



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE ESFERAS DE SiO_2 Y DE ESFERAS MESOPOROSAS DE SiO_2 Y SU
FOTOLUMINISCENCIA AL IMPREGNARLAS CON Eu^{3+}

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

FIS. ESTRELLA TERÁN HINOJOSA

COMITÉ TUTOR

DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO (TUTOR PRINCIPAL, IF)

DRA.: MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJON (IIM)

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS (IIM)

MÉXICO, D.F. ENERO 2014



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

Dr. Fernando Magaña Solís

Primer vocal

Dr. Jorge Alfonso García Macedo

Segundo vocal

Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás

Tercer vocal

Dra. María de Lourdes Chávez García

Secretario

Dr. Guillermo Santana Rodríguez

Agradecimientos

Agradezco a mi familia por cuidarme y acompañarme durante estos dos años de la maestría.

De la misma manera, agradezco al Dr. Jorge García Macedo por permitirme trabajar en su grupo. Al Dr. Alfredo Franco y al Fís. Pedro Francisco por su ayuda en el laboratorio, ayuda sin la cual este trabajo no sería posible.

A Yadira, Guillermo, Roxana, Fernando, Viridiana y a Vincent Gallo les agradezco por su ayuda y su grata compañía en la maestría.

A Roberto Hernández y Diego Quiterio les agradezco por las imágenes y la preparación de las muestras para MET. A Viridiana Maturano por los estudios de adsorción-desorción de N_2 . A Manuel Aguilar y Antonio Morales por los estudios de difracción de rayos X.

Finalmente, pero no por ello menos importante a los proyectos UCMEXUS CN-10-457, PAIT IN111413, CONACYT 179607, Bilateral 174506 y al programa de becas CONACYT por el apoyo que me otorgó durante estos dos años.

Índice

Índice.....	IV
Resumen	VI
Objetivos.....	VII
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Partículas de SiO ₂ sintetizadas por el método de Stöber.....	2
1.2 Partículas de SiO ₂ porosas.....	3
1.3 Iones de tierras raras.....	5
Capítulo 2. Desarrollo experimental	8
2.1 Síntesis de partículas de SiO ₂ por el método de Stöber.....	9
2.2 Síntesis de partículas de SiO ₂ porosas.....	9
2.3 Impregnación de partículas de SiO ₂ con Eu ³⁺	11
2.4 Espectroscopía infrarroja	12
2.5 Difracción de Rayos X.....	13
2.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	14
2.7 Adsorción de N ₂	15
2.8 Luminiscencia	16
2.9 Tiempo de vida de la luminiscencia	17
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	18
3.1 Espectroscopía de absorción infrarroja	19
3.1.1 Partículas de SiO ₂ sintetizadas por el método de Stöber.....	19
3.1.2 Partículas de SiO ₂ porosas.....	20
3.2 Difracción de rayos X.....	23
3.3 Microscopio electrónico de transmisión.....	25
3.3.1 Partículas de SiO ₂	25
3.3.2 Partículas de SiO ₂ impregnadas con Eu ³⁺	27
3.3.3 Partículas de SiO ₂ porosas.....	28
3.4 Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro	32
3.4.1 Partículas de SiO ₂ porosas.....	32
3.5 Luminiscencia	34
3.5.1 Espectros de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$).....	34

3.5.2	Espectros de excitación ($\lambda_0 = 614 \text{ nm}$)	36
3.6	Tiempo de vida media de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	37
	Conclusiones	39
	Referencias	42
	APÉNDICE. Tipos de isothermas	46

Resumen

Se sintetizaron partículas de SiO₂ y partículas de SiO₂ con poros ordenados en un arreglo hexagonal en dos dimensiones (2D).

Usando espectroscopia de absorción infrarroja se corroboró la presencia de los enlaces Si-O, Si-O-Si y Si-OH, que son enlaces típicos del SiO₂.

Al realizar el análisis de difracción de rayos X (DRX) en las partículas de SiO₂ porosas, se confirmó que los poros en las partículas se acomodaron en un arreglo hexagonal 2D. Al aplicar la fórmula de Bragg al pico más intenso del patrón de difracción, se calculó el tamaño de la celda unitaria, a_0 , del arreglo hexagonal.

Con el microscopio electrónico de transmisión (MET), se obtuvieron micrografías de las partículas de SiO₂ y de las partículas de SiO₂ porosas. En ambos casos, las partículas sintetizadas tendieron a la forma esférica. Se hizo una estadística del diámetro de las partículas. En el caso de las partículas de SiO₂ porosas, en las micrografías se observó el ordenamiento hexagonal 2D de los poros.

Mediante la adsorción-desorción de N₂ en las partículas de SiO₂ porosas se determinó que es un material mesoporoso y usando los métodos BET y BJH, se calcularon el área superficial y volumen de poro total del material.

Se estudió la luminiscencia de las partículas de SiO₂ impregnadas con Eu³⁺ y de las partículas de SiO₂ porosas impregnadas con Eu³⁺. En ambos casos se midió el tiempo de vida media de la transición hipersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Objetivos

Sintetizar partículas de SiO₂ por el método de Stöber y partículas de SiO₂ porosas

Obtener información estructural de ambos sistemas mediante:

- Espectroscopía de absorción infrarroja
- Difracción de rayos X (DRX)
- Microscopia electrónica de transmisión (MET)
- Adsorción de N₂ (BET)

Impregnar ambos tipos de partículas con Eu³⁺.

Comparar la luminiscencia de las partículas de SiO₂ impregnadas con Eu³⁺ y de las partículas de SiO₂ porosas impregnadas con Eu³⁺.

Capítulo 1

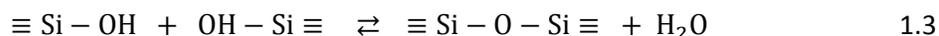
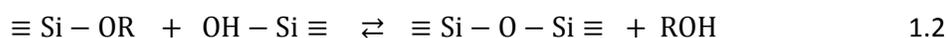
Introducción

1.1 Partículas de SiO₂ sintetizadas por el método de Stöber

En 1968, Stöber, Fink y Bonh [1] reportaron un método (conocido como el *método de Stöber*) que permite el crecimiento controlado de partículas esféricas de dióxido de silicio con tamaño uniforme. Este procedimiento consiste en la hidrólisis de un alquilalcóxido de silicio (Si(OC_nH_{2n+1})₄) en un medio alcohólico amoniacal [2]. El proceso de hidrólisis se describe químicamente por la reacción 1.1:



Dicho proceso consiste en una sustitución nucleófila por parte del ión hidróxido ($\text{}^{-}\text{OH}$) sobre el átomo de silicio del alcóxido, es decir, el ión $\text{}^{-}\text{OH}$ reemplaza al grupo $\text{}^{-}\text{OR}$ (electrófilo) en el sustrato (Si). A su vez el ión hidróxido se obtiene de la hidrólisis del amoníaco. Antes de que la hidrólisis del alquilalcóxido de silicio termine, comienzan las reacciones de condensación (reacciones 1.2 y 1.3) que involucran las especies hidrolizadas, lo que permite la formación de los grupos siloxano:



La reacción 1.2 describe la condensación de alcohol y en la 1.3 la condensación del agua. Una reacción de condensación se da cuando dos moléculas se combinan dando un producto único, acompañado de la formación de agua o alcohol [3].

1.2 Partículas de SiO₂ porosas

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) ha clasificado los poros de acuerdo a su tamaño [4]:

- I) Poros con un ancho mayor a 50 nm son llamados *macroporos*.
- II) Poros con un ancho menor o igual 2 nm son llamados *microporos*.
- III) Poros cuyo ancho esta entre 2 – 50 nm son llamados *mesoporos*.

La importancia de los materiales porosos en diversas áreas como catálisis, adsorción y separación de sustancias condujo al descubrimiento de una familia de adsorbentes mesoporosos ordenados conocida como M41S (Mobile Oil Company, 1992). Estos materiales se caracterizan por tener estructuras de poros organizados y uniformes, su diámetro de poro varía en el intervalo de 15 Å a 10 Å, su área superficial es mayor a 700 m²/g y su capacidad de adsorción de hidrocarburos es superior a 0.7 cm³/g. Los miembros de la familia M41S son sintetizados a partir de una gran variedad de silicatos y tensoactivos que producen estructuras de poro con ordenamiento hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) y lamelar (MCM-50) (Figura 1.2.1)[5].

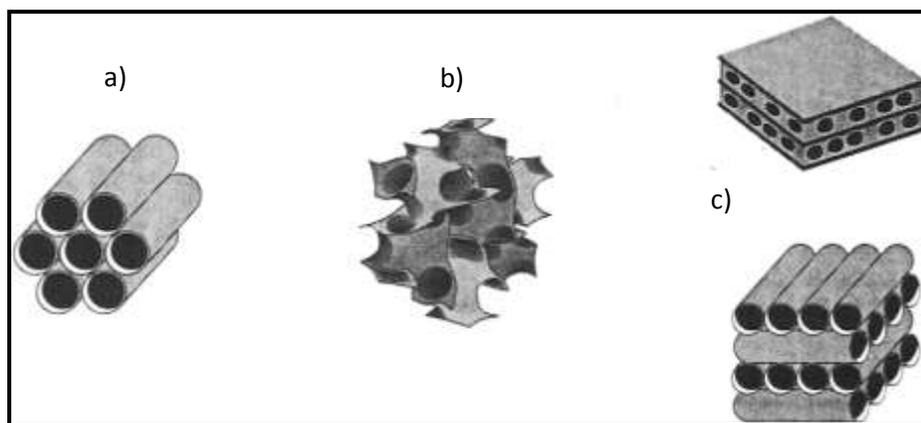


Figura 1.2.1. Ordenamientos de poros de la familia M41S: a) MCM-41 hexagonal, b) MCM-48 cúbico y c) MCM-50 lamelar (imagen tomada de [6])

En la figura 1.2.3, se representa la formación de la estructura MCM-41. Ésta inicia con la formación de micelas en un medio acuoso. Una micela es un conglomerado de moléculas tensoactivas que tienen orientada su parte hidrofílica (que es atraída por el agua) hacia el medio acuoso y su parte hidrofóbica (que no es atraída por el agua) hacia el interior de la micela [7]. En este trabajo se usó el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, por sus siglas en inglés). En la figura 1.2.2 se esquematiza la estructura del CTAB y se muestran sus partes hidrofóbica e hidrofílica.

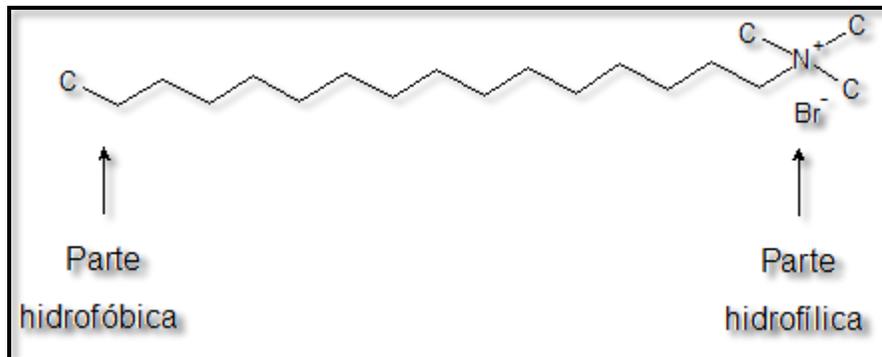


Figura 1.2.2 Estructura del surfactante CTAB

A su vez las micelas se agrupan formando un cristal líquido con un ordenamiento hexagonal. Al mismo tiempo se llevan a cabo reacciones de polimerización de silicatos, es decir, se forman cadenas de Si-O que encapsulan las micelas tubulares [8].

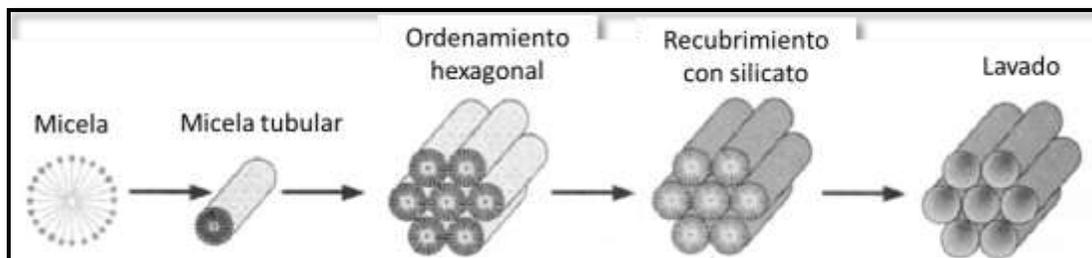


Figura 1.2.3. Formación de la estructura de poro hexagonal conocida como MCM-41 (Imagen tomada de [8])

1.3 Iones de tierras raras

Los iones de tierras raras (también llamados lantánidos) se forman al ionizar los átomos de la tabla periódica que se encuentran entre el cerio (número atómico 58), cuya configuración es $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 6s^2$, y el yterbio (número atómico 70), con una configuración $5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^2$. Estos átomos son incorporados usualmente en sólidos amorfos como cationes divalentes o trivalentes.

