



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores

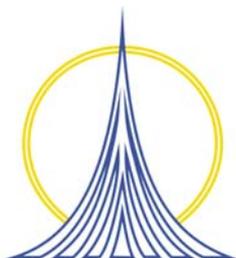
ZARAGOZA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLUCIONES
SÓLIDAS DE MANGANATOS DE ZINC Y
COBRE ($Zn_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ Y $Cu_{1-x}Zn_xMn_2O_4$)”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERO QUÍMICO PRESENTA:

FRANCISCO MÉNDEZ MARTÍNEZ

Asesor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea



MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE DE 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.

El presente trabajo de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Proyecto CONACYT-SEP-C01-46522.). Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Enrique Lima Muños por el apoyo y la asesoría otorgada en la parte de IR y RMN.

Agradezco a la I. Q. Leticia Baños y al Dr. José Guzmán por la ayuda técnica otorgada en los equipos de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido, respectivamente.

Agradezco a la M. en Q. Eloisa Anleu, al Dr. Néstor Noé López, al Dr. Esteban Minor, a la Q. Martha Ortiz y al Dr. Heriberto Pfeiffer, por haber formado parte en este trabajo como sinodales y por haber enriquecido al mismo con sus comentarios y sugerencias.

Dedicatorias

A Dios

A mis padres, Margarita y Martín

A mis hermanas
Minerva y Blanca...

No soy más que un mortal como todos los demás, un descendiente del primero que fue formado de la tierra. Mi cuerpo se elaboró en el vientre de mi madre, donde durante diez meses fui moldeado en su sangre, gracias a la semilla de mi padre y al placer que acompaña al sueño.

Una vez nacido, respiré el mismo aire que los demás, y vine a caer en la misma tierra, lancé el primer grito y lloré como ellos; me envolvieron en pañales y cuidaron de mí. Ningún rey comenzó su vida de otra manera: la vida solo tiene una entrada y la salida es la misma para todos. Sab. 7, 1 – 6.

Índice

<u>RESUMEN</u>	1
<u>CAPÍTULO 1. GENERALIDADES</u>	2
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 MATERIALES CERÁMICOS	3
1.2 VARISTORES	4
1.3 ESPINELAS	7
1.4 OBJETIVO GENERAL	9
1.5 OBJETIVOS PARTICULARES	10
<u>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA</u>	11
2.1 SÍNTESIS	11
2.1.1 QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO	11
2.1.2 REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO	12
2.1.2.1 SÍNTESIS DEL CuMn_2O_4 Y DEL ZnMn_2O_4 POR ESTADO SÓLIDO	13
2.1.3 MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN	14
2.1.3.1 SÍNTESIS DEL CuMn_2O_4 Y DEL ZnMn_2O_4 POR COPRECIPITACIÓN	15
2.1.3.1 SÍNTESIS DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS DEL $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Y DEL $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ POR COPRECIPITACIÓN	16
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	16
2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	17
2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	19
2.2.3 INFRARROJO (IR)	22
2.2.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	24
<u>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	28
3.1 SÍNTESIS DE ZnMn_2O_4 Y CuMn_2O_4 POR QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO	28
3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	28
3.2 SÍNTESIS DE ZnMn_2O_4 , CuMn_2O_4 Y DE SUS SOLUCIONES SÓLIDAS POR COPRECIPITACIÓN	30
3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	30
3.2.1.1 PARÁMETROS DE RED	36
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	40
3.2.3 INFRARROJO	51
3.2.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	53
<u>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</u>	56
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	58

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de tesis, es realizar la síntesis y el análisis de su composición química y estructura cristalina del manganato de Cobre (CuMn_2O_4) y del manganato de Zinc (ZnMn_2O_4), así como de sus soluciones sólidas $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Estos manganatos han sido identificados entre las fronteras de grano del óxido de zinc, que es la materia principal de la cual están hechos los varistores. Por lo que su estudio estructural dará información importante de los mecanismos presentes de un cerámico de tipo varistor.

Este proyecto de tesis se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presentan las generalidades relacionadas al proyecto de investigación. Específicamente, se describe tanto lo que es un varistor, como lo que son las espinelas.

En el segundo capítulo se describen las técnicas de síntesis utilizadas en este proyecto de investigación; química del estado sólido y coprecipitación. También, se describen las técnicas de caracterización, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN), utilizadas para el análisis de los manganatos obtenidos.

En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos y el análisis de los manganatos de cobre, zinc y de sus soluciones sólidas.

Por último, en el capítulo 4, se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación.

El estudio de cada uno de estos óxidos y sus propiedades, servirá para definir su importancia dentro de los materiales de tipo varistor, así como su posible empleo en otro tipo de aplicaciones.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

1. INTRODUCCIÓN

La investigación es una indagación sistemática y autocrítica; como indagación, se halla basada en la curiosidad y en el deseo de comprender; pero se trata de una curiosidad estable, no fugaz, sistemática en el sentido de hallarse respaldada por una estrategia.¹ En México, la Universidad Nacional Autónoma de México genera más del cincuenta por ciento de la investigación básica del país. Al interior de ella, en el Instituto de Investigaciones en Materiales se desarrollan proyectos encaminados al aprovechamiento y conservación de los recursos naturales así como al desarrollo de métodos de síntesis y caracterización de materiales para el desarrollo de nuevas tecnologías.

El desarrollo de nuevas tecnologías es parte fundamental para que cualquier país del mundo progrese adecuadamente. En la vida cotidiana, los sectores de la producción utilizan diversos materiales buscando mejorarlos ó diversificar su uso para así dar satisfacción de manera más eficiente a las necesidades que surgen de la sociedad en general, puesto que la carrera de ingeniería química es multidisciplinaria, el papel del ingeniero químico, ya no se reduce solo a producir, sino también, tiene un amplio campo dentro de la investigación.

Dentro de estas tecnologías existen diferentes áreas de trabajo: energía, salud, alimentación, potabilización del agua, etc, por mencionar algunas. Específicamente, dentro del área de energía, son diferentes los estudios que se realizan actualmente, por un lado, se buscan nuevas formas de producción de energía, y por otro, el desarrollo de nuevos componentes eléctricos para optimizar la producción, control y distribución de la energía. Dentro de todas estas áreas de trabajo se han utilizado diferentes tipos de materiales, entre los que se encuentran los materiales de tipo cerámico.

1.1 MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales cerámicos son mezclas químicas de elementos metálicos y no metálicos que forman compuestos duros, frágiles y de alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, así como una elevada resistencia a la compresión. También, tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Las aplicaciones varían desde productos de alfarería, fabricación de ladrillos y azulejos, utensilios de cocina, vidrios, materiales refractarios, imanes, fibras, abrasivos y dispositivos eléctricos. En la mayoría de estas aplicaciones los productos tienen una propiedad esencial o una combinación particular de propiedades que no pueden ser obtenida u obtenidas con ningún otro material; siendo esto la base de su elección. Las propiedades de los materiales cerámicos derivan de su estructura y composición química. Según ésta, los átomos se disponen en agrupaciones llamadas celdas unitarias, que se repiten periódicamente a través del material, formando cristales.^{2,3}

Una de las características más importantes de los materiales cerámicos es su elevada resistencia a la corrosión y a la oxidación, frente a diferentes agentes químicos. En su mayoría, los materiales cerámicos están compuestos por óxidos metálicos fundamentalmente, por lo que resulta prácticamente imposible una oxidación ulterior. Es decir, los cerámicos son productos ya quemados y corroídos, en consecuencia, no pueden someterse a otra degradación de este tipo constituyendo unos excelentes materiales inoxidables.

Los cerámicos presentan fuertes enlaces híbridos, iónico – covalente, que les confieren además de fragilidad, dureza y rigidez, un alto punto de fusión que los convierte en excelentes materiales resistentes al calor, es decir, son materiales refractarios. Dentro de sus principales características podemos destacar:

- Gran estabilidad química, altos puntos de fusión, dureza, fragilidad y rigidez como resultado de su estructura atómica.

- Su tenacidad en general es baja, debido a su baja resistencia a la tracción y a cargas de corte, que pueden ser mejoradas significativamente controlando el crecimiento de su red cristalina al momento de fabricarlo.
- Su resistencia a la compresión es alta, pudiendo llegar a ser excelente eliminando las pequeñas imperfecciones de su estructura.

Existen muchos cerámicos que presentan propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas, los cuales, se pueden dividir en cinco grandes grupos:

- Semiconductores.
- Súperconductores.
- Ferroeléctricos (piezoelectricidad).
- Magnéticos (ferromagnéticos y ferrimagnéticos).
- Ópticos.

Las principales aplicaciones de los electrocerámicos pueden resumirse en: aislamientos eléctricos, semiconductores, substratos para circuitos integrados, resistencias, filtros, piezoeléctricos, condensadores, imanes, memorias, diodos láser, diodos emisores de luz, porcelanas traslúcidas resistentes al calor, fibras ópticas para comunicaciones, varistores, etc. Específicamente en este proyecto de tesis se trabajó con materiales relacionados en sistemas de tipo varistor.

1.2 VARISTORES

Los materiales electrocerámicos de tipo varistor son de gran importancia dentro de la industria eléctrica. Un varistor es esencialmente una resistencia que se caracteriza por presentar un comportamiento no lineal dentro de ciertos límites de voltaje. Inicialmente, a voltajes bajos, el varistor se comporta como un material resistente o no conductor (llamada región de precambio), sin embargo, cuando se incrementa el voltaje, el comportamiento eléctrico de estos materiales cambia, de no conductor a altamente conductor (llamada

región de cambio), finalmente, cuando el voltaje se incrementa aún más, excediendo los límites de la región de cambio, el comportamiento vuelve a ser no conductor (ver figura 1).⁴⁻⁷

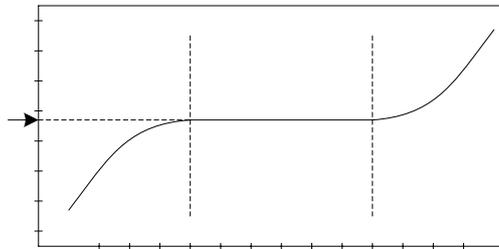


Figura 1. Características eléctricas de un material cerámico del tipo varistor.

El uso más general de los varistores es para eliminar los picos de sobretensión en un circuito electrónico, protegiendo los componentes más sensibles, ya que al presentarse una sobrecarga de corriente (por ejemplo, un rayo), la corriente eléctrica se conduce principalmente a través del material varistor, al pasar de no conductor a altamente conductor, brindando protección segura y económica contra cambios bruscos de voltaje al resto de los circuitos de cualquier sistema eléctrico (ver figura 2).

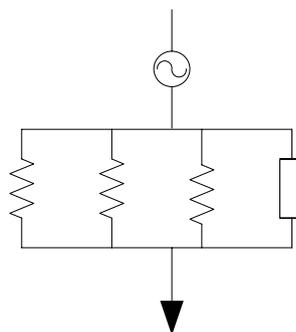


Figura 2. Esquema representativo de un varistor dentro de un sistema eléctrico.

Los primeros materiales empleados como varistores fueron desarrollados en la década de 1930. Estos sistemas fueron diseñados para sustituir correctores de sonido de selenio

dentro de los teléfonos. Desde entonces, algunas empresas se dedicaron al estudio de estos materiales. En 1969 Matsuoka y colaboradores publicaron la elaboración de materiales de tipo varistor con óxido de zinc (ZnO) con una pequeña cantidad de diversos óxidos metálicos.^{4,5}

Comercialmente, el compuesto más utilizado como varistor es el ZnO, el cual contiene pequeñas cantidades de diferentes óxidos metálicos (hasta 10 elementos diferentes), entre los cuales se encuentra el bismuto y/o el praseodimio.^{6,7} Sin embargo, estudios recientes han mostrado que el ZnO con manganeso, cobalto, aluminio, silicio, antimonio, vanadio y/o cobre, elementos comparativamente más ligeros, también pueden usarse para la generación de materiales de tipo varistor.⁷⁻¹⁰ Este tipo de sistemas son de gran interés, debido a que se pueden sintetizar a temperaturas más bajas ($< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), en comparación con los varistores de ZnO con elementos pesados como el bismuto ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La adición de los diferentes elementos químicos al ZnO, se realiza mediante un proceso de dopado. Los dopantes pueden tener dos funciones diferentes en el ZnO para obtener un comportamiento de tipo varistor. Por un lado, un tipo de dopante debe ser soluble al interior de los granos del óxido de zinc, esto afecta la resistividad de los granos, la segunda función que puede presentar un dopante es el de ser un ion insoluble para permanecer en la superficie de los granos del óxido de zinc. El tipo y la cantidad de dopante debe ser muy selectiva y pequeña, porque existen dopantes que afectan al crecimiento del grano (por ejemplo, el antimonio y el silicio) y también, existen dopantes que ayudan a incrementar el comportamiento de tipo varistor como lo son el vanadio, el cobalto y el manganeso.

El compuesto principal en todos estos materiales es el ZnO, no obstante, en muchos casos se detectan pequeñas cantidades de otros compuestos, llamadas fases secundarias. Por lo general, las fases secundarias se localizan entre las partículas de ZnO en los puntos triples (espacios vacíos generados por 3 o más partículas de ZnO), o embebidas dentro de una sola partícula de ZnO.⁷ Las fases secundarias son óxidos mixtos de zinc y/o algún o algunos de los metales dopantes. Además del dopaje de compuestos, se puede presentar la

formación de soluciones sólidas, para que esto ocurra, los elementos deben ser muy similares (Sección 3.2.1.1). Sin embargo, debido a la falta de estudios, no se conoce si la existencia de estas fases es benéfica o perjudicial en el comportamiento de tipo varistor. Algunas de estas fases son: $Zn_7Sb_2O_{12}$, $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$, $ZnMn_2O_4$ y $CuMn_2O_4$. Específicamente, las fases $ZnMn_2O_4$ y $CuMn_2O_4$ presentan estructuras del tipo espinela.⁶

1.3 ESPINELAS

Una espinela es un cerámico que presenta la fórmula general AB_2O_4 , donde A es el ion metálico con valencia +2 y B es el ion metálico con valencia +3. La celda unidad de la espinela contiene treinta y dos átomos de oxígeno en un empaquetamiento aproximadamente cúbico compacto y en dicha celda hay posiciones equivalentes para ocho átomos de tipo A rodeados tetraédricamente por cuatro átomos de oxígeno y para dieciséis átomos de tipo B rodeados octaédricamente por seis átomos de oxígeno. Como hay 8 átomos A y dieciséis átomos B para colocar en la celda unidad (que contiene $8AB_2O_4$), es fácil elucidar que los átomos A están en posiciones de coordinación tetraédrica y los B en posiciones octaédricas. A este tipo de espinelas, se les denominan espinelas normales (ver figura 3).

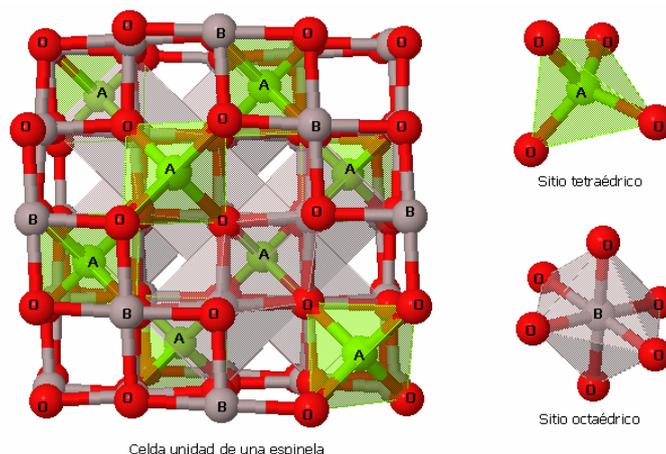


Figura 3. Estructura típica de una espinela (AB_2O_4).

