de color de haluros alcalinos
- (d) transiciones en donde la plata coloidal es precipitada con fotoirradiación, seguida de la transición electrónica en la reducción de átomos de plata, llevada en vidrios fotocromicos.

La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo de alta energía por un orbital quieto localizado a un átomo adyacente. Las bandas de absorción asociadas se conocen como espectros de transferencia de carga. Las



transiciones son usualmente “transiciones permitidas” según las reglas de selección espectroscópicas y por lo tanto las bandas de absorción son intensas.

La promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada, la banda de conducción, la cual es una característica del estado sólido.

La promoción de un electrón desde una banda de energía (la banda de valencia) a otra banda de mayor energía (la banda de conducción). La magnitud de la banda vacía en semiconductores (Si,Ge,etc) puede ser determinada espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene una banda vacía de 1 eV, 96 KJ mol⁻¹ cuya posición esta en la región UV- visible [35].

En este trabajo se utilizó la técnica de UV-Visible para sólidos. De los espectrofotómetros generalmente se obtiene un espectro o un gráfico de absorbancia contra longitud de onda. La absorptividad molar es una característica de las especies que absorben la luz y es muy dependiente de la longitud de onda. Un gráfico de absorptividad molar contra longitud de onda da un espectro que es característico de la molécula o ion en cuestión. Este espectro es resultado de transiciones entre estados de energía diferentes y puede dar valiosa información sobre estos estados, la estructura y enlace de la molécula o ion. En la figura 3.5 se muestran los espectros de Cr²⁺, Cr³⁺ y de Ni²⁺ en solución acuosa. Así como sus configuraciones electrónicas.



Configuración electrónica
en estado basal

Electrones de valencia

	4s	3d
Cr [Ar] 4s ¹ 3d ⁵	↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑
Ni [Ar] 4s ² 3d ⁸	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑

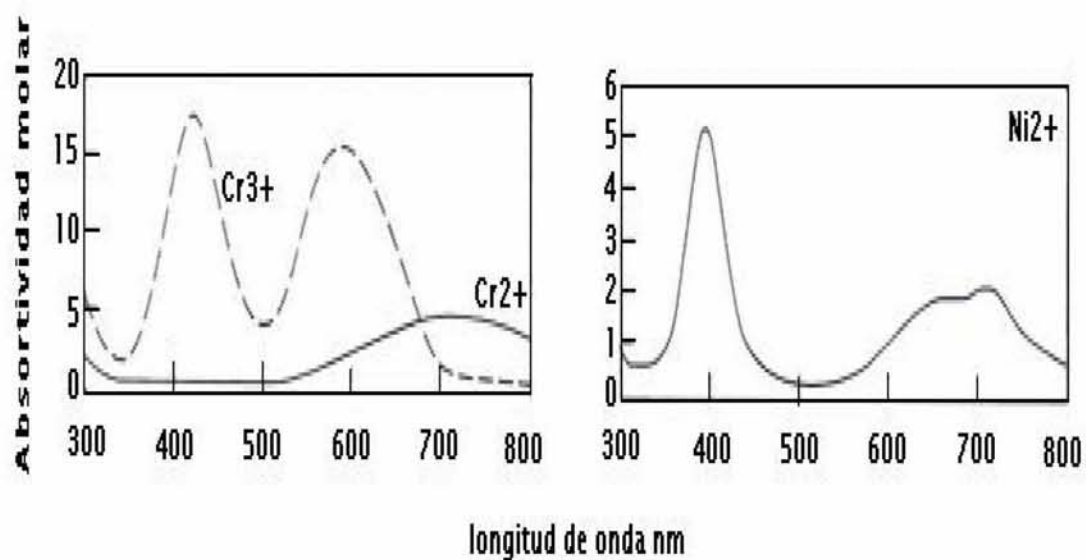


Figura 3.5 Espectro de absorción de iones de metales de transición



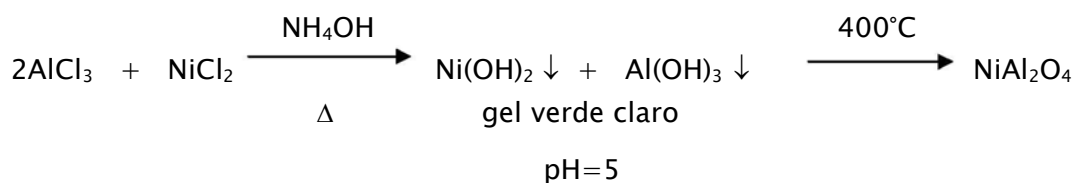
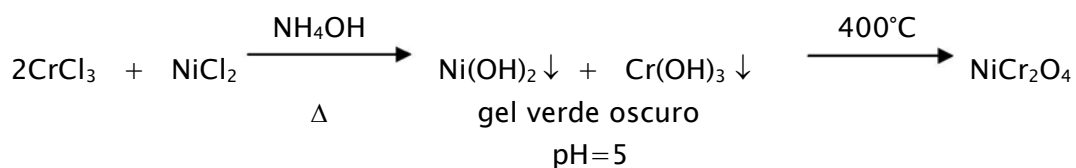
CAPITULO IV

4.1 TRABAJO EXPERIMENTAL

La síntesis de los óxidos se realizó mediante el método de sol -gel. Se utilizaron reactivos grado analítico marca Baker y se usaron sin purificación posterior.

REACTIVOS	FORMULA	PESO MOLECULAR g/mol
Cloruro de Níquel	(NiCl ₂ .6H ₂ O)	237.71
Cloruro de Aluminio	(AlCl ₃ .6H ₂ O)	241.43
Cloruro de Cromo	(CrCl ₃ 6H ₂ O)	158.62
Hidróxido de Amonio	NH ₄ OH	35.00
Agua destilada		

Las reacciones químicas que se realizaron fueron las siguientes:





Se prepararon soluciones con el 10 % de exceso en peso calculado con base a la estequiometría de la reacción.

4.1.1 Mezclado

Se mezclaron 30mL de una solución de cloruro de níquel de concentración 0.07M con una solución de cloruro de cromo 0.15M, con agitación constante por 10 minutos, a una temperatura de 30°C.

Se agregó NH_4OH hasta obtener un gel de color verde claro a un $\text{pH} = 5$

4.1.2 Lavado

Una vez obtenido el gel, se lavó 4 veces con agua destilada con el fin de eliminar los iones que quedaron en solución: NH_4^+ y Cl^- que pueden ser considerados como impurezas.

4.1.3 Secado

El producto obtenido se secó, utilizando una estufa a una temperatura de 100°C durante 24 horas con el fin de eliminar el exceso de agua presente.

4.1.4 Pulverizado

El pulverizado se llevó a cabo una vez que el producto está completamente seco, esto es con el fin de obtener partículas finas y uniformes.



