



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS
METÁLICOS POR MÉTODOS MECANOQUÍMICOS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

ANA LILIA RAMOS BAUTISTA



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado:

Presidente: Dra. Cira Piña Pérez

Vocal: Dra. Norah Yolanda Barba Behrens

Secretario: Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

1^{er} Suplente: Dr. David Díaz Díaz

2^o Suplente: Q. Josefina Elizalde Torres

Lugar donde se realizó la tesis

Laboratorio de Materiales y Nanotecnología
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)

Asesora

Dra. América Vázquez Olmos

Sustentante

Ana Lilia Ramos Bautista

Agradecimientos

A la Dra. América por su asesoría para realizar esta tesis, por sus consejos y por su paciencia. Mil gracias.

A los miembros del jurado:

Dra. Cira Piña Pérez
Dra. Noráh Y. Barba Behrens
Q. Josefina Elizalde Torres
Dr. David Díaz

Por la revisión y sus grandes aportaciones para la realización de esta tesis.

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por su colaboración para realizar la difracción de rayos-X.

Al Dr. Roberto Sato Berrúm por su ayuda para la elaboración de los espectros Raman y por sus valiosos comentarios.

Al Dr. Alejandro Solano Peralta por su colaboración para realizar los espectros de RPE. .

Al proyecto PAPIIT IN109205, por la beca otorgada, para la realización de esta tesis

Dedicatorias

A mis padres por todo lo que me han apoyado para llegar hasta aquí, por el cariño que me han dado y todo lo que me han enseñado.

A mi hermana por estar siempre cuando la necesito y ayudarme siempre.

A mis familiares de algún modo me han apoyado.

A mis amigos (Paty, Sicilia, Meche, Gaby, Arturo, Javier, Maria, Laura) por estar cuando los necesito, escucharme y darme consejos.

A mis compañeros del laboratorio de Materiales y sensores del CCADET (Jazmín, Arturo, David y Rubén).

Índice

Índice de figuras y tablas	1
Abreviaturas	4
Introducción	5
1. Antecedentes	7
1.1 Nanopartículas	7
1.1.1 Relación superficie / volumen	7
1.1.2 Clasificación de los sistemas nanoestructurados de acuerdo a sus dimensiones	8
1.2 Nanociencia y Nanotecnología	10
1.3 Óxidos Metálicos	13
1.3.1 Óxidos metálicos mixtos	13
1.4 Óxido de cobalto	15
1.5 Óxido cúprico	17
1.6 Método Mecanoquímico	20
2. Objetivos	23
3. Parte experimental	24
3.1 Materiales	24
3.2 Instrumentos	24
3.3 Método de síntesis	27
3.3.1 Obtención de nanopartículas de Co_3O_4	27
3.3.2 Obtención de nanopartículas de CuO	29
4. Resultados y discusión	30
4.1 Óxido de cobalto, Co_3O_4	30
4.1.1 Caracterización por difracción de rayos-X en polvo	30
4.1.2 Espectroscopía de absorción electrónica	34
4.1.3 Espectroscopía Raman	35
4.1.4 Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución	37

4.2 Óxido de cuprico CuO	38
4.2.1 Caracterización por difracción de rayos-X en polvo	38
4.2.2 Espectroscopía de absorción electrónica	42
4.2.3 Espectroscopía Raman	43
4.2.4 Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución	44
4.3 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	47
5. Conclusiones	51
6. Bibliografía	52
Apéndice A	
Materiales semiconductores	55
Apéndice B	
Técnicas de caracterización	57
Apéndice C	
Tarjetas JCPDS utilizadas para la caracterización de la nanopartículas	67
Trabajos presentados en congresos nacionales e internacionales	70

Índice de figuras y tablas

Figura 1. Representación del aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula.	8
Figura 2. Representación del comportamiento de las nanopartículas.	10
Figura 3. Estructura típica de una espinela normal. Los círculos verdes representan los sitios tetraédricos, los círculos azules los sitios octaédricos y los círculos rojos a los oxígenos.	14
Figura 4. Sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura de espinela del Co_3O_4 . Los sitios tetraédricos, etiquetados como T corresponden a la posición de los cationes Co^{2+} , acoplados antiferromagnéticamente. Por otro lado, los sitios octaédricos etiquetados como O, están asociados con la posición de los cationes Co^{3+} , diamagnéticos	15
Figura 5. Desdoblamiento de los orbitales d del Co^{3+} en un campo octaédrico (bajo spin) y del Co^{2+} en un campo tetraédrico.	16
Figura 6. Fotografía del mineral tenorita (CuO) como se encuentra en la naturaleza	18
Figura 7. Representación del sistema cristalino monoclinico y representación de la estructura cristalina del CuO , las esferas azules representan al Cu(II) y las rojas a los oxígenos	18
Figura 8. Desdoblamiento de los orbitales d del Cu^{2+} en un campo cuadrado	19
Figura 9. Espectrofotómetro Ocean Optics modelo USB2000	24
Figura 10. Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR	25
Figura 11. Difractómetro <i>Siemens</i> D5000	25
Figura 12. Microscopio analítico FasTEM JEOL 2010	26
Figura 13. Espectrómetro Brücker ELEXSYS	26
Figura 14. Mufla Barnstead Thermolyne 1300.	27
Figura 15. (a) Hidróxido de cobalto después de la molienda a temperatura ambiente y	

(b) óxido de cobalto después de calentarlo a 150°C.	28
Figura 16. Óxido de cobre después de la moliendo a temperatura ambiente	29
Figura 17. Patrones de DRX en polvo de, (a) Co(OH)_2 obtenido partir del Co(OAc)_2 a temperatura ambiente después de la molienda en un mortero de ágata, (b) Co(OH)_2 después de calentar a 70°C durante 30 min. (c) Co(OH)_2 después de calentar a 100°C durante 30 min. (d) Nps de Co_3O_4 obtenidas.	31
Figura 18. Patrones de DRX en polvo de (a) Co(OH)_2 obtenido a temperatura ambiente después de la molienda en un mortero de ágata, (b) Nps de Co_3O_4 obtenidas a partir de la sal de acetato de cobalto y (c) Nps de Co_3O_4 obtenidas a partir de la sal de cloruro de cobalto después de calentar el Co(OH)_2 a 150°C por 30 min, (e) Nps de Co_3O_4 después de calentar a 250°C por 30 min y finalmente (f) Nps de Co_3O_4 después de calentar a 350°C por 30 min.	32
Figura 19. Espectro de absorción electrónica UV-Visible de las nanopartículas de Co_3O_4 .	34
Figura 20. Espectros Raman de las Nps Co_3O_4	36
Figura 21. Micrografías de HR-TEM de las Nps de Co_3O_4 obtenidas a partir de la sal de acetato de cobalto y su correspondiente patrón de difracción de electrones	37
Figura 22. Micrografías de HR-TEM de las Nps de Co_3O_4 obtenidas a apartir de la sal de cloruro de cobalto y su correspondiente patrón de difracción de electrones.	38
Figura23. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de las Nps de CuO obtenidas a partir de la sal de acetato (5.4 nm) y de la sal de cloruro (7.6 nm)	39
Figura 24. Patrones de DRX en polvo de (a) de CuO obtenidas de la sal de acetato de cobre a temperatura ambiente después de la molienda en un mortero de ágata, (b) Nps de CuO a 70°C, (c) Nps CuO a 100°C y (d) Nps de CuO a 150°C	40
Figura 25. Espectro de absorción electrónica UV-Visible del <i>bulk</i> y de las nanopartículas de CuO .	42
Figura 26. Espectros Raman del CuO macrocristalino y de las nanopartículas de CuO de 7.6 y 5.4 nm	44

Figura 27. Micrografía de HR-TEM de las Nps de CuO y su correspondiente patrón de difracción de electrones.	45
Figura 28. Micrografía de TEM de Nps de CuO	45
Figura 29. Micrografías de HR-TEM de Nps de CuO y su correspondiente patrón de difracción de electrones	46
Figura 30.. Micrografías de HR-TEM en donde se observa un nanocrystal de CuO aislado y su Correspondiente patrón de difracción de rayos-X	46
Figura 31. Representación de un nanaosistema magnético, en donde los dipolos magnéticos del <i>core</i> se encuentran acoplados paralelamente y los dipolos magnéticos mas externos (<i>shell</i>) se encuentran orientados al azar.	47
Figura 32. Espectros de RPE de las Nps de Co ₃ O ₄ , obtenidos en banda-X a temperatura ambiente	48
Figura 33. Espectros de RPE de las Nps de CuO, obtenidos en banda-X a temperatura Ambiente	49
Tabla1. Hechos históricos relacionados con la nanociencia y la nanotecnología	12
Tabla 2 Diámetros promedio calculados a partir de los patrones de difracción de rayos-X en polvo	32
Tabla 3. Valores calculados de la energía del <i>band-gap</i> de las nanopartículas, a partir de los bordes de absorción.	35
Tabla 4. Comparación del tamaño de partícula a diferentes temperaturas	41
Tabla 5. Valores calculados de la energía de <i>band-gap</i> de las nanopartículas de CuO.	43
Esquema de Reacción 1. Esquema general de la síntesis de las Nps de Co ₃ O ₄ (a) formación del hidróxido de cobalto a temperatura ambiente (inicio) y (b) obtención de las nanopartículas de Co ₃ O ₄ (condensación-redox).	28
Esquema de Reacción 2. Esquema general de la síntesis de las Nps de CuO, (a) formación de hidróxido de cobre (inicio) y (b) obtención de las nanopartículas de CuO (Oxolación).	29

Abreviaturas

Band gap: en semiconductores, es la energía de brecha prohibida

Bulk: estado macrocristalino

CCADET: Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

DRX: Difracción de rayos-X

HR-TEM: (por sus siglas en inglés) microscopía de transmisión electrónica de gran resolución

Nps: nanopartículas

OAc: ión acetato (CH_3COO^-)

RPE: Resonancia Paramagnética Electrónica

Introducción

Los óxidos de los metales de transición son compuestos con propiedades electrónicas únicas, las cuales se encuentran relacionadas de manera importante con su estructura. En la actualidad, el desarrollo de óxidos semiconductores, superconductores, con propiedades catalíticas, emisores de luz, dieléctricos, etc., demuestra que los óxidos metálicos forman una serie de compuestos cuyo entendimiento representa un reto científico único y da lugar a una serie de aplicaciones que solo se pueden encontrar en estos materiales.

Debido a lo anterior, es muy importante desarrollar métodos de síntesis de bajo costo, con buenos rendimientos y en condiciones suaves de reacción.

En esta tesis se presenta la síntesis de nanopartículas de la espinela de cobalto, Co_3O_4 y de óxido cúprico, CuO . Dichas nanoestructuras fueron obtenidas a partir de reacciones mecanoquímicas, en ausencia de disolventes y en condiciones suaves de reacción.

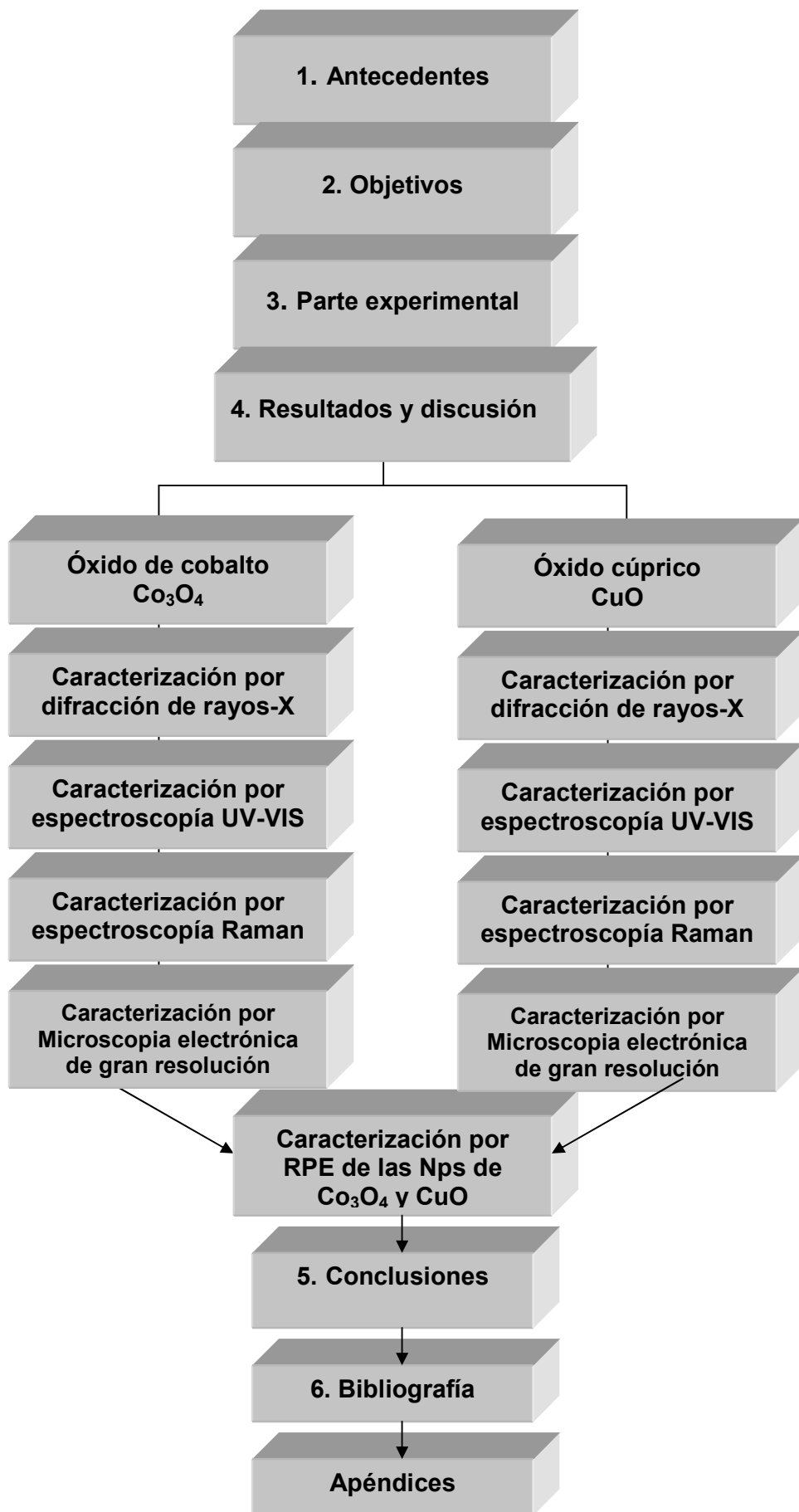
Los diámetros promedio para ambos sistemas, dependen de la sal metálica empleada. Se observó que siempre que se parte de la sal de acetato se logran obtener las nanopartículas más pequeñas (≈ 5 nm).

Debido a que en todos los casos, las nanopartículas sintetizadas tienen diámetros inferiores a 10 nm, los efectos de confinamiento se manifestaron en todas las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización.

A partir de sus correspondientes difractogramas y de las micrografías obtenidas por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución, las nanopartículas de los óxidos obtenidos se identificaron como fases únicas.

El procedimiento desarrollado en este trabajo, constituye un importante avance en la preparación de óxidos metálicos nanoestructurados, especialmente, para aquellas aplicaciones que requieren materiales limpios.

Esta tesis consta de cuatro capítulos y la manera en que se desarrolla se resume en el siguiente esquema.



1.1 Nanopartículas

El término “nano” proviene del latín *nanus* que significa enano y representa una billonésima parte de un metro (10^{-9} m) [1]. Por lo tanto, las nanopartículas y en general las diversas nanoestructuras (alambres, tubos, varas etc.), son cúmulos de átomos ó moléculas en donde al menos una de sus dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm. Los efectos de confinamiento que experimentan los electrones en estos sistemas, generan que sus propiedades físicas y químicas se modifiquen drásticamente, respecto a la de los átomos, moléculas y macrocristales con la misma composición química. Por lo tanto, las nanoestructuras manifiestan propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas, singulares. Dichas propiedades pueden ser empleadas en diversas aplicaciones en áreas como la catálisis, la conversión de energía solar, el almacenamiento de información y en microelectrónica, por mencionar solo algunas. [2]

El efecto de la disminución de tamaño de la partícula se refleja en:

- Una gran relación superficie/volumen
- Desplazamiento de los máximos de las bandas en los espectros de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía.
- Disminución considerable de los puntos de fusión.
- Propiedades catalíticas superiores.
- Aumento en la capacidad calorífica.
- Aumento de la solubilidad.

1.1.1. Relación superficie / volumen

Una magnitud importante que ayuda a la comprensión de los sistemas nanoestructurados es la relación superficie/ volumen (S/V), también conocida como superficie específica. A medida que las partículas disminuyen sus dimensiones, esta relación crece exponencialmente.

Por ejemplo, si consideramos un cubo de un cristal con dimensiones igual a L en cada arista, y lo dividimos en ocho cubos de arista $L/2$ y a su vez cada cubo obtenido lo volvemos a dividir entre ocho; entonces el volumen inicial de L^3 siempre será el mismo, mientras que su superficie es en cada cara L^2 , por lo que la superficie total será de $6 L^2$; entonces la relación $S/V = 6/L$ que al ser dividido entre ocho aumentara a $12/L$, como resultado del número de caras nuevas expuestas a la superficie y así sucesivamente figura 1[3].

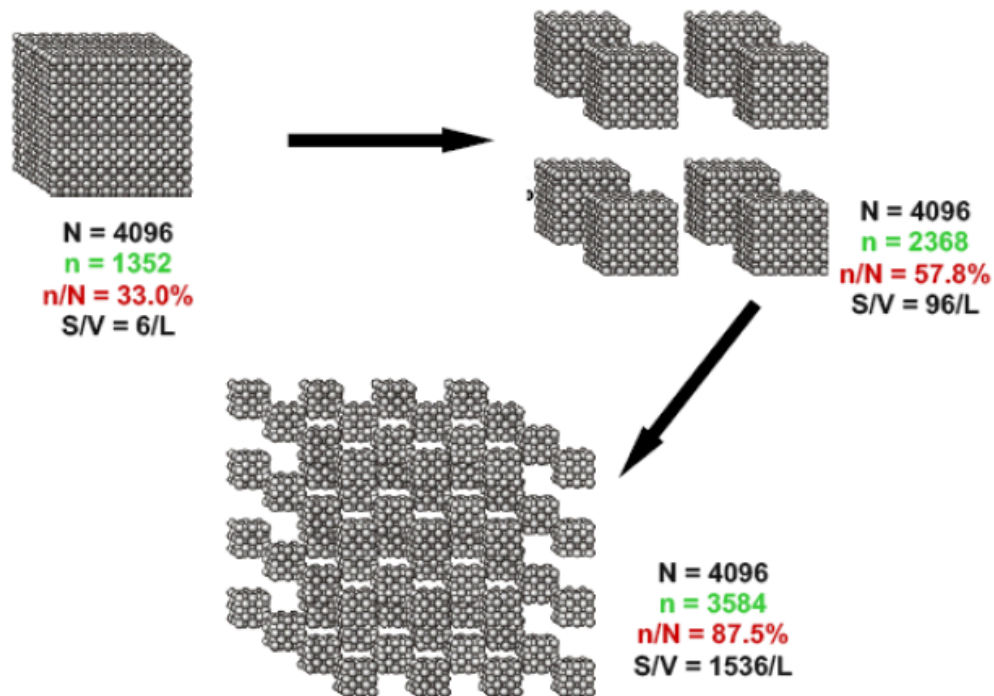


Figura 1. Representación del aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula [3].