Los iones trivalentes de las tierras raras (TR^{3+}) tienen una configuración $5s^2 5p^6 4f^n$, donde n varía de 1 (Ce^{3+}) a 13 (Yb^{3+}) e indica el número de electrones en la capa 4f. Los electrones 4f son los electrones de valencia y es entre estos subniveles donde se dan las transiciones ópticas típicas de las tierras raras. El carácter de estas transiciones ópticas es predominantemente dipolar eléctrico. Para un ión libre, transiciones dipolares eléctricas entre estados de la misma configuración están prohibidas, debido a que los estados tienen la misma paridad. Cuando los iones se incorporan en sólidos amorfos, cristales o líquidos las transiciones ópticas son resultado de interacciones sin centro de simetría que conducen a una mezcla de estados de paridad opuesta [9]. El mecanismo mediante el cual se mezclan los estados es desarrollado por Wybourne [10] y de dicho desarrollo se desprende un conjunto de reglas de selección, bajo las cuales se rigen dichas transiciones:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta L \leq 2l; \quad \Delta J \leq 2l.$$

Cuando el estado final o inicial tiene $J=0$ surge una regla de selección adicional:

$$\Delta J = 2, 4 \text{ o } 6.$$

El ion trivalente del Europio (Eu^{3+}) tiene seis electrones en la subcapa 4f. En la figura 1.3.1 se muestra el diagrama de niveles de energía del Eu^{3+} (conocido como diagrama de Dieke). En él se muestran las transiciones entre el primer estado excitado 5D_0 y los diferentes subniveles del estado fundamental 7F_J [11]. En la notación espectroscópica un estado se denota como: $^{2S+1}L_J$, donde $2S+1$ es la multiplicidad del estado, L es el momento angular orbital y J es el momento angular total.

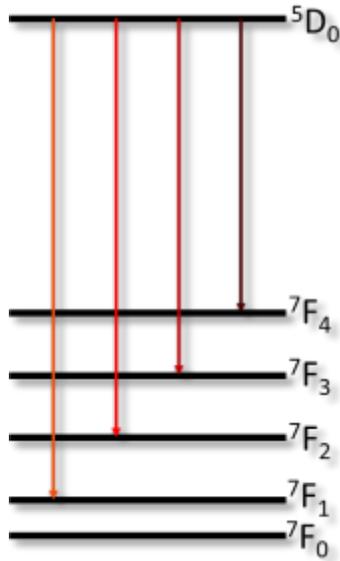


Figura 1.3.1. Diagrama de Dieke del Eu³⁺

La emisión alrededor de 600nm (región naranja del visible) se debe a la transición dipolar magnética ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, la intensidad de dicha transición es independiente del sitio de simetría donde se encuentra el Eu³⁺. La emisión entre 610 - 630nm (región roja) se debe a la transición dipolar eléctrica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ la cual es influenciada fuertemente por los alrededores del Eu³⁺, debido a esto recibe el nombre de transición hipersensible. Cuando el Eu³⁺ se encuentra en un sitio con simetría de inversión (centro simétrico) la emisión naranja es mayor que la roja, y cuando el ion está localizado en un sitio sin centro de inversión (no centro simétrico), la emisión roja es la dominante. La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ está prohibida debido a que ambos estados tienen la misma paridad, pero se vuelve permitida si el sitio que ocupa el Eu³⁺ en la matriz es no centro simétrico [12].

La relación de intensidad de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, llamada razón de asimetría, sirve como una sonda espectroscópica de la simetría del sitio donde se encuentra el ión Eu³⁺; mientras mayor sea este cociente menor será la simetría del sitio [13].

El tiempo de vida media de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ también depende de la simetría del sitio donde se aloja el ion Eu³⁺, es decir, el tiempo promedio que el centro luminiscente pasa en el estado excitado antes de regresar al estado base cambiará. Cuando el ión Eu³⁺ se aloja en un sitio centro simétrico la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se vuelve prohibida (es menos probable que se de la transición) y los electrones excitados pasarán mayor tiempo en el estado excitado, es decir, su tiempo de vida media será mayor. En el caso en que el ión Eu³⁺ se aloja en un sitio no centro simétrico la

transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se vuelve permitida (es más probable que ocurra) y los electrones excitados pasarán menor tiempo en el estado excitado y su tiempo de vida media será menor [14].

El tiempo de vida de un estado excitado se define como el tiempo requerido para que la intensidad de la luminiscencia disminuya una cantidad igual a $1/e$ de su valor original. El proceso de decaimiento de la intensidad $I(t)$ de la luminiscencia, después de terminada la excitación ($t=0$), se representa por una función exponencial que depende del tiempo transcurrido después de la excitación (ecuación 1.4).

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad 1.4$$

Donde τ es la constante de decaimiento de la emisión o tiempo de vida del centro luminiscente.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Síntesis de partículas de SiO₂ por el método de Stöber

Para sintetizar las partículas de SiO₂ se utilizaron los reactivos:

- Silicato de tetraetilo (TEOS, por sus siglas en inglés), Si(OC₂H₅)₄, 98% de pureza, Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de amonio o amoníaco en solución, NH₄OH, 30-33% de NH₃ en H₂O, Sigma-Aldrich.
- Etanol, CH₃CH₂OH, Sigma-Aldrich.
- Agua desionizada.

Se preparó una solución alcohólica con las siguientes proporciones molares de silicato de tetraetilo, agua destilada (H₂O) e hidróxido de amonio (NH₄OH) [6]:

$$\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} = 0.22 : 5 : 1$$

En un vaso de precipitado se mezclaron las cantidades apropiadas de alcohol, agua e hidróxido de amonio y posteriormente se agregó a gotas el silicato de tetraetilo bajo agitación magnética intensa. Esta solución se agitó a 600 rpm por 24 horas a temperatura ambiente Finalmente, dicha solución se lavó tres veces con metanol (CH₃OH), se centrifugó y se dejó secar a temperatura ambiente.

2.2 Síntesis de partículas de SiO₂ porosas

Para la síntesis de las partículas de SiO₂ porosas, los reactivos utilizados fueron:

- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, por sus siglas en inglés), CH₃(CH₂)₁₅N(Br)(CH₃)₃, 95% de pureza, Sigma-Aldrich.
- Silicato de tetraetilo, Si(OC₂H₅)₄, 98% de pureza, Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de sodio, NaOH, 98% de pureza, Sigma-Aldrich.
- Agua desionizada.

Para lavar las partículas se utilizó:

- Metanol, CH₃OH, 99.8% de pureza, Sigma-Aldrich.
- Ácido clorhídrico 36.5-38.0%, HCl, J. T. Baker.

Las proporciones molares de agua desionizada, hidróxido de sodio, CTAB y silicato de tetraetilo fueron:



Se mezclaron H₂O y NaOH y CTAB hasta obtener un líquido transparente. Posteriormente, aún bajo agitación, se elevó la temperatura de la mezcla hasta aproximadamente 70°C. Una vez alcanzada dicha temperatura, se suspendió la agitación y se agregó a gotas el silicato de tetraetilo. Hecho esto, la mezcla se volvió a agitar magnéticamente por 2 horas (tiempo de reacción) y durante este tiempo se le sometió a un gradiente de temperatura. En la tabla 2.2.1, se enlistan las partículas obtenidas al variar la velocidad de agitación y el gradiente de temperatura durante el tiempo de reacción. El producto obtenido, después del tiempo de reacción, se lavó tres veces con metanol.

Con la finalidad de extraer la parte hidrofóbica del CTAB y destapar los poros, el producto obtenido fue colocado en una solución de 160 ml de metanol con 9 ml de ácido clorhídrico. Esta solución se agitó a 600 rpm durante 24 horas. Al finalizar este tratamiento, el producto fue lavado nuevamente tres veces con metanol y se dejó secar a temperatura ambiente.

	Gradiente de temperatura de síntesis (°C)	Velocidad de agitación (rpm)	Producto obtenido
Muestra A	72 a 85	600	Partículas con poros ordenados hexagonalmente 2D y tendencia a la forma esférica (figuras 3.3.5 a y b)
Muestra B	76 a 81	600	Partículas con poros ordenados hexagonalmente 2D y tendencia a la forma esférica (figuras 3.3.5 a y b)
Muestra C	77 a 81	300	Partículas con poros desordenados y tendencia a la forma esférica (figura 3.2.1 c)

Tabla 2.2.1. Comparación de partículas obtenidas al variar el gradiente de temperatura y la velocidad de agitación.

2.3 Impregnación de partículas de SiO₂ con Eu³⁺

Para impregnar las partículas de SiO₂ y las partículas de SiO₂ porosas con Eu³⁺ se utilizó:

Nitrato de europio pentahidratado, Eu(NO₃)₃·5H₂O, Sigma-Aldrich.

Se siguió el mismo procedimiento para impregnar las partículas de SiO₂ (preparadas por el método de Stöber) y las partículas de SiO₂ porosas.

Se preparó una solución acuosa de 50 ml un pH = 12.53. En esta solución se suspendieron 0.1275g de las partículas de SiO₂. Por otro lado, se disolvió 0.019g (15% de los 0.1275g de partículas de SiO₂) de nitrato de europio pentahidratado en 50ml de H₂O. Estos 50ml de H₂O con el nitrato de europio se agregaron a gotas en intervalos de 20 min a la suspensión de las partículas de SiO₂, mientras se agitaba a 200rpm a temperatura ambiente. Cuando se terminó de adicionar el H₂O con el nitrato de europio pentahidratado se agitó la solución final a 200 rpm durante 24 horas. Después de estas 24 horas la temperatura de la solución se elevó a 60°C hasta que el agua se evaporó en su totalidad (aproximadamente 48hrs). Finalmente, se obtuvo un polvo blanco que se usó para los estudios de absorción infrarroja (en pastillas de KBr), difracción de rayos X, luminiscencia y MET.

2.4 Espectroscopía infrarroja

La técnica de espectroscopía infrarroja se fundamenta en el hecho de que las moléculas absorben energía en la región del infrarrojo. De esta manera podemos obtener información estructural de las moléculas; es decir, se puede dilucidar qué enlaces químicos se están formando. Con esta técnica, se comprobó la formación de los enlaces típicos del SiO_2 , tanto en las partículas preparadas por el método de Stöber como en las porosas. Se dio un seguimiento del cambio de los espectros de las partículas al ser impregnadas con Eu^{3+} .

Los espectros de absorción infrarroja fueron medidos con un espectrómetro FTIR (Fourier transform infrared) En la figura 2.4.1 se esquematiza la configuración básica de un espectrómetro FTIR.

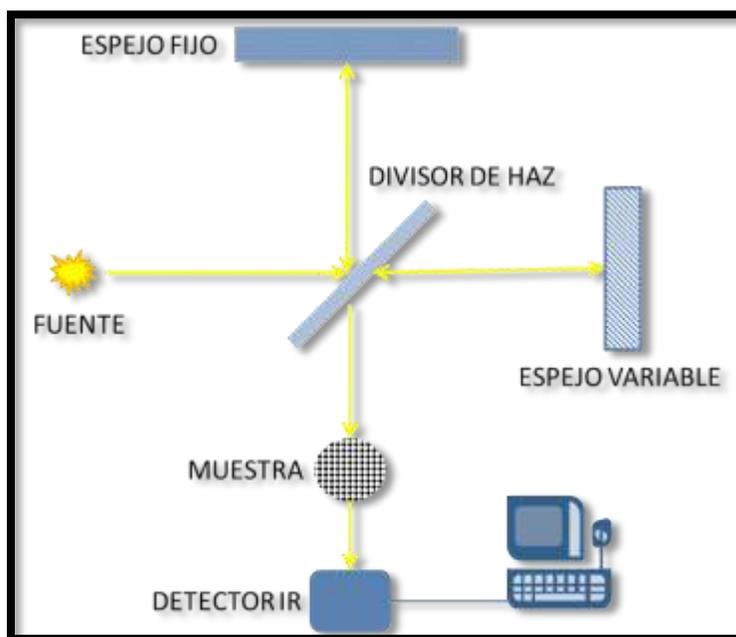


Figura 2.4.1. Esquema de los componentes básicos del espectrómetro FTIR

Para obtener los espectros FTIR se usó un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR equipado con un soporte para pastillas. Los espectros FTIR se tomaron en pastillas de Bromuro de Potasio (KBr) y se midieron en absorbancia (u. a.) vs número de onda (cm^{-1}) en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente.

2.5 Difracción de Rayos X

Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en polvos.



Figura 2.5.1. Difractómetro de rayos X Bruker D8 ADVANCE

Para analizar la muestra se usó un difractómetro de rayos X Bruker D8 ADVANCE (figura 2.5.1) con radiación $K\alpha_{Cu}$ de longitud de onda 1.5405 \AA . El patrón de difracción se obtuvo en un intervalo $2\theta = 0.5^\circ - 10^\circ$ a una velocidad de 0.2° por segundo.

2.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La obtención de imágenes a nivel nanométrico (micrografías) se hizo con el microscopio electrónico de transmisión (MET).