4.1.5 Análisis Térmicos

Se realizaron los análisis térmicos al gel de $\text{Ni(OH)}_2 \text{ Al(OH)}_3$, en un intervalo de temperatura 20 a 1000°C en atmósfera de aire y se determinó la temperatura a la cual se formó la espinela que fue de 800°C .

4.1.6 Calcinación

Se calcinaron a temperaturas de 400, 500 y 800°C por 2 horas a cada temperatura.

4.1.7 Determinación de estructuras cristalinas

Se obtuvieron los difractogramas de los compuestos en un difractómetro D5000 de Siemens, con radiación $K\alpha$ de Cu y condiciones de operación de 30 kV y 20 mA

El tamaño de partícula se determinó con la ecuación de Scherrer utilizando datos de difracción.

Por medio del método Rietveld se determinó el porcentaje en peso de cada una de las fases de la espinela de NiAl_2O_4

4.1.8 Espectroscopía UV-V

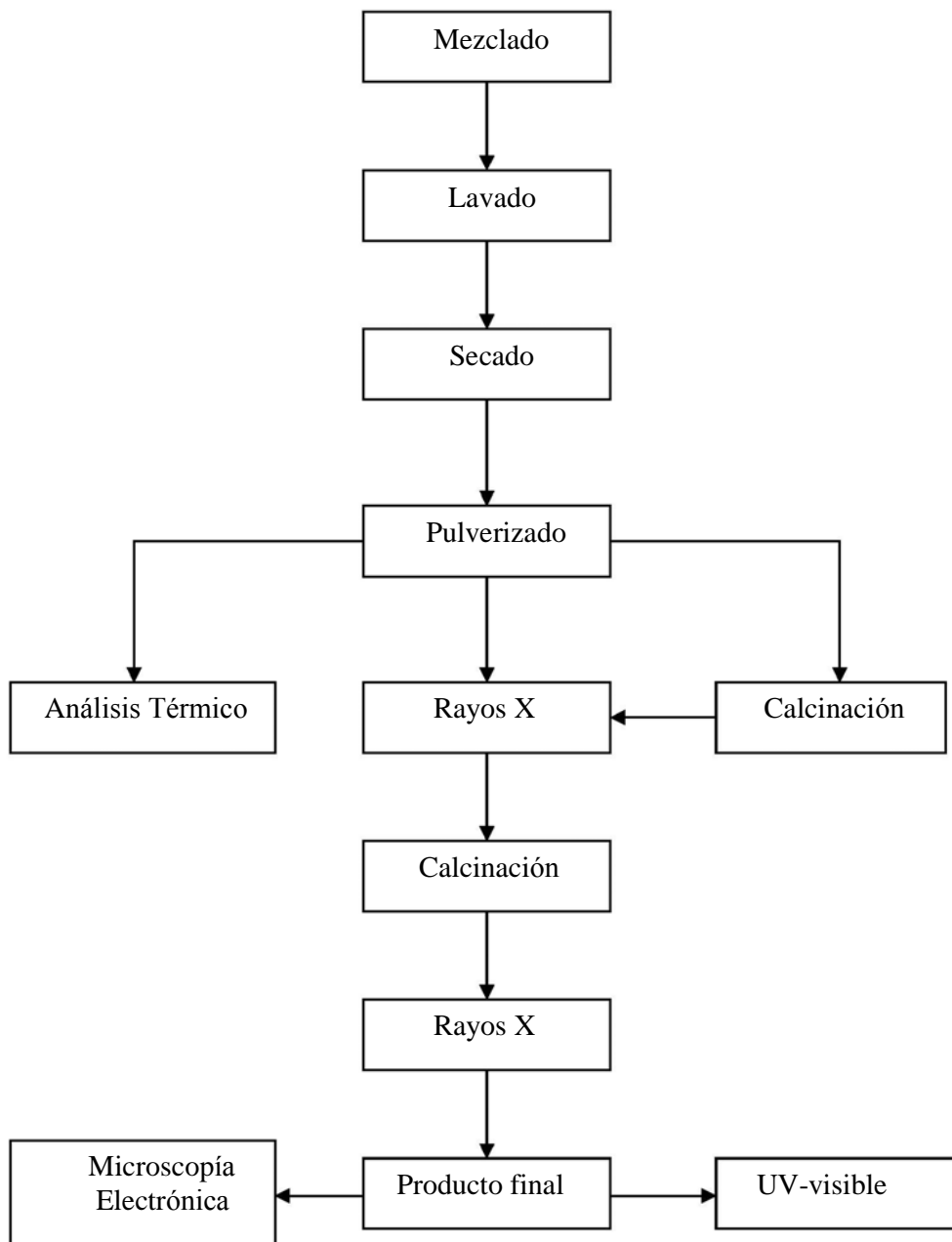
Se obtuvieron los espectros UV-V de un espectrómetro UV-visible Ocean Optics USB 2000 fibra óptica

4.1.9 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de las partículas se estudió a partir de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio electrónico JEOL modelo FEG 2010 FASTEM.



DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO





CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 FORMACION DE LA ESPINELA DE NiAl_2O_4

En la figura 5.1 se puede observar (línea roja), que el gel constituido por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ pierde el 85% de masa en un intervalo de temperatura entre 25–750° C, después de esta temperatura y hasta 1000°C se observa que la línea no presenta variación esto indica que no hay pérdida de masa.

El análisis térmico diferencial (representado por la línea azul) muestra pérdida de agua de absorción a 100° C por reacción endotérmica, y pérdida de agua de grupos hidroxilo a 225 y 325° C también por reacción endotérmica y una reacción exotérmica a 750° C (señal pequeña a esta temperatura) que corresponde a la formación de NiAl_2O_4 . Para el caso de la espinela de NiCr_2O_4 el comportamiento de los análisis térmicos es similar por presentar la misma estructura.

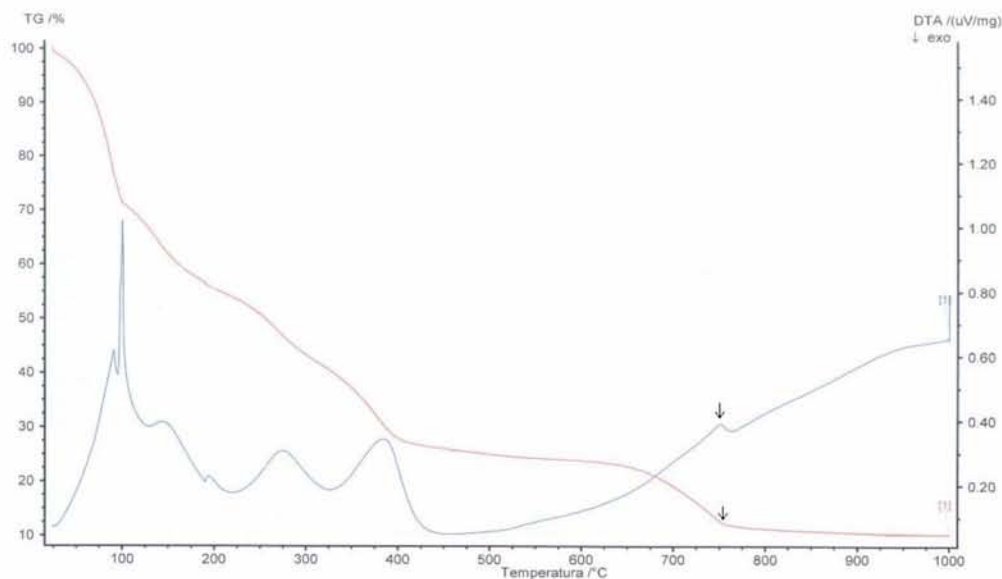


Figura 5.1 Análisis térmico (ATG y ATD) del gel obtenido de NiAl_2O_4



5.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL GEL DE $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Y $\text{Al}(\text{OH})_3$