En algunas otras espinelas los átomos A y B están dispuestos en forma diferente, en estas, las ocho posiciones tetraédricas están ocupadas, no por los ocho átomos A, si no por la mitad de los átomos B, el resto de los cuales, junto con los átomos A, están dispuestos al azar en las 16 posiciones octaédricas. Por consiguiente, se les denominan espinelas inversas. La naturaleza de una espinela se describe por medio de un parámetro λ , que es la fracción de átomos B en posiciones tetraédricas; algunos autores hacen referencia al grado de inversión, $y = 2\lambda$. Para una espinela normal $\lambda = 0$ y para una espinela inversa $\lambda = 1/2$. Se encuentran valores intermedios, por lo que λ no es necesariamente constante para una espinela dada, pues puede ser alterada en algunos casos por un tratamiento térmico adecuado.^{2,3,11}

Los compuestos con este tipo de estructura son muy utilizados como materiales magnéticos no metálicos para aplicaciones electrónicas. Además, son muy útiles para la captura de especies metálicas¹² y iones en solución.^{13,14} Otras aplicaciones de los materiales del tipo espinelas son: aditivos para la captura de vanadio y óxido de azufre en craking catalítico, obtención de cordierita, elaboración de componentes electrónicos, retardador de flama,¹⁵ también, los materiales del tipo espinelas son utilizados como adsorbentes de cromo,¹⁶ además son utilizados como catalizadores para la adsorción y transformación de CO, CO₂ y NO_x,¹⁷ y tienen aplicaciones como joyería.

Específicamente, la espinela ZnMn₂O₄,^{18, 19} tiene una estructura tetragonal distorsionada con parámetros de red de $a = b = 5.722 \text{ \AA}$, $c = 9.236 \text{ \AA}$ y con ángulos (α , β y γ iguales a 90°) donde $c/a = 1.6141$. El ZnMn₂O₄ tiene las características que se observan en la tabla 1.

Tabla 1. Datos correspondientes a la celda unidad del ZnMn₂O₄.

Sistema cristalino	Tetragonal
a	5.722 Å
c	9.236 Å
Densidad calculada	5.254 g/cm ³
Coefficiente de adsorción μ	15.91 mm ⁻¹
Volumen de la celda unidad	302.48 Å ³

Por otra parte, la espinela CuMn_2O_4 ,^{18, 20} tiene las características mostradas en la tabla 2.

Tabla 2. Datos correspondientes a la celda unidad del CuMn_2O_4 .

Sistema cristalino	Cúbico
a	8.31 Å
Densidad calculada	5.449 g/cm ³
Coefficiente de adsorción μ	15.69 mm ⁻¹
Volumen de la celda unidad	578.84 Å ³

A esta espinela de cobre al adicionarle Al_2O_3 funciona como catalizador para la oxidación de CO.²¹

1.4 OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo de investigación, es realizar la síntesis y el análisis de la composición química y estructural de los óxidos mixtos ZnMn_2O_4 y CuMn_2O_4 (las cuales presentan estructuras del tipo espinelas), así como de sus soluciones sólidas $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. El tema de estudio propuesto en este proyecto es de gran originalidad y vanguardia dentro del campo de investigación de óxidos mixtos con Zn, Mn y Cu, los cuales no han sido analizados sistemáticamente. El estudio de cada uno de estos óxidos y de sus propiedades, servirá para definir su importancia dentro de los materiales de tipo varistor, así como su posible empleo en otro tipo de aplicaciones.

1.5 OBJETIVOS PARTICULARES

A continuación se enlistan cada uno de los objetivos particulares de este trabajo de tesis:

1. Sintetizar por estado sólido el CuMn_2O_4 y el ZnMn_2O_4 .
2. Sintetizar el CuMn_2O_4 y el ZnMn_2O_4 por coprecipitación.
3. Sintetizar las soluciones sólidas del $\text{Cu}_{1-X}\text{Zn}_X\text{Mn}_2\text{O}_4$ y del $\text{Zn}_{1-X}\text{Cu}_X\text{Mn}_2\text{O}_4$ por coprecipitación. (donde $X = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 0.9).
4. Caracterizar los diferentes materiales mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).
5. Determinar los límites de solubilidad de las soluciones sólidas.
6. Analizar y discutir los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la teoría y metodología empleada en la síntesis y caracterización de los cerámicos en estudio.

2.1 SÍNTESIS

La síntesis se refiere al proceso químico que permite obtener compuestos a partir de sustancias más simples, el objetivo principal es la creación de un compuesto químico razonablemente puro. A continuación se presentan los diferentes métodos de síntesis empleados para la preparación de los materiales cerámicos.

2.1.1 QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

La química del estado sólido estudia tanto la síntesis química como la estructura y las propiedades químicas de los sólidos. Los métodos que se usan para la síntesis de sólidos son de gran importancia, debido a la naturaleza del sólido. Estos materiales pueden presentar una estructura cristalina o amorfa; es cristalina cuando los átomos que constituyen al sólido forman una red periódica. Por el contrario, un material amorfo es aquel sólido que no guarda una relación periódica entre sus átomos. Las técnicas físicas y los métodos que son utilizados para el análisis y el estudio de los sólidos también constituyen una parte fundamental y complementaria para la comprensión de estos.^{2,3,22}

Existen varios métodos para preparar un sólido, entre los cuales se encuentran:

- Reacciones en estado sólido.
- Coprecipitación.
- Sol – Gel (con hidrólisis ácida o básica).

En este proyecto de tesis todos los materiales fueron sintetizados por reacción en estado sólido y/o coprecipitación.

2.1.2 REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

En este método se parte de reactivos sólidos (generalmente óxidos), los cuales son mezclados mecánicamente y son expuestos a altas temperaturas (entre 1000 – 1500 ° C) por tiempos largos, debido a las características de los reactivos (altos puntos de fusión).²²

La rapidez de la reacción depende del tamaño de las partículas de los sólidos, de la homogeneización de la mezcla (contacto íntimo entre los granos), y de efectos de temperatura (como difusión de átomos ó iones).

En la primera etapa de la reacción se forma el núcleo del compuesto, esta nucleación es un poco difícil debido a la diferencia de estructura entre los reactivos y los productos y por la gran cantidad de reorganizaciones en la estructura para la formación de productos. Por otra parte, al presentarse agregados de partículas no existe entre ellos un contacto adecuado, esto produce una resistencia. También, son importantes los factores termodinámicos, que consideran los cambios de energía libre involucradas en la reacción y los factores cinéticos, que consideran la rapidez a la que ocurre la reacción.

La metodología para la preparación de un cerámico en estado sólido es la siguiente:

- a) Se pesan las partes correspondientes de reactivos y se mezclan mecánicamente, estas mezclas no deben ser mayores a 20 g para facilitar su mezclado.
- b) Se trituran los sólidos con el fin de disminuir el tamaño de las partículas para obtener una adecuada homogeneización de los reactivos.
- c) Para homogeneizar la mezcla se añade una cantidad suficiente de un líquido acuoso u orgánico volátil, para formar una suspensión homogénea, posteriormente se evapora el líquido dejando un polvo.
- d) Se calcinan a tiempos largos (entre 10 y 30 hrs.) y temperaturas altas entre 900 y 1500 °C, dependiendo de la naturaleza de los reactivos.

2.1.2.1 SÍNTESIS DEL CuMn_2O_4 Y DEL ZnMn_2O_4 POR ESTADO SÓLIDO

La forma en la cual se realizó la síntesis de los compuestos CuMn_2O_4 y ZnMn_2O_4 por estado sólido es la siguiente:

Se pesaron cantidades estequiométricas del dióxido de manganeso (MnO_2 , Baker Analyzed) con las cantidades correspondientes de óxido de zinc (ZnO , Strem Chemical) o de cobre (CuO , Acros Organics). Los reactivos se colocaron en un vaso de precipitados (ver figura 4a), con el fin de homogeneizar la mezcla adecuadamente, se añadió una pequeña cantidad de agua y se agitó durante 20 min. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se calentó la suspensión a una temperatura entre 60 y 70 °C, para evaporar el agua (ver figura 4b). Por separado, los polvos obtenidos fueron pulverizados en un mortero de ágata. Finalmente, los polvos se calcinaron en crisoles de porcelana desde temperatura ambiente hasta 900 °C durante 4 horas (ver figura 4c), el tiempo comenzó a registrarse hasta alcanzar la temperatura deseada. Posteriormente, el polvo se pulverizó en un mortero de ágata.

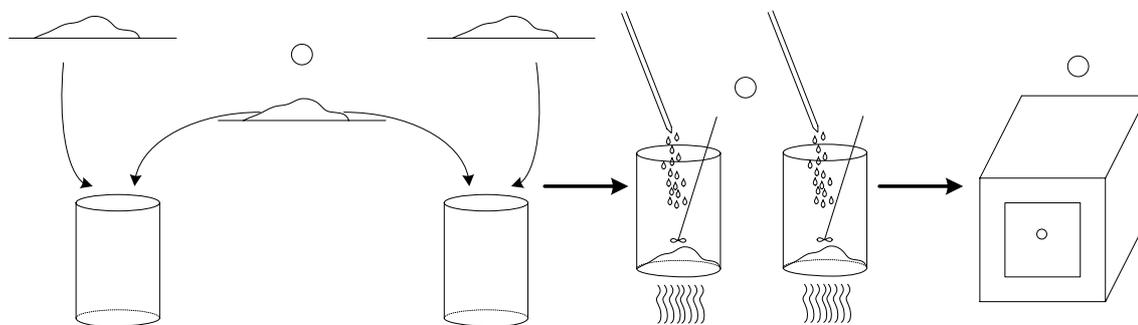


Figura 4. Representación de la metodología empleada para realizar la síntesis por estado sólido.

Las reacciones químicas en este caso son:



2.1.3 MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

Para poder realizar este método de síntesis es necesario utilizar reactivos solubles en agua o algún medio orgánico volátil. Usando el procedimiento de coprecipitación, el tamaño de las partículas y los tiempos prolongados de homogenización pueden abatirse. Los reactivos se disuelven en agua o en otro disolvente en cantidades estequiométricas para obtener una homogenización a nivel iónico. Posteriormente, el disolvente se evapora dejando un polvo precipitado. En el cual los elementos están mezclados a un nivel iónico, por lo cual los procesos de difusión se ven reducidos a un mínimo, y por lo tanto, los polvos son calcinados a menor temperatura y por tiempos más cortos. Además, este método de síntesis asegura un mayor grado de pureza de los productos, pues proporciona un contacto mucho más íntimo entre los reactivos.²²

Este método no aplica en las siguientes condiciones:

- Cuando los reactivos tienen diferente solubilidad en el mismo disolvente.
- Cuando los reactivos no precipitan a velocidades similares.
- Cuando ocurren soluciones sobresaturadas.

De manera general se puede decir que el método de preparación es el siguiente:

- a) Se pesan las cantidades estequiométricas de los reactivos, y se disuelven por separado.
- b) Se añade una solución a la otra, y se agita para homogeneizar la mezcla, durante un tiempo considerable.
- c) Se eleva la temperatura de la solución entre 60 °C y 70 °C para evaporar el disolvente.
- d) Al evaporarse el disolvente se precipita un sólido, el cual es calcinado.
- e) Una vez calcinado el sólido, este se pulveriza con el fin de eliminar posibles aglomerados.

2.1.3.1 SÍNTESIS DEL CuMn_2O_4 Y DEL ZnMn_2O_4 POR COPRECIPITACIÓN

La forma en la cual se realizó la síntesis de los compuestos CuMn_2O_4 y ZnMn_2O_4 por coprecipitación química es la siguiente:

Se pesaron cantidades estequiométricas de nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot X\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) o nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich). Para cada caso, se colocaron en un vaso de precipitados (ver figura 5a) y se añadió un poco de agua hasta la disolución total de los reactivos. La solución se agitó durante 20 min, hasta obtener una solución transparente. Después, se incrementó la temperatura entre $60\text{ }^\circ\text{C}$ y $70\text{ }^\circ\text{C}$ para evaporar el disolvente (ver figura 5b). Una vez evaporada el agua, los precipitados se pulverizaron por separados en un mortero de ágata. Finalmente, el polvo obtenido fue calcinado en un crisol de porcelana desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 14 horas (el tiempo comenzó a registrarse hasta que la mufla alcanzó la temperatura deseada). Una vez calcinado el polvo nuevamente se pulverizó en un mortero de ágata.

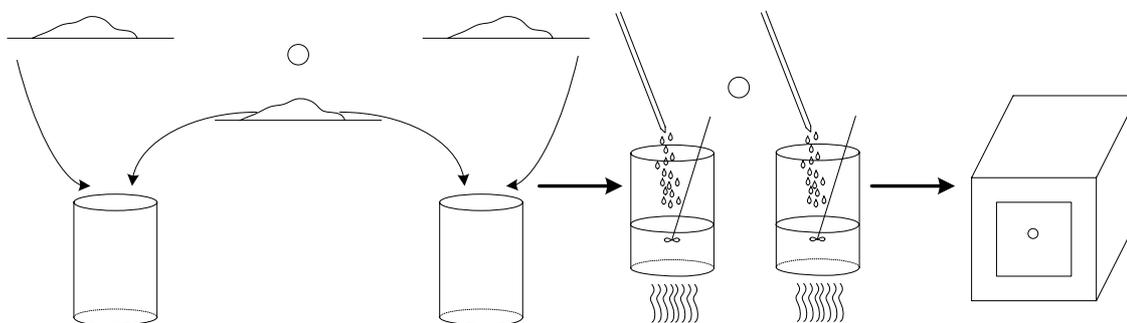
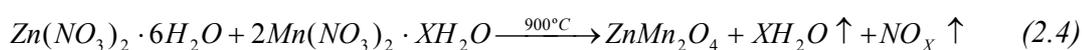
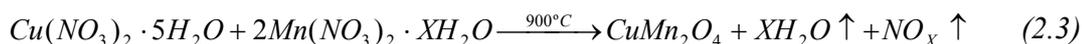


Figura 5. Representación de la metodología empleada para realizar la síntesis por coprecipitación.

En este caso, las reacciones químicas son:



2.1.3.1 SÍNTESIS DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS DEL $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Y DEL $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ POR COPRECIPITACIÓN

Para la preparación de las soluciones sólidas del $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ y del $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ se realizó exactamente el mismo procedimiento de precipitación que para la síntesis de los manganatos de cobre y zinc. En este caso, se fue modificando las relaciones molares de Zn y Cu, para obtener valores de $X = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 0.9 , de acuerdo a la siguiente reacción:



Las reacciones 2.3, 2.4 y 2.5 no están balanceadas, debido a que no se conoce la cantidad exacta de agua presente en el nitrato de manganeso. Sin embargo, la cantidad exacta de Mn contenido en el reactivo es de 19.1 %, esto se consultó en la página de Internet de Aldrich, en la cual se tiene un análisis elemental de cada lote producido de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Todas las soluciones sólidas de los diferentes manganatos fueron nombradas de acuerdo a su composición nominal.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los materiales sólidos pueden ser clasificados de acuerdo a distintas propiedades. Entre las más importantes se encuentran la de ser amorfo o cristalino. En la investigación de la materia, se emplean comúnmente técnicas de difracción, en donde las longitudes de ondas empleadas son comparables a las dimensiones atómicas que se deseen estudiar.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de información en cristalografía, para la determinación estructural de los polvos ó monocristales. El principio de esta técnica se basa en la interacción que se produce entre un haz de rayos X monocromático y un átomo o un grupo de átomos. Así, después de que un átomo es expuesto a una determinada radiación, este la difracta en forma de una onda electromagnética que se interfiere (constructiva o destructivamente) con la señal difractada de los átomos vecinos. Por ello, cuando la muestra analizada está compuesta por una estructura que no presenta ordenamiento atómico (amorfa), no se tiene ningún patrón definido de la señal total difractada. Por otro lado, cuando se analiza la muestra que posee un gran ordenamiento atómico (cristalina) se obtienen señales formando patrones muy bien definidos.²³⁻²⁵

La expresión matemática que describe las bases de la interferencia constructiva para la difracción de rayos X en los sólidos, está dada por la ley de Bragg (ver ecuación 2.6).

$$2d\sin(2\theta) = n\lambda \quad (2.6)$$

Donde:

d = Distancia interplanar del arreglo cristalino.