1.1.2. Clasificación de los sistemas nanoestructurados de acuerdo a sus dimensiones

Una definición bastante completa para sistemas nanoestructurados, la han dado recientemente Efron y Rosen, en ella se parte del hecho de que el material tiene dimensiones de pocos nanómetros y se delimitan tres regímenes de confinamiento electrónico de acuerdo a las dimensiones y el radio de Bohr (a_B) para el material en cuestión. El radio de Bohr del primer estado excitónico se define como:

$$a_B = \hbar^2 \kappa / \mu e^2$$

Donde:

\hbar es la constante de Planck

κ es la constante dieléctrica de material

μ es la masa reducida del par electrón-hueco

e es la carga del electrón.

El par electrón-hueco se refiere al electrón en el primer estado excitado y la correspondiente densidad de carga generada en el estado basal.

Cuando las dimensiones de un material (a), se aproxima al radio de bohr a_B , aparecen regiones bien definidas que se dividen en:

I) régimen de confinamiento intenso, cuando $a < a_B$,

II) régimen de confinamiento intermedio, cuando $a \approx a_B$ y

III) régimen de confinamiento débil, cuando $a > a_B$

La importancia del trabajo de Efros y Rosen radica en que es la primera vez en que se trata de clasificar y agrupar los materiales nanoestructurados utilizando parámetros físicos que dependen del material en cuestión [3].

Para la mayoría de los materiales semiconductores, se considera que cuando están por debajo de 10 nm los efectos de confinamiento son intensos.

Como se mencionó previamente, los materiales nanoestructurados presentan un comportamiento intermedio entre los sistemas con estados electrónicos discretos (átomos ó moléculas) y sistemas con estados electrónicos continuos (macrocristales).

Ver la figura 2

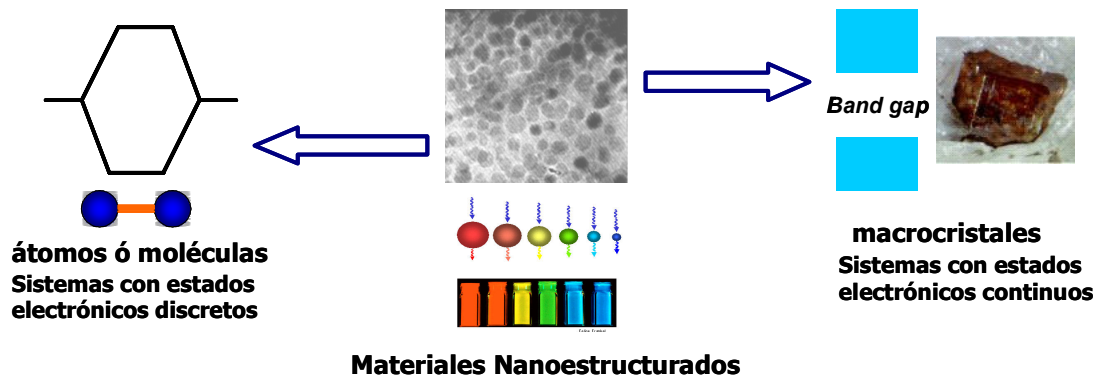


Figura 2. Representación del comportamiento intermedio de los materiales nanoestructurados.

Existen dos aproximaciones para la generación de objetos nanométricos, conocidas como “top-down” y “bottom-up”. La primera como su nombre lo indica, es la fragmentación por métodos físicos, de objetos macroscópicos para obtener sistemas nanoestructurados. Mientras que la segunda se refiere al ensamblado ó autoensamblado de bloques atómicos ó moleculares para construir objetos nanométricos. Esta última involucra los métodos de obtención: sol-gel, coloidal, hidrotérmicos, y mecanoquímicos y es la aproximación que se empleó para la obtención de las nanoestructuras obtenidas durante la realización de esta tesis.

1.2 Nanociencia y nanotecnología

Aunque el término más empleado actualmente, es el de “nanotecnología”, es importante hacer una diferencia entre la nanociencia y la nanotecnología.

Nanociencia se refiere a la obtención y estudio de las propiedades de objetos y fenómenos a escala nanométrica y no implica necesariamente las aplicaciones de los materiales con estas dimensiones, pero si el estudio de sus propiedades fisicoquímicas. Por otro lado, el término Nanotecnología trata de la manipulación controlada de los objetos nanométricos para la producción de instrumentos y dispositivos.

En la actualidad, se considera que el uso de la Nanotecnología en los procesos de producción y fabricación podría resolver muchos de los problemas a los que nos enfrentamos, por ejemplo:

- **La información y la comunicación** son herramientas útiles, pero en muchos casos ni siquiera existen. Con la nanotecnología, las computadoras serían extremadamente baratas.
- **Muchos sitios todavía carecen de energía eléctrica.** Pero la construcción eficiente y barata de estructuras ligeras y fuertes, equipos eléctricos y aparatos para almacenar la energía permitirían el uso de energía térmica solar como fuente primaria y abundante de energía.
- **La nanotecnología podría fabricar equipos baratos y avanzados para la investigación médica y la sanidad,** haciendo mucho mayor la disponibilidad de medicinas más avanzadas [4].

Un ejemplo clásico sobre productos derivados de la nanotecnología son los productos LG Electronics, donde se ha aplicado exitosamente la novedosa tecnología nano en la creación de mejores electrodomésticos. Por ejemplo, cuando la plata es llevada a dimensiones nanométricas, posee poderosas propiedades esterilizantes y antibacteriales. Por eso, la nanotecnología ofrece una amplia variedad de aplicaciones en los electrodomésticos. Además, el carbón es inmensamente efectivo en la absorción de polvo y olores desagradables, y su efectividad aumenta cuando se convierte en nanopartículas [5].

Por otro lado, Nissan ha desarrollado una pintura de alta elasticidad que, dependiendo de lo grave del deterioro y de la temperatura, devolverá el aspecto original al vehículo afectado. Lo mejor es que lo hace en un periodo realmente corto que oscila entre un día o una semana. Lo malo es que las propiedades de esta pintura, denominada “Stracht Guard Coat” (lo que podríamos traducir por Abrigo Contra Arañazos) sólo duran tres años. Muchos afectados por los arañazos y abrasiones producto del tráfico ó del uso diario sueñan con una pintura como ésta. Nada de recurrir a costosas ceras de protección o productos reparadores, es el propio coche quien se “recupera” mientras nosotros podremos olvidarnos del “raspón” recién descubierto.

En cuanto a su composición, esta pintura se caracteriza por la presencia de una resina específica de alta elasticidad, capaz de recubrir el daño pero cuyas propiedades se mantienen únicamente durante tres años.

Lo interesante de esta aplicación es que forma una tupida estructura en forma de red, mucho más resistente a los arañazos producidos. La capa de nanopartículas, además de multiplicar por tres la resistencia al rayado de pintura, prolonga, asimismo y de manera considerable, la duración del brillo [6].

En la siguiente tabla se resume de manera muy general algunos hechos históricos relacionados con la nanociencia y la nanotecnología

Tabla1. Hechos históricos relacionados con la nanociencia y la nanotecnología

Fecha	Acontecimiento
1959	Richard Feynman es considerado el padre de la nanociencia y la nanotecnología. En 1959 dicta la conferencia titulada <i>There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics</i> en dicha conferencia propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas, como computadoras trabajando con átomos individuales que podrían consumir poquísima energía y conseguir velocidades asombrosas.
1985	Se descubren los futbolenos (C ₆₀)
1996	Sir Harry Kroto gana el Premio Nobel por haber descubierto los fulerenos
1998	Se logra convertir a un nanotubo de carbón en un nanolápiz que se puede utilizar para escribir

Hemos mencionado unos pocos productos en los que la nanotecnología es ya una realidad. Sin embargo, las aplicaciones a mediano y largo plazo son infinitas. Los campos que están experimentando continuos avances son:

- Energías alternativas, energía del hidrógeno, pilas (células) de combustible, dispositivos de ahorro energético.
- Administración de medicamentos, especialmente para combatir el cáncer y otras enfermedades.
- Computación cuántica, semiconductores, nuevos chips.

- Seguridad, microsensores en la Industria militar.
- Aplicaciones industriales muy diversas: en materiales empleados en textiles, artículos deportivos, partes automotrices, cosméticos, pinturas, materiales para construcción, envasados de alimentos y pantallas planas.
- Contaminación medioambiental.

1.3. Óxidos Metálicos

Los óxidos de los metales de transición son compuestos con propiedades electrónicas únicas. Además, es bien sabido que la mayoría de los fenómenos magnéticos, involucran este tipo de óxidos. En la actualidad, el desarrollo de óxidos conductores, superconductores, catalíticos, emisores de luz, dieléctricos etc. [7-14], demuestra que los óxidos metálicos forman una serie de compuestos cuyo entendimiento representa un reto científico único y da lugar a una diversidad de aplicaciones que solo se puede encontrar en estos materiales.

En general, cualquier óxido metálico se puede obtener en medio acuoso, a partir del hidróxido correspondiente, el cual se calienta a altas temperaturas (normalmente por arriba de 400°C) para obtener el óxido metálico deseado.

Este tipo de sistemas han sido ampliamente estudiados en los últimos años. Sin embargo, la obtención de sus nanoestructuras es un trabajo que comienza a realizarse. En este sentido, el desarrollo de métodos de síntesis sencillos, reproducibles y que permitan obtener verdaderas nanoestructuras con una distribución estrecha de tamaños de partícula, es una labor importante.

1.3.1 Óxidos metálicos mixtos

Cuando en una red de iones óxido existen más de un tipo de catión, ó el mismo en diferentes estados de oxidación, tenemos lo que llamamos óxidos mixtos. Los óxidos mixtos presentan principalmente tres tipos de estructuras: espinela, ilmenita y perovskita.

La estructura tipo **espinela** la adoptan óxidos con la fórmula AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente (ver figura 3). Esta familia de óxidos recibe

su nombre del mineral espinela, el cual es un óxido mixto de aluminio y magnesio $MgAl_2O_4$, cuya estructura se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos con los iones Mg ocupando 1/8 de las posiciones tetraédricas y los iones Al en 1/2 de las posiciones octaédricas.

Por otro lado, la estructura tipo **ilmenita** la adoptan óxidos con fórmula ABO_3 siendo A y B de radios similares. Esta estructura recibe su nombre del mineral ilmenita $FeTiO_3$.

Finalmente, las **perovskitas** son óxidos mixtos con estequiometría ABO_3 , donde el catión A tiene un radio mayor que el del catión B y reciben su nombre del óxido de Ca y Ti de estructura cúbica, el $CaTiO_3$. Las perovskitas se distinguen de las otras familias de óxidos por la gran variedad de sustituciones que pueden aceptar dentro de su estructura cristalina [15].

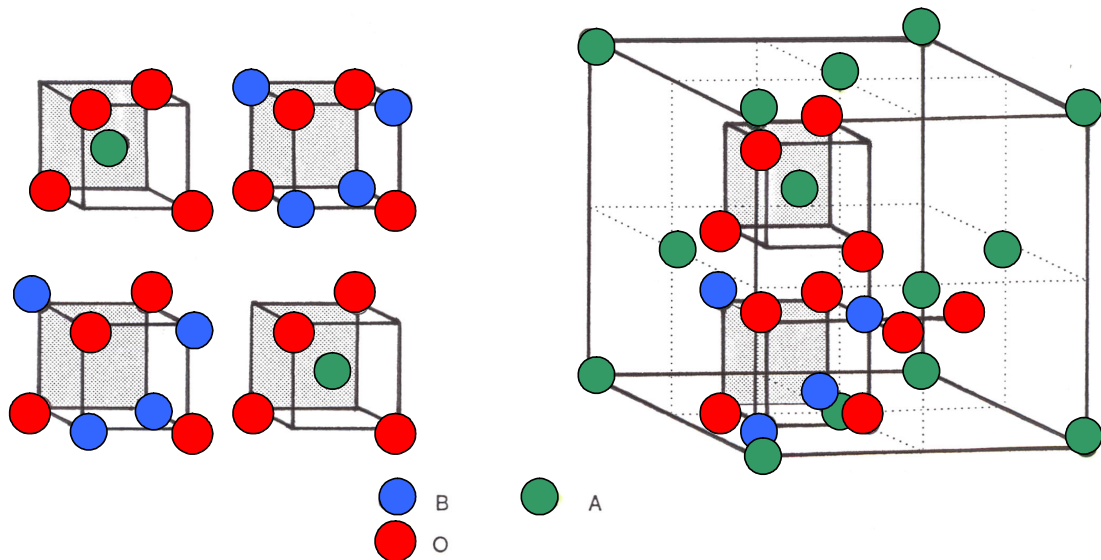


Figura 3. Estructura típica de una espinela normal. Los círculos verdes representan los sitios tetraédricos, los círculos azules los sitios octaédricos y los círculos rojos a los oxígenos.

Para preparar óxidos nanocristalinos con tamaños y formas controlados; se han empleado diferentes métodos de síntesis, los cuales involucran la descomposición térmica de sus sales en una atmósfera oxidante, el método sol-gel, el método coloidal, así como procesos hidrotérmicos, reacciones de oxidación/reducción, métodos de coprecipitación, deposición de vapor químico de metales orgánicos (MOCVD) y métodos mecanoquímicos [16-26].

1.4. Óxido de cobalto (Co_3O_4)

El tetraóxido de tricobalto, Co_3O_4 es un óxido de valencia mixta, con fórmula mínima: $[\text{Co(II) Co(III)}_2 \text{O}_4]$ y una estructura cristalina tipo espinela, tiene un empaquetamiento cúbico, en donde los iones Co(II) ocupan los sitios tetraédricos y los iones Co(III) ocupan los sitios octaédricos [27-29]. Los iones Co(II) se encuentran acoplados antiferromagnéticamente con un momento magnético efectivo cercano a 3 MB, mientras que los iones Co(III) se encuentran en un estado de bajo spin y son diamagnéticos (ver figuras 4 y 5).

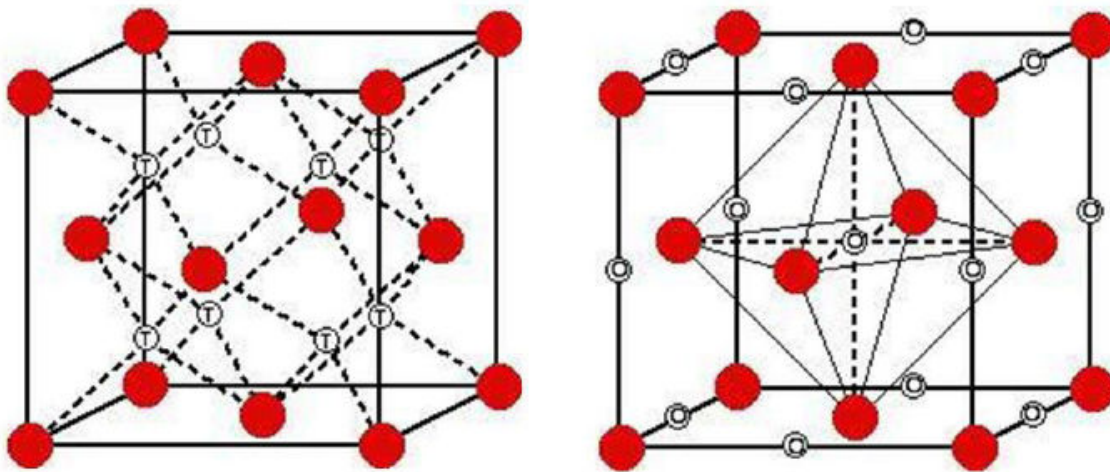


Figura 4. Sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura de espinela del Co_3O_4 . Los sitios tetraédricos, etiquetados como **T** corresponden a la posición de los cationes Co^{2+} , acoplados antiferromagnéticamente. Por otro lado, los sitios octaédricos etiquetados como **O**, están asociados con la posición de los cationes Co^{3+} , diamagnéticos.

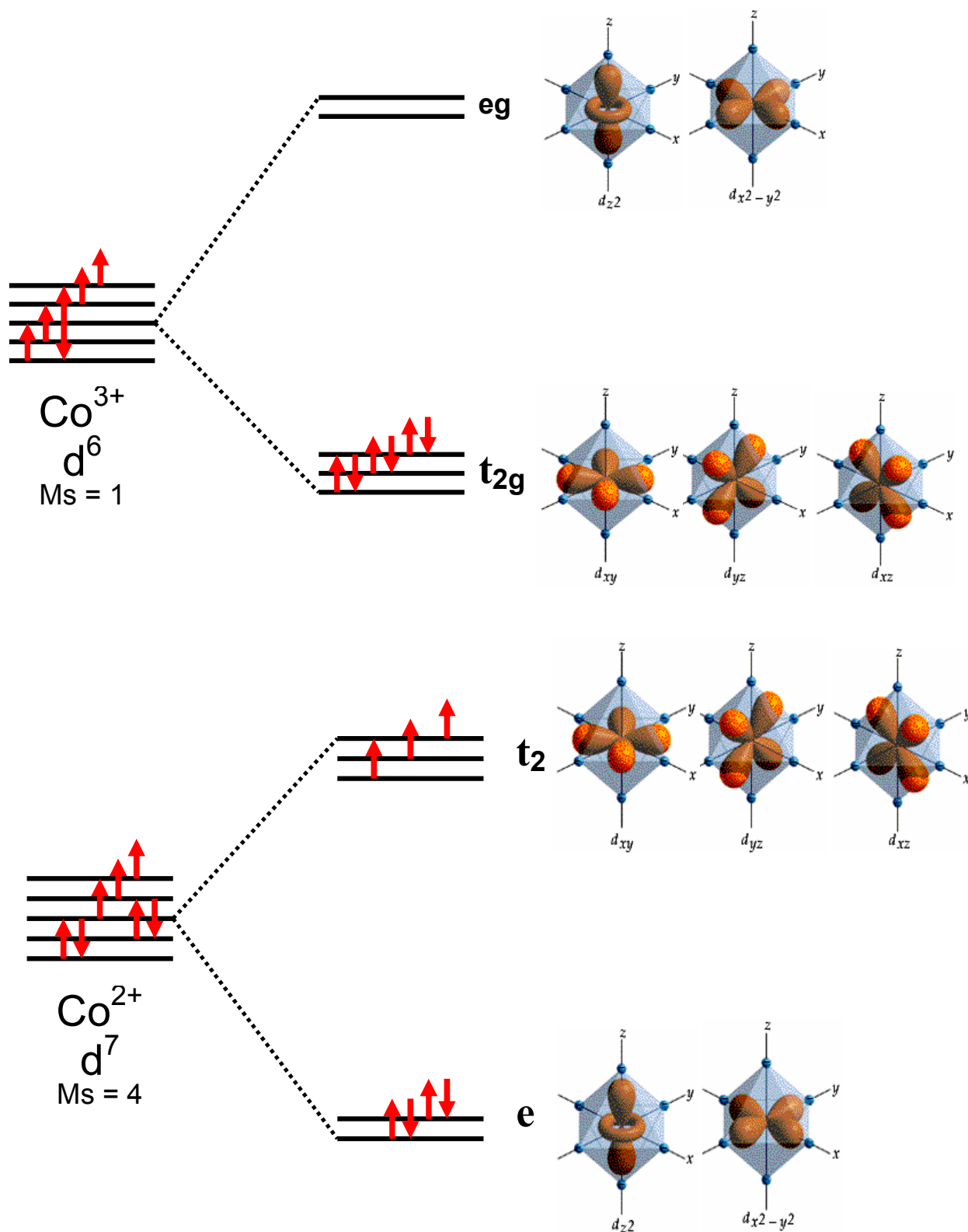
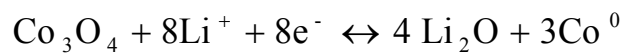


Figura 5. Desdoblamiento de los orbitales d del Co^{3+} en un campo octaédrico (bajo spin) y del Co^{2+} en un campo tetraédrico.