Las figuras 5.2 y 5.3 muestran los difractogramas del gel formado por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente llevados a 400 y 500 ° C respectivamente. En el difractograma las reflexiones, de color negro, pertenecen a la muestra del gel, las reflexiones de color verde son de una muestra patrón de NiAl_2O_4 . Se observa que la espinel no se ha formado ya que las reflexiones no se superponen.

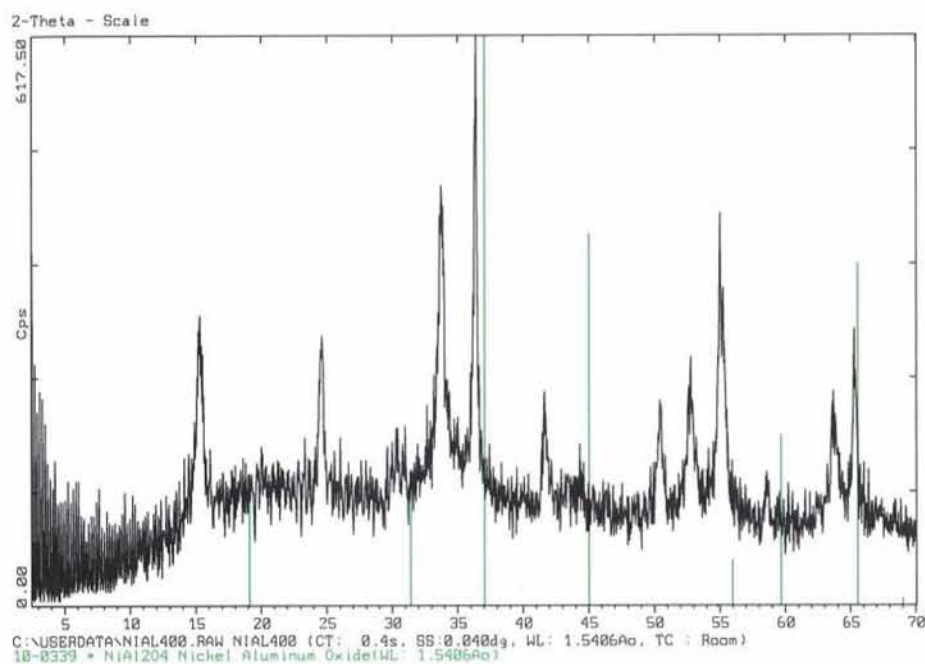


Figura. 5.2 Difractograma del gel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 400° C

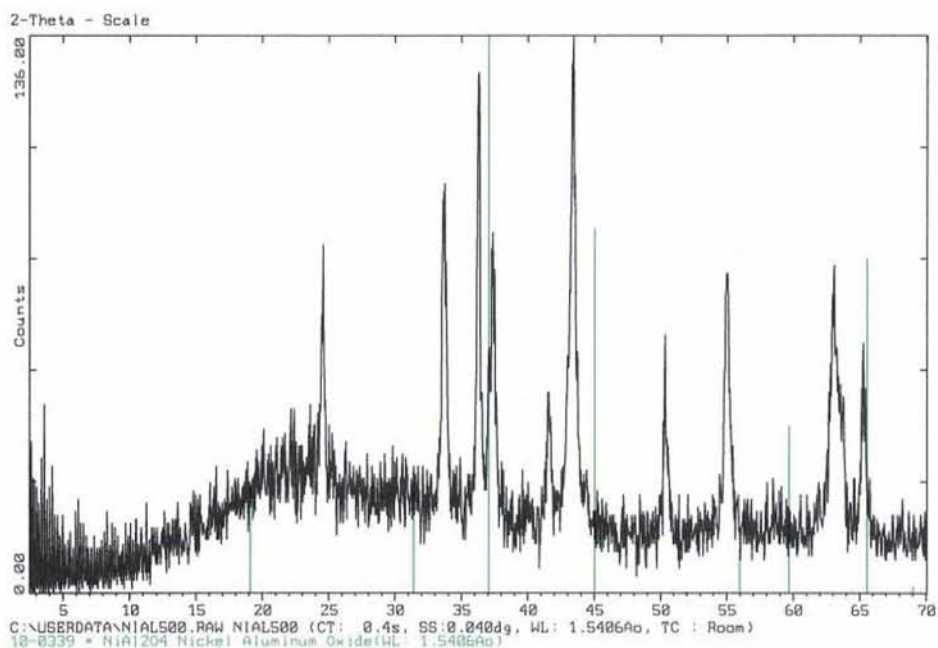


Figura 5.3 Difractograma del gel Ni(OH)_2 y Al(OH)_3 a 500°C

La figura 5.4 muestra el difractograma de los geles de $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Al(OH)}_3$ llevado a 800°C por dos horas, se observa que a esta temperatura se puede identificar la fase espinela de NiAl_2O_4 , como lo indican las reflexiones de color negro que se sobrepone a las de color verde. La formación de la espinela se confirma con los análisis térmicos (figura 5.1, pagina 40).

Además se observa una segunda fase, la de NiO representada por las reflexiones en color azul.