θ = Ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.

λ = Longitud de onda de la radiación de rayos X incidente.

n = Número entero.

La ventaja de este método es que dada la gran cantidad de cristales en una muestra formada de polvos, todas las orientaciones posibles de los planos de difracción se hallan presentes con igual probabilidad, por lo que es posible detectar fácilmente los planos de interferencia constructiva predichos por la ley de Bragg.

Existen distintos equipos para tomar las mediciones de rayos X, se distinguen entre sí por las geometrías usadas y por la manera de coleccionar los datos. En este trabajo se empleó un difractómetro, en el cual, la muestra se coloca sobre una plataforma (ver figura 6), que puede girar en el eje de un goniómetro. El detector y el generador de rayos X se colocan sobre las paredes de este goniómetro en forma tal que los tres resultan coplanares. El detector está montado sobre un soporte que gira en sincronía con la muestra, de manera que una rotación por un ángulo de 2θ del detector está acompañada automáticamente por una rotación θ de la muestra. Dada esta geometría normalmente se grafica intensidad contra ángulo 2θ . En la práctica, el procedimiento de análisis consiste en comparar el difractograma obtenido con los patrones de referencia agrupados en el archivo de datos de difracción de polvos JCPDS (por sus siglas en inglés Joint Crystalline Powder Diffraction Standards).



Figura 6. Esquema representativo del difractómetro Bruker axs, Advance D8.

En los difractómetros modernos la lectura puede hacerse desde $\theta = 0.01^\circ$ a valores mayores a 120° , para la lectura de los datos en el espectro de rayos X se nos permite identificar los ángulos en que se presentan los picos de difracción y las intensidades con que se presentan. A través de estos datos, podemos identificar la estructura del material que se este analizando. La difracción de rayos X ha probado ser extremadamente útil en la identificación y cuantificación de fases de muestras complejas.

En este trabajo de tesis todas las muestras se caracterizaron en un difractoro Bruker axs, Advance D8 con un tubo de cobre donde la $\text{CuK}_{\alpha 1}$ fue seleccionada con un monocromador.

Las condiciones de trabajo para todas las muestras tanto en síntesis por estado sólido como por coprecipitación química fueron:

- Temperatura de 25°C.
- El intervalo de captura de datos en ángulos fue de 15° a 60°, con un tamaño de paso de 0.03° y el tiempo de lectura para cada paso fue de 1 segundo.
- La longitud de onda fue de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$).
- El voltaje empleado, en el ánodo de cobre, fue de 30 mV y el amperaje de 35 mA.

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (ver figura 7) es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra.²⁴⁻²⁷



Figura 7. Microscopio Electrónico de Barrido.

El microscopio de barrido presenta, de manera general, un haz de electrones con una potencia de entre 1 y 50 kV en una cámara de vacío de 10^{-7} bars. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas, como resultado de esta interacción entre los electrones incidentes con la muestra, se produce una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar, la emisión de electrones secundarios con energías de pocas decenas de electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersos de alta energía.

La intensidad de la emisión de estos dos haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material. Sin embargo, la resolución del equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer.

Al barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, se va generando una imagen punto a punto de ella, de esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla de tubo. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie. Por lo tanto, la imagen en la pantalla del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación, de la misma forma que la imagen de un microscopio óptico, es un mapa de la luz reflejada de la superficie.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan varios tipos de señales, como lo mencionamos anteriormente. Sin embargo, las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no corresponden a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de esta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material, antes de salir hacia el detector. Ya que la dispersión de estas colisiones semeja a una botella esférica por debajo de la superficie, cuyo volumen se incrementa con la energía del haz y decrece con el número atómico del elemento que forma la muestra, las emisiones características serán bastante diferentes que las que puedan producir los elementos de la superficie.

Los electrones retrodispersos provienen de una región que se encuentra hasta $0.5 \mu\text{m}$ por debajo de la superficie. Por el contrario, los electrones secundarios solo logran penetrar de $5 - 10 \text{ nm}$ la superficie de la muestra. La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor, por lo tanto, si queremos estudiar la superficie de la muestra (morfología), generalmente utilizaremos electrones secundarios para formar su imagen. Por otro lado, de los electrones retrodispersos podemos obtener una imagen, de la cual, podemos obtener información respecto a la composición química y distribución atómica de la muestra.

Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras, composición química por EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) y mapeo, este último nos da información de cómo está distribuido el material en la muestra.

Preparación de las muestras

La morfología de las muestras fue determinada en un microscopio electrónico de barrido marca Stereoscan 440, Cambridge. Al tener polvos, las imágenes no presentan una gran calidad, para tener una mejor imagen de las muestras es necesario que presenten una superficie lisa, de esta manera se procedió a fabricar pastillas. Para fabricar las pastillas se necesita una pequeña cantidad de polvos (aproximadamente 0.5 g) se colocan dentro de una empastilladora, esta se puede describir como una molde con una cámara de 10 mm de diámetro (ver figura 8), se le aplica una presión de 5000 Kg/cm^2 con la ayuda de un pistón hidráulico por aproximadamente 3 minutos . Una vez fabricada la pastilla, se colocó sobre un portamuestras circular y se introdujo en el microscopio electrónico.

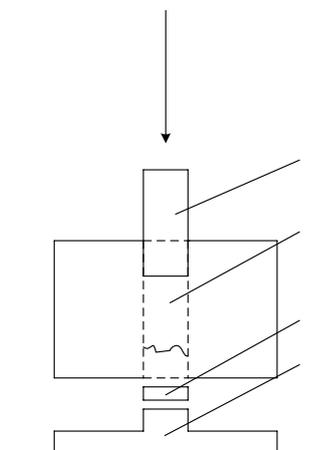


Figura 8. Esquema representativo de la empastilladora Aldrich.

Las condiciones de trabajo para todas las muestras en el microscopio electrónico de barrido son:

- Detector: electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersos (QBSD).
- Mapeo y análisis elemental EDS (Electron Dispersive Spectroscopy).
- Voltaje de 20 kV.
- Enfoque a 27 mm.
- Magnitud de 7500 X.

2.2.3 INFRARROJO (IR)

Las técnicas espectroscópicas poseen dos características muy importantes: son rápidas y requieren pequeñas cantidades de muestra. La radiación infrarroja abarca la parte del espectro electromagnético entre las regiones visibles y de las microondas. En la figura 9 se muestra un equipo de infrarrojo.²⁶⁻²⁹



Figura 9. Equipo de espectroscopia infrarroja

Aunque el espectro es característico de una molécula en particular, también es cierto que ciertos grupos de átomos dan lugar a bandas características. Ello permite obtener información estructural valiosa por la inspección de un espectro. La radiación infrarroja con frecuencias menores a 100 cm^{-1} es absorbida y convertida en energía rotacional por las moléculas, esta absorción está cuantizada y el espectro aparece como líneas estrechas. La radiación infrarroja en el intervalo de $4000 - 100\text{ cm}^{-1}$ es absorbida y convertida en energía vibracional; esta absorción de energía también está cuantizada, pero el espectro vibracional aparece como bandas debido a que un solo cambio en la energía vibracional está acompañado de muchos cambios en la energía rotacional. Las bandas que suceden entre los $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ (rotacionales – vibracionales) son de interés. Las frecuencias de las absorciones dependen de las masas relativas de los átomos, de las constantes de fuerza de los enlaces y de la geometría de las moléculas.

La posición de las bandas en el espectro de IR se pueden presentar en número de onda o longitud de onda, pero es más común la representación en número de onda (cm^{-1}) porque es directamente proporcional a la energía de la vibración.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: las de estiramiento (stretching) y las de flexión (bending). Las vibraciones de estiramiento son movimientos rítmicos a lo largo del eje de enlace, en el que las distancias interatómicas se incrementan y disminuyen. Una vibración de flexión consiste en un cambio en el ángulo de enlace entre átomos o grupos con respecto a las otras partes de la molécula. Las vibraciones de torsión y de balanceo involucran cambios en los ángulos de enlace referidos a unas coordenadas arbitrarias.

Todas las pruebas se hicieron en un equipo de infrarrojo marca Perkin – Elmer, modelo Spectrum GX FTIR, en un intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, donde las muestras en forma de polvo se colocaron en un portamuestras y se utilizó un mínimo de muestra para realizar el análisis.

2.2.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción electromagnética de las radiofrecuencias de RMN. En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos en vez de los electrones exteriores. Además, es necesario colocar la muestra en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción. La química ha sido, desde hace más de cincuenta años, la gran beneficiaria de las aplicaciones de esta técnica, que permite descifrar detalles muy sutiles de la estructura molecular de los compuestos, así como estudiar su comportamiento dinámico y sus reacciones.^{26, 27, 30-33}

La resonancia magnética nuclear es una técnica ampliamente utilizada en investigaciones estructurales o dinámicas de compuestos químicos, tanto desde el punto de vista de los físicos como, en especial, de los químicos, y más recientemente de los biólogos o los médicos. A diferencia de otras técnicas de investigación estructural, la resonancia magnética nuclear no se limita al caso de pequeñas moléculas de bajo peso molecular y alta simetría, sino que proporciona datos precisos y muy útiles incluso con biopolímeros de pesos moleculares relativamente elevados (proteínas), sin requerir la previa cristalización de la muestra.

Las bases teóricas de la RMN fueron propuestas por W. Pauli en 1924, quien sugirió que ciertos núcleos atómicos deberían tener propiedades de espín y momento magnético que, como consecuencia, al exponerlos en un campo magnético conduciría a un desdoblamiento de sus niveles de energía.

Posteriormente se demostró que los núcleos en un campo magnético intenso absorben radiación electromagnética, como consecuencia del desdoblamiento de niveles de energía inducido por el campo magnético y que el entorno molecular influía en la absorción de la radiación.

Esta gran utilidad de la resonancia magnética nuclear se puede describir usando las palabras de Richard R. Ernst, Premio Nobel de Química 1991:

Los sistemas de espines nucleares presentan características singulares que los predestinan para el estudio de las moléculas:

- Los núcleos atómicos empleados como sensores se encuentran perfectamente localizados, con diámetros de unos pocos femtometros, y pueden proporcionar información sobre la situación de su entorno inmediato, haciendo así posible una exploración muy detallada de las moléculas y de la materia.*
- La energía de interacción de los sensores con el entorno es pequeñísima, inferior a 0.2 J mol^{-1} . De este modo, la observación y la medición de propiedades moleculares se puede realizar prácticamente sin perturbaciones. No obstante, las interacciones presentan una elevada sensibilidad respecto del entorno local.*
- La información sobre la estructura de las moléculas puede obtenerse a partir de las interacciones entre pares de núcleos. Así, las interacciones magnéticas dipolo-dipolo proporcionan información sobre las distancias internucleares. Por su parte, los acoplamientos escalares J permiten la determinación de ángulos de torsión.*

Este conjunto de propiedades es el que ha hecho que la Resonancia Magnética Nuclear sea hoy una herramienta imprescindible en todos los laboratorios de química preparativa y de bioquímica estructural o dinámica.³¹

Un espectrómetro de RMN consiste esencialmente en un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia (ver figura 10).

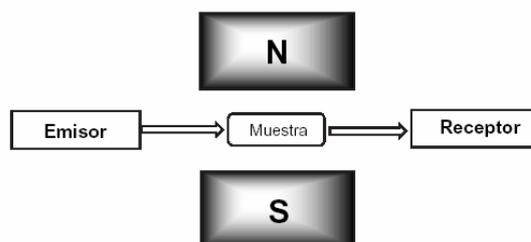


Figura 10. Esquema representativo de un espectrómetro de RMN.

Cuando una muestra que contiene núcleos, por ejemplo protones, dotados de ciertas propiedades magnéticas, es colocada entre los dos polos de un imán y sometida al campo de radiofrecuencia (rf), el emisor, es capaz de absorber energía de rf (es lo que se llama entrar en resonancia). Para relaciones bien determinadas entre la fuerza del campo magnético B_0 y la frecuencia del emisor ν , una señal es detectada por el receptor.

A veces es posible llevar a cabo las medidas en estado líquido, pero la estructura en estado sólido es el objeto principal de estudio, debido a que algunos sólidos son completamente insolubles y algunos sólidos cuando se disuelven pierden su integridad estructural.³²

La información sobre el entorno químico de un átomo o de una molécula es la principal aplicación de la resonancia magnética nuclear en sólidos.

En este trabajo de investigación se utilizó un equipo de resonancia magnética nuclear para sólidos Bruker ASX 300 MHz. Los espectros ^{65}Cu RMN MAS se adquirieron operando el espectrofotómetro a 85.2 MHz, con un pulso sencillo de 2 μseg con un tiempo

entre pulsos de 1 seg y una adquisición de 3.15 miliseg. Las muestras se colocaron en un rotor de zirconia y se giraron a 5 kHz. Para cada espectro se acumularon al menos 2000 barridos. Se utilizó una solución de nitrato de cobre como referencia de los desplazamientos químicos. En la figura 11 se muestra un equipo de RMN.



Figura 11. Equipo de resonancia magnética nuclear.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la síntesis de los manganatos de cobre y zinc, así como de sus soluciones sólidas a través de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

3.1 SÍNTESIS DE $ZnMn_2O_4$ Y $CuMn_2O_4$ POR ESTADO SÓLIDO

Inicialmente se realizó la síntesis del $CuMn_2O_4$ y del $ZnMn_2O_4$ por este método, se calcinaron las muestras a 900 °C por 4 hr. A continuación se presentan los resultados de rayos X para la síntesis por estado sólido de las dos espinelas en estudio.

3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Aquí se presentan los difractogramas para los manganatos de cobre y zinc por estado sólido. Los resultados fueron comparados con la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés Joint Crystalline Powders Database Standars). Nótese que las líneas verticales corresponden a los planos y cada uno tiene asignado un índice de Miller. Estas líneas sólo hacen referencia a la intensidad en la cual se están registrando los datos para dicho plano, además, al presentarse dos o más compuestos, se superpusieron, los cuales, se muestran en la parte superior del difractograma.

En el difractograma de la figura 12, correspondiente a la síntesis por estado sólido del $CuMn_2O_4$, se puede observar únicamente la presencia de óxido de cobre (CuO). Por lo tanto, la temperatura de calcinación y el tiempo fueron insuficientes, siendo factores para que los dos óxidos no reaccionaran entre si y produzcan la espinela deseada. Si se incrementa la temperatura y el tiempo de calcinación no se espera una conversión alta, pues se parte de sólidos que al final son agregados de partículas y la reacción se llevaría solo en la superficie. Además, esto repercutirá en un empleo de mayor energía.