El proceso de formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión es análogo al del microscopio de luz. En el caso del MET, se logra cuando un haz de electrones de alta energía se hace incidir sobre una muestra (con un grosor de unos cientos de nanómetros). Si el sólido es cristalino, los electrones son difractados por planos atómicos, como en el caso de los rayos X. Después de que los electrones difractados atraviesan la muestra, son enfocados, mediante el uso de lentes electromagnética, permitiendo la formación de la imagen de la muestra. [15].



Figura 2.6.1. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010F

Las micrografías se obtuvieron con un microscopio electrónico JEOL JEM-2010F (figura 2.6.1). La resolución punto a punto del microscopio es de 1.9 \AA y su voltaje de aceleración es de 200kV.

2.7 Adsorción de N₂

La adsorción del gas N₂ es un método utilizado para determinar el área superficial de un material poroso. En este método se registra la isoterma de adsorción del material, es decir, se mide la cantidad de gas adsorbido (77K) por el material mientras se somete a diferentes presiones. En la figura 2.7.1 se muestra el analizador Autosorb 1 de Quantachrome Instruments.



Figura 2.7.1. Analizador de área superficial Autosorb 1 de Quantachrome Instruments

El experimento se realiza en dos etapas. La primera etapa consiste en colocar el material en la estación de desgasificación (marcada con el número 1 en la figura 2.7.1) y se hace vacío durante un período de tiempo a temperatura ambiente. En la segunda etapa se inyecta el N₂ al material. En este momento se mide la cantidad de N₂ adsorbido por la superficie del material al aumentar la presión hasta saturarse. Se usó la isoterma de adsorción-desorción y el modelo de BET para cuantificar el área superficial del material. Para estimar el diámetro de poros se usó el modelo BJH (Barrett, Joyner y Halenda).

Las partículas de SiO₂ porosas fueron desgasificadas por ocho horas a temperatura ambiente, antes de coleccionar la isoterma de adsorción de N₂.

2.8 Luminiscencia

Los espectros de luminiscencia se colectan con un fluorímetro. Un arreglo típico para medir espectros de luminiscencia se muestra en la figura 2.8.1.

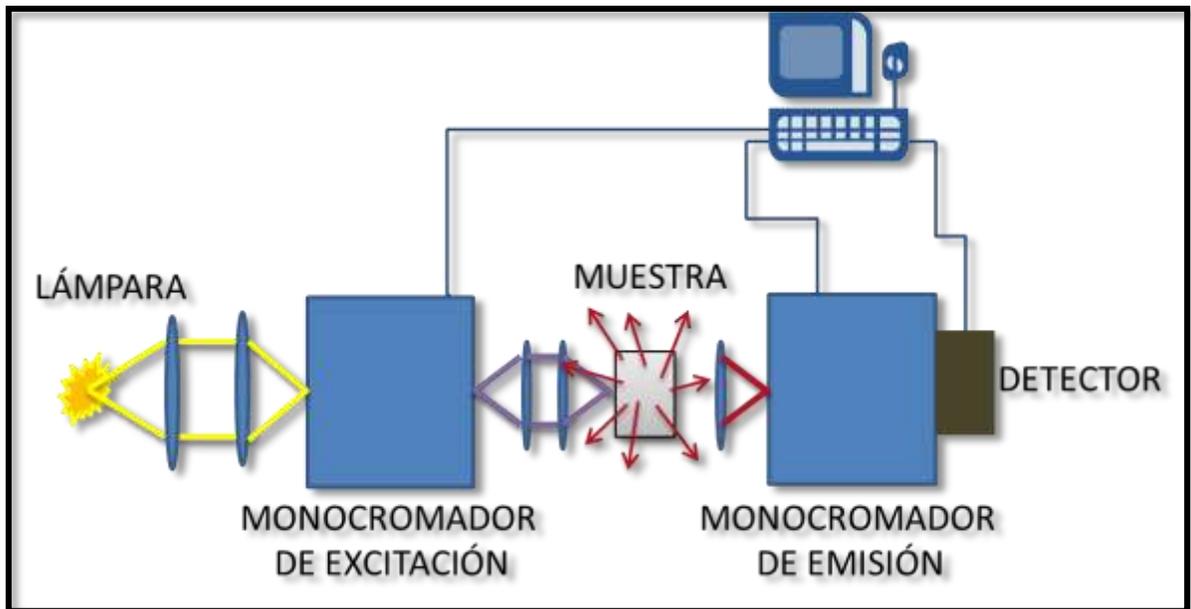


Figura 2.8.1. Esquema de las componentes de un fluorímetro

Se colectaron: a) espectros de emisión y b) espectros de excitación.

a) En un espectro de emisión, la longitud de excitación esta fija (λ_{ex}) y la intensidad de la luz emitida es medida a diferentes longitudes de onda al hacer un barrido con el monocromador de emisión.

b) En un espectro de excitación, el monocromador de emisión se fija en una longitud de onda de emisión (λ_o) mientras que se hace un barrido de la longitud de onda de excitación.

Dichos espectros fueron colectados con un fluorímetro SPEX Fluorolog-2, cuyo intervalo de trabajo es de 200-1000 nm. El fluorímetro cuenta con [13]:

- Una lámpara de Xenón (450 W).
- Dos monocromadores de longitud focal 0.34 m y rendijas de 1200 líneas por mm, proporcionando una resolución máxima punto a punto de 0.15 nm. Cada monocromador tiene ventanas de entrada y salida variables (10 μ m-8 mm).
- Un tubo fotomultiplicador R928.

- Computadora DM3000, desde la cual se fijan los parámetros de los espectros.

Los espectros fueron tomados en polvos.

2.9 Tiempo de vida de la luminiscencia

Para medir el tiempo de vida de un estado excitado se registra el decaimiento de la luminiscencia en función del tiempo (figura 2.9.1). Para medir el tiempo de vida de un estado excitado se requiere una lámpara de pulsos (la duración del pulso es despreciable en comparación al tiempo de vida del proceso). Una vez que los electrones han sido excitados, se registra el decaimiento de la luminiscencia (decaimiento electrónico mediante la emisión de un fotón) mediante una ventana de detección temporal. Dicha detección se da después de un tiempo de retraso, esto con la finalidad de que la emisión medida no provenga de la lámpara de pulsos.

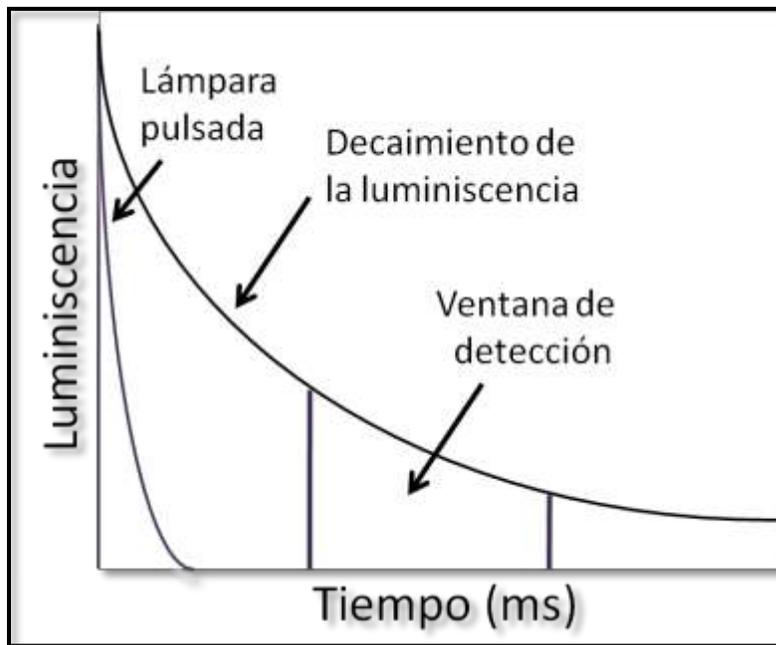


Figura 2.9.1. Proceso de detección del decaimiento de la intensidad luminiscente

Para la obtención las curvas de decaimiento también se usó el fluorímetro SPEX Fluorolog-2. En este caso se utilizó una lámpara de pulsos de 150 W. Los monocromadores fueron fijados en $\lambda_{\text{ex}}=390\text{nm}$ y $\lambda_{\text{o}}=614\text{nm}$. El tiempo de retraso se fijó en 0.04ms y la ventana temporal en 0.05ms.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Espectroscopía de absorción infrarroja

3.1.1 Partículas de SiO₂ sintetizadas por el método de Stöber

En la figura 3.1.1 se presentan los espectros de absorción infrarroja de a) las partículas de SiO₂ y de b) las partículas de SiO₂ impregnadas con Eu(NO₃)₃·5H₂O. Ambos espectros exhiben las bandas de absorción características del SiO₂: la banda localizada a 470-472 cm⁻¹ corresponde a la flexión (deformación o tijereteo) del enlace Si-O, las bandas a 795-798 cm⁻¹ y 955-960 cm⁻¹ corresponden al estiramiento simétrico de los enlaces Si-O y Si-OH, respectivamente, y las bandas a 1097-1099 y 1213-1217 cm⁻¹ corresponden a los modos transversal y longitudinal del estiramiento asimétrico del enlace Si-O. Además, en ambos espectros, están presentes las bandas a 1632-1691 cm⁻¹ y a 3414-3476 cm⁻¹, dichas bandas se deben a la deformación de O-H-O y al estiramiento de O-H, respectivamente [16]. En el espectro de las partículas de SiO₂ impregnadas (figura 3.1.1.b) se aprecian dos bandas a 849 cm⁻¹ y a 1385 cm⁻¹ que se deben al nitrato de europio (Eu(NO₃)₃·5H₂O) con el que se contaminaron las partículas de SiO₂. En particular, la banda a 1385 cm⁻¹ se debe al estiramiento asimétrica de NO₃ [17].

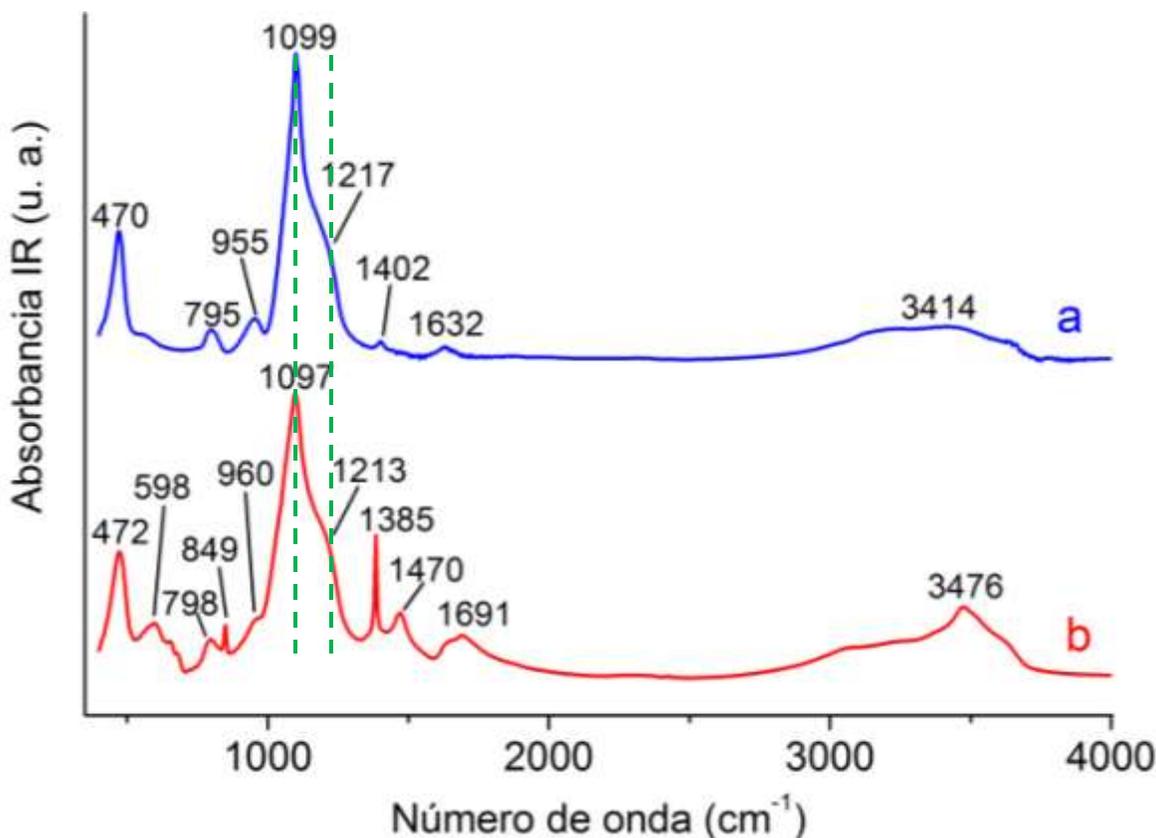


Figura 3.1.1. Espectro Infrarrojo de partículas a) de SiO₂ y b) de SiO₂ impregnadas con Eu³⁺

3.1.2 Partículas de SiO₂ porosas

En la figura 3.1.2.a se presenta el espectro de las partículas de SiO₂ porosas y en la figura 3.1.2.b las partículas de SiO₂ porosas impregnadas con nitrato de europio (Eu(NO₃)₃·5H₂O). En ambos sistemas se observó la banda de H-O a 3422 y 3474 cm⁻¹ y la banda de H-O-H a 1630 y 1691 cm⁻¹.