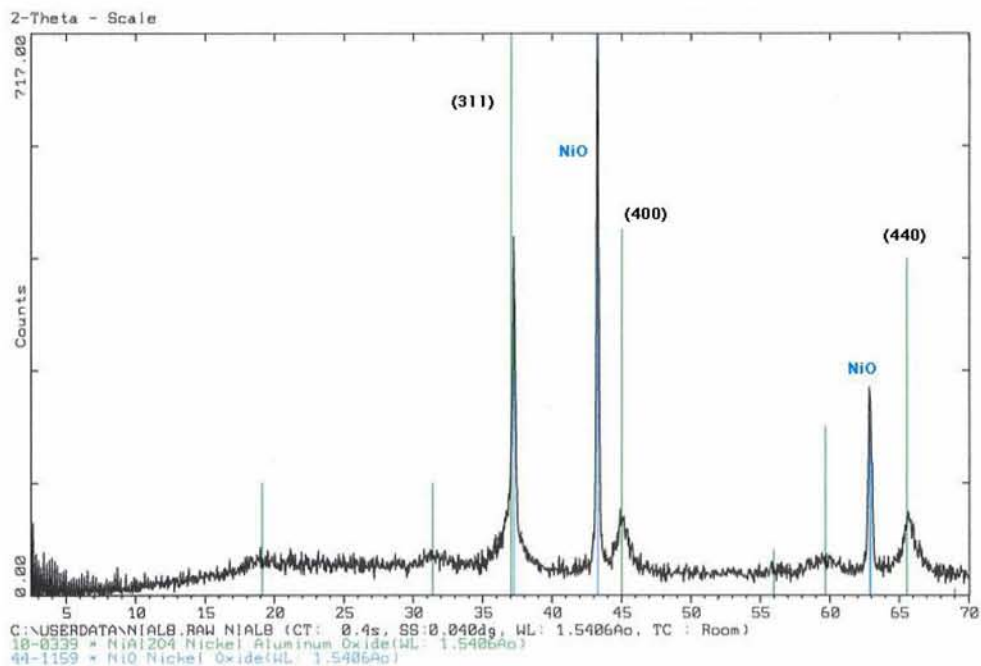


Figura 5.4 Difractograma de NiAl_2O_4 a 800°C

5.1.2 MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para las reflexiones (311), (400) y (440) correspondientes a los índices de Miller, los cuales son datos obtenidos de la figura 5.4 y aplicándose la ecuación de Scherer:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Se obtuvo un tamaño de partícula de 10.26nm, que es adecuado para considerarlo como una nanopartícula.



La siguiente figura muestra el difractograma de la espinela NiAl_2O_4 llevada a 1000°C , con el objeto de registrar cambios en su estructura cristalina. Se observa que no existe modificación y sigue presente el NiO más definido.

Sin embargo, en esta figura se aprecia que las reflexiones se hacen más angostas (comparados con la figura 5.4) por lo que se registra un cambio en el tamaño de partícula en la espinela, la cual aumenta de 10.26 a 30.26 nm. Esto revela que a mayor temperatura aumenta el tamaño de partícula.

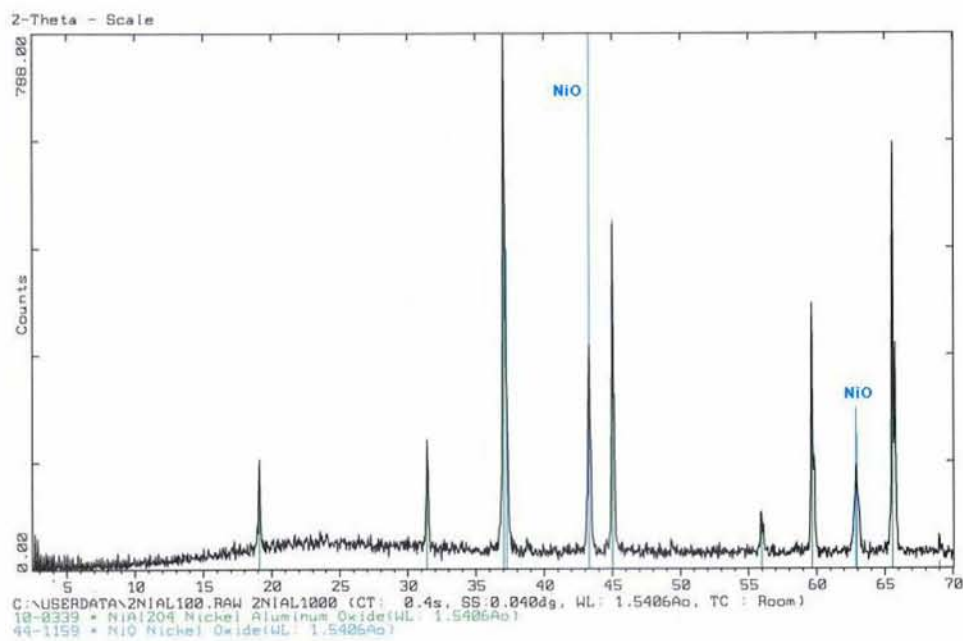


Figura 5.5 Difractograma de NiAl_2O_4 a 1000°C



5.1.3 MÉTODO DE REFINAMIENTO RIETVELD

Al llevar a cabo la síntesis de la espinela de NiAl_2O_4 , se esperaba obtenerla en fase única como se había planteado originalmente, sin embargo se obtuvo una segunda fase, la de NiO , por lo que se consideró calcular el por ciento en peso de cada una de las fases, NiAl_2O_4 y NiO , se aplicó el método de refinamiento Rietveld, para ello se utilizaron los datos obtenidos de un difractograma de tiempos largos (2 horas aproximadamente) en el cual se empleó un intervalo de 2θ , comprendido entre 2.5 y 110° como se puede observar en la figura 5.6

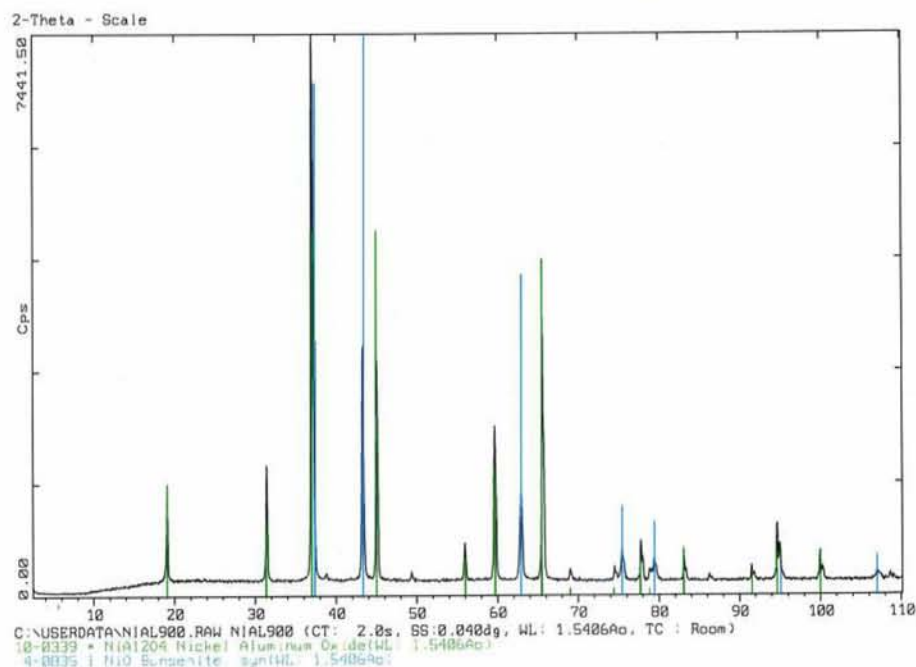


Figura 5.6 Difractograma de NiAl_2O_4 – NiO

El archivo del programa de refinamiento para este sistema se muestra en el anexo 1 (página 54).