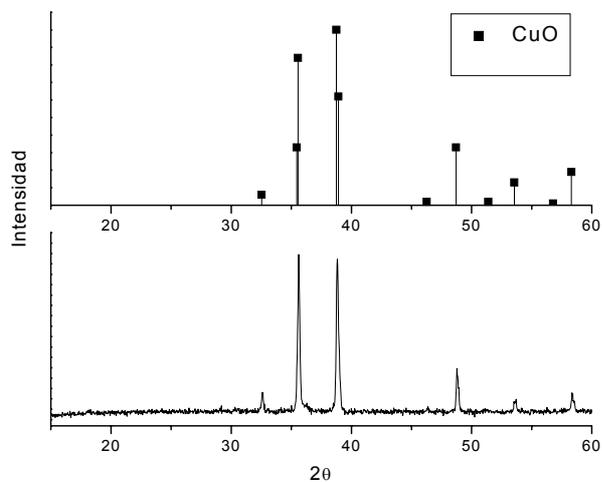


Figura 12. Difractograma para química del estado sólido del sistema Cu – Mn (parte inferior) e intensidades relativas reportadas para el CuO (parte superior).

En el siguiente difractograma, correspondiente a la síntesis del $ZnMn_2O_4$ (ver figura 13), se puede observar la presencia de los compuestos: óxido de zinc (ZnO), trióxido de manganeso (Mn_2O_3) y manganato de zinc ($ZnMn_2O_4$). El MnO_2 descompone a $535\text{ }^\circ\text{C}$ en Mn_2O_3 y oxígeno, esto explica la presencia de este compuesto. Al igual que en el sistema Cu, Mn y O no fue suficiente la temperatura y el tiempo de calcinación para obtener una síntesis completa.

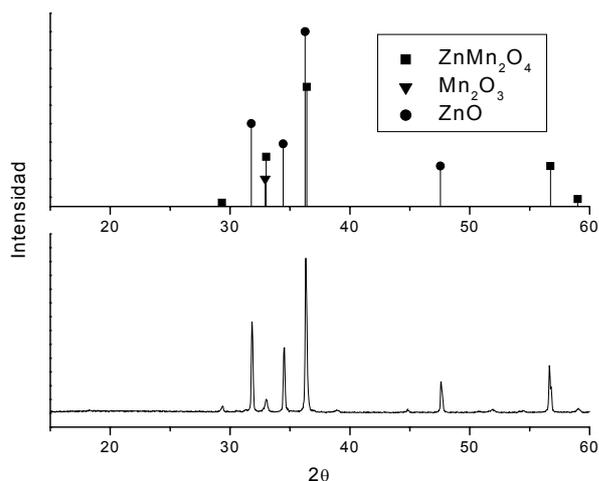


Figura 13. Difractograma para química del estado sólido del sistema Zn – Mn (parte inferior) e intensidades relativas reportadas para el ZnO , Mn_2O_3 y $ZnMn_2O_4$ (parte superior).

3.2 SÍNTESIS DE $ZnMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$ Y DE SUS SOLUCIONES SÓLIDAS POR COPRECIPITACIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la síntesis por coprecipitación de los manganatos de zinc, cobre y sus soluciones sólidas, respectivamente.

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Aquí se presentan los difractogramas para los manganatos de cobre y zinc, y de sus soluciones sólidas por coprecipitación. Al igual que en la síntesis por estado sólido todos los difractogramas fueron comparados con la base de datos JCPDS.

En el difractograma de la figura 14 se puede observar principalmente la presencia de la espinela deseada $CuMn_2O_4$ (70 %) al igual que otras fases correspondientes a Mn_2O_3 y $Cu_{0.451}Mn_{0.549}O_4$, estas fases presentan un porcentaje del 15 % cada una, respectivamente. La presencia de estas dos fases indica que la reacción no se ha completado; el $Cu_{0.451}Mn_{0.549}O_4$ es una espinela deficiente en manganeso y el Mn_2O_3 es un excedente, se espera que al reaccionar estas dos fases se forme la espinela deseada $CuMn_2O_4$ tal como se esquematiza en la ecuación 3.1



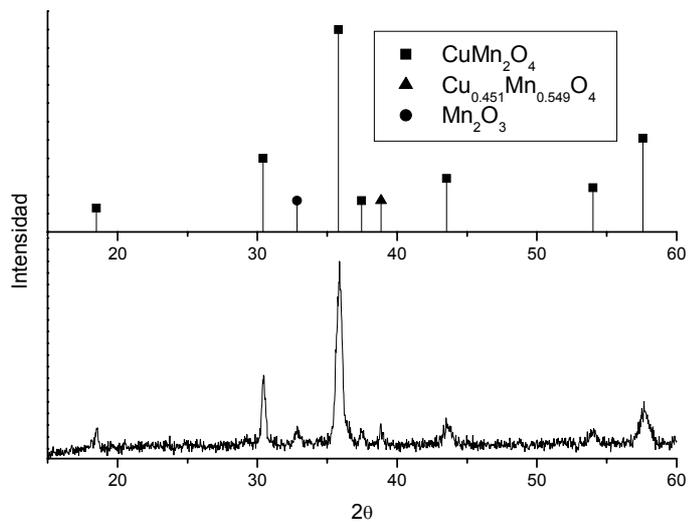


Figura 14. Difractograma de la espinela CuMn₂O₄ (parte inferior) e intensidades relativas reportadas para el Cu_{0.451}Mn_{0.549}O₄, Mn₂O₃ y CuMn₂O₄ (parte superior).

En la figura 15 se presenta el difractograma de rayos X para la espinela ZnMn₂O₄. Se observa que por el contrario de lo obtenido en el caso del cobre, sí se logró obtener la espinela ZnMn₂O₄ en forma pura.

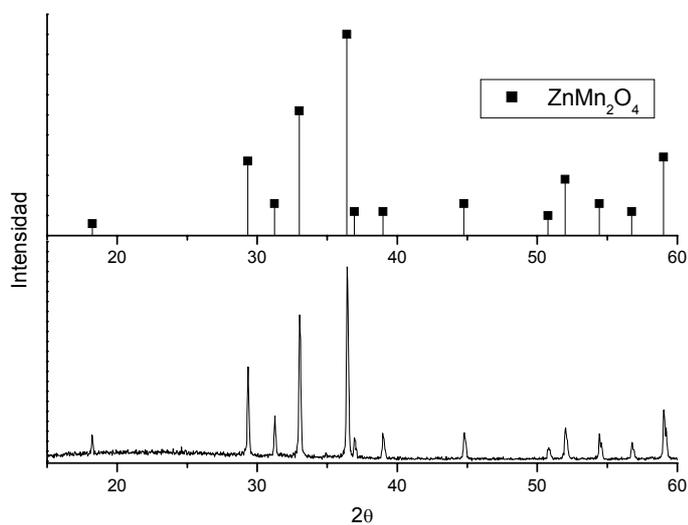


Figura 15. Difractograma de la espinela ZnMn₂O₄ (parte inferior) e intensidades relativas reportadas para el ZnMn₂O₄ (parte superior).

Los siguientes espectros corresponden a las soluciones sólidas de los manganatos de cobre y zinc respectivamente, ($\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$).

La primera muestra analizada es la que presenta una relación Cu:Zn de 0.9:0.1. En este caso, el difractograma de la figura 16, se muestra similar al de la figura 14. El difractograma muestra la presencia de CuMn_2O_4 (74 %) al igual que otras fases correspondientes a Mn_2O_3 y $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_4$, estas fases presentan un porcentaje del 13 % cada una respectivamente. Sin embargo, no se observó la presencia de ningún compuesto de zinc, lo que indica que el zinc se está integrando a la espinela de cobre. Este resultado se corroboró con la medida de los parámetros de red (sección 3.2.1.1).

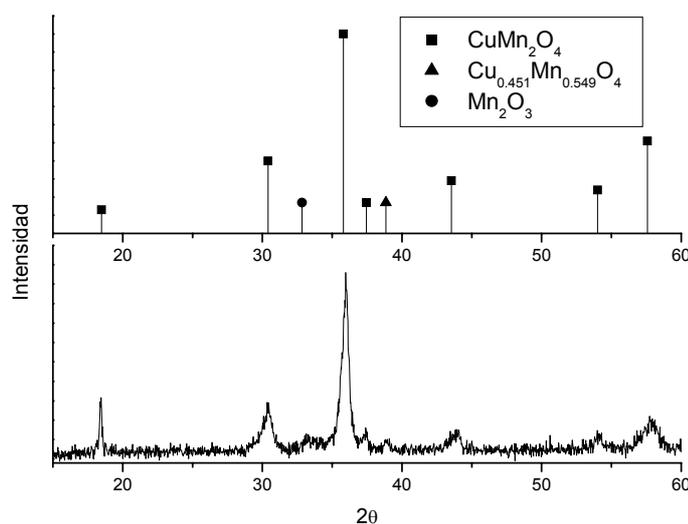


Figura 16. Difractograma de la espinela $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (parte inferior) e intensidades relativas reportadas para el $\text{Cu}_{0.451}\text{Mn}_{0.549}\text{O}_4$, Mn_2O_3 y CuMn_2O_4 (parte superior)

Al cambiar la relación molar Cu:Zn a 0.8:0.2, se observa la presencia de la espinela de cobre, más la espinela de zinc (ver figura 17). Como era de esperarse las cantidades de cada una de las espinelas fue muy diferente, debido a las concentraciones de cobre y zinc. Además, al presentarse la espinela de zinc, se puede deducir que el límite de solubilidad de zinc dentro de la espinela CuMn_2O_4 es de $X = 0.1$.

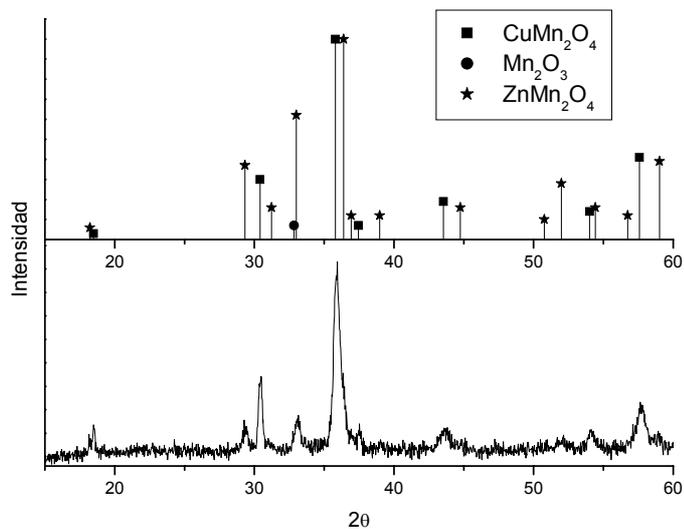


Figura 17. Difractograma de la espínela $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (parte inferior) e intensidades relativas reportadas para el Mn_2O_3 , CuMn_2O_4 y el ZnMn_2O_4 (parte superior).

Al aumentar la cantidad de zinc a 0.4 (ver figura 18), la proporción de ZnMn_2O_4 aumentó a 46.6 %, como era de esperarse. El resto de la composición química fue de 53.4 % de CuMn_2O_4 .

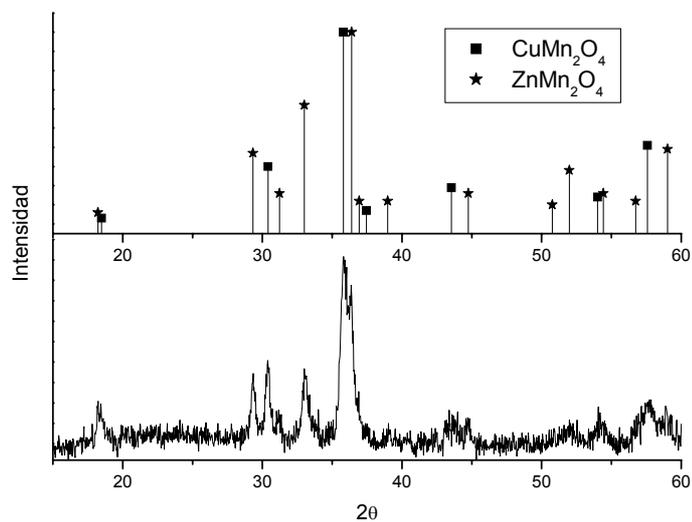


Figura 18. Difractograma de la espínela $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (parte inferior) e intensidades relativas reportadas para el CuMn_2O_4 y el ZnMn_2O_4 (parte superior).

Al igual que en la relación molar anterior para el caso de $X = 0.6$, también se observan las dos fases correspondientes a las espinelas de cobre y zinc (ver figura 19). Los porcentajes son de 35.66% para la espinela de cobre y de 64.34 % para la espinela de zinc.

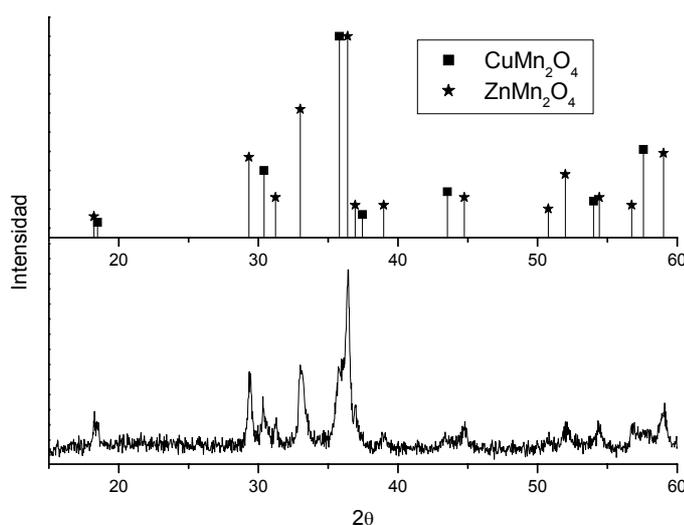


Figura 19. Difractograma de la espinela $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (parte inferior) e intensidades relativas reportadas para el CuMn_2O_4 y el ZnMn_2O_4 (parte superior).

La composición química final cambió en el caso de $X = 0.8$ (ver figura 20). En este caso, sólo se detectó la formación de la espinela de zinc (ZnMn_2O_4). No se detectó ninguna fase asociada con la presencia de cobre. Por lo tanto, el cobre está formando, junto con el zinc, una solución sólida del tipo $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Este resultado se confirmó al determinar los parámetros de red (sección 3.2.1.1). Al mismo tiempo esta composición determina el límite de solubilidad de cobre en la espinela de zinc.

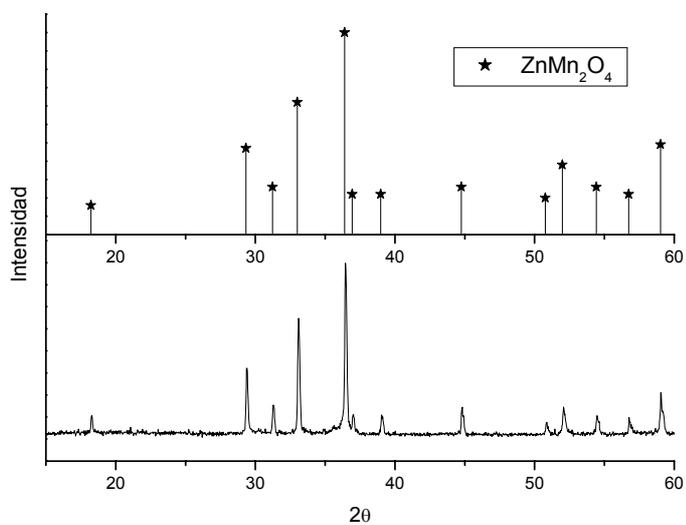


Figura 20. Difractograma de la espinela $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (parte inferior) e intensidad relativa reportada para el ZnMn_2O_4 (parte superior).

Al igual que en el caso anterior, un valor de $X = 0.9$ (ver figura 21), determina la formación única de la espinela de zinc dopada con 0.1 de cobre.