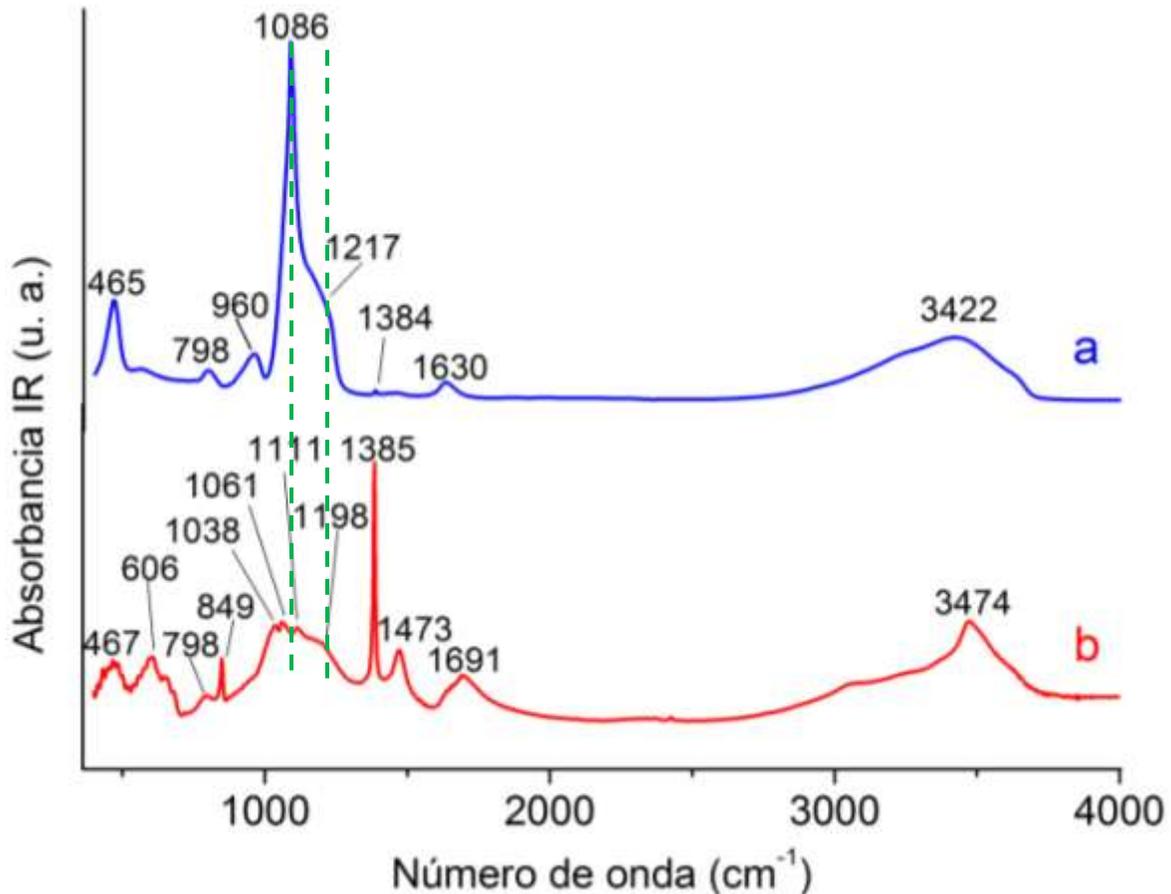


Figura 3.1.2. Espectro IR de a) partículas de SiO₂ porosas y de b) partículas de SiO₂ porosas impregnadas con Eu³⁺

En los espectros de absorción infrarroja de las partículas de SiO₂ porosas sin impregnar (figura 3.1.2.a), nuevamente, se observaron las bandas de absorción infrarrojo típicas del SiO₂: la flexión de O-Si-O a 465 cm⁻¹, el estiramiento de Si-O a 798 cm⁻¹, el estiramiento de Si-OH a 960 cm⁻¹ y las componentes transversal y longitudinal del estiramiento asimétrico de Si-O a 1086 cm⁻¹ y 1217 cm⁻¹, respectivamente.

En el caso del espectro de las partículas de SiO₂ porosas impregnadas con Eu³⁺ (figura 3.1.2.b) se observó un cambio en las bandas localizadas entre los 960 y 1220 cm⁻¹: en la región correspondiente a la componente transversal del estiramiento asimétrico, donde aparecieron tres bandas a 1038, 1061 y 1111 cm⁻¹ de baja intensidad y la componente longitudinal apareció a 1198 cm⁻¹. Estos cambios en las vibraciones del enlace Si-O, según Karakassides *et al* [18] se debe a la incorporación de cationes en la estructura del SiO₂. Por lo que las diferencias entre los espectros 3.2.1.a y 3.2.1.b, en el intervalo 960-1220 cm⁻¹, pueden atribuirse a la incorporación del Eu³⁺ en los poros de las partículas de SiO₂. En el caso de las partículas de SiO₂ sintetizadas por el método de Stöber no hay una diferencia sustancial entre los espectros de las partículas sin impregnar (figura 3.1.1.a) y las partículas impregnadas con Eu³⁺ (figura 3.1.1.b), esto tal vez a que los iones Eu³⁺ sólo permanecieron en la superficie de las partículas de SiO₂.

Según Peng *et al* [19], la aparición de una banda alrededor de 1375-1385 cm⁻¹ se debe al tijereteo simétrico del enlace C-H (δ_s), del grupo CH₂. Dicho grupo se encuentra presente en la parte inorgánica del CTAB que se quita al lavar las partículas. En el espectro 3.1.2.a dicha banda aparece a 1384 cm⁻¹ y es la de menor intensidad, con respecto a las demás bandas del espectro, lo cual indica que la mayoría del surfactante fue removido al lavar las partículas.

En la tabla 3.1 se engloban las asignaciones de modos de vibración de las secciones 3.1.1 y 3.1.2.

Muestra	Impregnadas con Eu(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	
Partículas sin poros		470	Tijereteo (δ) O-Si-O	-O-Si-O-
	X	472		
Partículas con poros		465		
	X	467		
Partículas sin poros		795	Estiramiento simétrico (ν_s) Si-O	≡ Si-O-Si ≡
	X	798		
Partículas con poros		798		
	X	798		

Tabla 3.1 Asignaciones de modos de vibración

Muestra	Impregnadas con Eu(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	
Partículas sin poros		955	Estiramiento en el plano (ν_{β}) Si-O	≡ Si-OH
	X	960		
Partículas con poros		960		
	X	--		
Partículas sin poros		1099	Modo transversal del estiramiento asimétrico (ν_{as}) Si-O-Si	≡ Si-O-Si ≡
	X	1097		
Partículas con poros		1086		
	X	1038, 1061, 1111		
Partículas sin poros		1217	Modo longitudinal del estiramiento asimétrico (ν_{as}) Si-O-Si	≡ Si-O-Si ≡
	X	1213		
Partículas con poros		1217		
	X	1198		
Partículas sin poros		1632	Tijereteo H-O-H	H-O-H
	X	1691		
Partículas con poros		1630		
	X	1691		
Partículas sin poros		3414	Estiramiento de O-H	H-O-H
	X	3476		
Partículas con poros		3422		
	X	3474		
Partículas sin poros		--	Estiramiento asimétrico (ν_{as}) N-H	NH ₃
	X	1385		
Partículas con poros		--		
	X	1385		

Tabla 3.1 Asignaciones de modos de vibración

3.2 Difracción de rayos X

La figura 3.2.1 exhibe los patrones de difracción de rayos X, de las de partículas de SiO_2 porosas, muestras **A**, **B** y **C** (sección 2.2). Junto a cada patrón, se presenta una micrografía (obtenidas con el microscopio de transmisión) de cada una de las muestras.

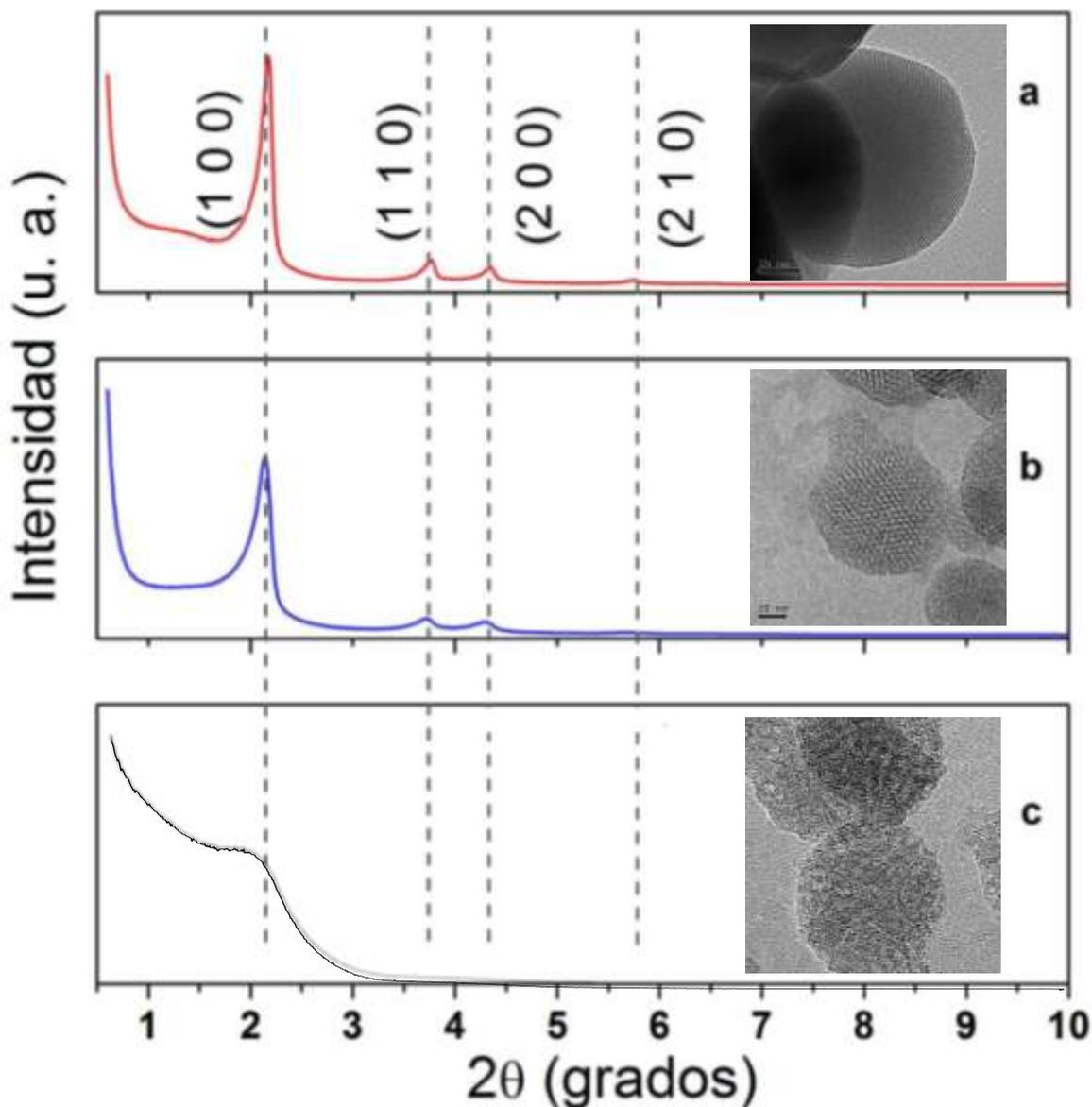


Figura 3.2.1. Patrones de difracción de rayos X de las partículas de SiO_2 porosas: a) muestra **A**, b) muestra **B** y c) muestra **C**.

Los patrones de difracción de las muestras **A** y **B**, presentan cuatro picos. El primero de ellos (el de mayor intensidad) a $2\theta = 2.16^\circ$ corresponde al plano (1 0 0). Los tres de menor intensidad a $2\theta = 3.77^\circ$, 4.34° y 5.75° corresponden a los planos (1 1 0), (2 0 0) y (2 1 0), respectivamente. Estos

picos corresponden a un arreglo hexagonal 2D de los poros en el material conocido como fase mesoporosa MCM-41 (carta de difracción de rayos X: 49-1711) [8].

Según Kummer *et al.* [20], la aparición de los picos entre 3° y 6° tiene lugar cuando hay un ordenamiento de los poros del material a distancias grandes; es decir, la mengua en la intensidad de dichos picos se debe a una disminución del orden mesoscópico de los poros. Esto último, se puede apreciar el patrón de difracción de la muestra **C** de la figura 3.2.1, que sólo exhibe una panza alrededor de los 2°. La falta de los picos entre 3° y 6° sugiere que los poros del material no cuentan con un ordenamiento a grandes distancias [21], como se hace evidente al comparar las micrografías de las tres muestras.