Los resultados del refinamiento se muestran en la figura 5.7 en ésta se encuentran sobrepuestos el difractograma experimental (figura 5.6) y el teórico, las pequeñas reflexiones en la parte inferior señalan que la diferencia entre ambos es mínima.

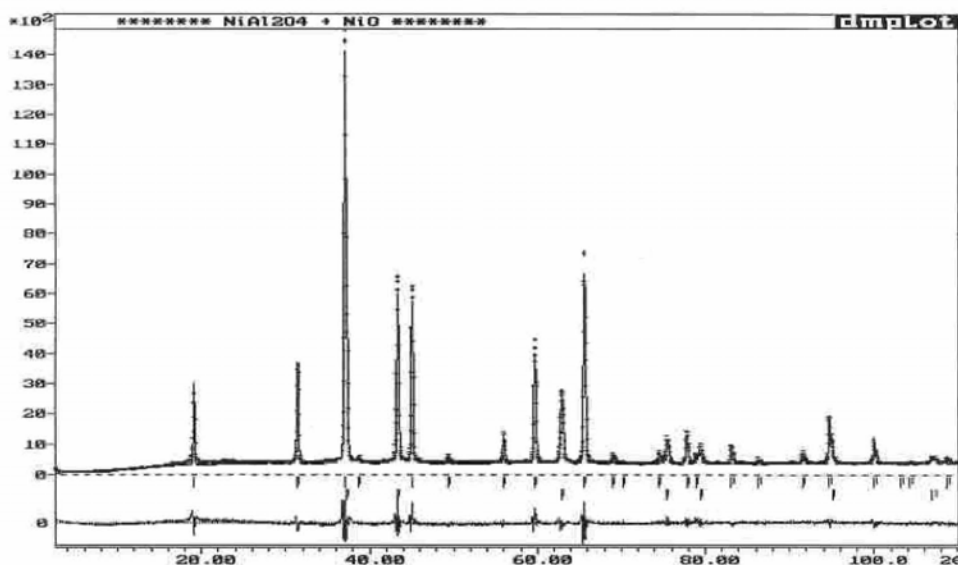


Figura 5.7 Refinamiento Rietveld de $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{NiO}$

Los resultados obtenidos del refinamiento son:

$a_0 = 8.0454 \text{ \AA}$ para la espinela y el parámetro de inversión $\gamma = 0.96$

$a_0 = 4.1770 \text{ \AA}$ para el NiO

Donde a_0 es el parámetro de celda unitaria.

De acuerdo con el valor del parámetro de inversión (0.96) se puede decir que la espinela de NiAl_2O_4 es parcialmente inversa, ya que el parámetro de inversión para espinelas normales es igual a 0, y para espinelas inversas es igual a 1.

El porcentaje de peso obtenido de cada una de las fases por el método Rietveld fue para NiAl_2O_4 de 95.47% y para NiO de 4.53%



5.1.4 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE LA ESPINELA DE NiAl_2O_4

La figura 5.8 muestra el espectro UV-Visible de NiAl_2O_4 . Se observan tres bandas de absorción a 609, 1197 y 1432, en el visible solo le corresponde la de 609 que es característica de Ni^{2+} , ya que el Al^{3+} no es un metal de transición.

La banda de absorción de Ni^{2+} se comparó con el espectro electrónico teórico [36], esta muestra que se encuentra en coordinación octaédrica y tetraédrica lo que indica que es una espinela parcialmente inversa como lo confirmó el refinamiento Rietveld.

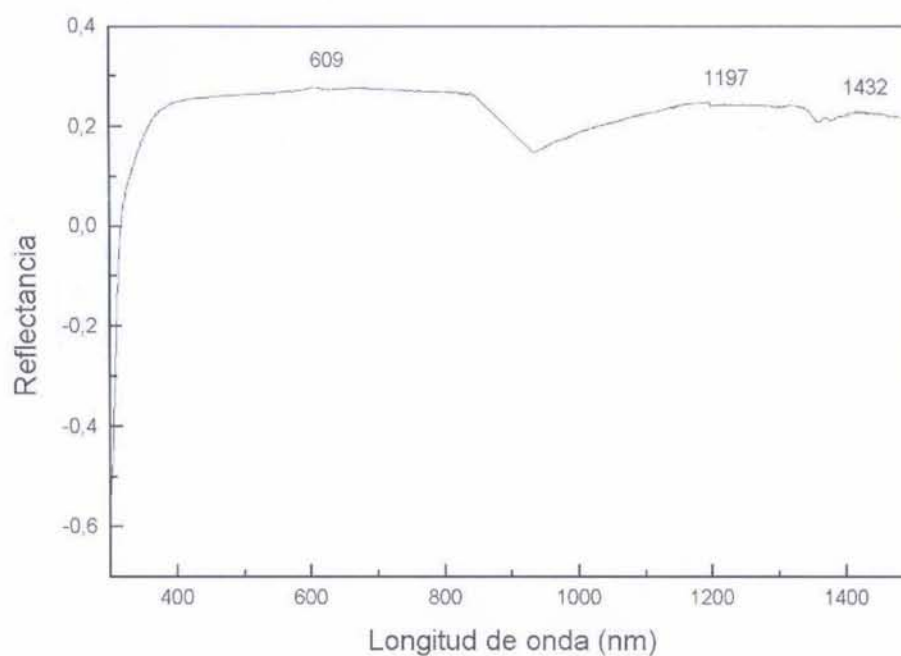


Figura 5.8 Espectro de absorción de NiAl_2O_4



5.1.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE LA ESPINELA DE NiAl_2O_4

La figura 5.9 muestra una microscopía electrónica de barrido. Se puede observar que las partículas presentan forma esférica, que corresponden a NiAl_2O_4 no se detectan la forma de las partículas de NiO por encontrarse en mínima cantidad (4.53%) como lo mostró el refinamiento Rietveld.