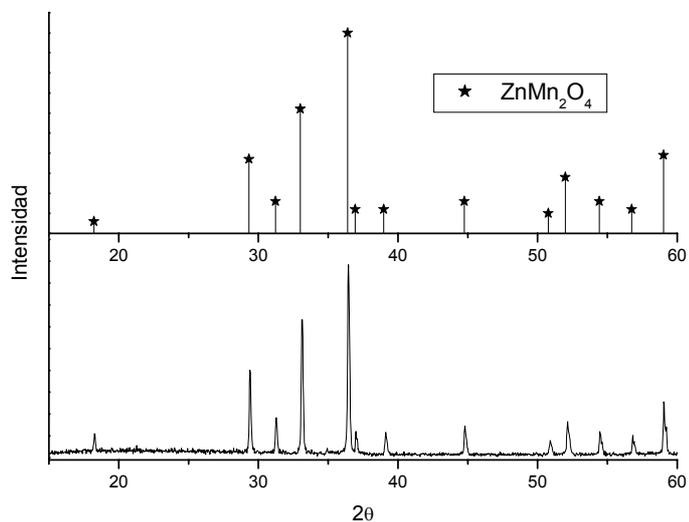


Figura 21. Difractograma de la espinela $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (parte inferior) e intensidad relativa reportada para el ZnMn_2O_4 (parte superior).

3.2.1.1 PARÁMETROS DE RED

En esta sección se analizan los parámetros de red para cada una de las muestras, así como sus soluciones sólidas.

Un parámetro de red ó constante de red se define como la longitud de la arista o borde en la celda unitaria y/o el ángulo entre los ejes cristalográficos.

Para el caso de la espinela de cobre se tiene que pertenece a un sistema cristalino de tipo cúbico con parámetros de red de $a = 8.31 \text{ \AA}$.^{18, 20} Para este sistema cristalino en particular, se utiliza la ecuación 3.2

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (3.2)$$

Donde:

a = Parámetro de red.

d = Distancia interplanar (de la ecuación 2.6).

h, k y l = Índices de Miller.

El resultado obtenido experimentalmente del parámetro de red para la espinela pura de cobre es de 8.323 \AA , muy similar al reportado en la literatura, observándose tan solo una variación de 0.013 \AA , es decir, un error del 0.15 %.

Al incrementar la cantidad de zinc en la espinela de cobre se tiene que el valor de a cambia, debido a que el zinc esta ocupando un sitio de cobre dentro de la espinela, a esto se le llama solución sólida.^{2, 3, 22} Para que ocurra la solución sólida, los dos metales deben ser muy similares, tal como lo establece la ley de Hume – Rothery:

- ✓ Menos de 15% de diferencia en radio atómico.
- ✓ La misma estructura del cristal.
- ✓ Electronegatividad similar.
- ✓ El mismo estado de oxidación.

Si se viola una o más de las reglas solo es posible una solubilidad parcial. Ahora bien, si la espinela de cobre pertenece a un sistema cristalino de tipo cúbico y la espinela de zinc pertenece a uno de tipo tetragonal, se espera una transición de sistemas cristalinos (ver figura 22), esto debido al radio iónico del metal (elemento A) en la espinela (la espinela tiene la forma AB_2O_4 donde A es el ion metálico con valencia +2 y B es el ion metálico con valencia +3 y O es el oxígeno). Por tales motivos se espera que en determinado momento el zinc ya no entre más, en la espinela de cobre, ni el cobre en la espinela de zinc, pues se rompería la red presentando dos fases diferentes correspondientes a las dos espinelas, es decir se espera una solubilidad parcial.

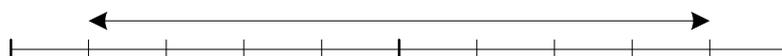


Figura 22. Transición de sistemas cristalinos en las soluciones sólidas.

Tal es el caso de las soluciones sólidas de estudio, el límite de solubilidad de zinc en cobre es de 0.1. Como se ha mencionado antes para la espinela pura de cobre a tiene un valor de 8.323 Å, al incrementar la relación molar de cobre: zinc, 0.9:0.1 el parámetro cambia a 8.303 Å, esto debido a que el zinc es más grande que el cobre (ver tabla 3).

Tabla 3. Límite de solubilidad de zinc en la espinela de cobre.

Muestra	Cantidad de Zinc	Parámetro a de la espinela de Cobre
$CuMn_2O_4$	0	8.323
$Cu_{0.9}Zn_{0.1}Mn_2O_4$	0.1	8.303

En la figura 23 se puede observar la tendencia a disminuir el parámetro a , al incrementar la cantidad de dopante.

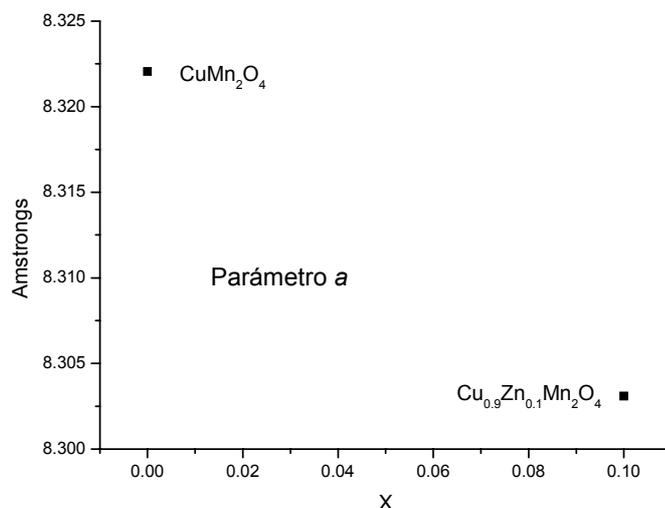


Figura 23. Parámetro de red a . Datos obtenidos experimentalmente.

Por otra parte para la espinela de zinc se tiene que usar la ecuación 3.3 puesto que pertenece al sistema tetragonal.

$$d = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (3.3)$$

Donde.

a y c = Parámetros de red.

d = Distancia interplanar (de la ecuación 2.6).

h , k y l = Índices de Miller.

En la espinela pura de zinc, la literatura reporta $a = 5.722 \text{ \AA}$ y $c = 9.236 \text{ \AA}$.¹⁸ Los valores obtenidos experimentalmente son: $a = 5.731 \text{ \AA}$ y $c = 9.235 \text{ \AA}$. Por lo tanto, aquí se presenta un error del 0.15 %. Para este caso, el límite de solubilidad es $X = 0.8$, se observa como los parámetros de red cambian. (ver tabla 4).

Tabla 4. Límite de solubilidad de cobre en la espinela de zinc.

Muestra	Cantidad de Cobre	Parámetro a	Parámetro c
$ZnMn_2O_4$	1	5.731	9.235
$Cu_{0.1}Zn_{0.9}Mn_2O_4$	0.9	5.732	9.257
$Cu_{0.2}Zn_{0.8}Mn_2O_4$	0.8	5.738	9.284

La figura 24 muestra las tendencias de los parámetros de red.

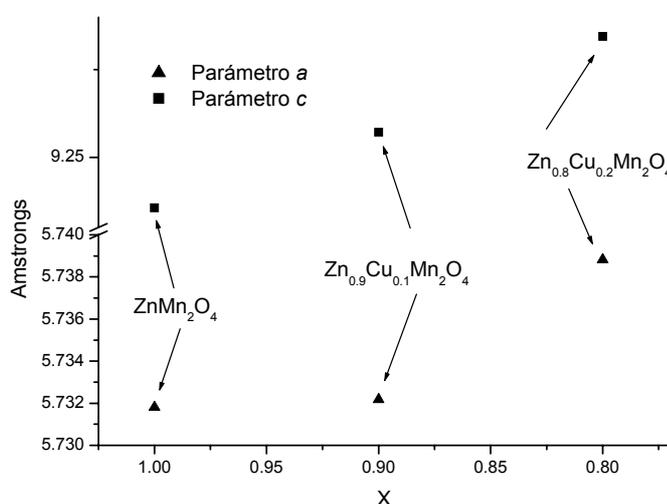


Figura 24. Parámetros de red a y c . Datos obtenidos experimentalmente.

Para el caso de la espinela de cobre, se tiene que el parámetro de red experimental de $a = 8.323 \text{ \AA}$ y para el caso de la espinela de zinc los valores experimentales son $a = 5.73 \text{ \AA}$ y $c = 9.23 \text{ \AA}$. Además, se sabe que el radio atómico del cobre es de 1.28 \AA y su radio iónico (+2) es 0.73 \AA y que pertenece a un sistema cristalino cúbico.^{18, 20} Para el caso del zinc, el radio atómico es de 1.38 \AA y su radio iónico (+2) es 0.74 \AA y pertenece a un sistema cristalino tetragonal.^{18, 19}

El parámetro de red a , de la espinela de cobre disminuye. No obstante, al agregar un ion más grande (Zn) se esperaría un aumento en la celda unidad. Sin embargo, al considerar que la celda cristalina de la espinela de zinc es tetragonal, con un parámetro a menor al

parámetro a de la celda de cobre, se puede asumir que la celda esta sufriendo una distorsión en los sitios tetraédricos. Esto induce la disminución observada en el parámetro de red a . Seguramente, de seguir entrando zinc en la espinela de cobre, la tensión generaría el cambio estructural de cúbico a tetragonal. Por el contrario, al agregar cobre a la espinela de zinc se aprecia un incremento en los parámetros de red. Probablemente, el cobre esta alojándose en sitios tetraédricos, y tenderá a aumentar los parámetros de la celda cristalina hasta alcanzar una estructura de tipo cúbica.

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En este apartado se presentan los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido para los manganatos de cobre, zinc y de sus soluciones sólidas.

Inicialmente, se realizó un análisis morfológico de cada muestra para determinar la forma y el tamaño de las partículas. Posteriormente, se hicieron análisis elemental (EDS) y de mapeo. El análisis EDS indica el porcentaje atómico presente en una zona puntual de la muestra, mientras que la distribución de los elementos, a lo largo de la superficie en estudio, se realizó haciendo un barrido de análisis elemental por mapeo.



Los resultados del análisis elemental (EDS) para la espinela $CuMn_2O_4$, muestran una relación de Mn/Cu igual a 2.0 (ver tabla 5), lo cual concuerda con la relación molar en la espinela $CuMn_2O_4$ Mn/Cu = 2.0

Tabla 5. Análisis elemental de la muestra $CuMn_2O_4$.

Elemento	% Atómico
Mn	66.69
Cu	33.31

En la figura 25 se observa una imagen de partículas de CuMn_2O_4 , en la cual podemos observar la morfología (imagen de electrones secundarios). Dichas partículas presentan una forma poligonal de 1 μm de diámetro en promedio. Además, en el análisis elemental por mapeo, se observa una distribución uniforme de manganeso y de cobre en la superficie, por lo que al parecer el 15 % que corresponde a la muestra de Mn_2O_3 está homogéneamente distribuido en toda la muestra y consecuentemente no hay segregación de manganeso.

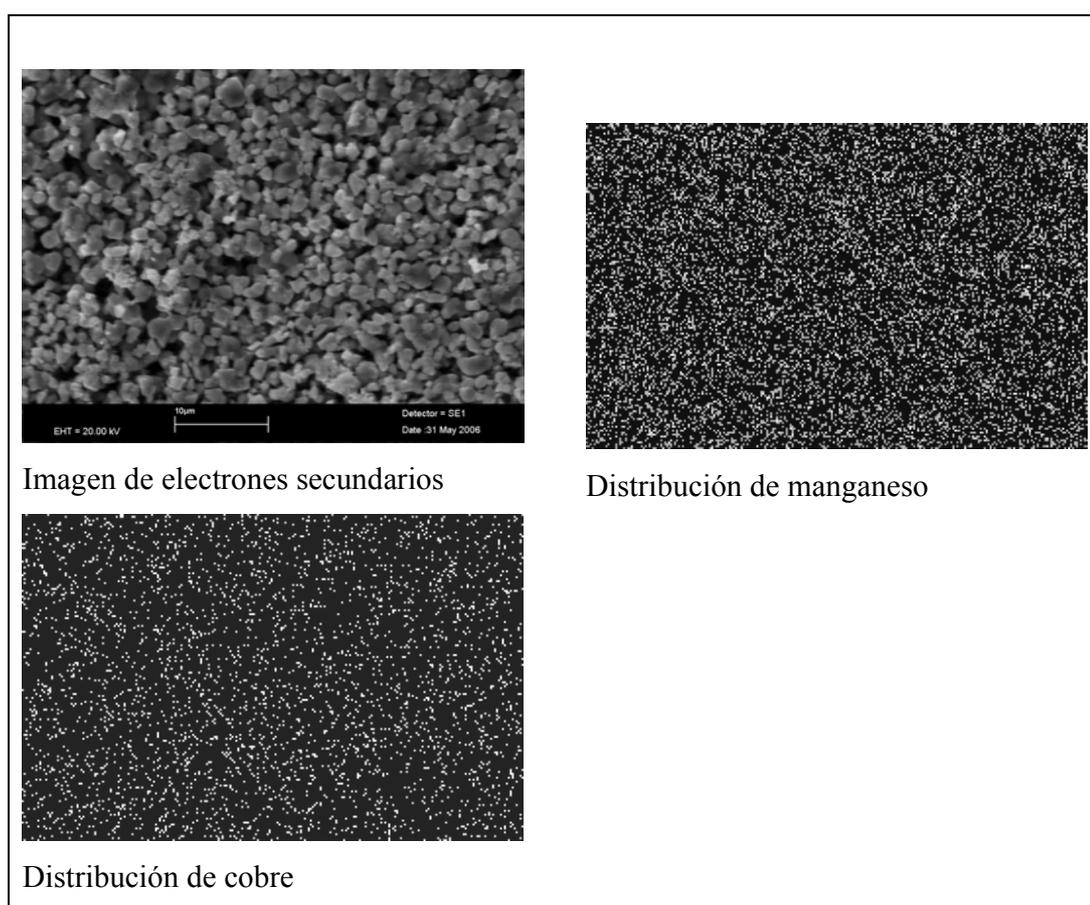


Figura 25. Imagen de MEB y distribución (mapeo) de elementos en la espinela CuMn_2O_4 .



Para el caso en el cual la relación molar de Cu:Zn es de 0.9:0.1, el análisis elemental (EDS) se muestra en la tabla 6. Como podría esperarse al aparecer un 6.9 % de zinc, el porcentaje de cobre disminuyó, pero el manganeso prácticamente se mantuvo constante.

Tabla 6. Análisis elemental de la muestra $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Elemento	% Atómico
Mn	65.1
Cu	28.0
Zn	6.9

Se puede observar que existen partículas poligonales de 3 μm de diámetro en promedio (ver figura 26). Por lo tanto, la adición de zinc produce un aumento en el tamaño de las partículas. Esto se puede explicar por la solubilidad del zinc, el cual favorece la sinterización de las partículas. De igual forma se observa una distribución uniforme de manganeso y cobre y además, la presencia de zinc en la superficie de la muestra, a pesar de ser una concentración muy baja de zinc, este elemento esta distribuido de manera uniforme.