El Co_3O_4 , tiene el aspecto de un polvo de color que puede variar del gris al negro, es insoluble en agua pero es soluble en los ácidos concentrados.

El Co_3O_4 macrocristalino es un semiconductor tipo-p con un *band gap* de 1.6 eV y presenta un acoplamiento antiferromagnético a partir de su temperatura de Néel (T_N) de 33 K [29].

Este óxido de cobalto tiene una amplia gama de aplicaciones en la industria; así como en la fabricación de catalizadores, sensores de gases, materiales magnéticos materiales anódicos para baterías recargables de Li, y en la fabricación de compuestos de intercalación para el almacenamiento de energía [30-33].



Reacción que se lleva a cabo en las baterías de Li.

Dichas aplicaciones se encuentran fuertemente relacionadas con el tamaño de partícula y por lo tanto, con los efectos de superficie.

Los compuestos de óxido de cobalto también se utilizan en la preparación de esmaltes y pinturas y en la industria de la cerámica y el vidrio.

- En la industria del esmalte es empleado para aumentar la adherencia de las capas superiores de éstos.
- En la industria del vidrio, se utiliza para disminuir la radiación solar ya que los óxidos metálicos dan al vidrio un coeficiente mayor de absorción.

1.5. Óxido cúprico (CuO)

El óxido de cobre (II), CuO es un sólido negro que se encuentra en la naturaleza como el mineral tenorita figura 6. Es un material muy interesante, debido a que es un semiconductor tipo-p con una energía de brecha prohibida entre 1.21 y 1.5 eV [34-35]. Además, presenta tres fases magnéticas: una fase antiferromagnética por debajo de la temperatura Néel ($T_N \approx 230$ K), una fase fluida entre la temperatura Néel y 630 K, y un comportamiento paramagnético arriba de la temperatura de Néel [36].



Figura 6. Fotografía del mineral tenorita (CuO) como se encuentra en la naturaleza

Mientras que otros monóxidos de metales de transición como el MnO, FeO, CoO y NiO cristalizan con una estructura tipo NaCl, el CuO presenta una celda unitaria monoclinica ($a = 4.68$, $b = 3.42$, $c = 5.12$, $\alpha = 99.54 (1)^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) y una coordinación cuadrada [7] (ver figuras 7 y 8).

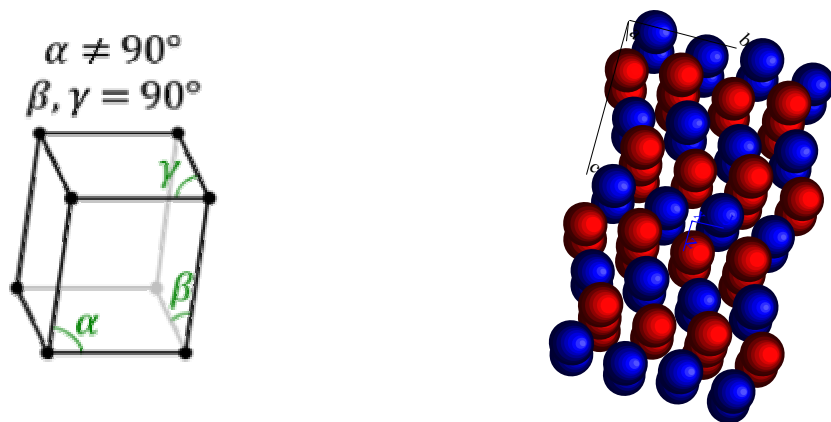


Figura 7. Representación del sistema cristalino monoclinico y representación de la estructura cristalina del CuO, las esferas azules representan al Cu(II) y las rojas a los oxígenos

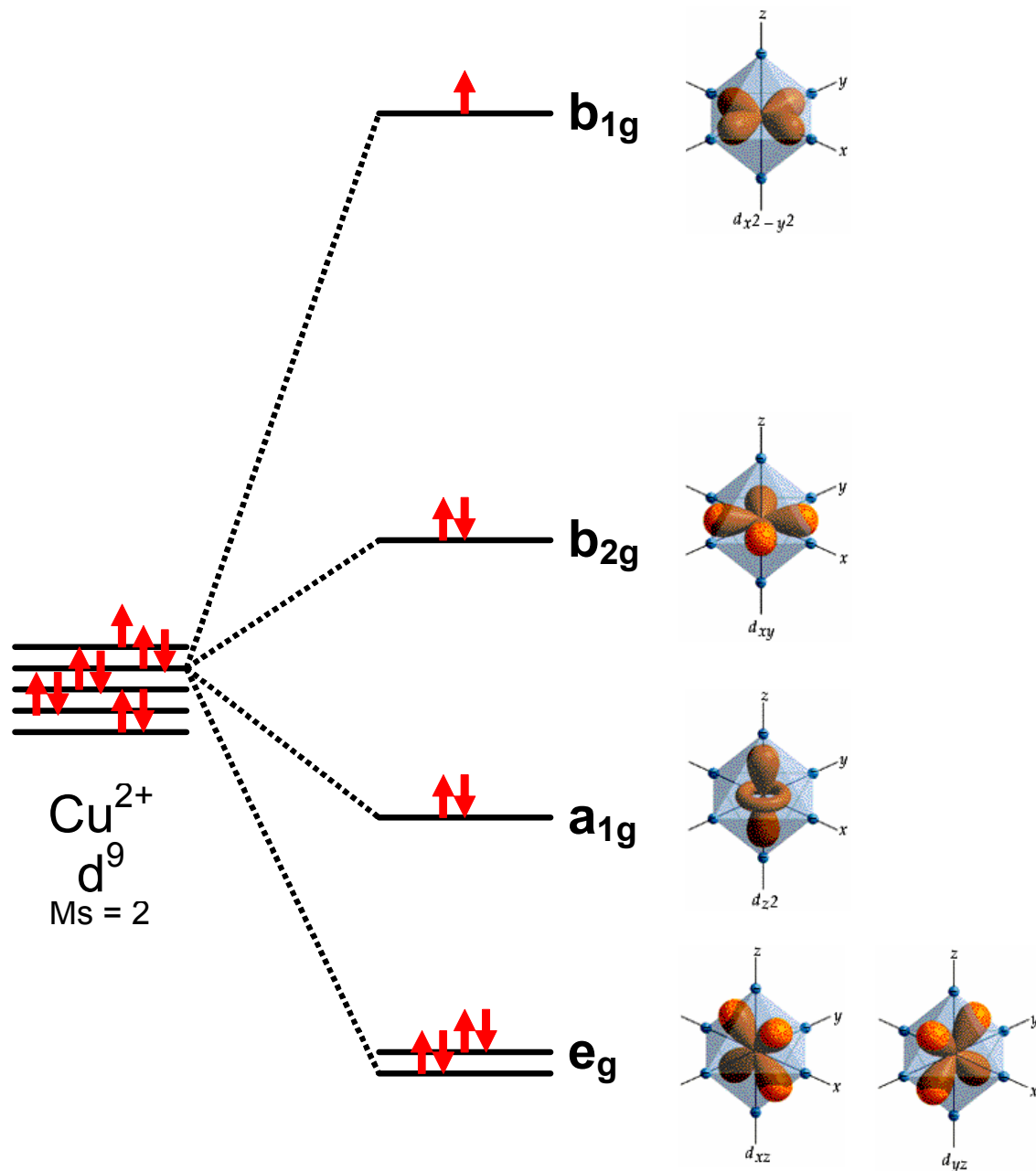


Figura 8. Desdoblamiento de los orbitales **d** del Cu^{2+} en un campo cuadrado

El efecto de la configuración electrónica del Cu (II), sobre las propiedades electrónicas y fonónicas de algunos óxidos mixtos de cobre, ha generado que el CuO sea un compuesto fundamental en la síntesis de materiales superconductores de alta T_c [37-38]. Además, también se ha empleado en la fabricación de materiales para catálisis

heterogénea, sensores de gas, dispositivos ópticos, medios de almacenamiento magnético, baterías de litio y en la transformación de energía solar [39-42].

El óxido cúprico, también es utilizado en la agricultura como fungicida y abono, en cerámica, cristalería y esmaltes se emplea para obtener vidrios y esmaltes de colores (negros, verdes y azules) y en vidrios ópticos.

Las propiedades bactericidas del cobre son conocidas, pero hace un par de años se vienen estudiando nuevas aplicaciones, aprovechando esta capacidad. A la fecha, ya se han fabricado calcetines, sábanas y hasta guantes de látex con fibras de óxido de este mineral. No sólo eliminan bacterias, hongos y ácaros, también mejoran las pieles dañadas a causa de estos microorganismos.

Se ha observado que el CuO puede abaratar y simplificar los procesos de fabricación de plásticos, ya que reduce el tiempo y temperatura necesarios para obtener formaldehído (producto intermedio en la síntesis de polímeros), lo que se traduce en un aumento de productividad y ahorro energético para la industria.

1.6 Método mecanoquímico

El término “mecanoquímica” ó “mecanosíntesis” fue introducido por primera vez en 1891 por W. Ostwald, para referirse a las reacciones químicas que involucran reactivos en estado sólido ó líquido, en donde la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción está dada por un proceso mecánico. Sin embargo, dicho término es frecuentemente aplicado a las reacciones sólido-sólido. Por otro lado, el término “activación mecánica” se refiere a las reacciones químicas que son inducidas por una acción mecánica, necesitando un tratamiento térmico posterior para llegar al producto final. Se ha comprobado que la activación mecanoquímica de sólidos cambia su reactividad, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo cual repercute en la disminución de las energías de activación para que se lleven a cabo algunas reacciones químicas. La acción mecánica que se ejerce sobre los reactivos, permite llevar a cabo una reacción química (mecanosíntesis) para obtener nuevos compuestos, con dimensiones nanométricas. En general, la energía mecánica que se aporta a los reactivos en estado sólido, puede acumularse en la deformación plástica de los cristales, produciendo defectos cristalinos, que en consecuencia, producen

regiones de especial reactividad química que facilitan el desarrollo de los procesos en fase sólida. Según el sistema y las condiciones de activación, pueden producirse reacciones en fase sólida durante el tratamiento mecánico a temperatura ambiente y/o pueden generarse cambios estructurales, reduciéndose la temperatura necesaria de ciertas reacciones [43-44].

Ventajas de la mecano-síntesis en relación con otros métodos comúnmente empleados en la obtención de materiales:

Químicas

- Estabilización de fases que por otros métodos resultarían metaestables
- Reacciones químicamente limpias

Físicas

- Obtener compuestos con un tamaño de partícula controlado
- Mayor facilidad en el proceso de obtención
- Mejoramiento de las propiedades del material

Económicas

- Ahorro energético en las síntesis
- Utilización de reactivos comerciales, de fácil manipulación y económicos

En las reacciones sólido-sólido, todos los procesos ocurren sin salir de esta fase, por lo tanto, no requieren pasar por los puntos de fusión de los elementos que participan en la reacción. En términos prácticos, esto significa una reducción de costos frente a los procedimientos usuales que involucran cambios de estado. Las reacciones sólidas producidas mediante esta técnica, corresponden a procesos ultra difusivos a escala atómica inducidos por las condiciones termodinámicas locales de presión y temperatura que se generan en la microestructura de las partículas, producidas inmediatamente después de la generación de defectos cristalinos y acumulación de la tensión en las redes cristalinas producida por el tiempo de tratamiento de mecano-síntesis.

Durante los últimos años la mecano-síntesis ha sido utilizada como una técnica para la preparación de aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos, partículas compuestas, materiales nanoestructurados y materiales amorfos [45-47].

La mecano-síntesis es una técnica que permite obtener materiales en una variedad de fases fuera del equilibrio termodinámico; como son:

- soluciones sólidas supersaturadas
- fases metaestables cristalinas y cuasi cristalinas
- fases nanoestructuradas y
- aleaciones amorfas

En general, en la literatura se informa sobre la obtención de óxidos mixtos obtenidos por mecano-síntesis, en los cuales se involucra la molienda de los diferentes óxidos que participan en la reacción, generalmente empleando un molino de bolas o planetario, durante varias horas, llevando a cabo la calcinación posterior del producto obtenido (método cerámico), por este método se han logrado obtener nanopartículas con diámetros promedio de alrededor de 20 nm.

Considerando el futuro desarrollo y las aplicaciones de las nanopartículas de los óxidos metálicos de transición, nos hemos planteado los siguientes objetivos.

Objetivo general

Obtener nanopartículas de óxidos de metales de transición en un régimen de confinamiento intenso, por un método de síntesis sencillo, de bajo costo, con buenos rendimientos y en condiciones suaves de reacción.

Objetivos particulares

- Obtener nanoestructuras de Co_3O_4 y de CuO , con diámetros menores a 10nm, a partir de reacciones sólido-sólido en ausencia de disolventes.
- Estudiar la influencia de los reactivos de partida (sales metálicas empleadas), sobre los diámetros promedio de las nanopartículas obtenidas.
- Llevar acabo un estudio sistemático sobre la influencia de la temperatura en el diámetro promedio de la partícula
- Caracterizar las nanoestructuras obtenidas por difracción de rayos-X en polvo, por diferentes técnicas espectroscópicas (espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-Vis, Dispersión Raman, y Resonancia paramagnética electrónica) y por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM).

3.1 Materiales

Para llevar acabo la síntesis de las nanopartículas obtenidas durante la realización de esta tesis, se emplearon los siguientes reactivos:

- acetato de cobalto tetrahidratado, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98% Aldrich),
- cloruro de cobalto hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% Aldrich),
- acetato de cobre monohidratado, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98% Aldrich),
- cloruro de cobre dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98% Aldrich),
- hidróxido de sodio NaOH (98% Aldrich)
- agua tridestilada
- acetona $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ (Aldrich 99.5%)

Estos reactivos fueron empleados como se recibieron sin llevar acabo una purificación previa.

3.2 Instrumentos

- Los espectros de absorción electrónica en la región UV- visible fueron obtenidos empleando la técnica de reflectancia difusa, en un espectrofotómetro de fibra óptica Ocean Optics modelo USB2000, del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.

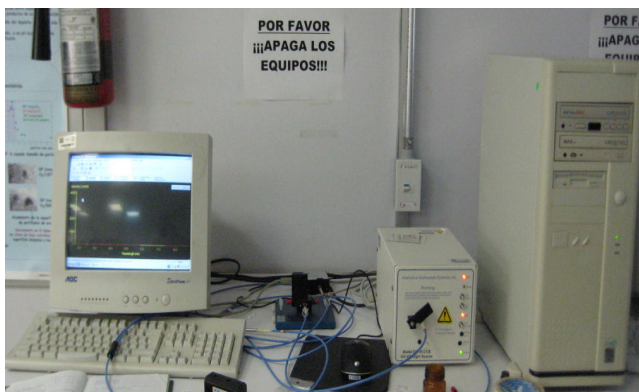


Figura 9. Espectrofotómetro Ocean Optics modelo USB2000

- Los espectros Raman fueron obtenidos con un espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR y detectado por una cámara CCD, en el intervalo de 100 a 900 cm^{-1} , con una resolución de $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. El haz de excitación fue un láser Nd:YVO₄ de 532 nm y una potencia incidente de $\sim 3 \text{ mW}$, del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.

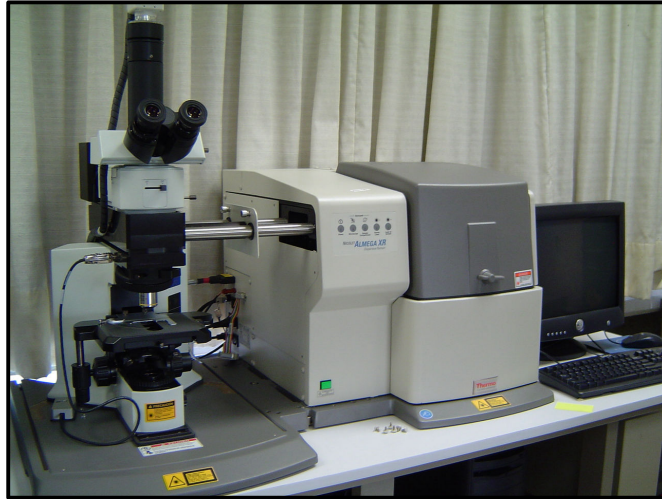


Figura 10. Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR

- Los patrones de difracción de rayos-X de todas las muestras, se obtuvieron en un difractómetro *Siemens* D5000 a temperatura ambiente con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), la intensidad de la difracción fue medida entre 2.5° y 70° , con pasos de 0.02° de 2θ y 0.8 s por punto, del laboratorio de estado sólido de la Facultad de estudios superiores Cuautitlán-UNAM.



Figura 11. Difractómetro *Siemens* D5000

- La microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM) se llevó a cabo en un microscopio analítico FasTEM JEOL 2010, operado a 200kV, mediante el depósito de una gota del óxido metálico disperso en N, N '-dimetilformamida (DMF) sobre una rejilla de Cu con 300 divisiones, cubierta con una capa de carbón, del laboratorio de microscopía del Instituto de Física de la UNAM.



Figura 12. Microscopio analítico FasTEM JEOL 2010

- Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica se obtuvieron en un espectrómetro Brücker ELEXSYS, en banda-X, a temperatura ambiente, con un campo centrado en 4080 G, una amplitud de la modulación de 0.2, una constante de tiempo de 0.025 s, 20 mW de potencia de las microondas y un tiempo de barrido de 2 minutos, de la unidad de servicios de apoyo a la investigación de la Facultad de Química de la UNAM.



Figura 13. Espectrómetro Brücker ELEXSYS

- Para obtener las nanopartículas de Co_3O_4 se empleó una mufla Barnstead Thermolyne 1300 del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.



- **Figura 14.** Mufla *Barnstead Thermolyne 1300* del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.

3.3 Método de Síntesis

Las nanopartículas de los óxidos de cobalto (Co_3O_4) y de cobre (CuO), se obtuvieron a partir de reacciones sólido-sólido, partiendo de sus sales de cloruro y acetato, en presencia de NaOH .