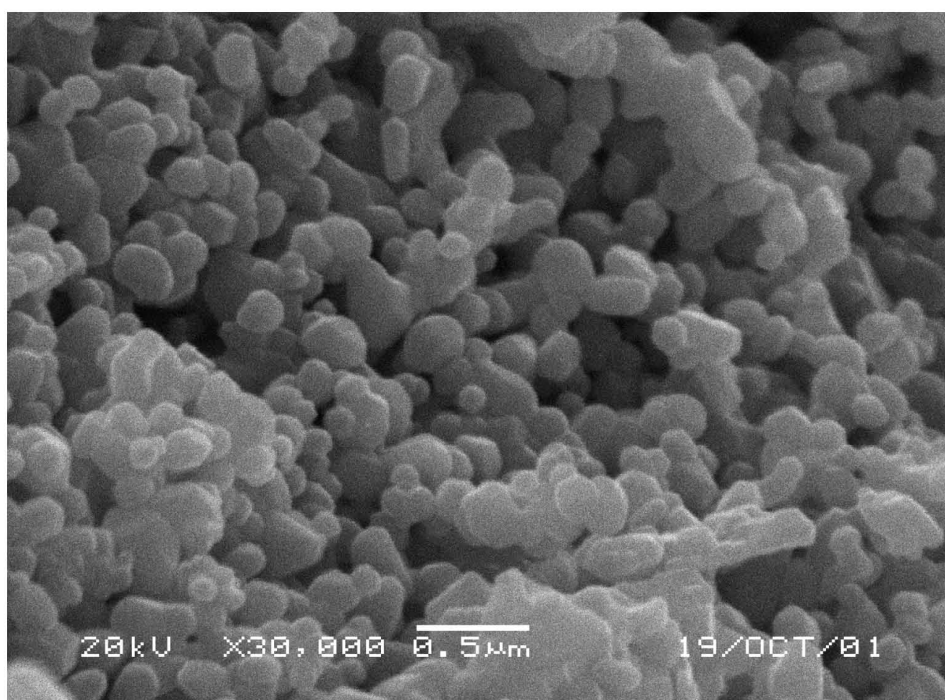


Figura 5.9 Micrografía de NiAl_2O_4



5.2 FORMACIÓN DE LA ESPINELA DE NiCr_2O_4

DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL GEL DE $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Y $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Las figuras 5.10 y 5.11 muestran los difractogramas del gel formado por $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cr}(\text{OH})_3$ llevados a 400 y 500 ° C respectivamente. Se observa que la fase espinela no se ha formado ya que las reflexiones en negro no se superponen a las de color verde.

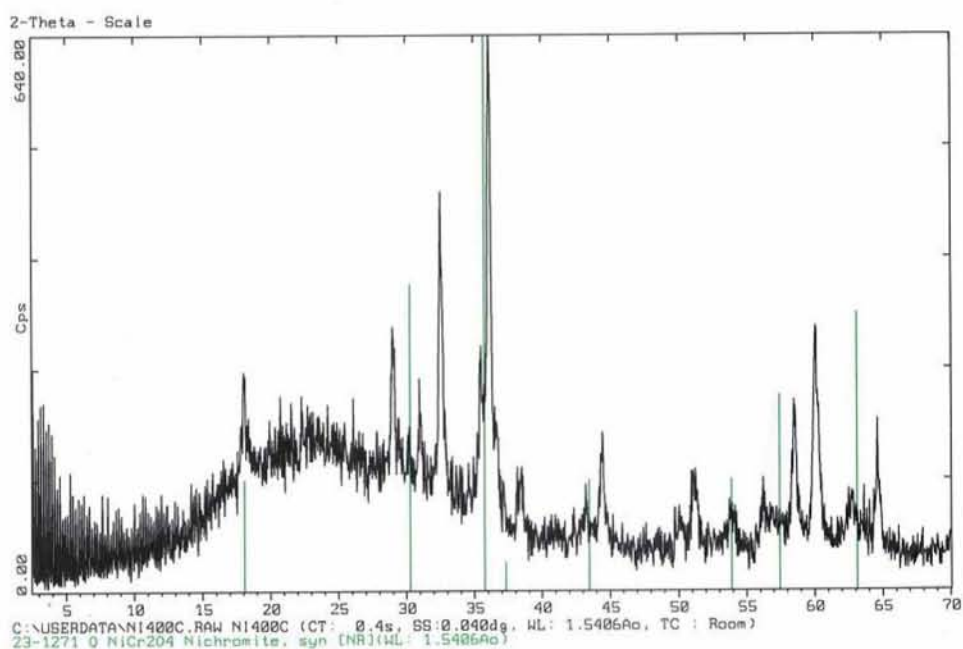


Figura 5.10 Difractograma del gel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a 400°C

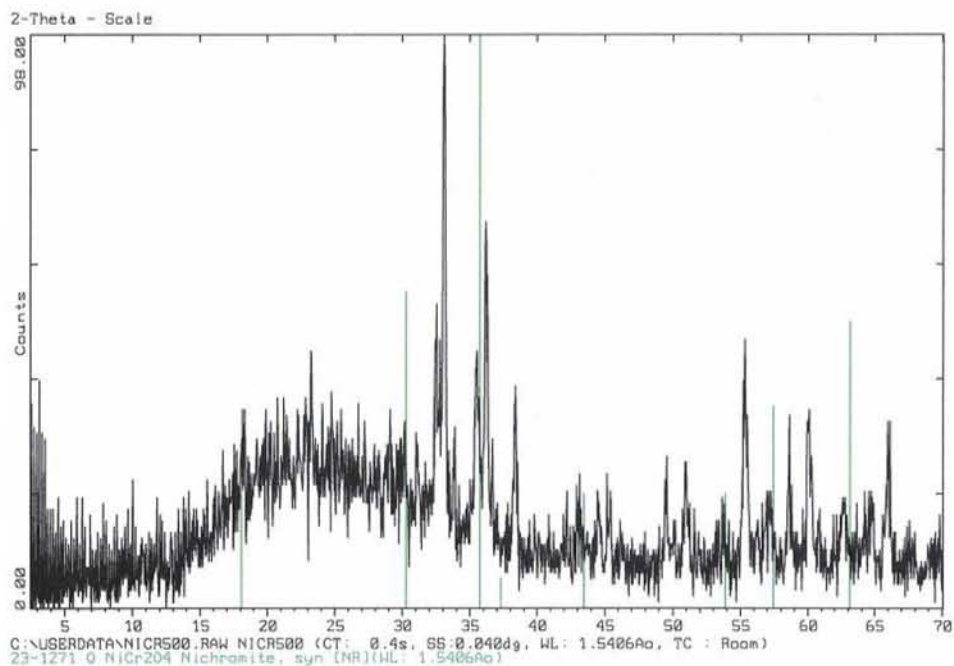


Figura 5.11 Difractograma del gel Ni(OH)_2 y Cr(OH)_3 a 500°C

La figura 5.12 muestra el difractograma de los geles de $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cr(OH)}_3$ llevado a 800°C por dos horas, se observa que a esta temperatura se puede identificar la espinela de NiCr_2O_4 en fase única ya que las reflexiones en color negro se sobrepone a las de color verde que indican la formación de la espinela.