El parámetro de la celda unitaria hexagonal, a_0 (que es igual al diámetro interno del poro más un espesor de la pared del poro), se calculó usando la fórmula [22]:

$$a_0 = 2 \frac{d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Donde, d_{100} se obtiene mediante la ecuación de Bragg: $2d_{100}\sin \theta = \lambda$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) [23]. En la tabla 3.2.1 se presentan los valores del parámetro de celda unitaria para los patrones de difracción de las muestras **A** y **B** de la figura 3.2.1.

	θ_B	d_{100} (Å)	a_0 (Å)
Muestra A	1.09°-0.0190rad	40.5	46.7
Muestra B	1.07°-0.0187rad	41.2	47.6

Tabla 3.2.1. Valores del parametro de celda unitaria de las muestras **A** y **B**

En el caso de las partículas sin poros, el patrón de difracción (figura 3.2.2) no presenta ningún pico de difracción.

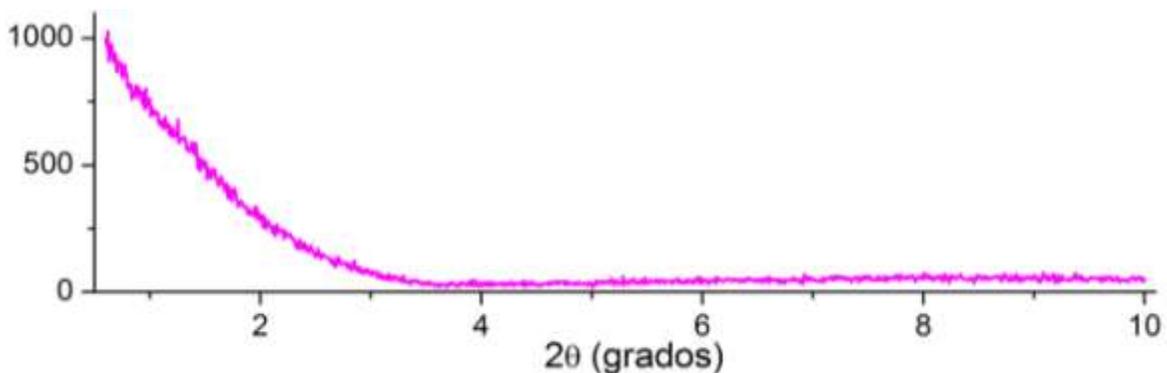


Figura 2.2.2. Patrón de difracción de partículas de SiO₂ preparadas por el método de Stöber.

3.3 Microscopio electrónico de transmisión

3.3.1 Partículas de SiO_2

En la figura 3.3.1 se presentan las micrografías de las partículas de SiO_2 sintetizadas por el método de Stöber (sección 2.1).

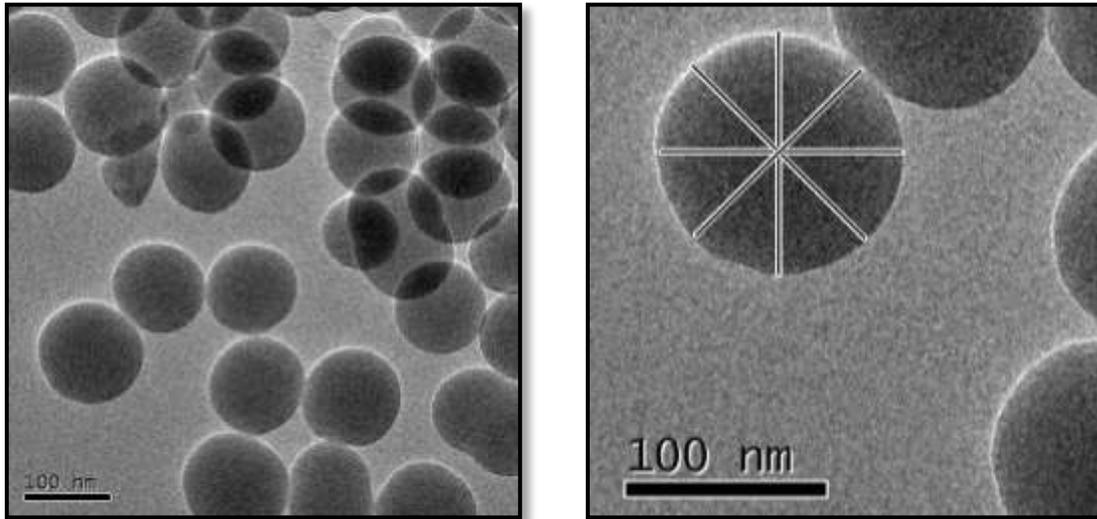


Figura 3.3.1. Micrografías de partículas de SiO_2 obtenidas por el método de Stöber.

En las micrografías se aprecia que la geometría de las partículas es esférica. Se tomó una muestra de 109 de estas partículas esféricas de SiO_2 . En cada partícula se midieron cuatro diámetros, como se observa en la figura 3.3.1.b, y se promediaron. De esta manera se obtuvieron los diámetros de las 109 partículas. Finalmente, se hizo una estadística para conocer el diámetro promedio de las partículas. En la figura 3.3.2 se despliega el histograma de los diámetros de las 109 partículas esféricas de SiO_2 .

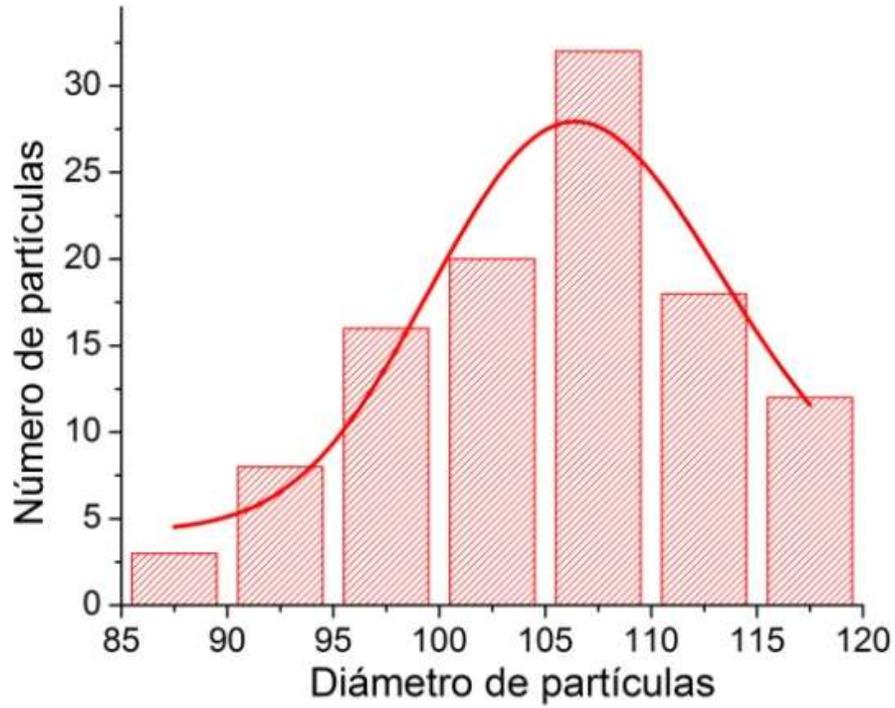


Figura 3.3.2. Histograma de los diámetros de las partículas de SiO₂

El valor promedio de los diámetros de las partículas, así como la desviación estándar del mismo se presenta en la tabla 3.3.1.

Diámetro (nm)	Desviación estándar σ (nm)
106.8	6.9

Tabla 3.3.1. Valores promedio de diámetros de partículas de SiO₂

3.3.2 Partículas de SiO₂ impregnadas con Eu³⁺

En la figura 3.3.3 se exhiben micrografías (en el modo de transmisión del MET) de las partículas de SiO₂ impregnadas con Eu³⁺. En este caso sólo se aprecia que la superficie presenta irregularidades.

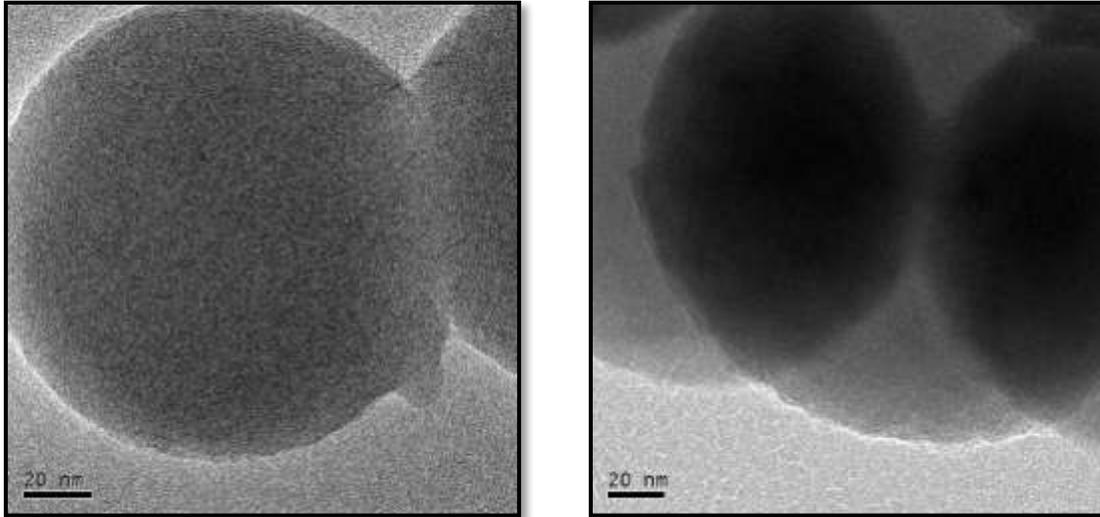


Figura 3.3.3. Micrografías de partículas de SiO₂ impregnadas de Eu³⁺

Al usar la técnica conocida como contraste Z, en el modo STEM del microscopio, materiales con número atómico diferente se aprecian con un contraste diferente en las imágenes obtenidas. Los puntos brillantes que se aprecian en la superficie de algunas partículas (figura 3.3.4) pueden pertenecer a un material con un número atómico diferente al del SiO₂.

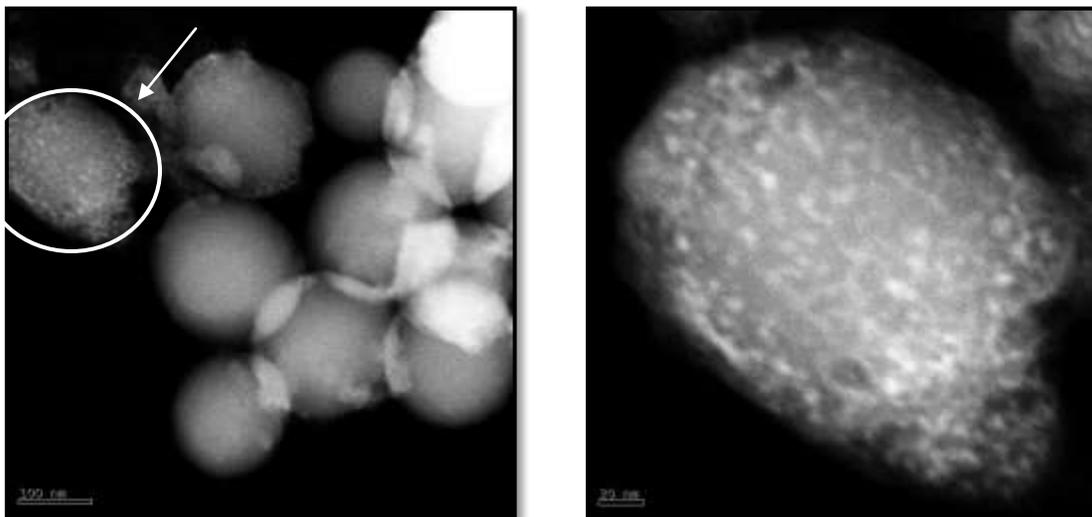


Figura 3.3.4. Imágenes de partículas de SiO₂ impregnadas de Eu³⁺

3.3.3 Partículas de SiO₂ porosas

Muestra A

En la figura 3.3.5 se presenta una micrografía de las muestras **A** (partículas de SiO₂ porosas).