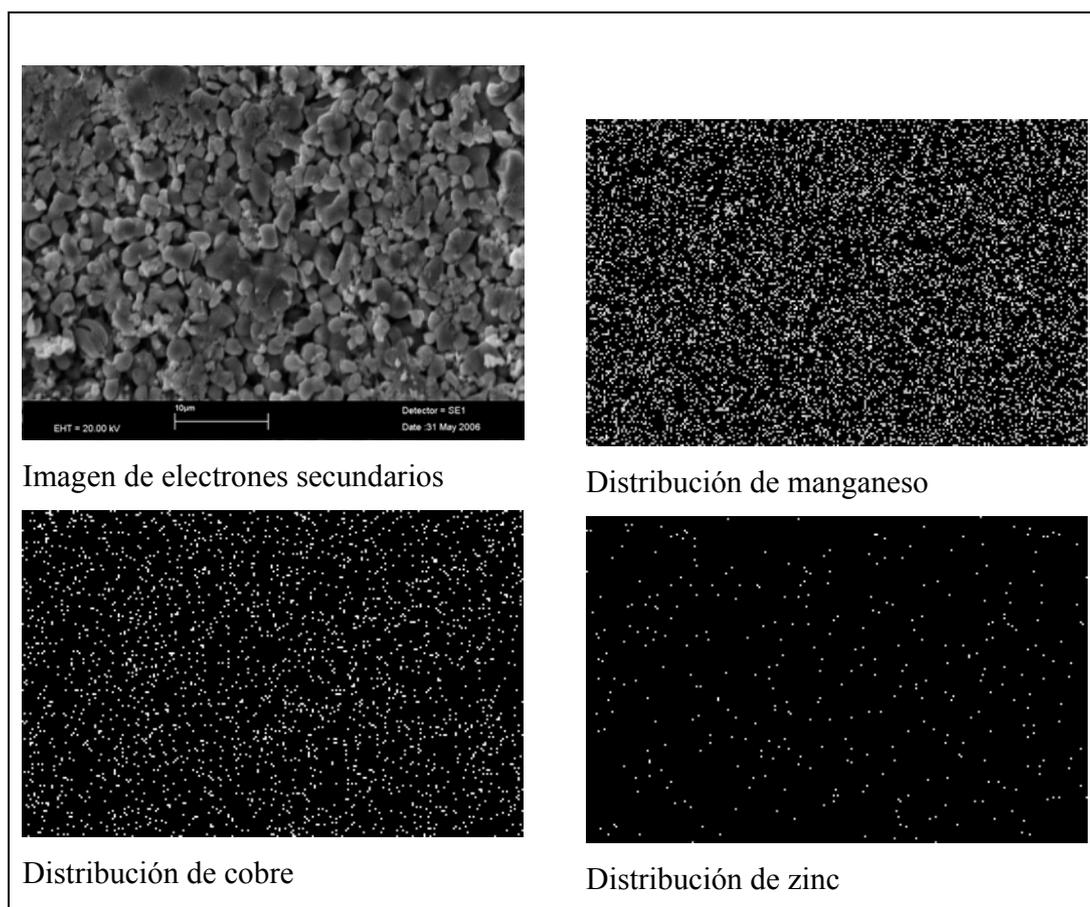
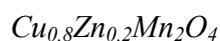


Figura 26. Imagen de MEB y distribución (mapeo) de elementos en la espinela $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$.



El análisis elemental (EDS) para la espinela $Cu_{0.8}Zn_{0.2}Mn_2O_4$ ($X = 0.2$) se muestra en la tabla 7. En esta muestra se presentan dos fases reportadas en rayos X, estas fases corresponden a la mezcla de espinelas. El análisis de MEB no mostró diferencias morfológicas entre las partículas. Por lo tanto, no se pudo diferenciar cada una de las fases detectadas por DRX. Sin embargo, el análisis EDS muestra una correlación lineal en el aumento de zinc coherente con la disminución de cobre.

Tabla 7. Análisis elemental de la muestra $Cu_{0.8}Zn_{0.2}Mn_2O_4$.

Elemento	% Atómico
Mn	61.96
Cu	26.45
Zn	11.59

Se puede observar la presencia de partículas poligonales de 3 μm de diámetro en promedio (ver figura 27). Lo cual concuerda con el aumento de tamaño de las partículas detectadas en la muestra anterior. De igual forma, la distribución de manganeso, cobre y zinc en la superficie de la muestra, fue homogénea.



Para la relación molar Cu: Zn de 0.6: 0.4 se observa que se incrementa la cantidad de zinc en el análisis elemental (ver tabla 8). Sin embargo, al estar presentes dos fases, no se pueden observar (por esta técnica de caracterización), que porcentaje de cobre y zinc pertenecen a la espinela de cobre, o su contraparte, que porcentaje de zinc solo está presente en la espinela de zinc, esto es similar que en la relación anterior.

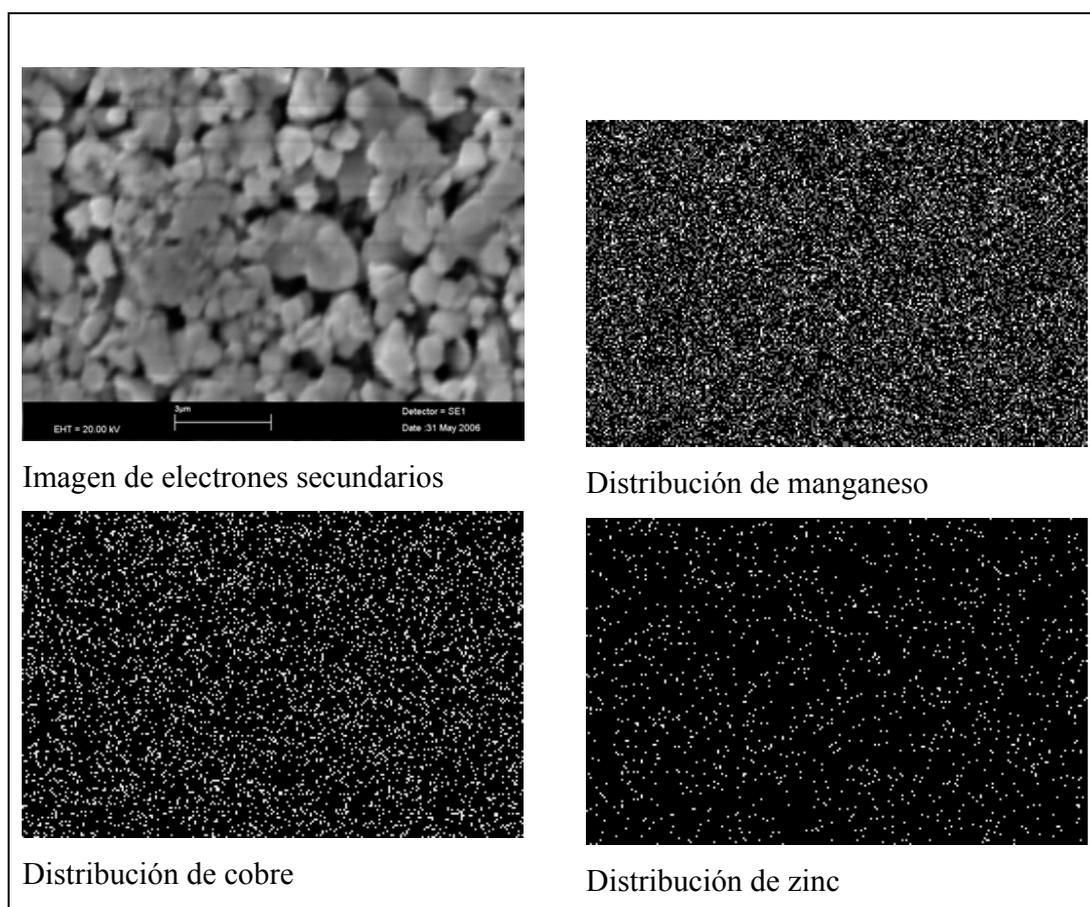


Figura 27. Imagen de MEB y distribución (mapeo) de elementos en la espinela $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Tabla 8. Análisis elemental de la muestra $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Elemento	% Atómico
Mn	64.75
Cu	18.98
Zn	16.27

En la figura 28, se observan dos tamaños de partículas en la superficie de la muestra, unas de hasta 5 μm y otras en su mayoría de 1 μm . En este caso el tamaño de partícula es mucho más heterogéneo que en las muestras anteriores. Al parecer, la mezcla de compuestos está generando un crecimiento irregular de las partículas. Sin embargo, al igual que en las muestras anteriores se observa que la distribución de manganeso, cobre y zinc se mantiene de manera uniforme a lo largo de la superficie de la muestra. Lo que indica que ambas espinelas están íntimamente mezcladas intergranularmente.

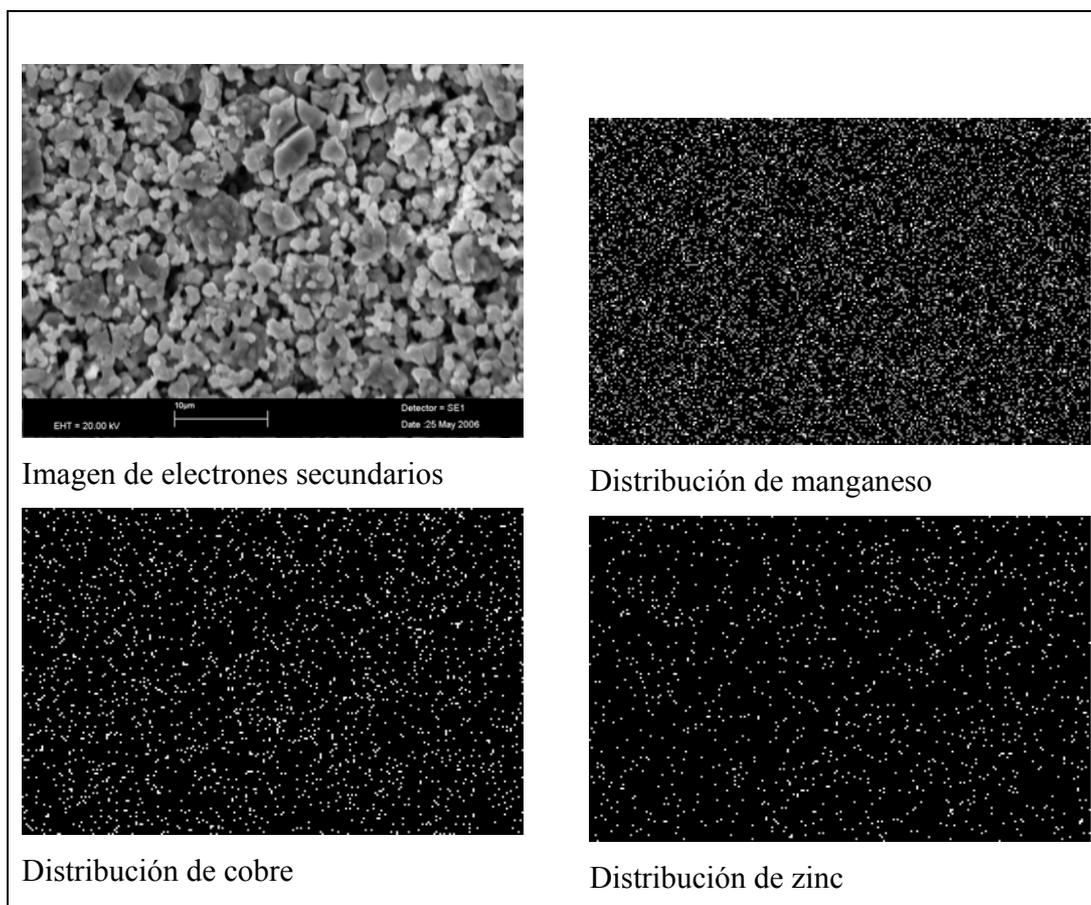


Figura 28. Imagen de MEB y distribución (mapeo) de elementos en la espinela $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$.



Para la relación molar Cu:Zn de 0.4:0.6 se observa que se incrementa la cantidad de zinc en el análisis elemental (ver tabla 9), este porcentaje de zinc es mayor que el del cobre y se corrobora con la relación en la espinela, aún presentándose dos fases. De manera similar, que en las relaciones de $X = 0.8$ y 0.6 , no se puede determinar que porcentaje de cobre y zinc pertenecen a la espinela de cobre, o su contraparte, que porcentaje de zinc y cobre están presentes en la espinela de zinc.

Tabla 9. Análisis elemental de la muestra $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Elemento	% Atómico
Mn	65.12
Cu	13.08
Zn	21.8

En la figura 29 se observan partículas de tamaño promedio igual a $1\ \mu\text{m}$ de diámetro y partículas de $3\ \mu\text{m}$ de diámetro. La distribución de los elementos se mantiene uniforme en la superficie, también se puede notar que la intensidad de los puntos correspondientes al cobre es muy similar al de la imagen de distribución de zinc. Estos resultados corroboran que ambas espinelas están mezcladas intergranularmente.

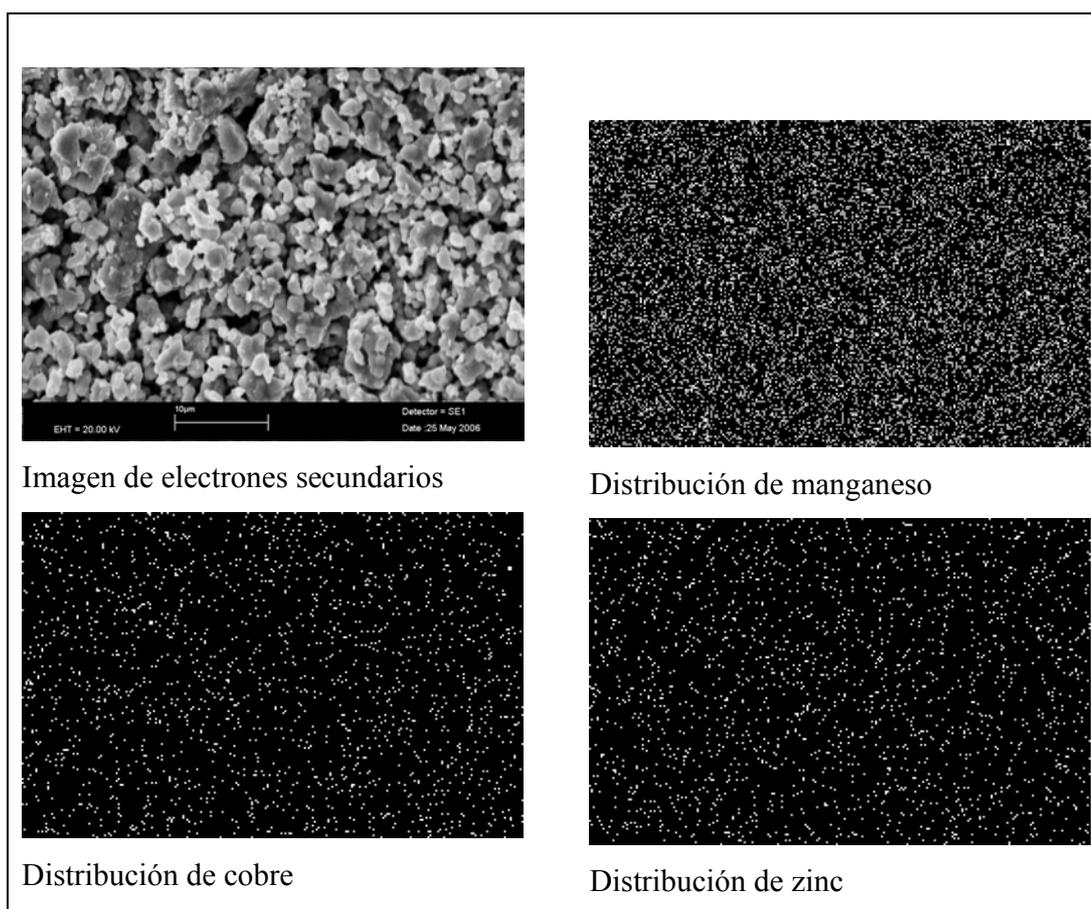


Figura 29. Imagen de MEB y distribución (mapeo) de elementos en la espinela $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$.



Para esta relación molar, se sabe del análisis por DRX que se tiene únicamente la presencia de la solución sólida $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Por lo tanto, el análisis EDS corresponde a la espinela deseada de zinc dopada con cobre (ver tabla 10).