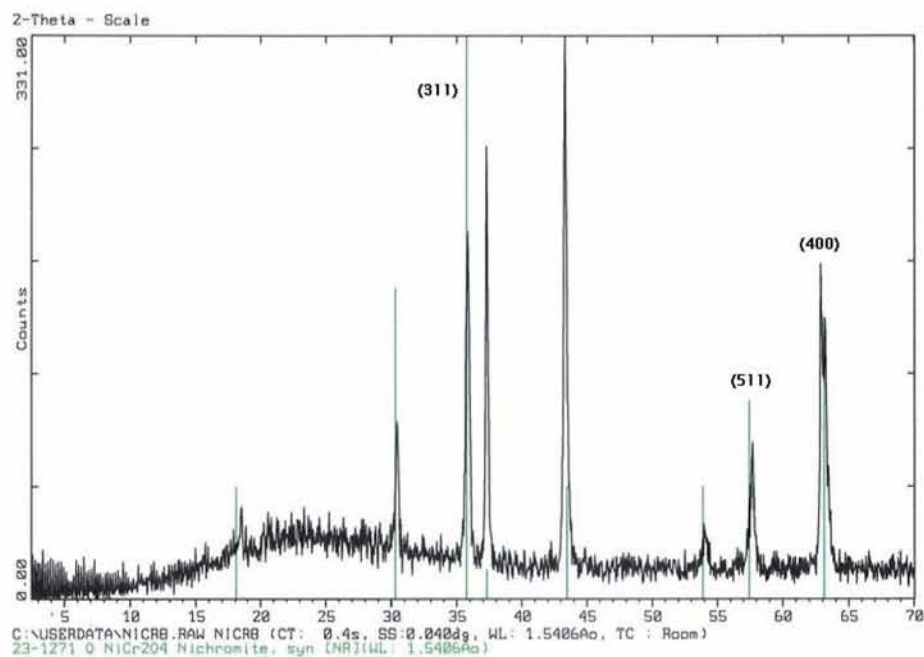


Figura 5.12 Difractograma de NiCr_2O_4 a 800°C

5.2.2 MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para las reflexiones (311), (511) y (400) correspondientes a los índices de Miller, los cuales son datos obtenidos de la figura 5.12 y aplicando la ecuación de Scherer se obtuvo un tamaño de partícula de 12.71 nm, que es adecuado para considerarlo como una nanopartícula.

Esta espinela no se llevó a 1000°C , ya que por ser una espinela normal del tipo 2-3 es más estable, y por lo tanto conserva su estructura. Datos ya establecidos para dicha estructura en la referencia [26].



5.2.3 ESPECTROSCOPIA UV- VISIBLE DE LA ESPINELA DE NiCr_2O_4 .

En la figura 5.13 del espectro de UV-Visible que corresponde a NiCr_2O_4 se observan tres bandas de absorción a 584, 629, y 963, las dos primeras son características de Cr^{3+} en coordinación octaédrica que indica que es una espinela normal. Este espectro también se comparó con la referencia [36].

La banda de absorción característica de Ni^{2+} no aparece en el espectro, debido a la diferencia de energía en el desdoblamiento de la degeneración de los cinco orbitales d . Ya que la de Ni^{2+} es menor a la de Cr^{3+}

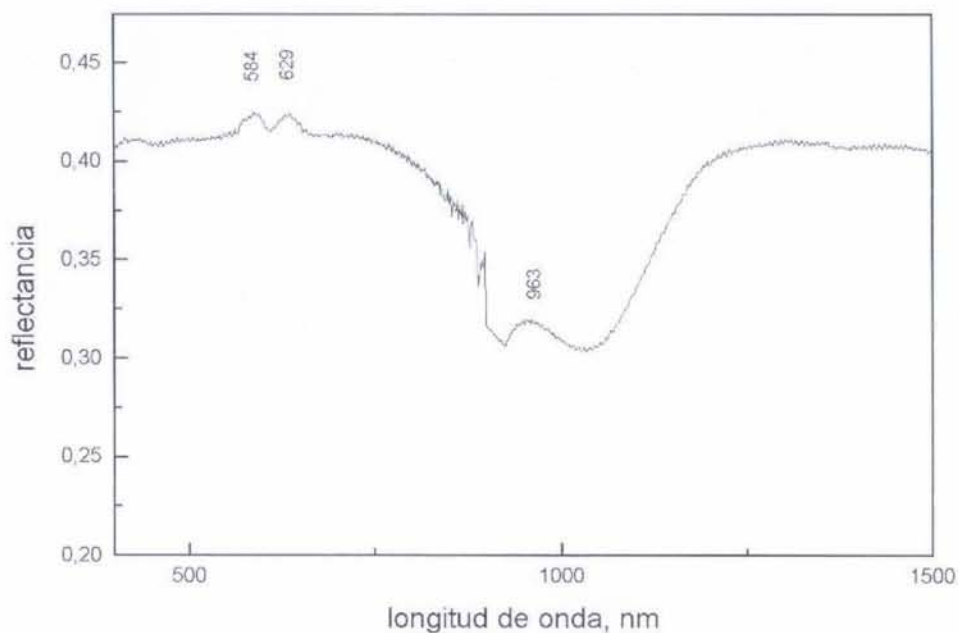


Figura 5.13 Espectro de absorción de NiCr_2O_4



5.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LA ESPINELA DE NiCr_2O_4

La figura 5.14 muestra la microscopía electrónica de barrido. Se puede observar que las partículas están en forma de aglomerados, que corresponden a NiCr_2O_4 .

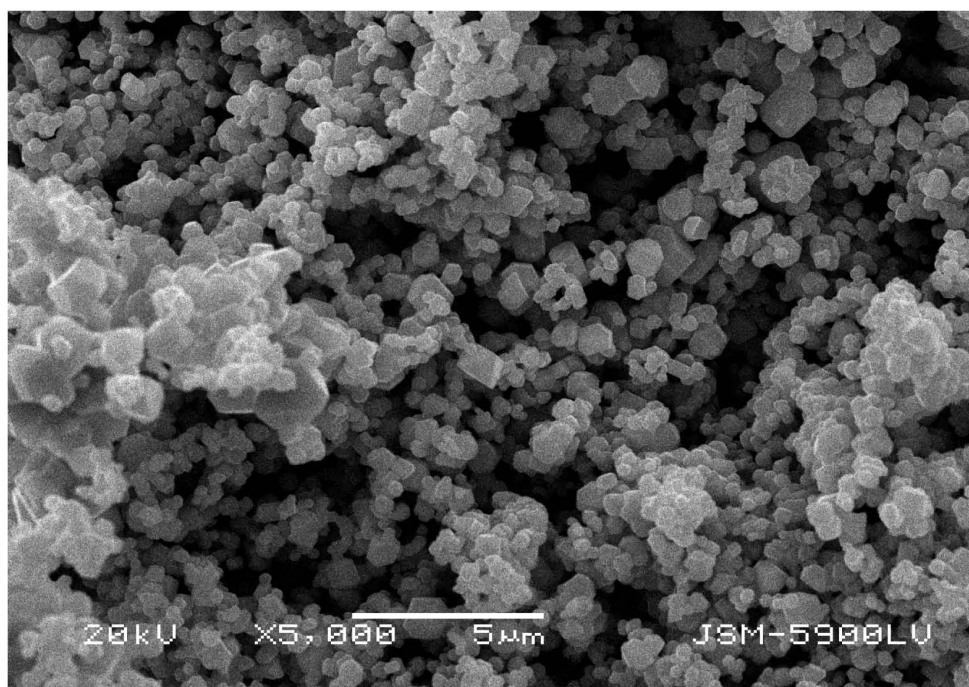


Figura 5.14 Micrografía de NiCr_2O_4



CONCLUSIONES

De acuerdo con el trabajo realizado se puede concluir que el método sol-gel, es un buen proceso de síntesis para la obtención de nanopartículas. El tamaño de partícula para NiCr_2O_4 fue de 12.71 nm y para NiAl_2O_4 fue de 10.26 nm. Los cuales se encuentran dentro del rango de nanopartículas.