3.3.1. Obtención de las nanopartículas de Co_3O_4 :

Se molieron 1.1896 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (5×10^{-3} moles) y 0.4g de NaOH (1×10^{-2} moles) en un mortero de ágata durante 30 minutos, tiempo en el que la mezcla de reacción cambió de rosa a verde. El producto obtenido se lavó cuatro veces con agua tridestilada y dos veces más con acetona, centrifugando a 3600 rpm para separar el precipitado de las aguas de lavado. Finalmente el producto se dejó secar al aire y fue identificado como $\text{Co}(\text{OH})_2$.

El $\text{Co}(\text{OH})_2$ obtenido se calentó en una mufla a 150°C durante 30 min, tiempo en el cual el precipitado verde se torna negro. Éste último fue identificado como Co_3O_4 .

Por otro lado, cuando se partió de la sal de $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se molieron 1.2454g (5×10^{-3} moles) y 0.4g de NaOH (1×10^{-2} moles) en un mortero de ágata durante 30 minutos, tiempo en el que se observó un cambio de coloración, similar al descrito

previamente. El precipitado obtenido fue lavado y secado de la misma manera que cuando se partió de cloruros. Dicho precipitado también fue caracterizado como $\text{Co}(\text{OH})_2$ y calentado a 150°C durante 30 min, para obtener las Nps de Co_3O_4 .

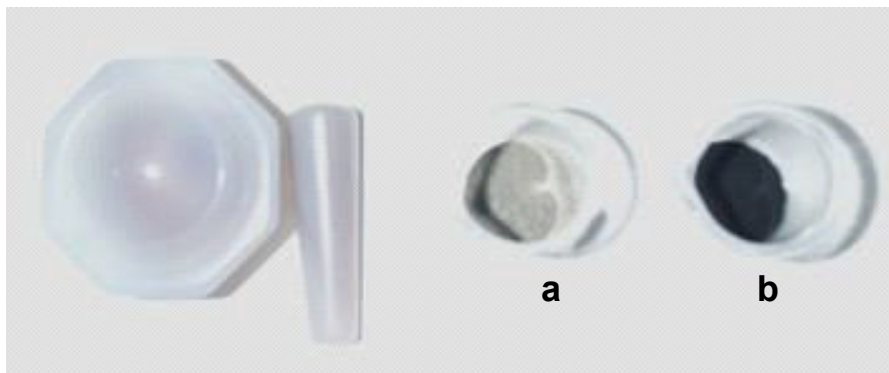
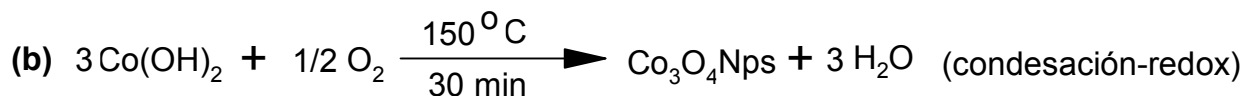
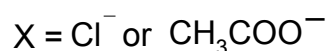
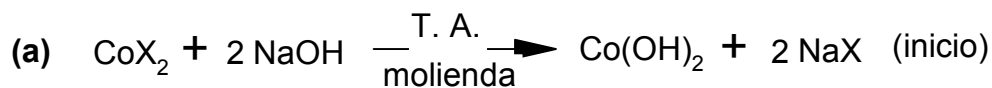


Figura 15. a) Hidróxido de cobalto después de la molienda a temperatura ambiente y (b) Nps de Co_3O_4

La sal de cobalto en medio básico forma $\text{Co}(\text{OH})_2$, el cual es posteriormente oxidado a Co_3O_4 con la reducción simultánea del oxígeno atmosférico; cabe señalar que las nanopartículas de cobalto son 30 veces más eficientes en la promoción de la reacción de oxidación de cobalto que el mismo material macrocristalino.

A continuación se presenta el esquema general de la síntesis de las nanopartículas de óxido de cobalto.



Esquema de Reacción 1. (a) Formación de hidróxido de cobalto a temperatura ambiente (inicio) y (b) obtención de las nanopartículas de Co_3O_4 (condensación-redox).

3.3.2 Obtención de Nanopartículas de CuO

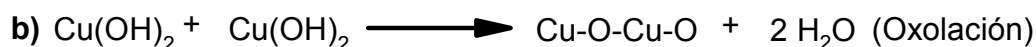
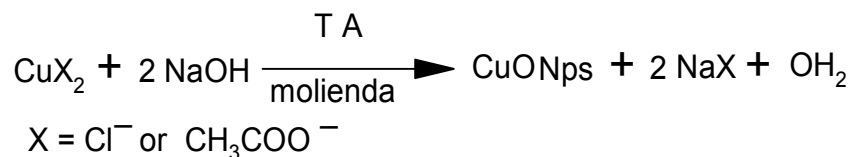
Fueron molidos 0.8524 g (5×10^{-3} moles) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó 0.9982 g (5×10^{-3} moles) de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con 0.4g de NaOH en un mortero de ágata durante 30 minutos, tiempo en el cual la mezcla de reacción adquiere un color café muy oscuro. El producto obtenido en cada caso, se lavó cuatro veces con agua tridestilada y dos veces con acetona, centrifugando cada vez para separar el precipitado. El polvo resultante se secó al aire y fue caracterizado como CuO.



Figura 16. Óxido de cobre después de la moliendo a temperatura ambiente

Como se mencionó previamente, la formación de las nanopartículas de CuO se llevó a cabo en un solo paso, después de la molienda a temperatura ambiente de las sales de cobre en presencia de sosa.

Un posible mecanismo que explique la formación de dicho óxido se presenta en el siguiente esquema de reacción. En primer lugar se forman moléculas de hidróxido de cobre (reacción **a**), las cuales reaccionan entre si a través de una reacción de oxolación (formación de puentes oxo), para llegar a la formación del óxido cúprico (reacción **b**).



Esquema de Reacción 2. Esquema general de la síntesis de las Nps de CuO, (a) formación de hidróxido de cobre (inicio) y (b) obtención de las nanopartículas de CuO (Oxolación).

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos por las diferentes técnicas espectroscópicas y microscopías empleadas en la caracterización de las nanoestructuras obtenidas durante la realización de esta tesis.

Discutiremos en primer lugar, los resultados relacionados con el Co_3O_4 y posteriormente los correspondientes al CuO .

4.1 Oxido de cobalto Co_3O_4

4.1.1. Caracterización por difracción de rayos-X en polvo.

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido en la primera etapa de la reacción, es decir después de llevar a cabo la molienda de las sales de cobalto (acetato o cloruro) en presencia de NaOH , a temperatura ambiente, muestran claramente la formación de hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$) figura 17a. Todos los picos de difracción se ajustan perfectamente a éste (JCPDS Número 74-1057), sin observar ningún pico adicional debido a impurezas. Este compuesto se calentó a diferentes temperaturas (70, 100, 150, 250 y 350°C), y sus espectros de difracción de rayos-X se muestran en las figuras 17 b-f. Se ha escogido como ejemplo el sistema obtenido a partir de la sal de acetato de cobalto.

Se puede observar que el hidróxido de cobalto se mantiene estable hasta 100°C transformándose a Co_3O_4 a partir de 150°C. Su correspondiente patrón de difracción de rayos-X, se ajusta perfectamente a la espinela de cobalto (JCPDS número 73-1701), con una simetría descrita por el grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ y un parámetro de red $a = 8.083 \text{ \AA}$. Es importante mencionar que en este caso tampoco se observa ningún pico debido a impurezas. Los difractogramas correspondientes a 250 y 350°C solamente muestran un incremento en el tamaño de partícula.

En la figura 18 se muestran los patrones de DRX en polvo correspondientes a las nanopartículas de Co_3O_4 obtenidas a partir de las sales de cloruro figura 18b, y de las sales de acetato figura 18c, después de calentar a 150°C el $\text{Co}(\text{OH})_2$ figura 18a

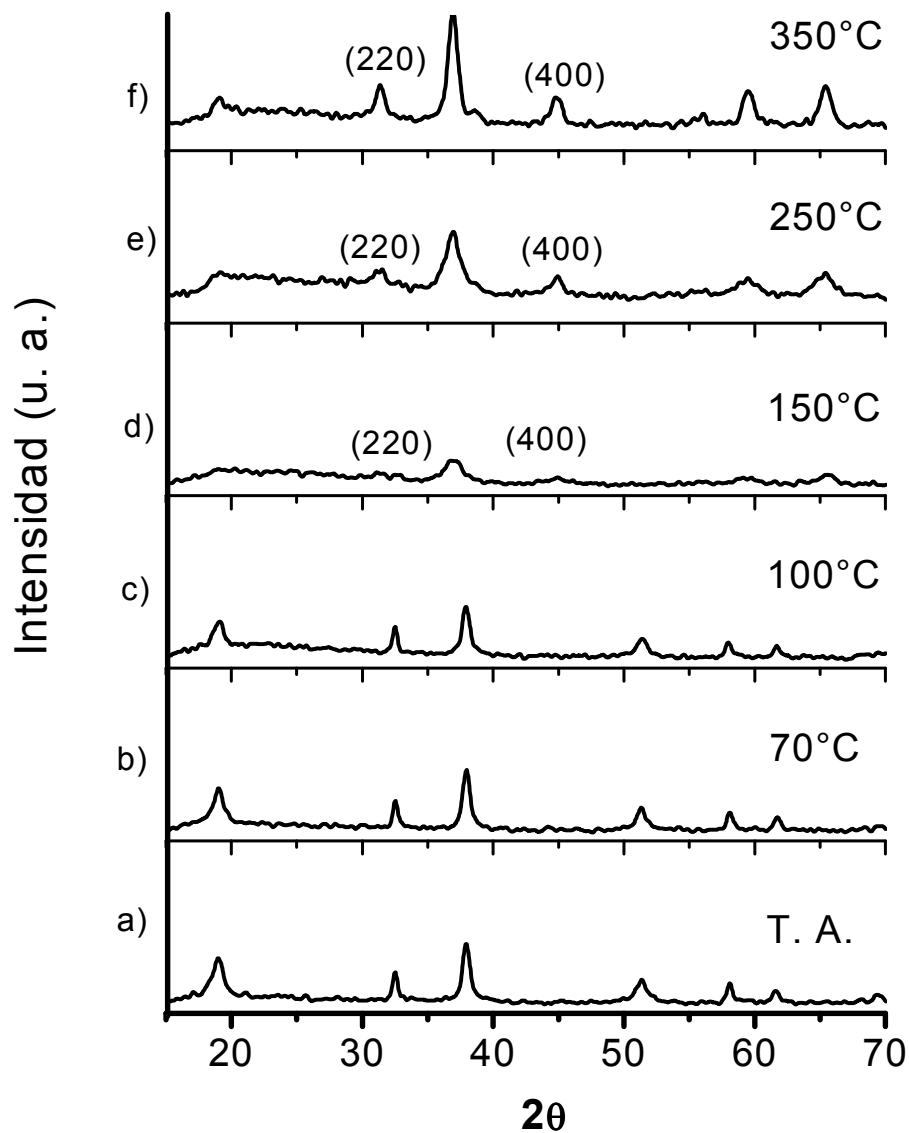


Figura 17 Patrones de DRX en polvo de (a) $\text{Co}(\text{OH})_2$ obtenido partir del $\text{Co}(\text{OAc})_2$ a temperatura ambiente después de la molienda en un mortero de ágata, (b) $\text{Co}(\text{OH})_2$ después de calentar a 70°C durante 30 min. (c) $\text{Co}(\text{OH})_2$ después de calentar a 100°C durante 30 min. (d) Nps de Co_3O_4 obtenidas después de calentar el $\text{Co}(\text{OH})_2$ a 150°C por 30 min, (e) Nps de Co_3O_4 después de calentar a 250°C por 30 min y finalmente (f) Nps de Co_3O_4 después de calentar a 350°C por 30 min.

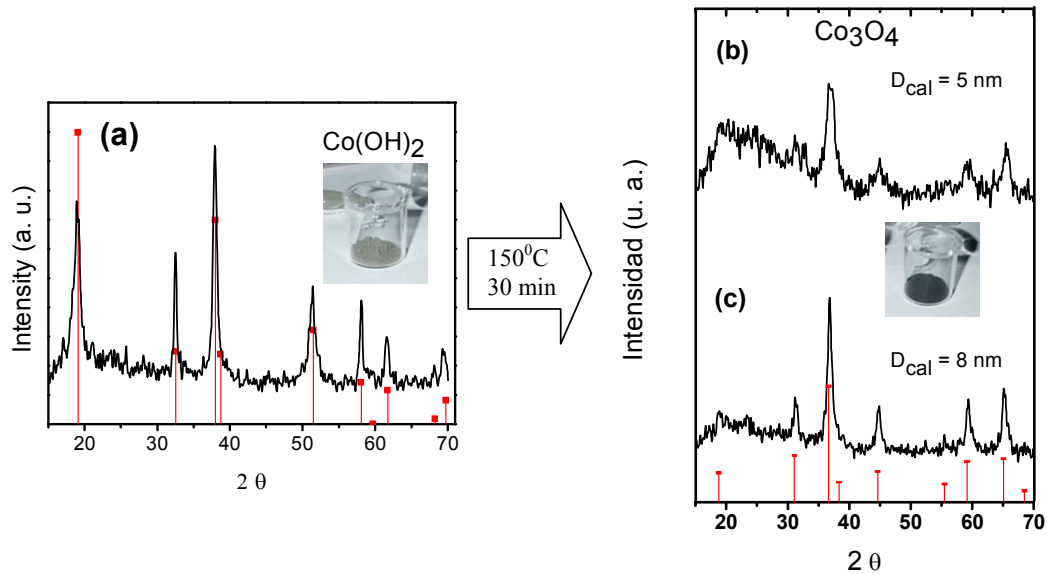


Figura 18. Patrones de DRX de (a) Co(OH)_2 obtenido a temperatura ambiente después de la molienda en un mortero de ágata, (b) Nps de Co_3O_4 obtenidas a partir de la sal de acetato de cobalto y (c) Nps de Co_3O_4 obtenidas a partir de la sal de cloruro de cobalto

Para determinar el diámetro promedio de las Nps de Co_3O_4 , se empleó la ecuación clásica de Scherrer-Warren sobre las reflexiones (220) y (400), de la siguiente manera:

Ecuación de Scherrer-Warren

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$$

$$B = \beta \rightarrow \text{rad}$$

$$\theta = \left(\frac{\beta + 2\theta_1}{2} \right)$$

$$d = \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cos \theta}$$

En donde:

θ = Ángulo de difracción

β = ancho total del pico

B = ancho de pico en radianes 1° (grado) = 1.74×10^{-2}

d = diámetro de partícula

κ = constante del equipo = 0.9

λ = Longitud de onda de rayos x = 1.5406 Å

Para el primer pico en la reflexión 400 se obtuvo el siguiente diámetro de partícula

$$2\theta_1 = 43.22$$

$$2\theta_2 = 46.35$$

$$\beta = \frac{1}{2}(46.35 - 43.22) = 1.565$$

$$B = 1.565 \times 0.017453$$

$$B = 0.02731 \text{ rad}$$

$$\theta = \left(\frac{1.565 + 43.22}{2} \right)$$

$$\theta = 22.39$$

$$\cos \theta = 0.9246$$

$$d = \frac{0.9 \times 0.154060}{0.02731 \times 0.9246}$$

$$d = 5.5 \text{ nm}$$

Para calcular el tamaño promedio del segundo pico en la reflexión (220) se utilizó la misma ecuación y se obtuvo un diámetro de 4.4 nm, obteniendo así, un diámetro promedio calculado de 4.9 nm para las Nps obtenidas a partir de la sal de acetato.

El mismo procedimiento se empleó para determinar el diámetro promedio de las nanopartículas de Co_3O_4 obtenidas a partir de la sal de cloruro, a las diferentes temperaturas de calentamiento. En la tabla 2 se presentan todos los diámetros promedio calculados.

Tabla 2 Diámetros promedio calculados a partir de los patrones de difracción de rayos-X en polvo

Temperatura (°C)	Diámetro (nm) (220)		Diámetro (nm) (400)		Diámetro promedio de partícula (nm)	
	(OAc)	(Cl)	(OAc)	(Cl)	(OAc)	(Cl)
150	4.4	8.9	5.5	7.8	5.0	8.4
250	7.4	11	9.0	13	8.2	12
350	10.6	13	9.9	14	10.3	13.5

(OAc) = Nps de Co_3O_4 , obtenidas a partir de la sal de acetato

(Cl) = Nps de Co_3O_4 , obtenidas a partir de la sal de cloruro

A partir de los resultados de la tabla anterior se puede observar que al aumentar la temperatura, los tamaños de partícula se incrementan. Además, siempre que la sal de partida fue el acetato, se obtuvieron nanopartículas de Co_3O_4 con diámetros menores.

4.1.2. Espectroscopía de absorción electrónica

Los espectros de absorción de las Nps de Co_3O_4 con diámetros promedio de 5 nm y 8.4 nm, se compararon con el espectro de absorción de una muestra de Nps de Co_3O_4 con diámetro de 16 nm, obtenidas a partir del método sol-gel. Dichos espectros se muestran en la figura 19.

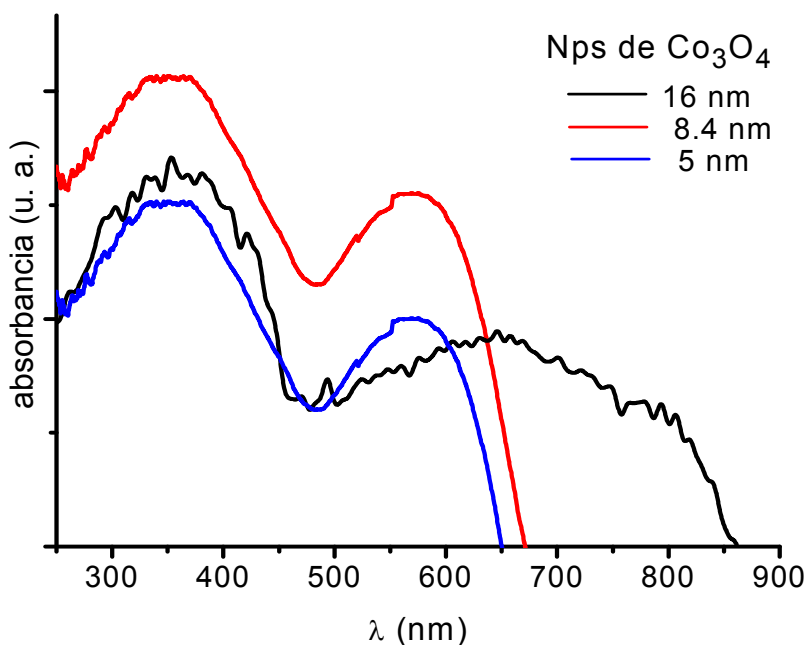


Figura 19. Espectro de absorción electrónica UV-Visible de las nanopartículas de Co_3O_4 .