Tabla 10. Análisis elemental de la muestra $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Elemento	% Atómico
Mn	63.79
Cu	8.05
Zn	28.16

Además de la distribución uniforme de los elementos, presentan dos tamaños de partículas, unas de 5 μm de diámetro en promedio y otras de 1 μm de diámetro, como en los casos anteriores (ver figura 30). Esto indica un crecimiento más irregular de la espinela de zinc, en comparación a la espinela de cobre.

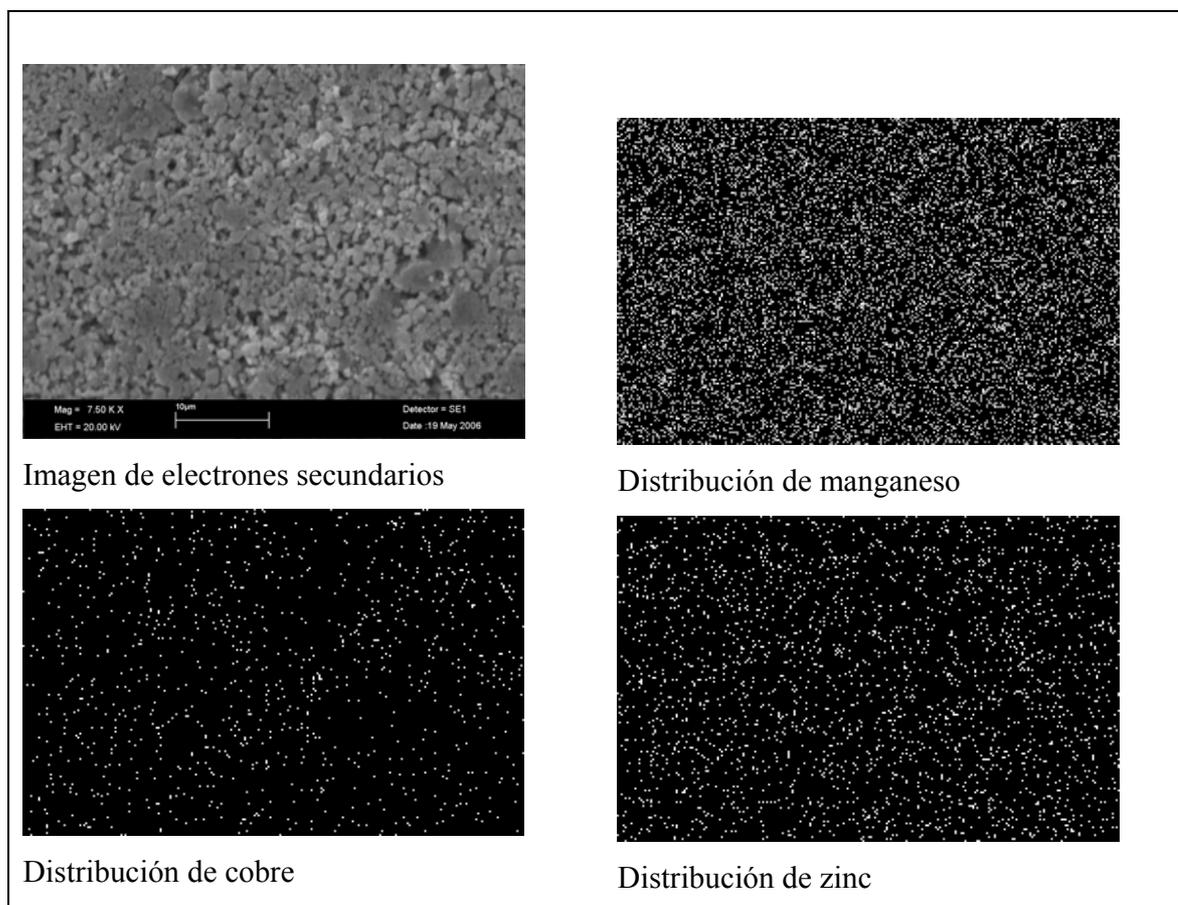
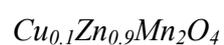


Figura 30. Imagen de MEB y distribución (mapeo) de elementos en la espinela $Cu_{0.2}Zn_{0.8}Mn_2O_4$.



El análisis elemental EDS indica una relación mucho mayor de zinc en comparación con el cobre (ver tabla 11), mientras que el manganeso ha mantenido su relación con respecto a las demás muestras.

Tabla 11. Análisis elemental de la muestra $Cu_{0.1}Zn_{0.9}Mn_2O_4$.

Elemento	% Atómico
Mn	66.66
Cu	3.45
Zn	29.87

Para esta relación, la distribución de elementos en la superficie de la muestra es uniforme. Al igual que en la relación anterior se observan también tamaños de partículas de 1 y 5 μm respectivamente. Puede observarse como disminuye la intensidad de puntos en el mapeo correspondientes al cobre (ver figura 31).

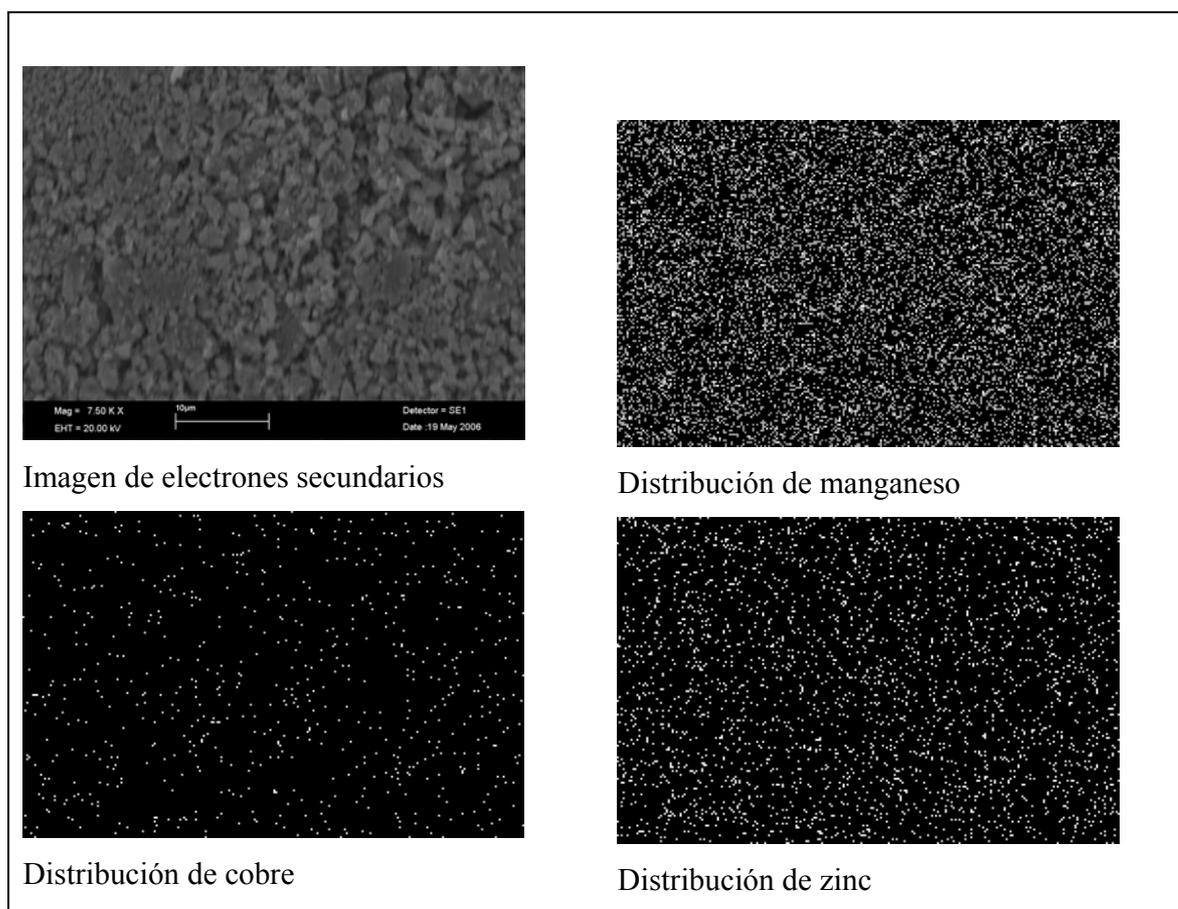


Figura 31. Imagen de MEB y distribución (mapeo) de elementos en la espinela $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$.



Finalmente, el análisis EDS de la espinela pura de zinc muestra una relación Mn/Zn de 1.95, el cual corresponde con la relación Mn/Zn teórica de la espinela ZnMn_2O_4 (ver tabla 12). Este resultado es parecido al obtenido para la espinela pura de cobre.

Tabla 12. Análisis elemental de la muestra $ZnMn_2O_4$.

Elemento	% Atómico
Mn	66.0
Zn	34.0

Al igual que en todas las muestras anteriores se observa que el manganeso y el zinc están distribuidos de manera uniforme en la superficie de la muestra (ver figura 32).

El tamaño de partículas va desde 10 μm hasta 1.5 μm , lo cual confirma que las partículas de la espinela de zinc presentan un crecimiento irregular.

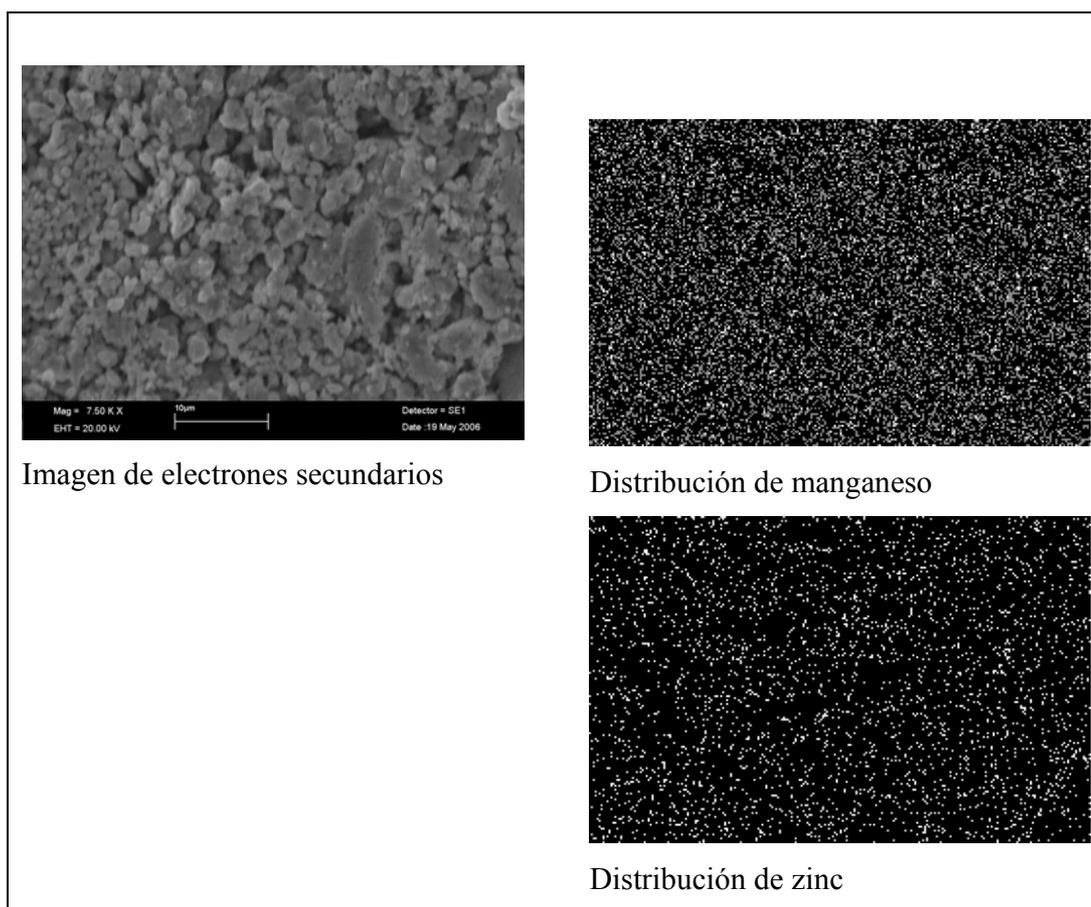


Figura 32. Imagen de MEB y distribución (mapeo) de elementos en la espinela $ZnMn_2O_4$.

A través de microscopia electrónica de barrido se pudo observar que en todas las muestras, los elementos se están distribuyendo de manera uniforme y homogéneamente. Por lo anterior, no se pueden distinguir las fases que en DRX fueron detectadas. Sin embargo, se puede hacer un análisis acerca de cómo se incrementa el tamaño de las partículas al adicionar zinc a la espinela de cobre. Por lo tanto, en las muestras que se presentan las dos espinelas, la mezcla se produce a nivel intergranular. Por otro lado, inicialmente, la espinela pura de cobre presentaba un tamaño de partículas homogéneo, al adicionar zinc a esta espinela, aumento el tamaño de las partículas, hasta el momento en que el crecimiento se volvió irregular.

3.2.3 INFRARROJO

En este apartado se presentan los resultados de espectroscopia infrarroja de los manganatos de cobre, zinc y de sus soluciones sólidas sintetizados por coprecipitación.

En la figura 33 se observa el espectro de infrarrojo de la espinela pura de cobre. El intervalo de longitud de onda es de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, y las bandas correspondientes a la espinela de cobre, se localizan en el intervalo de $400 - 850 \text{ cm}^{-1}$.

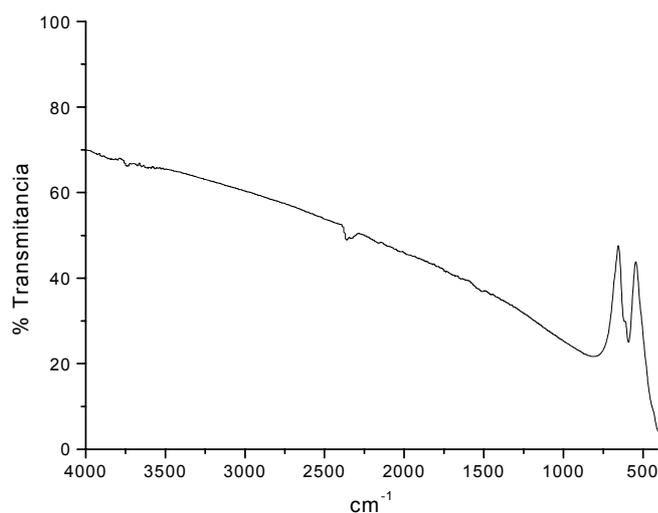


Figura 33. Infrarrojo de CuMn₂O₄.

Sin embargo, también se pueden observar bandas en el intervalo de $2240 - 2400 \text{ cm}^{-1}$, que es una señal característica del CO_2 .^{28, 29, 34} Estas bandas características aparece en todas las muestras, no solo en las espinelas, si no también en otros compuestos, debido a que están expuestos al medio ambiente y absorben CO_2 del mismo

En todos los espectros de infrarrojo, las bandas correspondientes a las espinelas de cobre, zinc y de sus soluciones sólidas aparecen en el intervalo de longitud de onda de $400 - 850 \text{ cm}^{-1}$. Por tal motivo, sólo se presenta ese intervalo de longitud de onda para todas las muestras (ver figura 34).