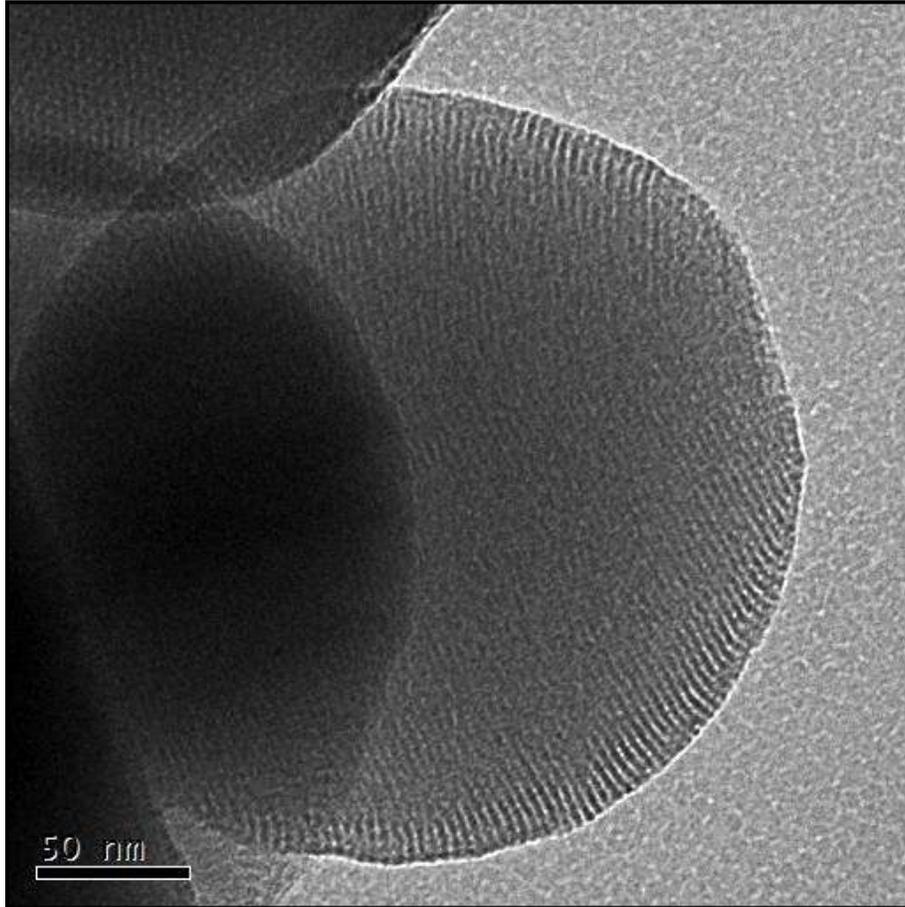


Figura 3.3.5. Micrografías de partículas de SiO₂ porosa, muestra **A**

En la figura 3.3.5 se aprecia que la forma de las partículas porosas tiende a ser esférica. En la figura 3.3.6.a se hace un acercamiento al arreglo de los poros de una partícula. Esta imagen corresponde a la cara lateral del arreglo hexagonal 2D. En la figura 3.3.6.b se esquematiza la manera en que el haz de electrones del microscopio incidió sobre los poros en la figura 3.3.6.a.

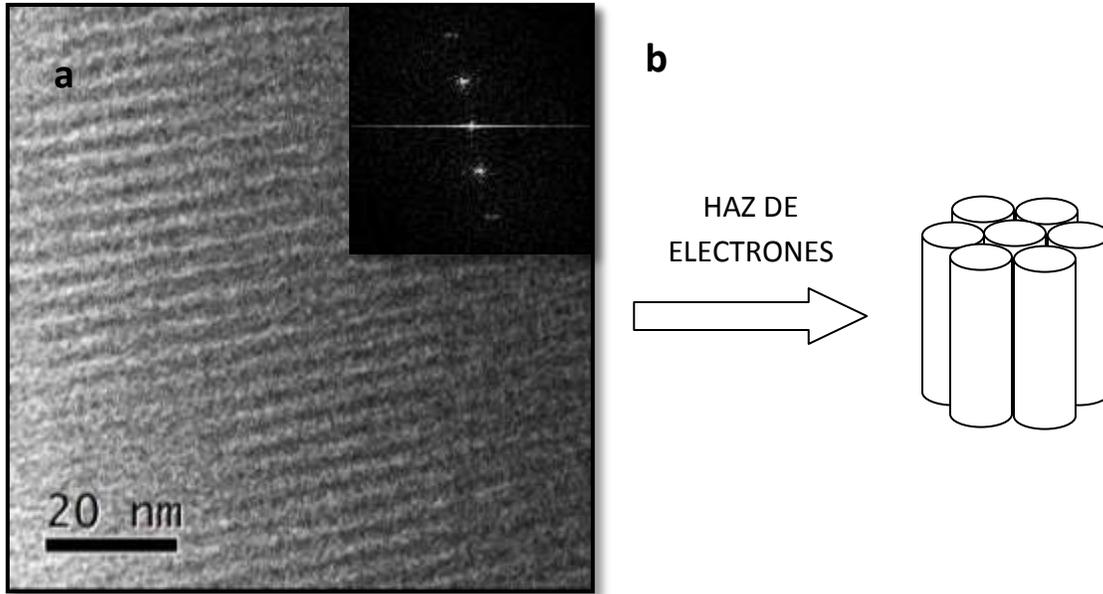


Figura 3.3.6 a) Acercamiento a los poros en las partículas, b) Acomodamiento de los poros con respecto al haz de electrones del microscopio

Muestra B

En la figura 3.3.7 se exhiben las micrografías de las muestras **B** (partículas de SiO₂ porosas).

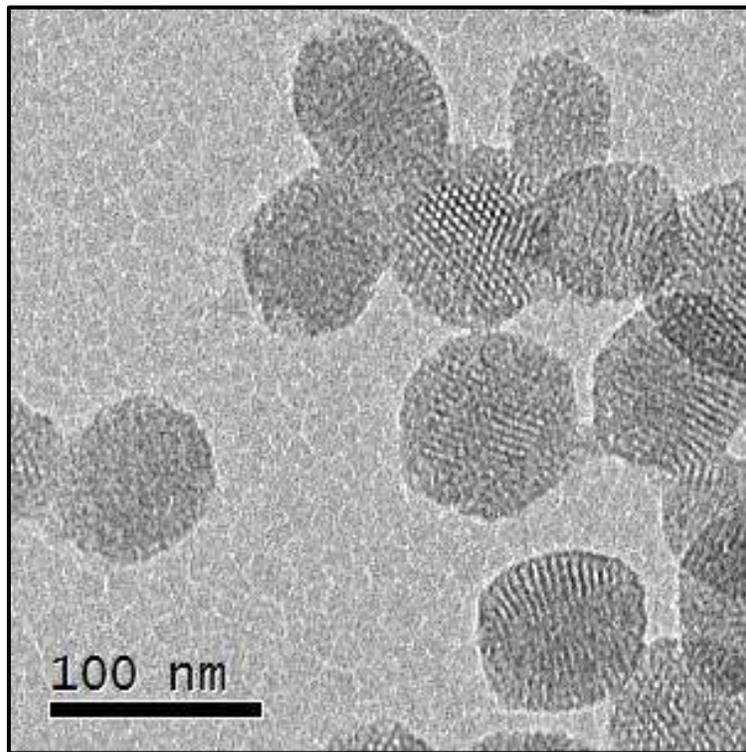


Figura 3.3.7 Partículas de SiO₂ porosas

En la figura 3.3.7 se aprecia que la silueta de las partículas porosas tiende a ser esférica y también se observa el acomodamiento de los poros en las partículas desde varios ángulos. Haciendo un acercamiento a los poros de una partícula (figura 3.3.8.a), se aprecia desde la perspectiva de dicha micrografía que el arreglo de los mismos es hexagonal. En la figura 3.3.8.b se esquematiza la forma en que el haz de electrones incidió sobre el acomodamiento de los poros.

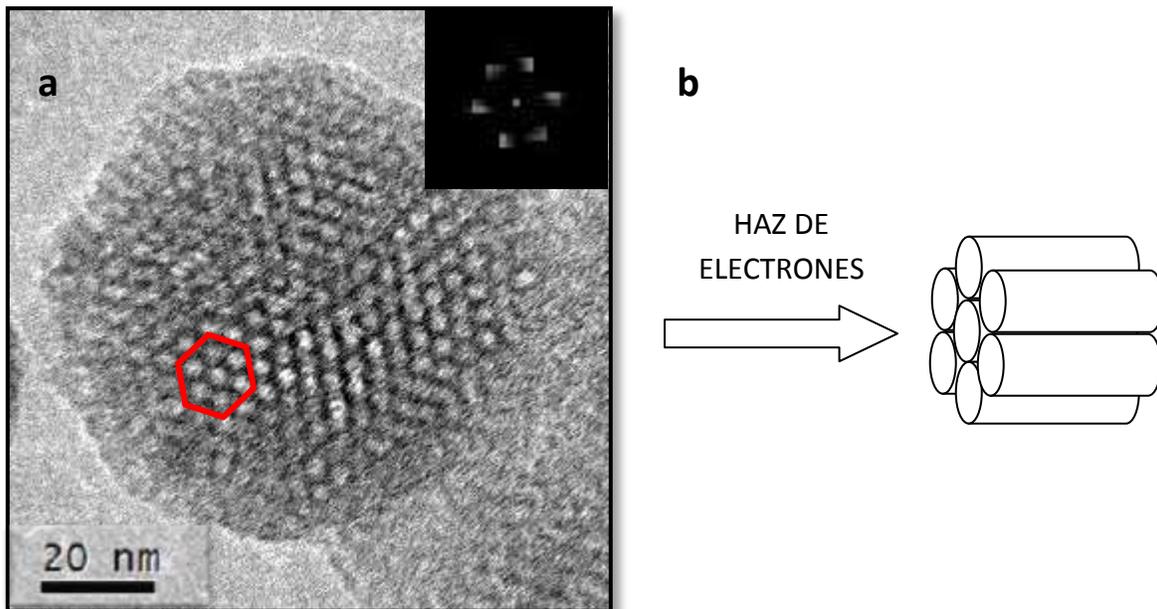
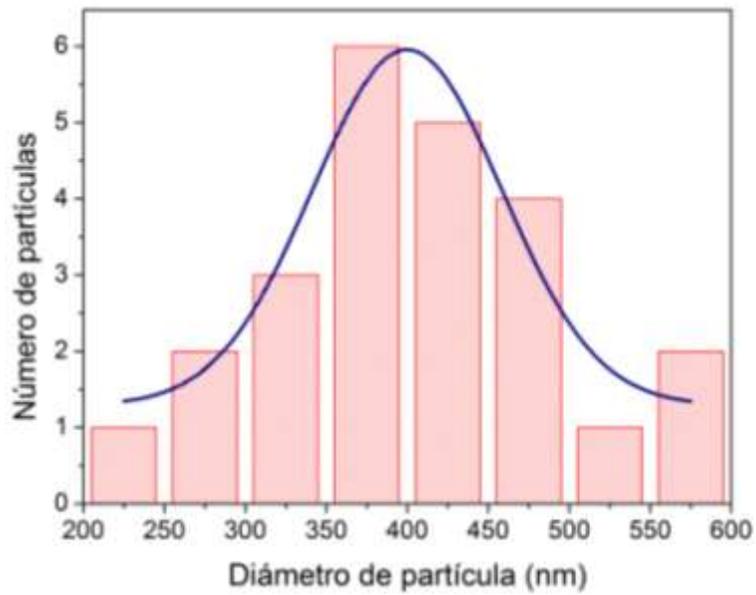
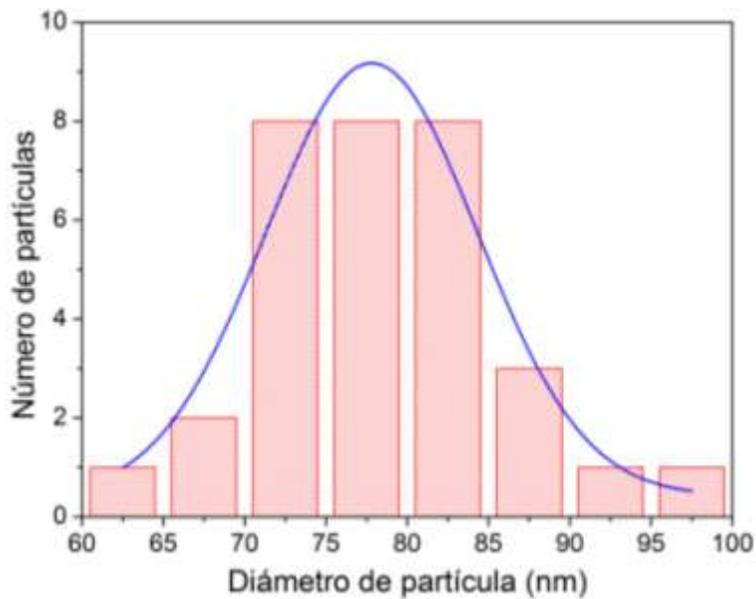


Figura 3.3.8 a) Arreglo hexagonal 2D de los poros en una partícula de SiO_2 , b) forma en la que incide el haz de electrones en el acomodamiento de los poros

Para hacer la estadística del diámetro promedio de las partículas se midieron 4 diámetros en cada partícula, dichos diámetros se promediaron obteniéndose un diámetro promedio por partícula. Con el diámetro promedio de cada partícula se hizo la estadística del diámetro promedio de las partículas. Esto se hizo en un conjunto de 24 partículas de la muestra **A** y en 29 partículas de la muestra **B**. Los histogramas de los diámetros promediados de las muestras **A** y **B** se presentan en la figura 3.3.9.



a



b

Figura 3.3.9. Histograma de tamaños de partículas de SiO₂ porosas: a) muestra **A** y b) muestra **B**

El valor promedio del diámetro de las partículas de SiO₂ se presenta en la tabla 3.3.2, además de la desviación estándar de dicho valor. El valor promedio de las partículas se calculó mediante el ajuste de una curva gaussiana.