En dichos espectros se pueden observar dos bandas de absorción para cada sistema. La primera, centrada alrededor de 350 nm, coincide en todos los casos y se asigna a las transiciones de transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ y a la transición de ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$, debida al Co(III) con geometría octaédrica (bajo spin). La segunda banda con un máximo observado en 654 nm, para las Nps de 16 nm, y en 569 nm para las nanoestructuras de 5 y 8.4 nm, corresponde a la segunda transición

${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, del Co(III) con geometría octaédrica (bajo spin) y a la transición ${}^4T_1 \leftarrow {}^4A_2$ de Co(II) con geometría tetraédrica [48].

Debido al efecto de confinamiento de los electrones más externos, se observa un importante desplazamiento hacia el ultravioleta, del borde de absorción de las Nps obtenidas en este trabajo, con respecto a las nanopartículas de Co_3O_4 , de 16 nm.

En el caso de los materiales semiconductores, es posible relacionar directamente el valor del borde de absorción con la energía del *band-gap* (ó brecha prohibida) del material. Como se mencionó previamente, el Co_3O_4 es un semiconductor tipo-p, con una energía de brecha prohibida de 1.6 eV para el material macrocristalino. En la tabla 3 se presentan los valores calculados del *band-gap*, a partir del borde de absorción, para cada uno de los sistemas mencionados.

Tabla 3. Valores calculados de la energía del *band-gap* de las nanopartículas, a partir de los bordes de absorción.

Nps Co_3O_4 diámetro promedio (nm)	borde de absorción (nm)	E_g <i>band-gap</i> (eV)	$\Delta E_g = E_{gm} - E_{gbulk}$ $E_{gbulk} = 1.6 \text{ eV}$
16	859.4	1.44	0.16
8.4	671	1.84	0.24
5.0	649	1.91	0.31

Como puede observarse en la tabla anterior, la energía de brecha prohibida calculada a partir del borde de absorción de las Nps de Co_3O_4 de 16 nm, es menor a la informada en la literatura, probablemente porque ese valor se obtuvo para un monocristal. Por otro lado, se puede apreciar que el valor de E_g se incrementa drásticamente, en el caso de las nanopartículas de 8.4 y 5 nm, lo cual es un efecto directo del confinamiento de los electrones, presentes en estos sistemas.

4.1.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que ha sido empleada satisfactoriamente en la caracterización de nanoestructuras. Los espectros Raman correspondientes a las Nps discutidas previamente, aparecen en la figura 20.

El espectro Raman de la espinela de Co_3O_4 presenta 5 señales típicas, bien definidas, debidas a los modos activos en Raman con simetrías T_{2g} , E_g y A_{1g} respectivamente [49-50]. En este caso, se observan las cinco señales esperadas en 189, 515, 609, 475 y 682 cm^{-1} para las Nps de 16 nm. En los espectros Raman de las Nps de Co_3O_4 con 8.4 nm y 5 nm, las señales se ensanchan y además se observa un pequeño desplazamiento hacia el rojo. Este comportamiento se ha relacionado con el efecto de confinamiento de los electrones debido al tamaño de las nanopartículas [25]. Por otro lado, estos resultados confirman la pureza de la espinela de cobalto.

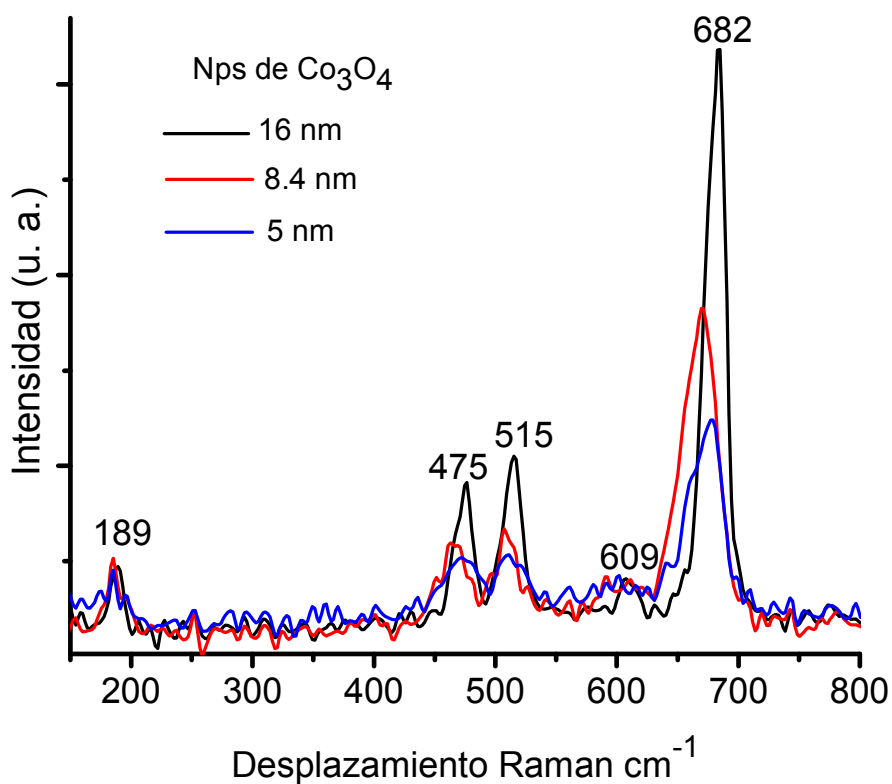


Figura 20. Espectros Raman de las Nps Co_3O_4

4.1.4. Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM)

Las micrografías obtenidas por microscopia de transmisión electrónica de gran resolución, corroboran la formación de pequeños cristalitas con dimensiones cercanas a las determinadas a partir de sus correspondientes patrones de difracción de rayos X. En las figuras 21 y 22 se presentan algunas microfotografías representativas de los sistemas de Co_3O_4 de 5 y 8.4 nm respectivamente. Para el primer caso, se observan 2 nanocristales con dimensiones de 3.7 nm X 3.6 nm (para el más pequeño) y 6.2 nm X 5 nm (para el más grande). Mientras que para el segundo, se observa un nanocristal con dimensiones de 11.8 nm X 7 nm. Las distancias interplanares obtenidas a partir de sus correspondientes patrones de difracción de electrones, confirman que éstos están formados por la espinela de Co_3O_4 .

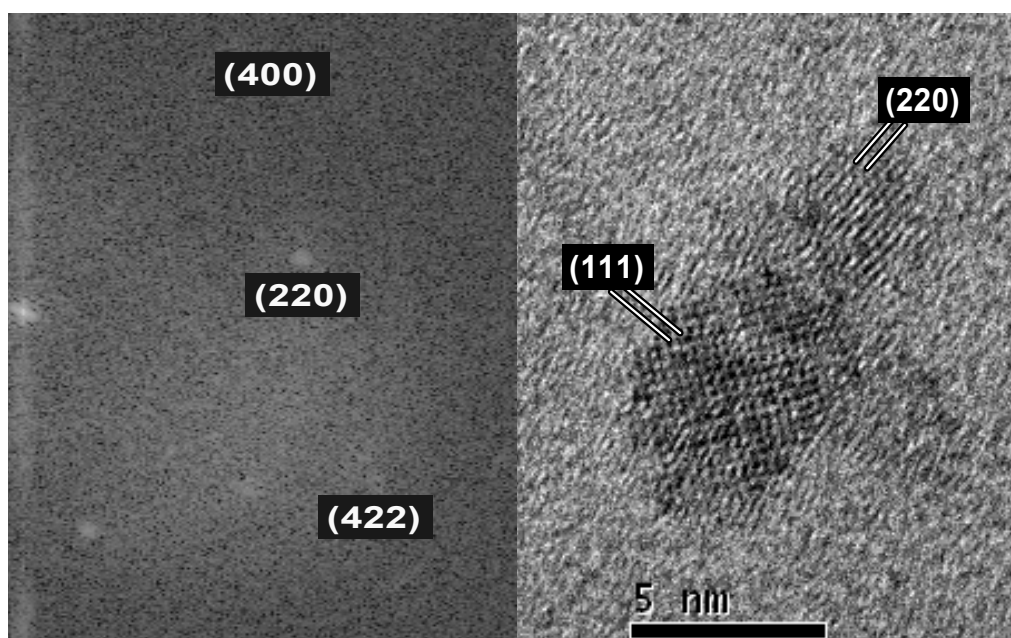


Figura 21. Micrografía obtenida por HR-TEM de una muestra de Nps de Co_3O_4 con diámetro promedio de 5 nm, y su correspondiente patrón de difracción de electrones

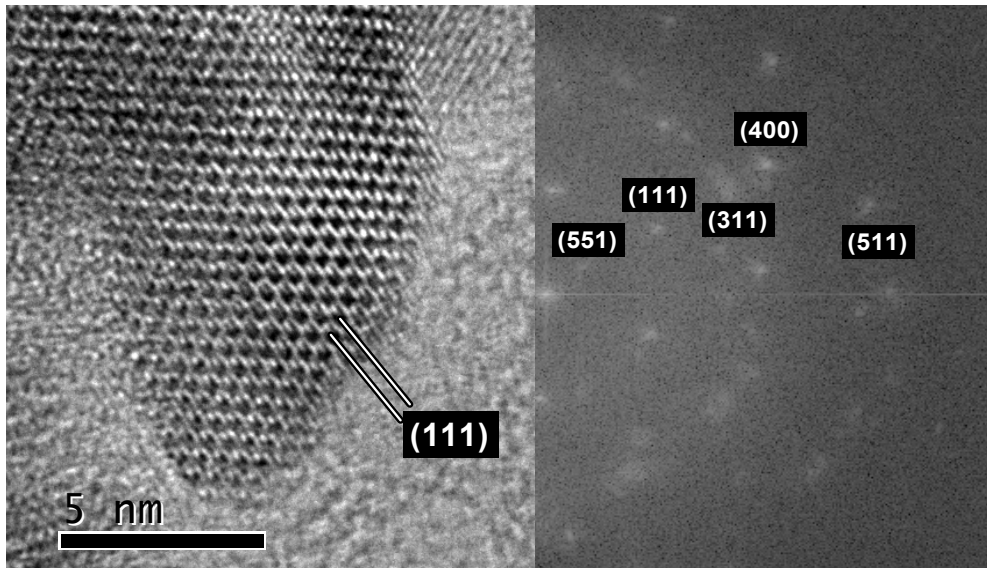


Figura 22. Micrografía obtenida por HR-TEM de una muestra de Nps de Co_3O_4 con diámetro promedio de 8.4 nm, y su correspondiente patrón de difracción de electrones

4.2. Óxido de cúprico, CuO

4.2.1 Difracción de rayos-X en polvo

Independientemente de la sal de partida ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ó CuCl_2) los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido después del proceso de molienda, a temperatura ambiente, revelan la formación de un producto nanocrystalino donde todos los picos de difracción pueden ser perfectamente asignados a la estructura monoclinica de CuO tenorita (JCPDS número 80-1268). En este caso, tampoco se observó ningún pico que pudiera relacionarse a la presencia de impurezas (Figura 23).

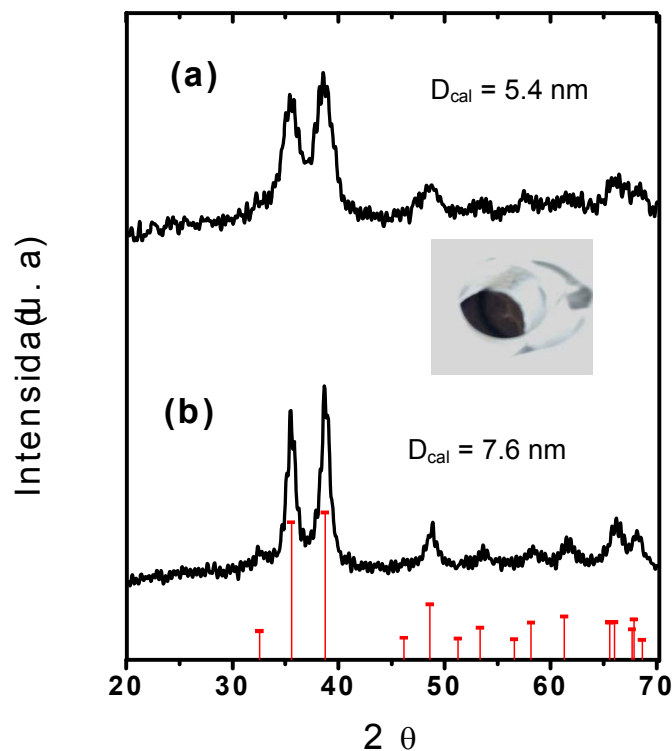


Figura 23. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de **(a)** las Nps de CuO obtenidas a partir de la sal de acetato (5.4 nm) y **(b)** de la sal de cloruro (7.6 nm)

Por otro lado, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura en el tamaño de los nanocristalitos de CuO, se llevó a cabo el calentamiento de éstos a 70, 100 y 150°C durante 30 minutos, en cada caso. En la figura 24 se presentan los patrones de DRX en polvo a dichas temperaturas, sobre una muestra de Nps de CuO obtenidas a partir de la sal de acetato. Se puede observar que el óxido de cobre no cambia al aumentar la temperatura y los picos son asignados perfectamente a la estructura monoclinica de CuO tenorita (JCPDS número 80-1268).

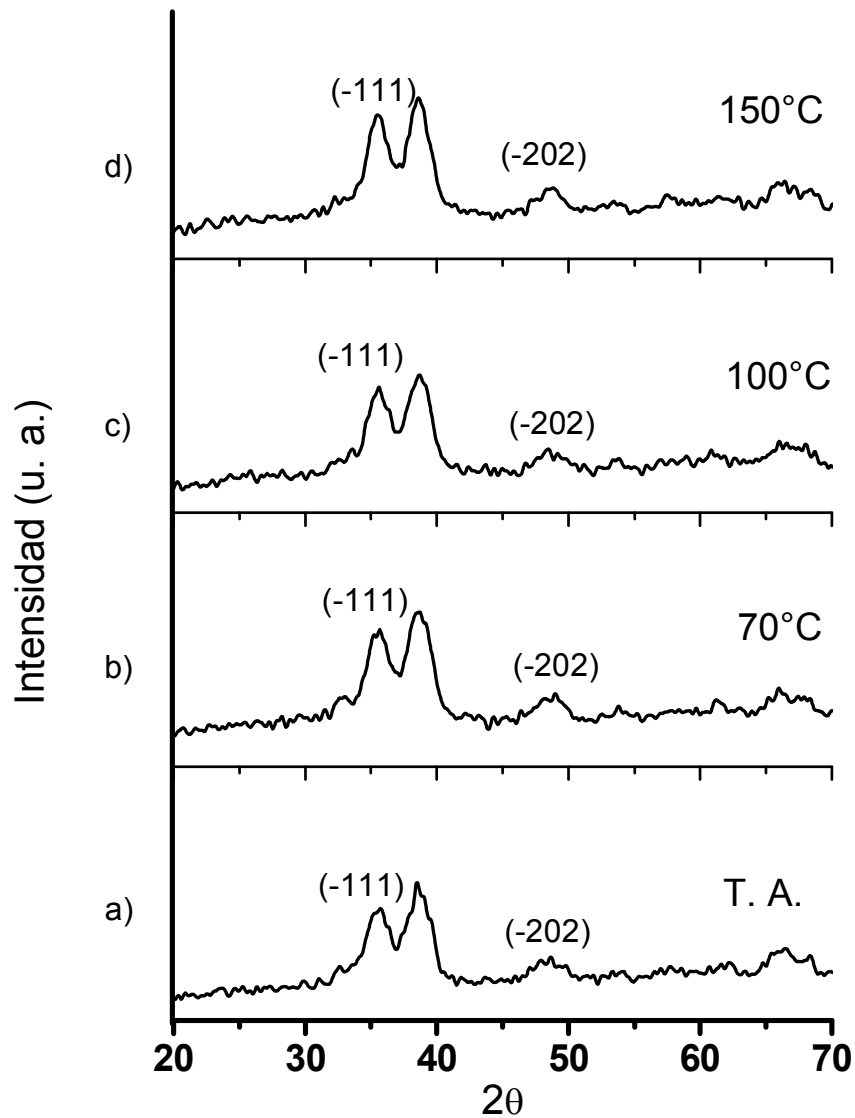


Figura 24 Patrones de DRX en polvo, (a) de CuO obtenidas de la sal de acetato de cobre a temperatura ambiente después de la molienda en un mortero de ágata, (b) Nps de CuO a 70°C, (c) Nps CuO a 100°C y (d) Nps de CuO a 150°C

A pesar de que aparentemente la muestra tratada a diferentes temperaturas permanece sin cambios, procedimos a determinar el diámetro promedio de partícula, empleando nuevamente la ecuación de Sherrer-Warren sobre las reflexiones (-111) y (-202).

Para la reflexión (-111)

$$2\theta_1 = 34.12$$

$$2\theta_2 = 37.11$$

$$\beta = \frac{1}{2}(37.11 - 34.12) = 1.495$$

$$B = 1.495 \times 0.017453$$

$$B = 0.02609 \text{ rad}$$

$$\theta = \left(\frac{1.495 + 34.12}{2} \right)$$

$$\theta = 17.80$$

$$\cos \theta = 0.9521$$

$$d = \frac{0.9 \times 0.154060}{0.02609 \times 0.9521}$$

$$d = 5.6 \text{ nm}$$

Para calcular el tamaño promedio del segundo pico en la reflexión (-202) se utilizó la misma ecuación y se obtuvo un diámetro de 5.2 nm.

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos para los dos sistemas trabajados a cada una de las temperaturas de calentamiento.

Tabla 4. Comparación del tamaño de partícula a diferentes temperaturas

Temperatura (° C)	Diámetro (nm) (-111)		Diámetro (nm) (-202)		Diámetro promedio de partícula (nm)	
	(OAc)	(Cl)	(OAc)	(Cl)	(OAc)	(Cl)
T. ambiente	5.6	10	5.2	5.2	5.4	7.6
70	7.0	7.1	4.6	8.2	5.8	7.7
100	7.2	7.0	4.2	7.8	5.7	7.4
150	7.6	7.6	4.3	7.1	5.9	7.4

(OAc) = Nps de CuO, obtenidas a partir de la sal de acetato

(Cl) = Nps de CuO, obtenidas a partir de la sal de cloruro

En la tabla anterior se puede observar que las Nps de CuO obtenidas a partir de acetato ó bien de la sal de cloruro, son estables a las temperaturas de trabajo, ya que los diámetros promedio calculados, prácticamente no se modifican. También se

puede ver que al igual que para el sistema de Co_3O_4 , el diámetro menor se obtiene cuando la sal de partida es el acetato.

4.2.2. Espectroscopía de absorción electrónica

Los espectros de absorción electrónica en la región del UV-visible de las Nps de CuO de 7.6 y 5.4 nm, obtenidas por mecano-síntesis, así como el del CuO comercial, se muestran en la figura 25. En este caso, el CuO comercial presenta una banda ancha centrada alrededor de 595 nm, mientras que para las nanopartículas se observan bandas de absorción con un máximo alrededor de 330 nm. Nuevamente, se observa un fuerte desplazamiento hacia el azul, de los bordes de absorción de las Nps con respecto al borde de absorción del CuO comercial (macrocrystalino). Dicho desplazamiento se debe a los efectos de confinamiento de los electrones más externos del material.