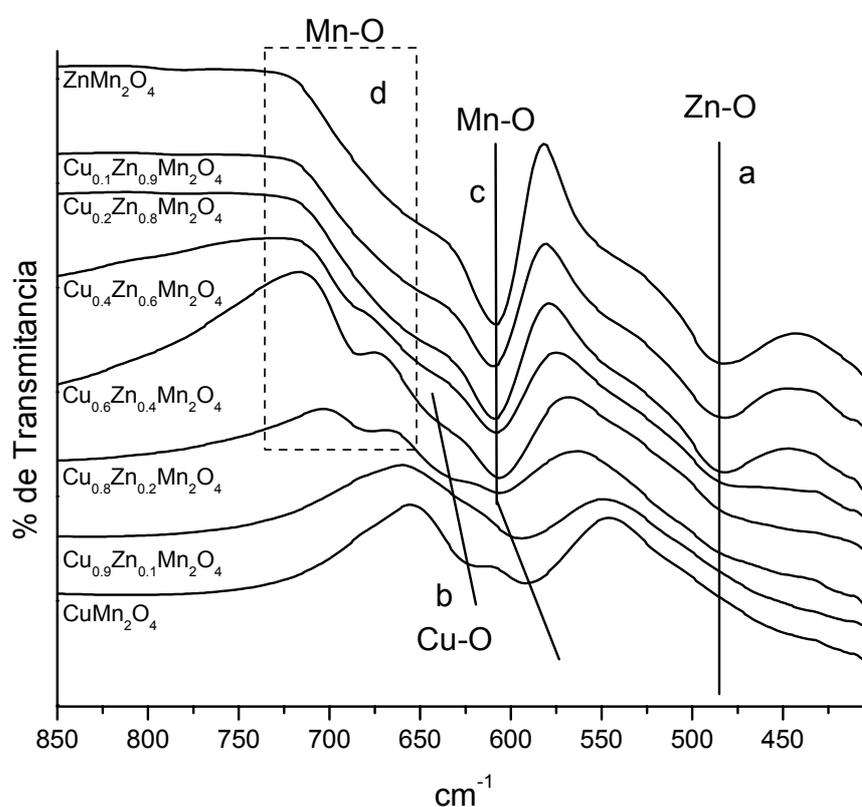


Figura 34. Espectro infrarrojo de CuMn_2O_4 , ZnMn_2O_4 y sus soluciones sólidas.

De acuerdo a la literatura, las vibraciones entre Zn-O se localizan alrededor de 450 cm^{-1} y se presentan como bandas muy anchas.^{28, 29} En la figura 34 (línea a) se puede observar una serie de bandas en el intervalo de $500 - 440 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas se

identificaron como vibraciones Zn–O por estar en este rango de longitud de onda. También se observa que en la muestra de espinela pura de zinc, esta banda está bien definida y va desapareciendo conforme disminuye la cantidad de zinc presente en las muestras. Sin embargo, no se detectó ningún desplazamiento de esta banda al aumentar la concentración de cobre.

Las interacciones de Cu–O definidas en 610 cm^{-1} (con bandas de intensidad media) y Mn–O 615 cm^{-1} (con bandas muy anchas) casi llegan a sobreponerse.^{28, 29} Sin embargo, se pueden analizar de acuerdo a los resultados obtenidos.

En la figura 34 (línea b) se observa un corrimiento de las bandas. Estas bandas se identificaron como vibraciones Cu–O, que van desapareciendo conforme disminuye la cantidad de cobre, desde la muestra de espinela pura de cobre hasta la espinela con valor de $X = 0.4$.

En la figura 34 (línea d) se observan bandas anchas, estas se identificaron como interacciones Mn–O, y se observa como se van combinando con las bandas de la figura 34 (línea b).

La figura 34 (líneas c), corresponden a las vibraciones Mn–O. Se observan bandas bien definidas identificadas como interacciones de Mn–O. Sin embargo, estos sufren un corrimiento importante entre $X = 0$ y $X = 0.4$. Este desplazamiento es debido a un cambio en la polarización de los octaedros de manganeso, debido a la presencia de un átomo diferente al cobre, en este caso el zinc.

3.2.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a través de RMN para las espinelas de cobre y de sus soluciones sólidas. Los espectros para cada una de las muestras se presentan en la figura 35.

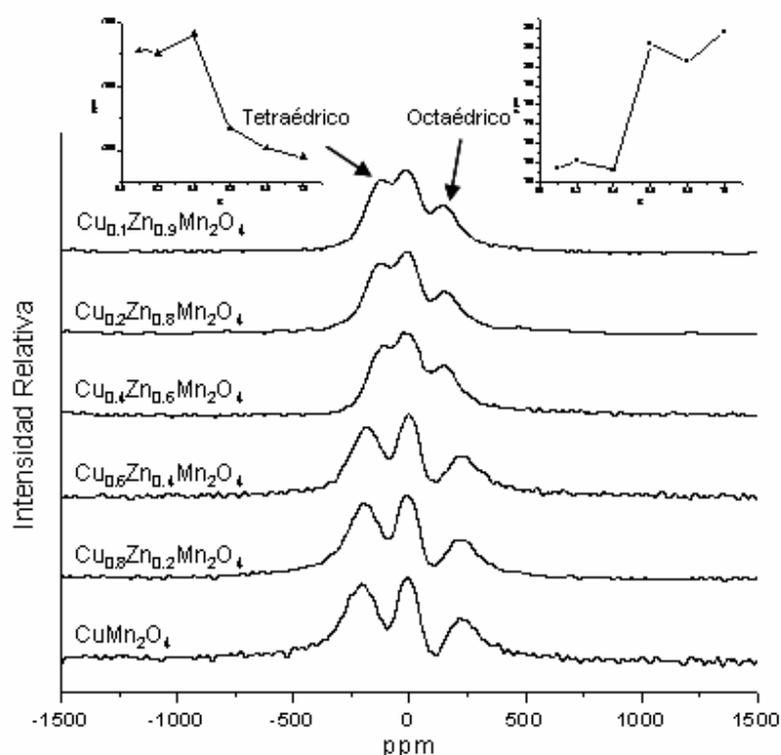


Figura 35. Espectros de RMN de la espinela de cobre y sus soluciones sólidas. En los dos recuadros se representan las posiciones de los picos tetraédricos y octaédricos en función de la cantidad de Zn agregado.

El espectro de la espinela de cobre, al igual que al resto de las soluciones sólidas, presenta tres picos entre -500 y 500 ppm. El pico central (0 ppm), corresponde a una señal proveniente del equipo. Por lo tanto, se usó este pico como estándar interno para normalizar todas las muestras. Cada uno de los dos picos restantes fueron asociados a señales de cobre en posiciones octaédricas (entre 100 y 400 ppm) y tetraédricas (entre -400 y -100 ppm). Por lo tanto, un primer resultado que salta a la vista, es que todas las espinelas poseen cobre en posiciones tetraédricas y octaédricas, lo que indica que es una espinela de tipo parcialmente inversa. Este resultado concuerda con el obtenido por A. Waśkowska 2001, el cual reporta que no es posible sintetizar una espinela normal de cobre.²⁰

Los picos de resonancia de las posiciones cristalográficas sufren desplazamientos en función de la cantidad de zinc. La señal octaédrica se desplaza a valores menores, mientras

que las señales tetraédricas, lo hacen a posiciones mayores. Estos resultados se esquematizan en los dos recuadros situados en la parte superior de la figura 35. Estos corrimientos indican variaciones en la polarización de cada una de las posiciones cristalográficas. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos en IR.

Finalmente, la figura 36 muestra la variación entre las dos diferentes coordinaciones del cobre dentro de la espinela, en función de la cantidad de zinc añadido.

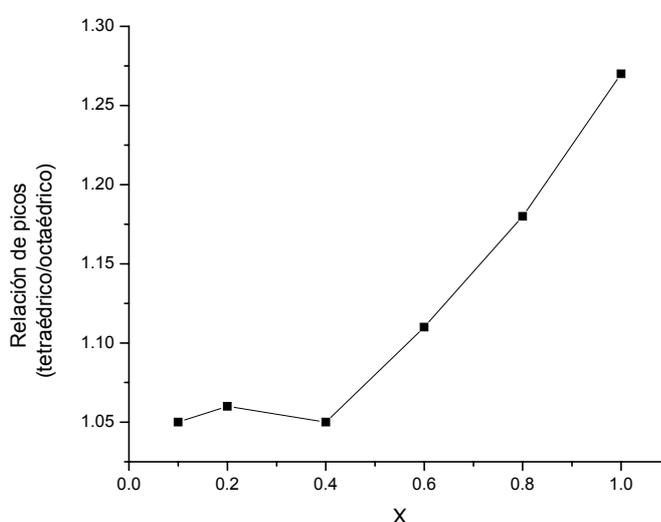


Figura 36. Variación de las coordinaciones del cobre dentro de la espinela, en función de la cantidad de zinc añadido. Donde X representa la cantidad de Cu en la solución sólida.

Este gráfico, muestra claramente que la cantidad de cobre en posiciones tetraédricas disminuye proporcionalmente conforme se adiciona zinc. Por lo tanto, el zinc debe estar ocupando sitios tetraédricos, dentro de la espinela.

Estas variaciones estructurales de las soluciones sólidas, pueden generar cambios en el comportamiento eléctrico y/o magnético de interés para los materiales de tipo varistor o en otro tipo de aplicaciones.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

La síntesis por estado sólido para obtener los manganatos de cobre y zinc no se logró, ya que este método requiere de altas temperaturas y tiempos muy largos de calcinación, además, se observó la presencia de óxidos de cobre y zinc para cada muestra después de la calcinación.

Para la síntesis por coprecipitación sí se obtuvieron los manganatos de cobre, zinc y de sus soluciones sólidas, los cuales fueron la materia prima de estudio.

Los resultados obtenidos en rayos X para el caso de la espinela de cobre, indican que este compuesto posee un sistema cristalino de tipo cúbico, con un parámetro de red igual a 8.323 Å.

Al introducir la cantidad de 0.1 de zinc, en el material $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, se observó un cambio en el parámetro de red, el cual, disminuyó siendo su nuevo valor de $a = 8.303$ Å. Esta cantidad de zinc indica el límite de solubilidad en la espinela de cobre.

Para la espinela de zinc, los resultados de rayos X indican que este material posee un sistema cristalino de tipo tetragonal con parámetros de red de $a = 5.731$ Å y $c = 9.235$ Å.

Al introducir la cantidad de 0.2 de cobre en $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, aumentaron los valores de los parámetros de red ($a = 5.738$ Å y $c = 9.284$ Å), en la espinela de zinc. Esta misma cantidad representa el límite de solubilidad de cobre en dicha espinela.

Por otra parte a través de microscopía electrónica de barrido se determinó que en todas las muestras, el manganeso, el cobre y el zinc, están distribuidos de manera uniforme, aún al presentarse diferentes fases. Por lo que se determinó que la mezcla de las fases se presenta a nivel intergranular. Además, se observó que las partículas en la espinela pura de cobre son de tipo poligonales de 1 µm de diámetro en promedio, y que al incrementar la concentración de zinc en las muestras, se presenta un aumento en el tamaño de las

partículas de 1 y 5 μm , debido a la mezcla de los compuestos, los cuales, generan un crecimiento irregular de las partículas.

Por espectroscopia infrarroja se identificaron las bandas correspondientes a las interacciones Cu–O, Zn–O y Mn–O. Esta técnica de caracterización no fue determinante para asignar a los metales dopantes un número de coordinación, ya que en algunos casos estas bandas se encontraban en el mismo rango de longitud de onda. Además, se pudo detectar un efecto de polarización del manganeso causado por la adición de zinc.

Finalmente, los resultados de RMN claramente evidenciaron que la espinela de cobre es una espinela parcialmente inversa, al presentar, el cobre, señales de coordinación octaédrica y tetraédrica. También, esta técnica sirvió para elucidar el hecho de que el zinc ocupa sitios tetraédricos, desplazando al cobre a posiciones octaédricas.

Cabe notar que todos estos resultados serán de gran ayuda para la comprensión de las propiedades eléctricas y/o magnéticas de estos materiales, y para determinar su posible uso como materiales de tipo varistor, o en alguna otra aplicación.

BIBLIOGRAFÍA

1. L. Stanhouse, *La investigación como base de la enseñanza*, Editorial Marat, S. L. 4ta. Edición. (2000) Madrid.
2. J. F. Shackelford, *Ciencia De Materiales Para Ingenieros*, Editorial Prentice Hall, Tercera edición. (1995) México.
3. W. F. Smith, *Fundamentos De La Ciencia E Ingeniería De Materiales*, Editorial Mc Graw – Hill, Segunda edición. (1994) México.
4. M. Matsuoka, T. Masuyama and Y. Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8 (1969) 1275.
5. M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10 (1971) 736.
6. R. D. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 485.
7. J. Han, P. Q. Mantas and A. M. R. Senos, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1883.
8. C. T. Kuo, C. S. Chen and I. N. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 2949.
9. J. Han, P. Q. Mantas and A. M. R. Senos, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 49.
10. H. Pfeiffer and K. M. Knowles, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1199-1203.
11. A. F. Wells, *Química Inorgánica Estructural*, Editorial Reverté S. A., Quinta edición. (1999) España.
12. D. A. Kramer, *Magnesium Compounds. U. S. geological Survey Publications. 5, 05046: 48.1 – 48.4, (1997).*
13. L. K. Kurihara, and S. L. Suib, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 609-613.
14. J. J. Guzmán, C. Sandoval, P. L. Anguiano, V. Reyes y R. Cuesta, *XXX Congreso de la Sociedad Química Mexicana, (1994) Cancún, México.*
15. E. Rouffignac, O. Guzmán, B. Balaguer, *Revista Instituto Mexicano del Petróleo*, 12 (1980) 58-71.
16. V. Reyes, *Adsorción de cromo sobre alúmina de superficie modificada*, Tesis de licenciatura, Universidad de Guanajuato, México, pp. 5-40, Diciembre (1998).
17. G. Fierro, M. L. Jacono, M. Inversi, R. Dragone and G. Ferraris, *Appl. Catalysis B*, 30 (2001) 173-185.
18. Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997).
19. S. Åsbrink, A Waskowska, L Gerward, J S. Olsen, S. Steenstrup and E. Talik, *Phys. Rev. B*, 60, (1999 - II).

-
20. A. Waśkowska, L. Gerward, J S. Olsen, S. Steenstrup and E. Talik, *J. Phys. Cond. Mater.*, 13 (2001) 2549 – 2564.
 21. P. O. Larsson and A. Andersson, *Appl. Catalysis B*, 24 (2000) 175-192.
 22. R. A. West, *Solid State Chemistry and its Applications* Editorial Library of Congress Cataloging in Publication (1987) Great Britain.
 23. B. D. Cullity, *Elements of X – Ray Diffraction*. Addison Wesley Publishing Company Inc. (1976) USA.
 24. M. Zavala, *Tesis IIM, UNAM, Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales*, (2002) México.
 25. A. Huanosta, *Apuntes del curso Difracción*. IIM, UNAM (2006) México.
 26. M. A. Vera, *Tesis Facultad de Química, UNAM*, (1997) México.
 27. M. Arshad, *Tesis Doctoral Facultad de Ciencias*, (2000) México.
 28. N. Richard, R. O. Kagel, *Infrared Spectral of Inorganic Compounds (3800 – 45 cm⁻¹) 4-Volumen Set*. Academia Press. Inc. Michigan (1997) United States.
 29. G. Guy, R. K. Narahari, *Handbook of Infrared Standards II* Academic Press. Inc. (1993) England.
 30. D. A. Skoog, *Principios de Análisis Instrumental*, Editorial Mc Graw – Hill Quinta Edición, (2001) España.
 31. S. F. Francisco, *Breve Resumen Histórico de la Resonancia Magnética Nuclear* Departamento de Química, Universidad Autónoma de Barcelona 08193 Bellaterra, Barcelona.
 32. E. José, A. Ivone, P. Carmen, C. Rosa María y Sta M. Dolores, *Resonancia Magnética Nuclear de Protón*.
 33. B. L. Teresa, *Aplicaciones en Química Orgánica; Resonancia Magnética Nuclear de sólidos*, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) Valencia.
 34. <http://science.widener.edu/svb/ftir/co2.jdx>