	Diámetro (nm)	Desviación estándar (nm)
Muestra A	399	58.4
Muestra B	77.8	6.53

Tabla 3.3.2. Diámetro promedio de partículas de SiO₂ porosas, muestras **A** y **B**

3.4 Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro

3.4.1 Partículas de SiO₂ porosas

En la figura 3.4.1 se presenta la isoterma de adsorción-desorción de N₂ (a 77K) para la muestra **A** de las partículas de SiO₂ porosas. La forma de la isoterma es del tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (ver apéndice A), con un ciclo de histéresis tipo H₁. La isoterma tipo IV es característica de materiales mesoporosos. El ciclo de histéresis H₁ se asocia a poros regulares con canales no interconectados [24].

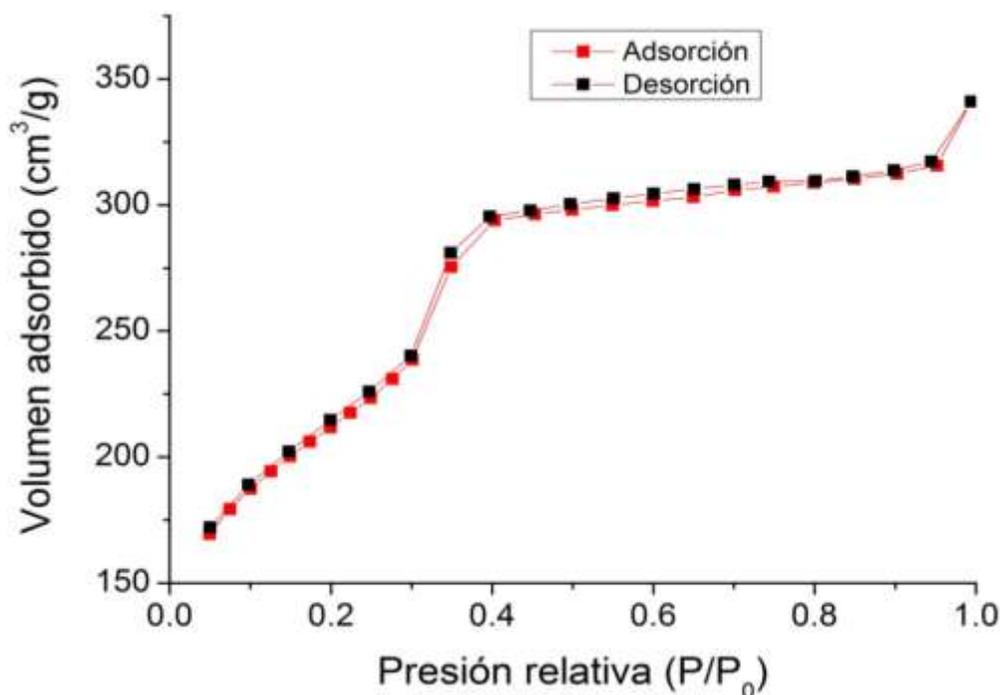


Figura 3.4.1. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para las partículas de SiO₂ porosas

Usando la parte lineal de la isoterma de adsorción y el modelo BJH [25] se obtuvo la distribución de tamaños de poro (figura 3.4.2), donde se observa que el diámetro de mayor ocurrencia es 27.3 Å. El área superficial de las partículas de SiO₂ porosas es de 639.2 m²/g y usando el modelo BET [26] se obtuvo un valor de 734.1 m²/g. En la tabla 3.4.1 se comparan los valores obtenidos para el área superficial, el volumen total de poro y el diámetro de poro (usando los métodos BJH y BET) con valores reportados en la literatura para materiales con la estructura MCM-41 [27] [28]. Los valores obtenidos aquí son consistentes con los valores reportados en la literatura.

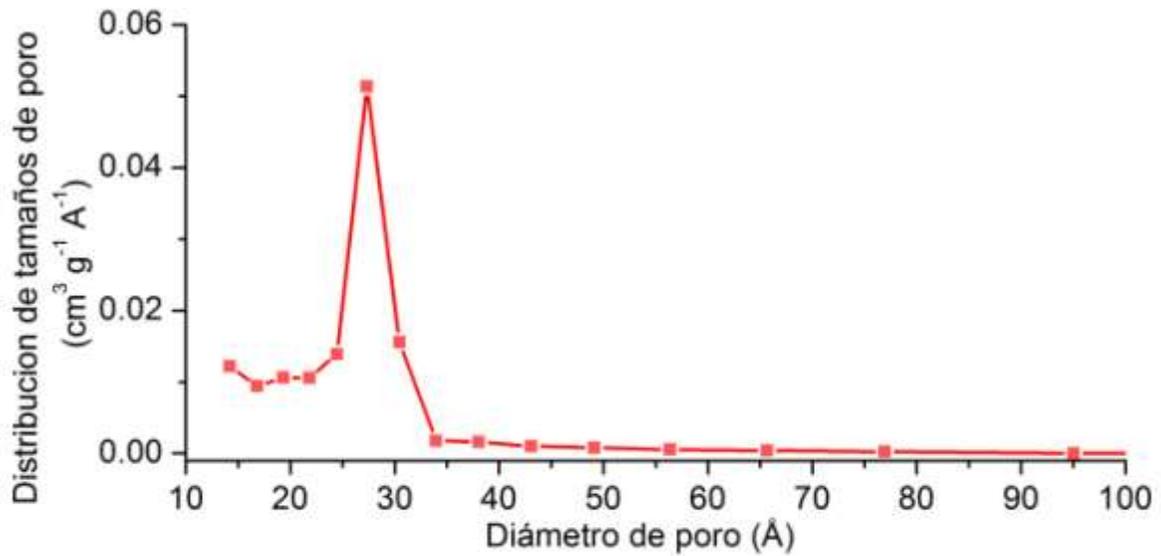


Figura 3.4.2. Distribución de tamaños de poro obtenida usando el método BJH

El grosor de la pared del poro, $t = a_0 - d$, es 19.35 Å. a_0 es el valor de la celda unitaria (tabla 3.2.1) y d es el diámetro de poro.

Área superficial (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro d (Å)	
734.1	0.267	14.55	BET
639.2	0.439	27.35	BJH
564.5	1.53	27	MCM-41 [27]
1120	1.03	34	MCM-41 [28]

Tabla 3.2.1 Área superficial, volumen total de poro y diámetro de poro de las partículas de SiO₂ porosas

3.5 Luminiscencia

3.5.1 Espectros de emisión ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$)

La figura 3.5.1 despliega los espectros de emisión de las partículas de SiO_2 y de las partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+} . La excitación de los electrones se hizo con radiación de longitud de onda de 390 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$), que corresponde a la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ del Eu^{3+} .

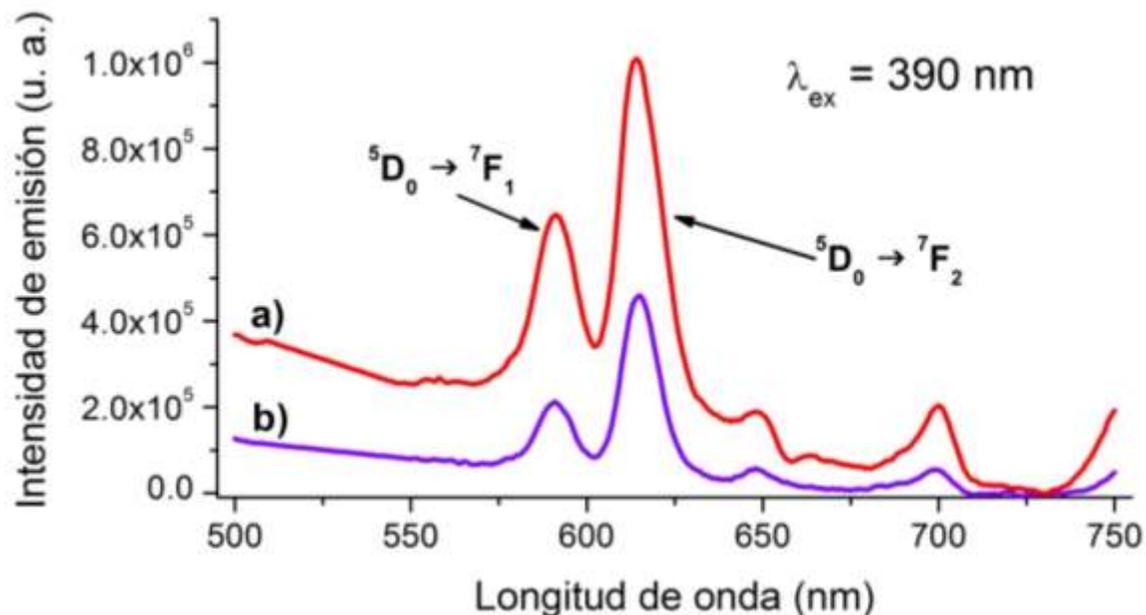


Figura 3.5.1. Espectros de emisión de a) partículas de SiO_2 porosas y de b) partículas SiO_2 sin poros impregnadas con Eu^{3+}

Tanto en el espectro de las partículas con poros como en el espectro de las partículas sin poros, se aprecian las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$). La emisión en 591 nm se debe a la transición dipolar magnética ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Mientras que las emisiones en 615 nm y 700 nm tienen su origen en las transiciones dipolares eléctricas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ [11].

Como se ve en la figura 3.5.1, la intensidad del espectro de emisión del Eu^{3+} es mayor cuando el ion se incorporó en las partículas de SiO_2 porosas. Esto puede deberse a que al incorporar los iones Eu^{3+} en los canales de las partículas porosas, se evitó su interacción con grupos OH, impidiendo el fenómeno conocido como “quenching” o desactivación de la luminiscencia [29].

En ambos espectros de emisión, la intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es superior a la de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, lo que indica que el Eu^{3+} ocupó sitios no centro simétricos tanto en las partículas de SiO_2 sin poros como con poros. En la sección 1.3, se dijo que el parámetro de asimetría da cuenta del grado de asimetría de los alrededores en los que se aloja el ion Eu^{3+} . En la tabla 3.5.1, se calcula el parámetro de asimetría de las partículas de SiO_2 impregnadas con Eu^{3+} y de las partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+} . Para calcular dicho parámetro se usaron las intensidades máximas de las emisiones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de la figura 3.5.1.

	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	Parámetro de asimetría $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$
Partículas de SiO_2 impregnadas con Eu^{3+}	592	614	2.65
Partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+}	592	614	1.93

Tabla 3.5.1. Parámetro de asimetría de las partículas de SiO_2 contaminadas con Eu^{3+} y de las partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+}

El parámetro de asimetría es menor para las partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+} , lo que implica que dichos iones se alojaron en sitios más simétricos, en comparación con las partículas sin poros. Nuevamente, esto puede deberse a que los iones Eu^{3+} se alojaron en los poros, aislándose de las influencias de los alrededores [22]. Dado que los iones se alojaron en sitios más simétricos en las partículas porosas, la probabilidad de que se de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ será menor.

3.5.2 Espectros de excitación ($\lambda_0 = 614 \text{ nm}$)

Los espectros de excitación, observando en 614 nm, sirvieron para determinar si la excitación en 390 nm es la que excita más electrones. Esto con el objetivo de obtener mejores mediciones del tiempo de vida media de la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Los espectros de excitación tomados de las partículas de SiO_2 impregnadas con Eu^{3+} y de las partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+} se presentan en la figura 3.5.2.