Por medio de los análisis térmicos se pudo determinar la temperatura óptima de síntesis de las espinelas que se deseaban obtener la cual fue de 750° C.

Con respecto al uso de UV-visible, indicó que el Cr^{3+} en la espinela NiCr_2O_4 tiene un ambiente de coordinación octaédrico; mientras que Ni^{2+} en la espinela de NiAl_2O_4 tiene ambientes de coordinación octaédricos y tetraédricos.

Se determinó la morfología de las nanopartículas de la espinela de NiCr_2O_4 que están en forma de aglomerados; mientras que para la espinela de NiAl_2O_4 son de forma esférica.



ANEXO 1

```
***** NIAL2O4 + NiO *****
0 7 2 0 0 0 0 0
00111100021
1.5405 1.5443 0.5000 25.0000 15.0000 0.7991 0.0000100.0000
30.200.900.900.900.90
21
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0096 31.0000 0.0000 0.0000
378.430 199.253 -156.214 30.1069 0.000000 0.000000
41.000000 51.000000 61.000000 71.000000 0.000000 0.000000
### NIAL2O4 ###
5 0 00.000.000.000.000.000.000.00
F D 3 M
1 NI 0.12500 0.12500 0.12500 0.66531 0.01453
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
1 AL 0.12500 0.12500 0.12500 0.00000 0.02088
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
2 NI 0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 0.03765
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
2 AL 0.50000 0.50000 0.50000 0.50000 0.04166
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
1 O 0.74610 0.74610 0.74610 0.00000 0.16666
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
.432E-03 0.0000 SCALE, OVERALL B
11.00 0.00 U V W Z X Y
-0.03111 0.04957 0.02500 0.00000 0.00000 0.01000
101.00 121.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.0454 0.0454 0.0454 90.0000 90.0000 90.0000 CELL PARAMETERS
81.00 81.00 81.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 1.67337 PREP1 PREP2 ASYMMETRY
0.00 0.00 151.00
.000 .000 .000 NA,NE,NC MIXING PARAMS
0.00 0.00 0.00
*****NIO****
2 0 00.000.000.000.000.000.000.00
F M 3 M
1 NI 0.00000 0.00000 0.00000 0.46603 0.02125
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
1 O 0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 0.02083
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
.411E-02 0.0000 SCALE, OVERALL B
21.00 0.00 U V W Z X Y
0.12660 0.03976 0.02500 0.00000 0.00000 0.01000
111.00 131.00 0.00 0.00 0.00 0.00
4.1770 4.1770 4.1770 90.0000 90.0000 90.0000 CELL PARAMETERS
91.00 91.00 91.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000-1.06708 PREP1 PREP2 ASYMMETRY
```



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Klabunde J. Kenneth, *Nanoescale Materials in Chemistry*, Jonh Wiley y Sons, 2001
2. L.L Hench y D.R Ulrich (eds), *Science of Ceramics Chemical Processing*, Wiley, New York.1986
3. T. Sugimoto, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 74, 227
4. Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 146, 38
5. G. L. Messing, T. J. Gadner, R. R. Ciminelli, *Sci, Ceram.* **1983**, 12, 117.
6. M. R. Harrison, P. P. Edwards, *In The Metallic and Nonmetallic States of Matter*, P. O. Edwards. C. N. R. Rao, Eds., Taylor & Francis, London, 1985, p. 389
7. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Qesley, Reading, MA, 1972.
8. N. Herron, *Chem. Technol.*, **1989**, 542
9. R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brown, L. E. Brus, W. A. Goddard, A. Kaldor, S. G. Louie.M. Moskovits, P. S. Percy, S. J. Riley, R. W. Siegel, F. Spaepson, Y. Wang, *J. Mater. Res*, **1989**, 4, 704
10. T. Boronina, K. J. Klabunde, G. B. Sergeev, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 1151-1517
11. R. E. Rosenweig, *Freeohydrodynamics*, Cambridge University Press, NewYork, 1985



-
12. F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganics Solids*. Pergamon Press, Oxford, U. K., 1970
 13. E. J. W. Verwey y E. L. Heilman, Physical Properties and Cation Arrangements of Oxides with Spinel Structures. *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15 [4] 174-180
 14. Heck C, *Magnetic Materials and their Applications*, Butterworths, London 1974
 15. Basolo Field y Ronald Johnson, *Coordination Chemistry*, British Library Cat. Science Reviews 1986, pag. 26-37
 16. N.N. Greenwood, *Ionic Crystal Lattice Defects and Non-Stoichiometry*. Butterworths, London, U. K., 1970
 17. E. J. W. Verwey y P. W. Hayman, Electronic Conductivity and Transition Point of Magnetite, *Physica*, (Amsterdam), 8 [9] 979-987
 18. Rallhausen, C.J., *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 194-197, 215-218, 357-361
 19. Huheey James E., *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins College Publishers, fourth edition, USA 1993
 20. Figgis, B. N. y Lewis, Lewis, *J. Prog. Inorganic. Chem.* **1964**, 6, 37
 21. Orgel, L. E. *Introducción a la química de los metales de transición, teoría de campo ligando*. Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1964
 22. Ballhausen, C. J. *Introduction to Ligand-field Theory*, McGraw- Hill, New York, 1962
 23. Jorgensen, C. K. *Absorption Spectra and Chemical bonding in Complexes*, Pergamon, Oxford, 1962



-
24. Rahaman M.N, *Ceramic Processing and Sintering*, edit. Marcel Deker Inc., second Edition, New York 2003
 25. K.S.Birdi, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, second edition, United States of America 2003
 26. West, Anthony R, *Solid State Chemistry and its Applications*, Jonh Wiley & Sons, Great Britain, 1992
 27. O'Neill H.C. y Dollase W.A., *Phys. Chem. Minerals*, **1994**,20, 541-555
 28. R.A Young y D.B Wiles., *J. Appl. Cryst*, **1982**, 15,430-438
 29. R.A Young, A. Sak thivel, T.S Moss, C. D. Paiva-Santos.,*Rietveld Analysis of x-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*,1995
 30. Albinati A. & Willis B.T.M., *J.Appl. Cryst*, **1982**, 15, 361-374
 31. Daniels T. *Thermal Analysis*, Kogan Page, 1973
 32. Wendlandt W.W, *Thermal Methods of Analysis*, Wiley, 1974
 33. Helmut Gunzler y Alex Williams, *Handbook of Analytical Techniques*, Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH, Printed in The Federal Republic of Germany
 34. Lever A.B.P, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elseiver 1984, pag. 626-628
 35. Dun T.M, *The Visible and Ultra-violet Spectra of Complex Compounds*
 36. Figgis B.N., *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, 1966, pag. 221-224