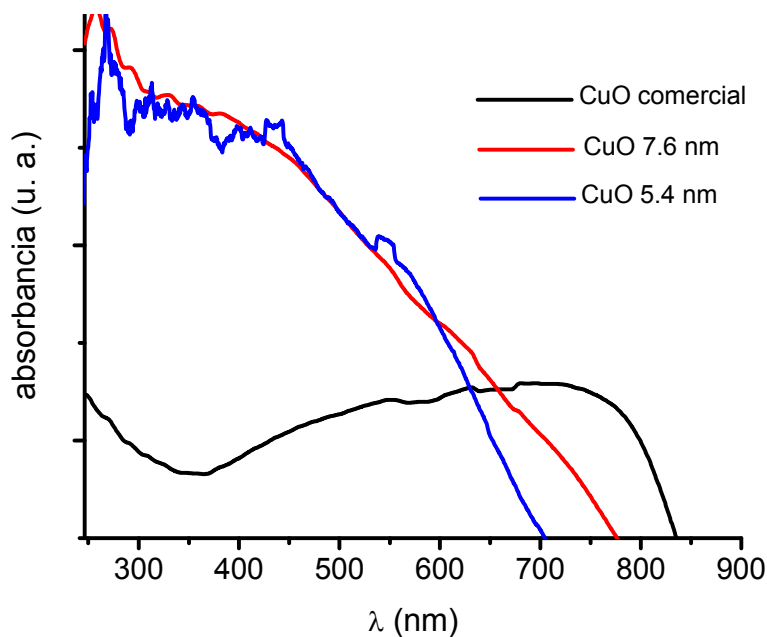


Figura 25. Espectro de absorción electrónica UV-Visible del *bulk* y de las nanopartículas de CuO.

Como se mencionó previamente, el CuO es un semiconductor tipo-p con una energía de *band-gap* estrecha, entre 1.2 y 1.5 eV. Los valores calculados de la

energía de *band-gap*, a partir de los valores del borde de absorción, se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Valores calculados de la energía de *band-gap* de las nanopartículas de CuO.

CuO diámetro promedio (nm)	borde de absorción (nm)	E_g <i>band-gap</i> (eV)	$\Delta E_g = E_{gm} - E_{gbulk}$ $E_{gbulk} = 1.48 \text{ eV}$
Comercial	835	1.48	0
7.4	773	1.6	0.12
5.6	703	1.76	0.28

Como puede observarse, la energía de brecha prohibida calculada a partir del borde de absorción del CuO comercial, se encuentra dentro de los valores informados para este material en forma macrocristalina. Por otro lado, se puede apreciar que este valor se incrementa drásticamente, en el caso de las nanopartículas. Lo cual es un resultado directo de los efectos de confinamiento presentes en estos sistemas.

4.2.3. Espectroscopía Raman

El CuO pertenece al grupo espacial C_{2h}^6 con dos moléculas por celda primitiva, por lo que los modos normales pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\Gamma = 4Au + 5Bu + Ag + 2Bg$$

de los cuales, tres son modos acústicos (Au + 2Bu), seis son activos en infrarrojo (3Au + 3Bu) y tres son modos activos en Raman (Ag + 2Bg).

Los espectros Raman del CuO macrocristalino (comercial) así como los de las nanopartículas de CuO de 7.6 y 5.4 nm se presentan en la figura 26. En dichos espectros se observan las tres bandas esperadas en 292, 338 y 630 cm^{-1} para el CuO comercial, en 278.5, 330.75 y 598.7 cm^{-1} para las Nps de 7.6 nm y en 285.5, 334 y 589.6 cm^{-1} para el CuO de 5.4 nm. En general se observa un desplazamiento hacia la izquierda y el ensanchamiento de las señales Raman de las Nps, con respecto al CuO comercial. Como se mencionó previamente para el caso de la espinela de cobalto, este comportamiento es una clara evidencia del efecto de confinamiento que se presenta en las Nps de CuO [25].

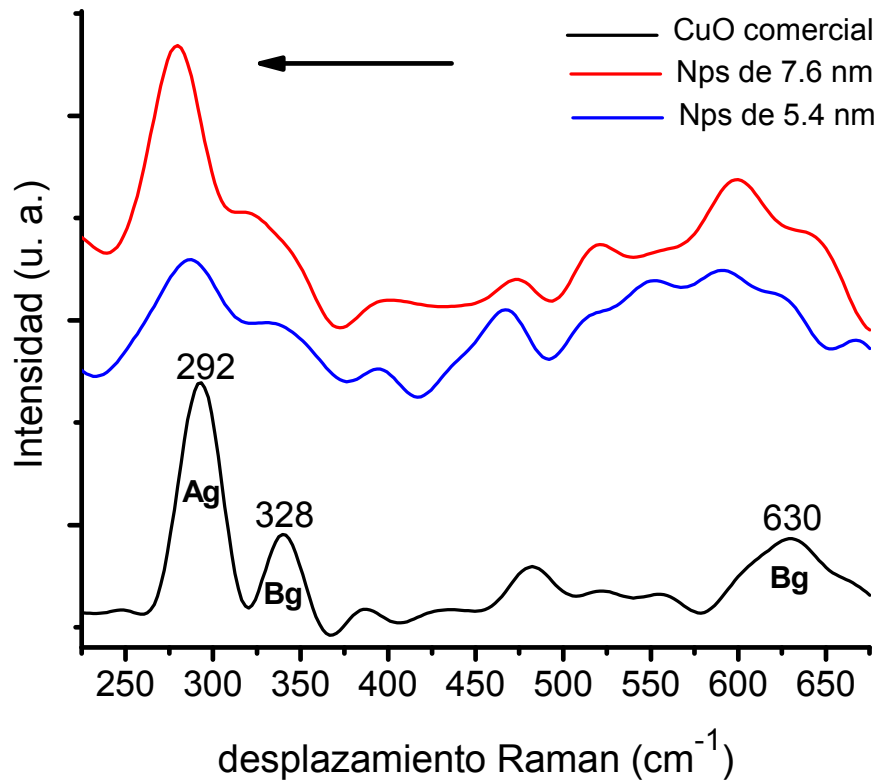


Figura 26. Espectros Raman del CuO macrocristalino y de las nanopartículas de CuO de 7.6 y 5.4 nm

4.2.4. Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM)

Algunas micrografías de HR-TEM características de las Nps de CuO obtenidas durante la realización de este trabajo, se presentan a continuación. En éstas se observan nanocristalitos de CuO con dimensiones cercanas a aquellas determinadas por los patrones de difracción de rayos-X.

En la figura 27 se observa un nanocristal con dimensiones de 8.5 X 7nm, obtenido a partir de una muestra de las Nps de diámetro promedio de 7.6 nm. En su correspondiente patrón de difracción de electrones se señalan los planos (110), (200) y (202) característicos del CuO, tenorita. Por otro lado, en la figura 28 se presenta una imagen en donde se puede observar una gran cantidad de Nps de CuO, obtenida a partir de la misma muestra.

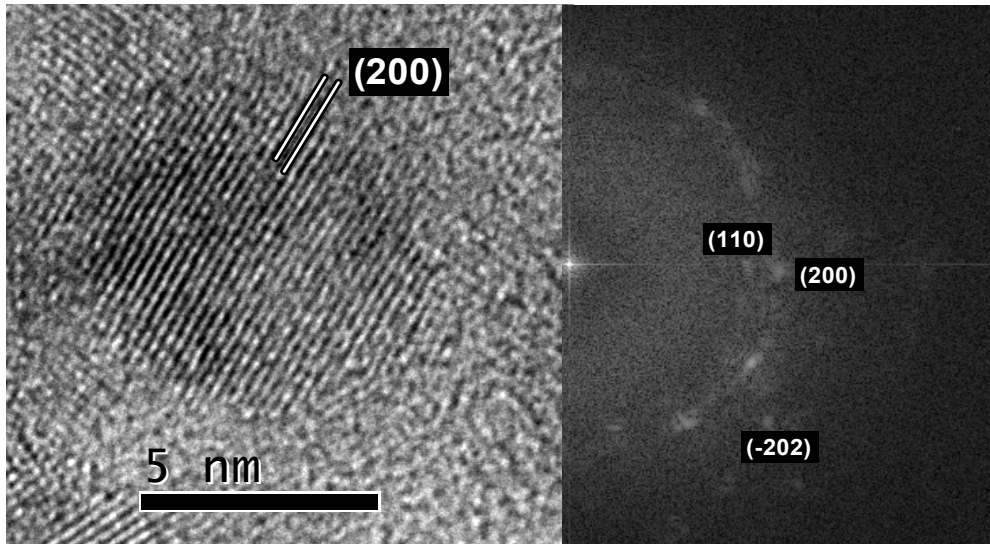


Figura 27. Micrografía de HR-TEM de las Nps de CuO y su correspondiente patrón de difracción de electrones.

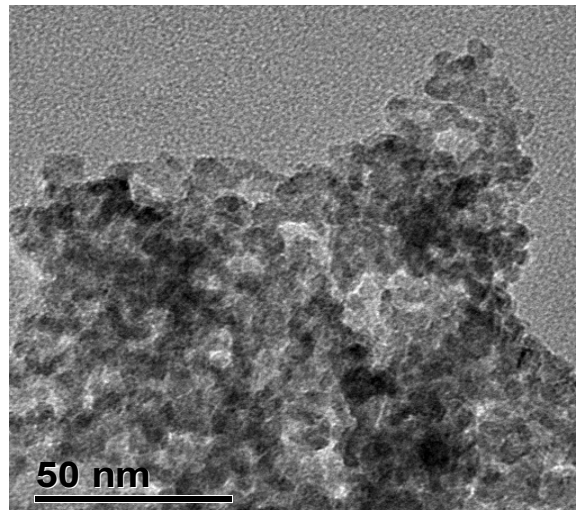


Figura 28. Micrografía deTEM en donde se observa una gran cantidad de Nps de CuO

En la figuras 29 y 30 se observan nanocristalitos característico de las Nps con diámetro promedio de 5.4 nm. Uno de éstos aparece aislado en la fig 30, sus dimensiones son de 3.4 nm x 3.8 nm nuevamente, las distancias interplanares

determinadas a partir de sus correspondientes patrones de difracción de electrones confirma que los nanocristalitos están formados por CuO.

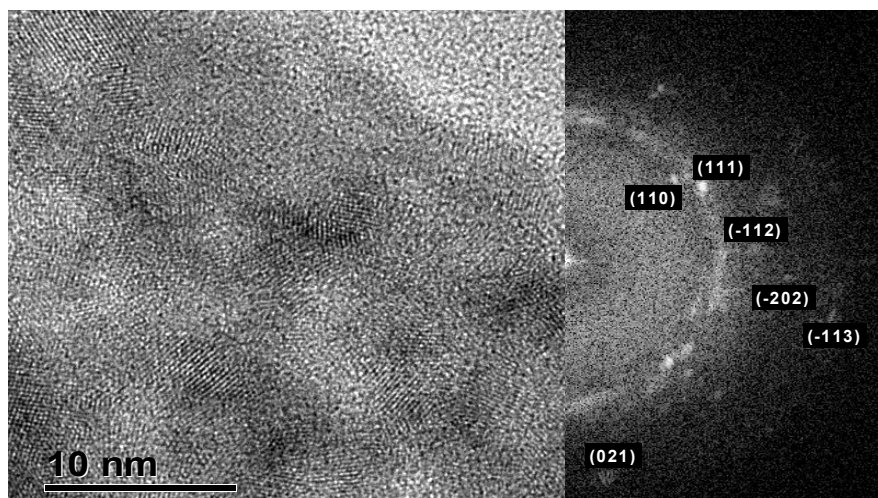


Figura 29. Micrografía de HR-TEM de Nps de CuO y su correspondiente patrón de difracción de electrones.

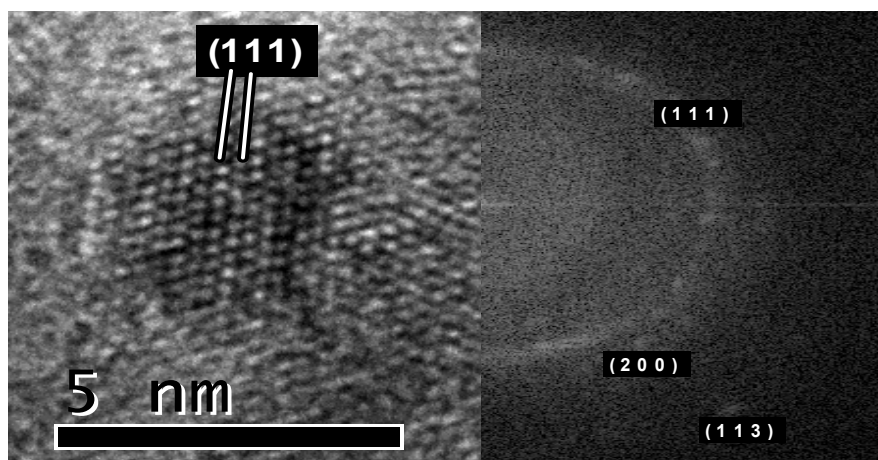


Figura 30. Micrografías de HR-TEM en donde se observa un nanocristalito de CuO aislado y su correspondiente patrón de difracción de electrones

4.3 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

En general, los materiales nanoestructurados presentan el rompimiento de un gran número de enlaces sobre la superficie de los cationes más externos, lo que genera que el material esté formado por un núcleo en donde los spines están acoplados magnéticamente, rodeados por una capa de espines orientados al azar. Este comportamiento conduce a un reducido momento magnético neto, comparado con el momento magnético del mismo material macrocristalino, figura 31. En nanopartículas con un núcleo acoplado en forma antiferromagnética, se espera que los espines de la superficie dominen la medida de magnetización debido a su baja coordinación y a sus acoplamientos de intercambio no compensados[24].

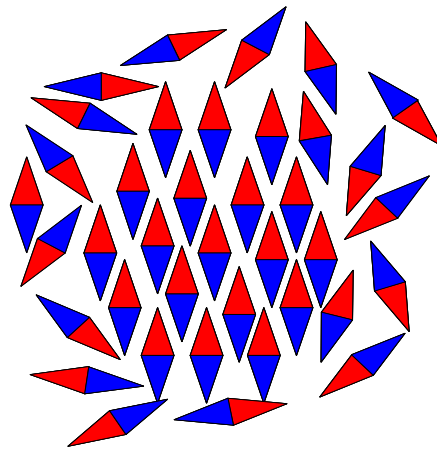


Figura 31 Representación de un nanosistema magnético, en donde los dipolos magnéticos del *core*(corazón) se encuentran acoplados paralelamente y los dipolos magnéticos más externos (*shell*) se encuentran orientados al azar.

Para estudiar la respuesta magnética de las nanopartículas obtenidas durante la realización de este trabajo, se obtuvieron sus correspondientes espectros de RPE a temperatura ambiente, en banda-X, con las condiciones experimentales descritas en la sección 2.2 del capítulo 2, parte experimental.

En los espectros de RPE de las Nps de Co_3O_4 , mostrados en la figura 32 se observan bandas de absorción muy anchas, siendo más intensa para las nanopartículas más pequeñas. Este comportamiento ha sido atribuido a un acoplamiento antiferromagnético débil. Por otra parte, en los espectros de RPE de

las Nps de CuO, mostrados en la figura 33 se aprecia una débil señal paramagnética de tipo axial. Además, para las nanopartículas más pequeñas, se observa una banda de absorción a campo bajo, la cual podría estar relacionada a un acoplamiento de tipo ferrimagnético, debido a los iones Cu^{2+} no compensados, localizados en la superficie de las nanopartículas.

Como era de esperarse, el comportamiento magnético se encuentra bajo la influencia de los efectos de tamaño de las nanopartículas, así como de los defectos intrínsecos debidos a las vacancias de los aniones ó los cationes.

Es posible que en ambos sistemas nanoestructurados, un débil acoplamiento ferrimagnético se presente a bajas temperaturas. Sin embargo, un experimento de magnetización en función de la temperatura, así como la curva de histéresis correspondiente tendrían que realizarse para confirmar esta posibilidad.

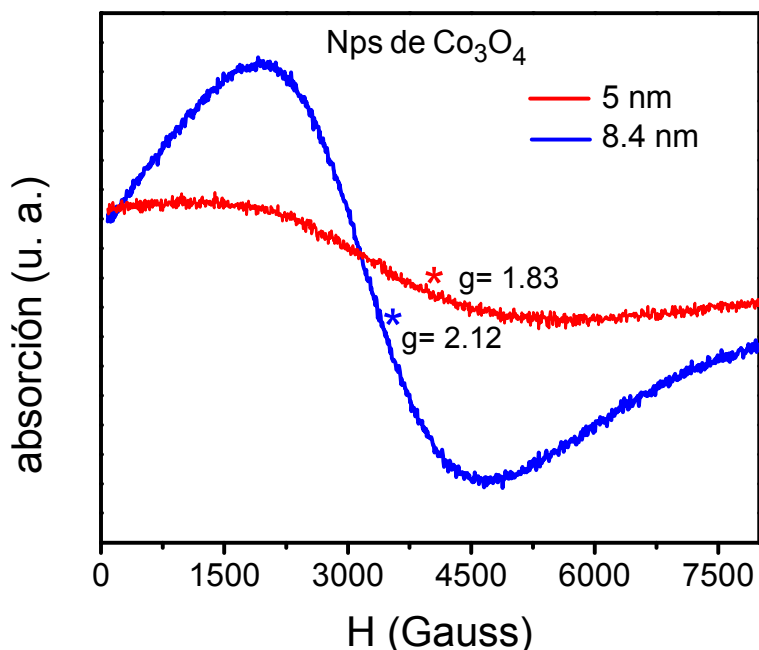


Figura 32. Espectros de RPE de las Nps de Co_3O_4 , obtenidos en banda-X a temperatura ambiente.

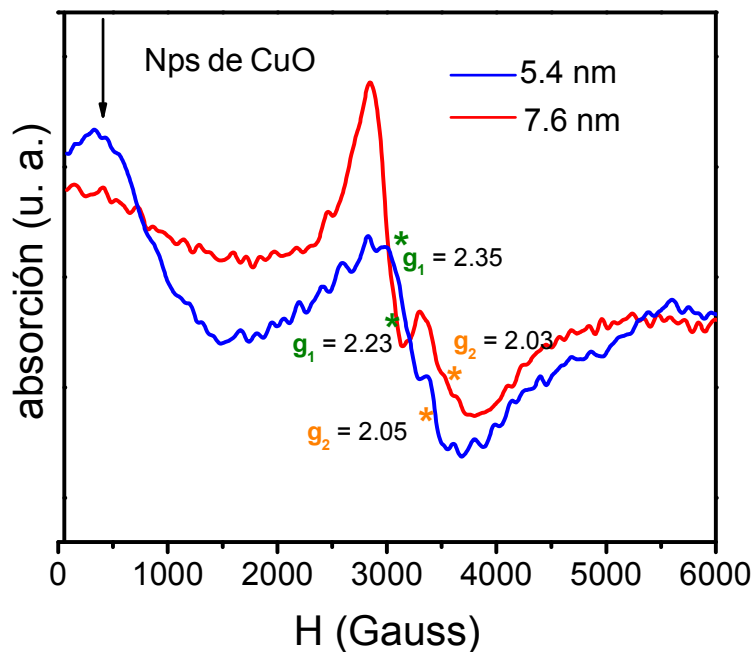


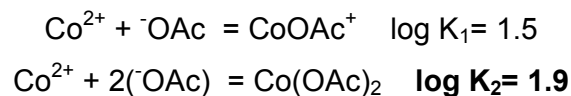
Figura 33. Espectros de RPE de las Nps de CuO, obtenidos en banda-X a temperatura ambiente.

A lo largo de la discusión de los resultados obtenidos, hemos mencionado que siempre que se parte de las sales de acetato se obtienen nanopartículas más pequeñas, en comparación con las obtenidas a partir de las sales de cloruro.

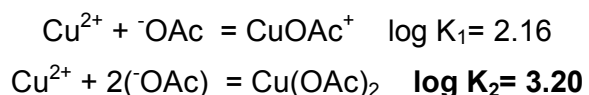
Con la finalidad de explicar dicho comportamiento, recurrimos a consultar las constantes de formación de las sales de partida [51]:

Para la sal de cloruro de cobalto (CoCl_2), no están informados los valores de las constantes sucesivas de formación.

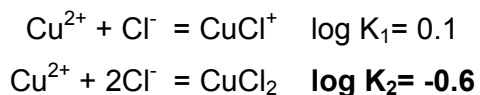
Co(OAc)₂



Cu(OAc)₂



CuCl₂



A partir de los valores anteriores, podemos decir que la sal menos “estable” es el cloruro de cobre (CuCl₂). A pesar de que estos valores son informados para disolución podemos extrapolar el comportamiento a estado sólido y proponer que la reacción entre el CuCl₂ y la NaOH se lleva a cabo más rápidamente por lo que el tamaño de grano de las nanopartículas tenderá a ser mayor.

Por otro lado, al ser las constantes de formación mayores, para las sales de acetato (tanto para cobre como para cobalto), la reacción en presencia de NaOH, se llevará a cabo más lentamente, por lo que el crecimiento del grano será más lento y por lo tanto, el tamaño de la nanopartícula, menor.

- Se obtuvieron nanopartículas de Co_3O_4 y de CuO con diámetros promedio de 5 y 8.4 nm para las primeras y de 5.4 y 7.6 nm para las segundas, por un método sencillo, reproducible, en condiciones suaves de reacción y en ausencia de disolventes.
- Los diámetros de las nanopartículas obtenidas nos permitió estudiar ambos sistemas en un régimen de confinamiento intenso.
- Los efectos de cuantización se hicieron patentes en cada una de las técnicas espectroscópicas que empleamos para la caracterización de las nanopartículas obtenidas.
- Las energías de brecha prohibida se incrementaron de 1.6 eV (informado para el Co_3O_4 macrocristalino) a 1.89 y 1.91 eV
- Para el caso de CuO dicha energía se incrementó de (1.48 eV para el estado macrocristalino) a 1.6 y 1.76 eV
- Las Nps obtenidas son fases únicas y no presentan ningún tipo de impurezas
- Siempre que se partió de las sales de acetato se obtuvieron Nps más pequeñas que las obtenidas a partir de las sales de cloruro.
- Este método de síntesis es una buena aproximación para la obtención de nanoestructuras de óxidos de metales de transición, en particular para aquellas aplicaciones en donde se requiere una buena pureza del material.

1. <http://www.nanoteksa.com/nota.asp>
2. Memorias en extenso IV encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia León, Guanajuato 24-25 de mayo de 2007, América Vázquez Olmos, Ana Leticia Fernández-Osorio, Ana Lilia Ramos Bautista, Roberto Sato-Berrú "Obtención de nanopartículas de óxidos metálicos de transición a partir de reacciones sólido-sólido, libres de disolventes"
3. Geonel Rodríguez Gattorno, Tesis de doctorado, síntesis, caracterización y aplicaciones de nanocristales de materiales semiconductores, 10-11, 21 (2004)
4. http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_responsable/nanotecnologia_beneficios.htm
5. <http://axxon.com.ar/not/154/c-1540221.htm>
6. <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2008/01/04/pintura-regenerativa/print/>
7. A. Punnoose, H. Magnone, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **64**, 17420 (2001)
8. Y. Ichiyanagi, S. Yamada, *Polyhedron* **24**, 2813 (2005)
9. S. A. Makhlof, *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 184 (2002)
10. H. R. Chen, J. L. Shi, Y. S. Li, J. N. Yan, Z. L. Hua, H. G. Chen, D. S. Yan, *Adv. Mater.* **15**, 1708 (2003)
11. N. Perkas, Y. Koltypin, O. Palchik, A. Gedanken, S. Chadraseskaran, *Appl. Catal. A: Gen.* **209**, 125 (2001)
12. N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4345 (2004)
13. S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.* **14**, 1572 (2004)
14. W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh, J. T. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1115 (2004)
15. James F. Shackelford, Ciencia de materiales para ingenieros, tercera edición, México 1992, Editorial Prentice Hall hispanoamericana, pág. 97-99
16. L. Zhou, J. Xu, X. Li, F. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **97**, 137 (2006)

17. R. Yang, L. Gao, *Chem. Lett.* **33**, 1194 (2004) Y. Chang, H. Ch. Zeng, *Crystal Growth and Desing* **4**, 397 (2004)
18. H. Wang, J. Z. Xu, J. J. Zhu, H. Y. Chen, *J. Cryst. Growth* **244**, 88 (2002)
19. Z. Yang, J. Xu, W. Zhang, A. Liu, S. Tang, *J. Solid State Chem.* **180**, 1390 (2007)
20. W. Wang, Y. Zhan, X. Wang, Y. Liu, Ch. Zheng, G. Wang, *Mater. Res. Bulletin* **37**, 1093 (2002)
21. A. L. Fernandez-Osorio, A. Vazquez-Olmos, E. Mata-Zamora, J. M. Saniger, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **42**, 145 (2007)
22. A. Vazquez-Olmos, R. Redon, M. E. Mata-Zamora, F. Morales-Leal, A. L. Fernandez-Osorio, J. M. Saniger, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10**, 362 (2005)
23. A. Vazquez-Olmos, R. Redon, G. Rodriguez-Gattorno, M. E. Mata-Zamora, F. Morales-Leal, A. L. Fernandez-Osorio, J. M. Saniger, *J. Colloid Interf. Sci.* **291**, 175 (2005)
24. J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, S. H. Tang, *J. Solid State Chem.* **147**, 516 (1999)
25. G. García-Pacheco, J. G. Cabañas-Moreno, H. Yee-Madeira, F. Cruz-Gandarilla, *Nanotech.* **40**, 1929 (2005)
26. C. Mocuta, A. Barbier, G. Renauld, *App. Surf. Sci.* **56**, 162 (2002)
27. X. Wang, X. Chen, L. Gao, H. Zheng, Z. Zhang, Y. Qian, *J. Phys. Chem. B* **108**, 16401 (2004)
28. M. Sato, S. Kohiki, Y. Hayakawa, Y. Sonoda, T. Babasaki, H. deguchi, Masanori Mitome, *J. Appl. Phys.* **88**, 2771 (2000)
29. M. Andok, T. Kobayashi, S. Lijima, M.J. Haruta, *Mater. Chem.* **7**, 1179 (1997)
30. M. M. Natile, A. Glisenti, *Chem. Mater.* **14**, 3090 (2002)
31. T. Maruyama, S.J. Arai, *Electrochem. Soc.* **143**, 1383 (1996)
32. G. X Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, j. Yao, J. H. Ahn, H. K. Lui, S. X. Dou, *J Alloys Compd.* **340**, 5 (2002)
33. J. Liu, X. Huang, Y. Li, K. M. Sulieman, X. He, F. Sun, *Crystal Growth and Desing*, **6**, 1690 (2006)
34. H. Fan, L. Yang, W. Hua, X. Wu, Z. Wu, S. Xie, B. Zou, *Nanotechnology* **15**, 37 (2004)

35. K. Muraleedharan, C. K. Subramaniam, N. Venkataramani, T. K. Gundu Rao, C. M. Srivastava, V. Sankaranarayan, R. Srinivasan, *Solid State Commun.* **76**, 727 (1990)
36. J. Hwang, T. Timusk, G. D. Gu, *Nature* **427**, 714 (2004)
37. H. Takeda, K. Yoshino, *Phys. Rev. B*, **67**, 5109 (2003)
38. M. Frietsch, F. Zudock, J. Goschnick, M. Bruns, *Sens. Actuators, B* **65**, 379(2000)
39. X. G. Wen, Y. T. Xie, C. L. Choi, K. C. Wan, X. Y. Li, S. H. Yang, *Langmuir* **21**, 4729 (2005)
40. X. P. Gao, J. L. Bao,, G. L. Pan, H. Y. Zhu, P. X. Huang, F. Wu, D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B* **108**, 5547 (2004)
41. R. Tongpool, C. Leach, R. F, J. Mater. Sci. Lett **19**, 119 (2000)
42. V. Šepelák, I. Bergmann, S. Kiip, K. D. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 993 (2005)
43. V. V. Boldyrev, *Russian Chem. Revs.* **75**, 177 (2006)
44. A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 846 (2007)
45. L. Frazer, *Environmental Health Perspectives*, **111**, A534 (2003)
46. A. Alacova, J. Ficeriová, M. Golja, *Metalurgica*, **43**, 305 (2004)
47. L. G. A. van de Water, G. L. Bezemer, J. A. Bergwerff, M. Versluijs-Helder, B. M. Weckhuysen, K. P. de Jong, *J. Catal.* **242**, 287 (2006)
48. D. Gallant, M. Pézolet, S. Simard, *J. Phys. Chem. B* **110**, 6871 (2006)
49. R. Sato-Berru, A. Vazquez-Olmos, A. L. Fernandez-Osorio, S. Sotres-Martinez, *J. Raman. Spectrosc.* **38**, 1073 (2007)
50. John A. Dean, *Handbook of Chemistry*, pág. 5-45

Referencias de apéndices

1. Charles Kittel, Introducción a la física del estado sólido, Tercera Edición, España 1993, Editorial Reverté, pág. 219-222.
2. http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-0214103-224454//nps3de6.p.
3. Miguel José Yacamán, José Reyes, Microscopia Electrónica, Primera Edición, México 1995, Editorial Fondo de Cultura Económica, pág. 25-30.

Materiales semiconductores

Es evidente que la tecnología ha revolucionado a la sociedad, pero la electrónica del estado sólido esta revolucionando a la misma tecnología.

Los materiales conductores permiten un flujo grande de carga cuando es aplicada una diferencia de potencial en sus extremos.

Los aislantes por su parte, tienen una muy baja conductividad al aplicarse un campo eléctrico muy grande.

Un grupo pequeño de elementos y compuestos tienen una propiedad eléctrica importante, la semiconducción, en la cual la capacidad de conducción de electricidad es intermedia. Figura A1.

Los semiconductores se clasifican por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente con valores que están comprendidos entre 10^{-2} y 10^9 ohm-cm y que depende fuertemente de la temperatura.

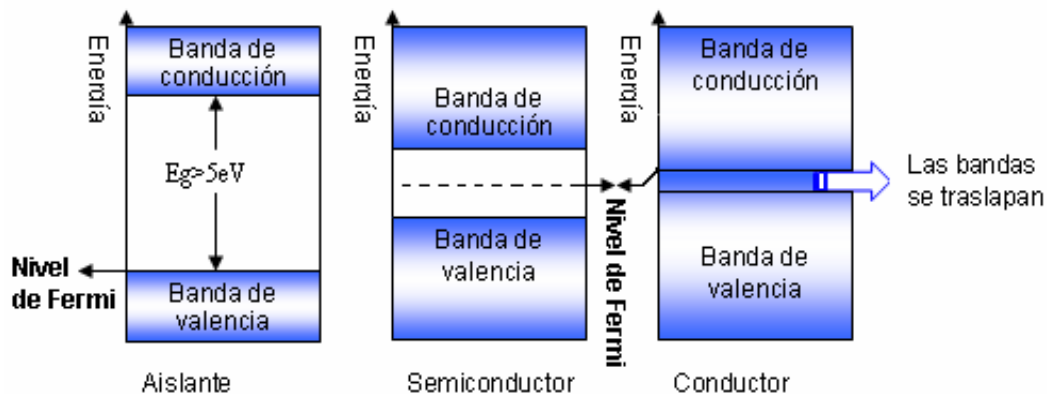


Figura A1. Clasificación de los materiales de acuerdo con la teoría de Bandas.

Entre los dispositivos basados en semiconductores debemos incluir los transistores, conmutadores, celdas fotovoltaicas y detectores.

Un semiconductor extraordinariamente puro presenta una conductividad intrínseca, que lo distingue de la conductividad por impurezas de muestras menos puras.

En el intervalo intrínseco de temperaturas las propiedades eléctricas de un semiconductor no se ven modificadas esencialmente por las impurezas del cristal. En la figura A2 se observa que a 0 K la conductividad es nula por que todos los estados en la banda de valencia están llenos mientras que están vacantes todos los estados en la banda de conducción. Las dos bandas están separadas por una banda prohibida de energía E_g . La banda prohibida es la diferencia de energía entre el punto mas bajo de la banda de conducción hasta el punto mas elevado de la banda de valencia. Cuando se aumenta la temperatura, los electrones se excitan desde la banda de valencia hasta la banda de conducción.

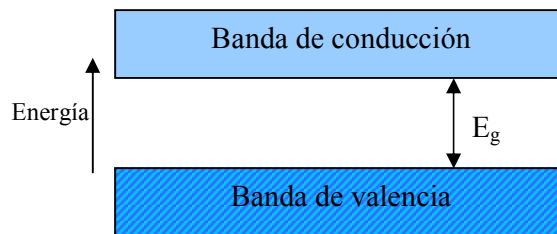


Figura A2. Representación de la energía de la banda prohibida

La semiconducción intrínseca es una propiedad del material puro, mientras que la semiconducción extrínseca resulta de la adición de impurezas que se conocen como dopantes. Hay dos tipos distintos de semiconductores extrínsecos: tipo n (en la cual dominan los portadores de carga negativa) y tipo p (en la cual dominan los portadores de carga positiva).

Técnicas de caracterización

Espectroscopia de absorción UV-VIS.

Los métodos espectroscópicos de análisis miden la cantidad de radiación absorbida por la especie atómica o molecular que se desea analizar.

La absorción de un cuanto de energía ϵ provoca la excitación de una molécula del estado energético inicial (E_i) al estado de energía electrónica superior (E_f), estos procesos se denominan transiciones electrónicas.

Reflectancia difusa

La técnica de reflectancia difusa estudia la radiación reflejada por la muestra la cual puede ser especular o difusa.

La reflectancia especular predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

Por otro lado, la reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

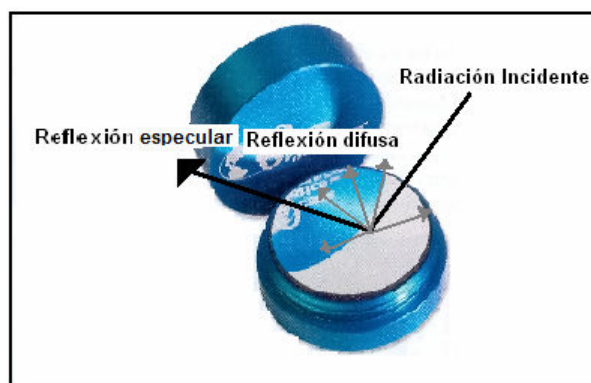


Figura B1. Reflectancia difusa y especular de acuerdo a la radiación incidente

Las medidas de la reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con esta técnica. La reflectancia difusa se explica con la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación puede describirse en función de la constante de absorción k y de dispersión s .

Espectroscopia Raman

En un experimento común de espectroscopia se irradia la muestra u objeto a estudiar con una radiación luminosa, típicamente procedente de un generador láser, y se capta la radiación que la muestra emite como respuesta de la excitación. La radiación emitida se debe a muchos procesos, uno de los cuales es el efecto Raman. Estos procesos se pueden distinguir por determinadas características como región del espectro, dependencia con la temperatura, anchos de las líneas de emisión, etc.

Un proceso de dispersión Raman puede describirse de la siguiente forma: un fotón incidente sobre la muestra, caracterizado por un vector de onda k_i , frecuencia angular ω_i y polarización e_i , se aniquila creándose un fotón disperso con vector de onda k_s , frecuencia angular ω_s y polarización e_s . Un esquema típico se muestra en la siguiente figura.

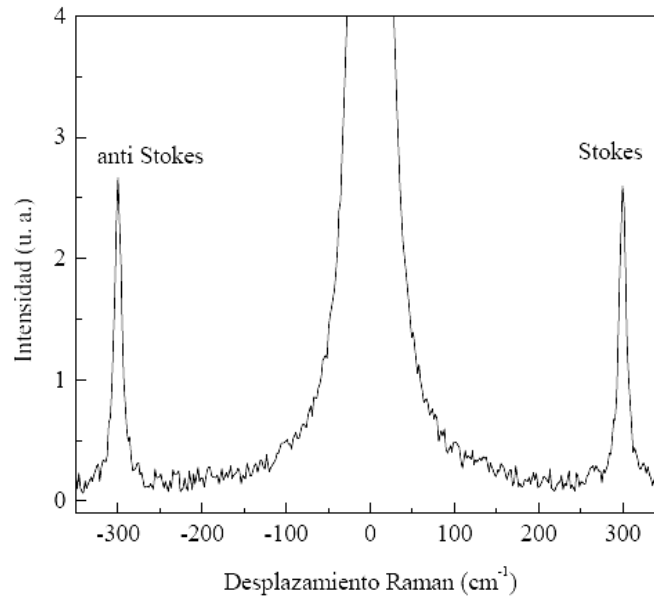


Figura B2. Espectro Raman Stokes y anti-Stokes. La línea central corresponde a la luz dispersada elásticamente.

El pico señalado como Stoke corresponde a los procesos en que se crea un fonón mientras que el pico anti-Stokes corresponde a los procesos en que se absorbe un fonón. Los procesos anti-Stokes sólo son importantes a temperaturas relativamente altas .Figura B2

Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica es una técnica basada en la absorción de microondas por una sustancia paramagnética colocada en un campo magnético intenso.

El paramagnetismo es la tendencia de los momentos magnéticos (μ) libres (espín u orbitales) a alinearse paralelamente a un campo magnético. Si estos momentos magnéticos están fuertemente acoplados entre sí, el fenómeno será ferromagnetismo o ferrimagnetismo. Cuando no existe ningún campo magnético externo, estos momentos magnéticos están orientados al azar.

Se puede considerar una molécula con un solo electrón desapareado, en cuyo caso su spin \mathbf{S} es igual a $\frac{1}{2}$. En ausencia de un campo magnético todos los electrones desapareados de la muestra tienen la misma energía. Al aplicar un campo magnético \mathbf{H} , la energía de interacción entre $\boldsymbol{\mu}$ y \mathbf{H} es de tal forma que los espines se cuantifican tomando dos valores posibles $m_s = \frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$. Estos dos estados no tienen la misma energía y su diferencia crece proporcionalmente al campo magnético. Figura B3

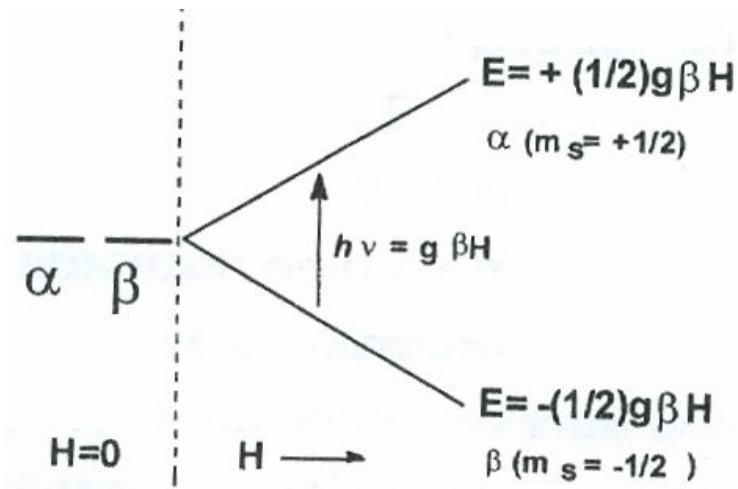


Figura B3. Efecto de un campo magnético sobre la energía de un electrón desapareado

Es posible inducir transiciones entre los dos niveles de energía por la aplicación de un campo electromagnético de frecuencia (ν) adecuada.

Las transiciones entre los dos estados de spin de una sustancia paramagnética dan lugar a procesos de absorción y emisión de energía, lo que se observa usualmente es una absorción neta de energía. Esto se debe a que en condiciones de equilibrio térmico, el número de espines en el nivel inferior es mayor que el número de espines en el nivel superior.

Se podría suponer que la absorción neta de microondas por el sistema, tendería a igualar las poblaciones de los niveles, eliminando de esta manera la absorción de energía. Esta tendencia existe cuando una muestra es sometida a

un campo electromagnético intenso ya que la diferencia entre la población tiende a cero.

La información de esta técnica puede proporcionar es:

- El estado de spin del centro paramagnético.
- Para metales, en ciertos casos, su estado de oxidación.
- Información cualitativa sobre su estructura electrónica.
- Existencia de núcleos vecinos magnéticos.

Un espectro de RPE opera a frecuencia constante y campo magnético variable. La ecuación que rige el RPE es $h\nu=g\beta H$ y es válida para cualquier frecuencia entre 3 y 60 MHz. La sensibilidad de un espectrómetro RPE aumenta aproximadamente con el cuadrado de la frecuencia (ν^2), a mayor frecuencia se requiere un volumen de muestra, pero existe una mayor absorción dieléctrica.

Tabla B1 Características de las ondas habitualmente empleadas

Banda	Frecuencia	Longitud de onda(cm)	H ₀ (gauss) para g=2
L	1.1	27.3	392
S	3.0	10	1070
X	9.5	3.2	3390
K	25	1.2	8930
Q	35	0.86	12500

Las bandas frecuentemente empleadas son la banda x y la banda Q, al trabajar con esta última se requiere menos muestra y mejora la resolución del espectro por lo que facilita la interpretación.

El factor giromagnético, g es un tensor. En el caso de los cristales implica que el valor obtenido para g dependa de la orientación que tenga la muestra respecto al campo magnético. Si cada una de las tres direcciones principales se orienta paralelamente al campo, se pueden obtener los tres valores principales de g: **g_x**, **g_y**, y **g_z**. En el caso de los polvos policristalinos se pueden obtener los valores de g en un mismo espectro, el número de valores de este

dependerá de la simetría del microambiente (campo cristalino) en el que se encuentra el centro paramagnético. Existen tres situaciones básicas que se resumen a continuación.

- i) El caso isotrópico en el cual los tres valores de g son iguales. Solo se observa una línea simétrica de absorción
- ii) El caso axial en el cual un valor de g es diferente de los otros dos. Al valor único se le llama g_{\parallel} y a los otros dos g_{\perp} . El valor de g_{\parallel} puede ser mayor o menor que g_{\perp} .
- iii) El caso rómbico en el cual los tres valores de g son diferentes.

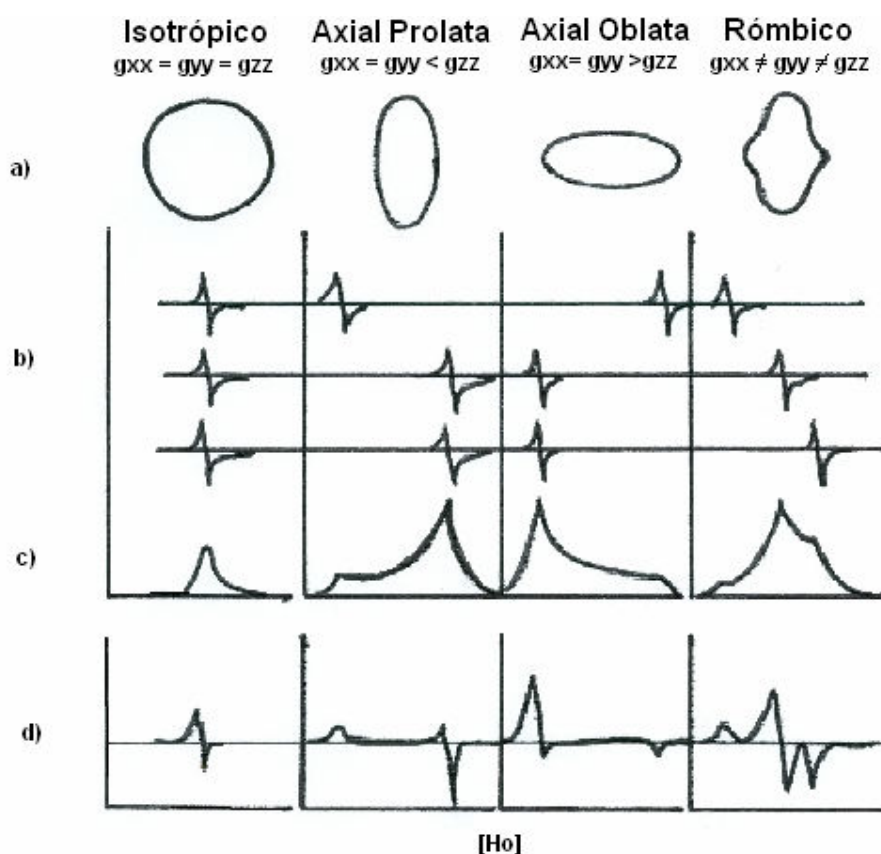


Figura B4. Representación esquemática de g y de los correspondientes espectros de RPE

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos-X de muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se manifestó por primera vez en Alemania, por P.Debye y P.Scherrer en (1916) y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos.

El descubrimiento del fenómeno de la difracción en este tipo de muestras se convierte rápidamente en una técnica experimental de extendido uso, debido básicamente al amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias cristalinas. Hoy día esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter polifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie obstáculos espacialmente, tal que son (1) capaces de dispersar la onda y (2) que los espacios son comparables con magnitud a la longitud de onda. Por otro lado la difracción es consecuencia de las relaciones específicas de las fases que se establecen entre dos o más ondas que han sido dispersadas por obstáculos.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, y lo único que los distingue de las demás radiaciones es su longitud de onda, del orden de 10^{-10} metros, que equivale a un Ångstrom.

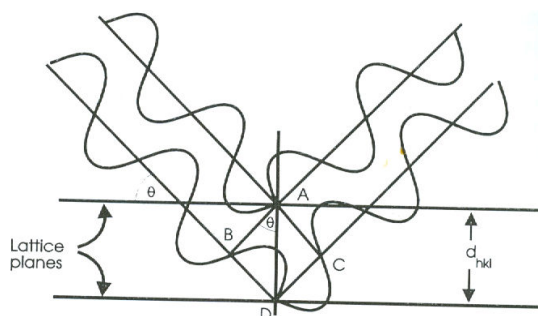


Figura B5 Dispersión de rayos-X

Cuando un haz de rayos-X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de los fotones dispersados se cancelan entre sí (sus ondas interfieren y se anulan). En ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados.

Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la ley de Bragg ($2d\sin\theta=n\lambda$): si el desfase es múltiplo de la longitud de onda, los fotones siguen en fase. Cualquier conjunto de planos de un cristal orientados respecto a la fuente de rayos X de modo que se cumpla la ley de Bragg son capaces de 'reflejar' fotones en fase y dar lugar a un haz difractado.

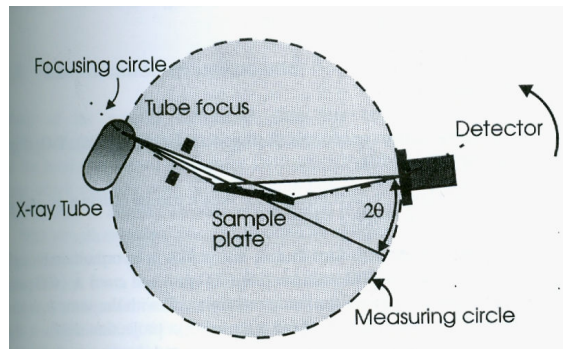


Figura B6. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X

Microscopia electrónica de gran resolución (HR-TEM), por sus siglas en inglés

Existe un microscopio electrónico cuya característica principal es la alta calidad de su lente objetiva y la inclusión de una pequeña lente auxiliar que permita disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución. La resolución que se ha logrado obtener en este tipo de microscopio es de 0.17 nm, es decir resolución atómica, por lo tanto se llama de alta resolución.

El microscopio de transmisión irradia a una muestra delgada un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. Cuando el haz de electrones

interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X. los electrones retrodispersados nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener imágenes de ellas. Los electrones absorbidos, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X nos permiten hacer un análisis químico de ella.

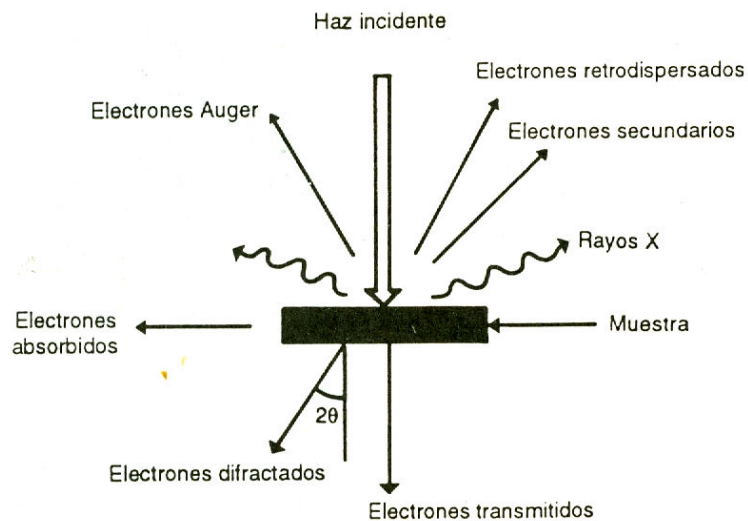


Figura B7. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra

Los electrones que atraviesan la muestra se clasifican en dos tipos: transmitidos, es decir aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados que son aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia.

Para obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe de permitir el paso de varios haces difractados y transmitidos junto con el haz. De esta forma la imagen será formada por la interferencia de un número grande de haces difractados mientras mas grandes son los haces usados para obtener la imagen final, mas confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

Usando esta técnica se han visualizado con mucho éxito estructuras atómicas de metales, cerámicas, semiconductores, superconductores, minerales y óxidos complejos que contienen varios tipos de defectos.

Tarjetas JCPDS utilizadas para la caracterización de las Nps obtenidas durante la realización de esta tesis.

Hidróxido de Cobalto

74-1057		Wavelength= 1.54060			
Co(OH) ₂		d(A)	Int	h	k l
Cobalt Hydroxide		4.64	999*	0	0 1
		2.7479	249	1	0 0
		2.3643	699	0	1 1
		2.3200	24	0	0 2
		1.7726	322	0	1 2
		1.5865	143	1	1 0
		1.5466	10	0	0 3
		1.5011	117	1	1 1
		1.3739	19	2	0 0
		1.3478	82	1	0 3
		1.3174	56	2	0 1
		1.3095	18	1	1 2
		1.1821	46	2	0 2
		1.1600	8	0	0 4
		1.1074	13	1	1 3
Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated		
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Icor.: 4.29			
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)					
Ref: Lotmar, W., Feitknecht, W., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 93, 368 (1936)					
Sys.: Hexagonal	S.G.: P $\bar{3}$ m1 (164)				
a: 3.173(2)	b:	c: 4.64(4)	A:	C: 1.4623	
α:	β:	γ:	Z: 1	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 3.815	Dm:	ICSD #: 026763			

Peak height intensity. PSC: hP5. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Lotmar, W., Feitknecht, W., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 93, 368 (1936). Mwt: 92.95. Volume[CD]: 40.46.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Óxido de cobalto (Co₃O₄)

73-1701		Wavelength= 1.54060						
Co3O4		d(Å)	Int	h	k	l		
Cobalt Oxide		4.6670	181	1	1	1		
		2.8579	324	2	2	0		
		2.4372	999*	3	1	1		
		2.3335	93	2	2	2		
		2.0208	194	4	0	0		
Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:		d-sp: Calculated				
				1.8544	1	3	3	1
Cut off: 17.7	Int.: Calculated			1.6500	76	4	2	2
				1.5556	288	5	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)				1.4289	314	4	4	0
Ref: Knop, O., Reid, K.I.G., Sutarno, Nakagawa, Y., Can. J. Chem., 46, 3463 (1968)				1.3663	12	5	3	1
				1.3472	1	4	4	2
Sys.: Cubic		S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)		1.2781	20	6	2	0
a: 8.0835(6)	b:	c:	A:	1.2327	59	5	3	3
			C:	1.2186	33	6	2	2
α:	β:	γ:	Z: 8	1.1667	17	4	4	4
			mp:	1.1319	7	5	5	1
Ref: Ibid.								
Dx: 6.056	Dm:	ICSD # : 024210						

Peak height intensity. R-factor: 0.020. Al₂MgO₄ type. PSC: cF56. Structural reference: Knop, O., Reid, K.I.G., Sutarno, Nakagawa, Y., Can. J. Chem., 46, 3463 (1968). Mwt: 240.80. Volume[CD]: 528.20.

Óxido cúprico (CuO)

80-1268		Wavelength= 1.54060						C		
CuO	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Copper Oxide	2.7488	71	1	1	0	1.1545	36	3	1	
	2.5290	370	0	0	2	1.1545		4	0	
	2.5221	923	1	1	1	1.1231	14	4	0	
	2.3208	999*	1	1	1	1.1210	8	2	2	
	2.3090	286	2	0	0	1.1079	1	1	1	
	1.9602	20	1	1	2	1.0905	50	1	3	
	1.8667	281	2	0	2					
	1.7756	13	1	1	2					
	1.7104	97	0	2	0					
	1.6202	8	0	2	1					
	1.5795	138	2	0	2					
	1.5051	186	1	1	3					
	1.4168	141	0	2	2					
	1.4088	143	3	1	1					
	1.3777	86	1	1	3					
	1.3744	163	2	2	0					
	1.3608	4	2	2	1					
	1.3148	3	3	1	2					
	1.3027	64	3	1	1					
	1.2943	3	2	2	1					
	1.2645	53	0	0	4					
	1.2610	78	2	2	2					
	1.2007	2	0	2	3					
	1.1960	18	2	0	4					
	1.1694	41	3	1	3					
	1.1604	37	2	2	2					

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Corr.: 4.00
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
 Ref: Brese, N.E et al., J. Solid State Chem., 89, 184 (1990)

Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)
 a: 4.6833(2) b: 3.4208(1) c: 5.1294(2) A: 1.3691 C: 1.4995
 α : β : 99.567(1) γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.
 Dx: 6.520 Dm: ICSD #: 069094

Peak height intensity. R-factor: 0.070. Cu O type. C.D. Cell:
 a=5.129, b=3.421, c=4.683, β =99.57, a/b=1.4995,
 c/b=1.3691, S.G.=A2/a(15). PSC: mC8. Structural reference:
 Brese, N.E et al., J. Solid State Chem., 89, 184 (1990).
 Mwt: 79.55. Volume[CD]: 81.03.

Trabajos presentados en congresos nacionales e internacionales

Los resultados más relevantes de este trabajo de investigación, se presentaron en dos congresos nacionales y en un congreso internacional.

1) América Vázquez Olmos, Ana Leticia Fernández-Osorio, Roberto Sato-Berrú, **Ana Lilia Ramos Bautista**

“Solvent-free obtaining of Co_3O_4 and CuO nanoparticles”

Second Mexican workshop on nanostructured materials

Puebla, Puebla

15-18 de mayo de 2007

2) América Vázquez Olmos, Ana Leticia Fernández-Osorio, **Ana Lilia Ramos Bautista**, Roberto Sato-Berrú

“Obtención de nanopartículas de óxidos metálicos de transición a partir de reacciones sólido-sólido, libres de disolventes”

IV encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia

León, Guanajuato

24-25 de mayo de 2007

3) A. Vázquez-Olmos, R. Sato-Berrú, A. L. Fernández-Osorio, and **A. L. Ramos-Bautista**

“One step synthesis of transition metal doped ZnO nanoparticles”

China International Conference on nanoscience and technology

China NANO 2007

Beijing, China

Junio 3-7, 2007

Artículo aceptado

Este artículo fue aceptado para su publicación en la revista *Nano Science and Nano Technology: An Indian Journal* el 7 de marzo de 2008

Co₃O₄ and CuO nanoparticles obtained by a solvent-free method

A. Vázquez-Olmos*^a, A. L. Ramos-Bautista^a, A. L. Fernandez-Osorio^b, and R. Sato-Berrú^a

^a*Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico*, ^b*Facultad de Estudios*

Superiores, Cuautitlán-1, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México

D. F., 04510, Mexico.

*Telephone (52-55) 5622 8616, ext. 1154; Fax (52-55) 5622 8651,

E-mail: america.vazquez@aleph.cinstrum.unam.mx (A. Vázquez-Olmos)

Abstract

Co₃O₄ and CuO nanoparticles have been successfully synthesized *via* an uncomplicated mechanochemical solvent-free method. Their crystalline structures and their average diameters between 5 and 8 nm, were determined from XRD patterns and by HR-TEM images. Particle sizes were controlled through the concentration of starting materials and heating temperature. The UV-visible electronic absorption, Raman spectroscopy and electronic paramagnetic resonance spectra of Co₃O₄ and CuO nanocrystals show clear evidence of the quantum size effect. The mechanochemical method as a simple process provides economically viable route for large-scale nanomaterials production.

Keywords: mechanochemical reaction, nanoparticles, transition metal oxides