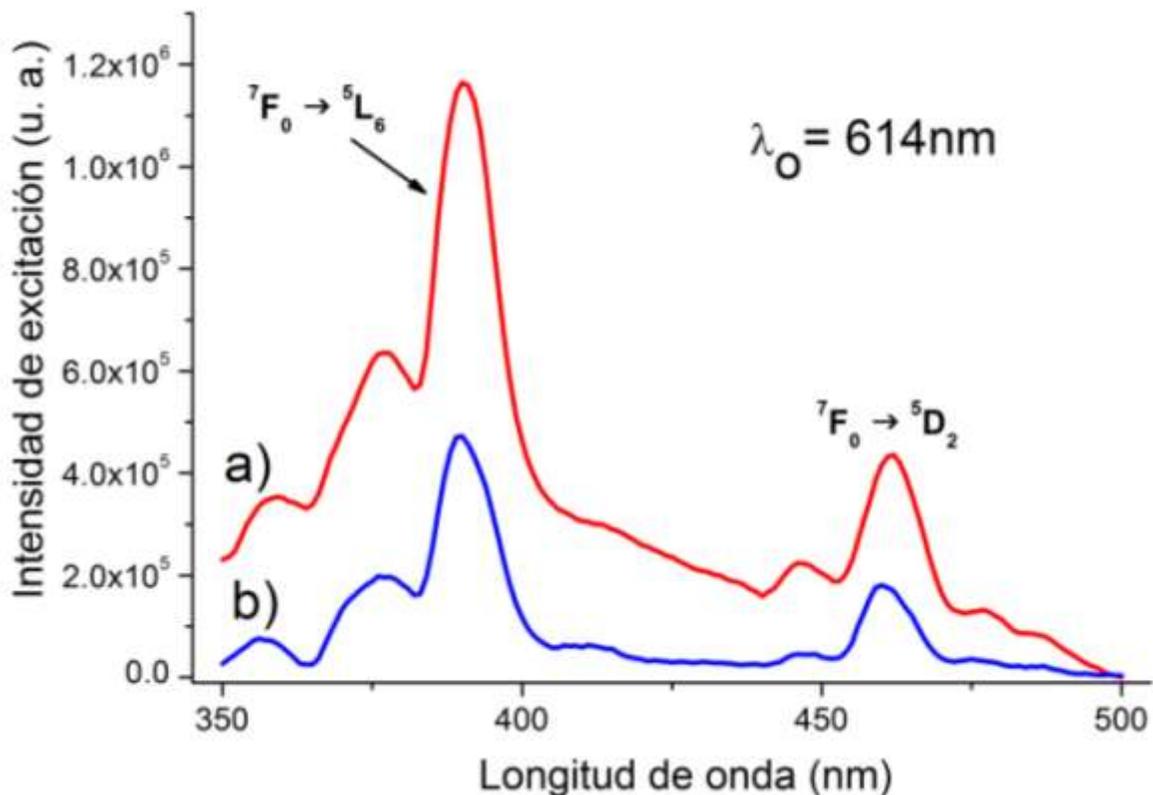


Figura 3.5.2. Espectros de excitación de las partículas de SiO_2 impregnadas con Eu^{3+} a) porosas y b) sin poros ($\lambda_0 = 615 \text{ nm}$)

En ambos espectros se observan las bandas centradas en 390 nm y 463 nm. Dichas bandas corresponden a las excitaciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

La intensidad de la emisión ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ es más del doble que la emisión de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$; es decir, el nivel energético donde se excitación más electrones (=mayor absorción de fotones) se da en los 390 nm, dicha longitud de onda corresponde a la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Por lo tanto, la excitación con longitud de onda de 390 nm es la más eficiente.

3.6 Tiempo de vida media de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

Para medir el tiempo de vida media de la transición hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se usó como longitud de onda de excitación 390 nm, dado que se da una mayor excitación de electrones.

En la figura 3.6.1 se presentan las curvas de decaimiento de la luminiscencia de: a) partículas de SiO_2 impregnadas con Eu^{3+} y de b) partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+} .

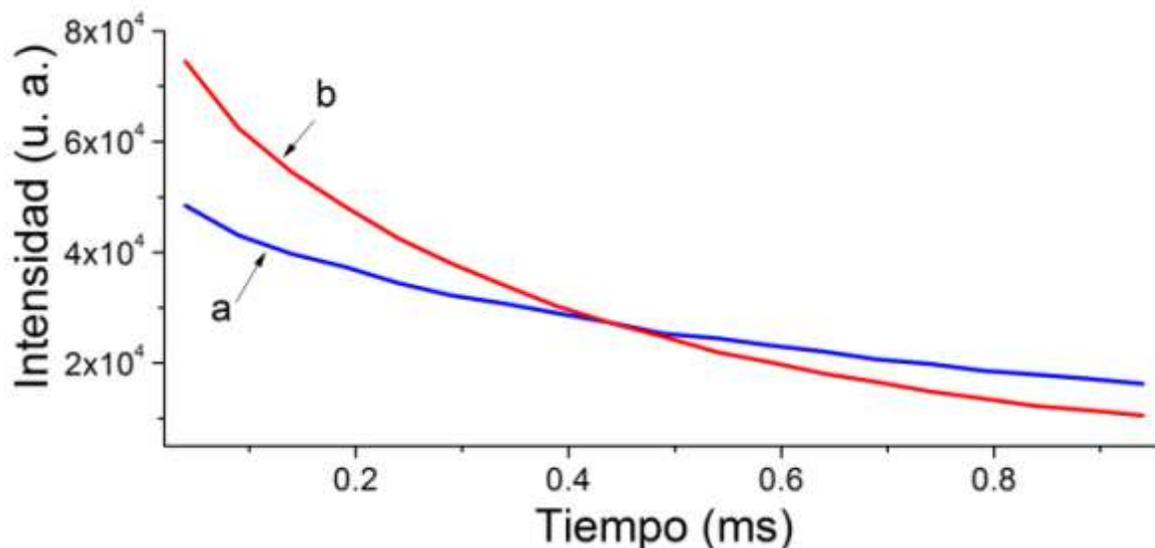


Figura 3.6.1. Curvas de decaimiento de la luminiscencia para a) partículas de SiO_2 impregnadas con Eu^{3+} y b) partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+}

Ambas curvas fueron ajustadas con una función exponencial como la que se presenta en sección 1.3, ecuación 1.4. El hecho de que las curvas de decaimiento pudieran ser modeladas con una exponencial simple, indica que, en promedio, la simetría de los sitios donde se alojaron los iones Eu^{3+} es similar.

El tiempo de vida media de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de las partículas de SiO_2 es 0.431 ± 0.010 ms y el de las porosas es 0.817 ± 0.023 ms (tabla 3.6.1).

	τ (ms)
Partículas de SiO_2 impregnadas con Eu^{3+}	0.431 ± 0.010
Partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+}	0.817 ± 0.023

Tabla 3.6.1. Tiempos de vida media de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

Como ya se había dicho en la sección anterior, en las partículas porosas la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es menos probable que en las partículas con poros, debido a que los iones Eu^{3+} se acomodaron en sitios más centro simétricos. Cuando la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es menos probable, los electrones pasarán más tiempo en el estado excitado, alargándose la vida media de la transición. Lo cual es congruente con los tiempos de vida media obtenidos.

Conclusiones

- Al sintetizar las partículas de SiO₂ (método de Stöber) y las partículas de SiO₂ porosas se formaron los enlaces característicos del SiO₂: tijereteo del enlace Si-O a 462 cm⁻¹, estiramiento simétrico de Si-O a 795-798 cm⁻¹, estiramiento simétrico del grupo Si-OH a 960 cm⁻¹, componentes transversal y longitudinal del estiramiento asimétrico de Si-O a 1038-1111 cm⁻¹ y 1198-1217 cm⁻¹, respectivamente.
- Al contaminar ambos sistemas con Eu(NO₃)₃·5H₂O se identificaron dos bandas en 849 cm⁻¹ y en 1385 cm⁻¹. Esta última se debe a la vibración de estiramiento asimétrica, ν_{as} , del NO₃.
- Las diferencias en intensidad y frecuencia de las vibraciones en el intervalo 960-1220 cm⁻¹ entre las partículas porosas sin impregnar y las impregnadas con Eu³⁺ se deben a la introducción de los iones Eu³⁺ en los poros de las partículas de SiO₂.
- Los poros de las partículas de SiO₂ porosas tienen un ordenamiento de poros hexagonal 2D, conocido como estructura hexagonal MCM-41. El parámetro de celda unitaria hexagonal para la muestra **A** fue de $a_0 = 46.7 \text{ \AA}$ y para la muestra **B** fue de $a_0 = 47.6 \text{ \AA}$.
- La aparición de picos de difracción de rayos X, entre los 3° y 6°, en los patrones de difracción de las muestras **A** y **B**, indican que el ordenamiento hexagonal 2D de los poros se da a distancias grandes. En el caso de la muestra **C** no aparecieron dichos picos de difracción, lo que indica que no hubo un ordenamiento a grandes distancias de los poros.
- Las micrografías obtenidas con el TEM, permitieron ver que las partículas de SiO₂ y las partículas de SiO₂ porosas tienden a la forma esférica.
- El diámetro promedio de las partículas de SiO₂ es **$d = 106.8 \text{ nm} \pm 17.9 \text{ nm}$** (figura 3.3.2).
- En las micrografías obtenidas mediante contraste Z, de las partículas de SiO₂ impregnadas con Eu³⁺ (figura 3.3.4), se aprecia que el Eu³⁺ se adhirió a la superficie de las partículas.
- El diámetro de las partículas de SiO₂ porosas (figura 3.3.5) para la muestra **A** fue de **$d = 399 \pm 58.4 \text{ nm}$** y para la muestra **B** fue de **$d = 77.8 \pm 6.53 \text{ nm}$** .
- En las micrografías de las partículas porosas, muestras **A** y **B** (figuras 3.3.6 y 3.3.8), se aprecia el arreglo hexagonal 2D de los poros, desde diferentes perspectivas.
- La isoterma de adsorción-desorción de las partículas de SiO₂ porosas corresponde al tipo IV (clasificación de la IUPAC) que es característica de materiales mesoporosos.
- El área superficial de las partículas de SiO₂ porosas, obtenida con la ecuación BET, fue de 734.1 m²/g. El tamaño de poro de las partículas de SiO₂ porosas fue de 27.35 Å (usando el modelo BJH). El volumen total de poro para las partículas porosas fue 0.439 (cm³/g).

- Los espectros de emisión ($\lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$) para ambos sistemas (figura 3.5.1), exhiben cuatro bandas en 592 nm, 614 nm, 651 nm y 700 nm que corresponden a las emisiones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente.
- El parámetro de asimetría para las partículas de SiO_2 impregnadas con Eu^{3+} fue de 2.65 y para las partículas de SiO_2 porosas impregnadas con Eu^{3+} fue de 1.93. Esto indica que los iones Eu^{3+} , al ser impregnados en las **partículas porosas**, se acomodaron en sitios con **simetría mayor** (volviéndose **menos probable la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$**) con respecto a las **partículas sin poros**. Esto pudo deberse a que los iones Eu^{3+} se alojaron en los poros creando un efecto de aislamiento de sus alrededores.
- La vida media de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ del Eu^{3+} para las partículas de SiO_2 fue de **$0.431 \pm 0.010 \text{ ms}$** y para las partículas de SiO_2 porosas fue de **$0.817 \pm 0.023 \text{ ms}$** . Esto significa que la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es menos probable en las partículas de SiO_2 porosas, es decir, mientras más prohibida sea la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, más tiempo pasarán los electrones en el estado excitado y por tanto el tiempo de vida media de la transición será mayor.
- Las partículas de SiO_2 porosas ofrecieron a los iones Eu^{3+} sitios de acogida con mayor centro simetría que las partículas sin poros.

Referencias

- [1] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, **1968**, 62-69.
- [2] M. Ibasate-Muñoz, Tesis doctoral: Cristales fotónicos basados en ópalos, Madrid, **2003**.
- [3] P. Muller, Glossary of terms used in physical organic chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 66, **1994**, 1099.
- [4] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, L. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems, 54, **1985**, 603-619.
- [5] D. C. Calabro, E. W. Valyocsik, F. X. Ryan, In situ ATR/FTIR study of mesoporous silicate syntheses, *Microporous Materials*, 7, **1996**, 243-259.
- [6] Editado por: W. R. Moser, *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods*, Academic Press, **1996**.
- [7] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, New York, W. H. Freeman and Company, **2006**, 685-686.
- [8] J. S. Beck, J. C. Vartuli, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114, **1992**, 10834-10843.
- [9] J. García Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, **2005**.
- [10] R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Gaft, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, S. Bianketti, Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol-gel glasses, *Optical Materials*, 24, **2003**, 1-13.
- [11] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, New York, Interscience Publications, **1965**, 205-207.
- [12] Editado por: W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Fundamentals on Phosphors*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [13] J. Chen, J. Wang, F. Zhang, D. Yan, G. Zhang, R. Zhuo, P. Yan, Structure and photoluminescence property of Eu-doped SnO₂ nanocrystalline powders fabricated by sol-gel calcination process, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, **2008**, 105306.
- [14] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, **2006**.
- [15] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and*

AEM, Springer, **2005**.

- [16] S. Gai, P. Yang, J. Hao, W. Wang, N. Niu, F. He, D. Wang, J. Lin, Fabrication of luminescent and mesoporous core-shell structured nanocomposites and their application as drug carrier, *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, **2010**, 128-135.
- [17] T. Steffen, *Spectroscopic Tools*, [En línea]. Disponible en : <http://www.science-and-fun.de/cgi-bin/irwiz-more2.pl>. [Último acceso: 07 Agosto 2013].
- [18] M. A. Karakasside , D. Petridi, D. Gournis, Infrared reflectances study of thermally treated Li- and Cs- montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 45, **1997**, 649-658.
- [19] C. Peng, H. Zhang, J. Yu, Q. Meng, L. Fu, H. Li, L. Sun, X. Guo, Synthesis, characterization, and luminescence properties of the ternary europium complex covalently bonded to mesoporous SBA-15, *Journal of Physical Chemistry B* , 109, **2005**,15278-15287.
- [20] D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger, MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation, *Colloids and Surfaces*, 187-188, **2001**, 109-116.
- [21] J. S. Beck, J. C. Vartuli, Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1, **1996**, 76-87.
- [22] X. Guo, L. Fu, H. Zhang, L. D. Carlos, C. Peng, J. Guo, J. Yu, R. Deng, Sun L., Incorporation of luminescent lanthanide complex inside the channels of organically modified mesoporous silica via template-ion exchange method, *New Journal of Chemistry*, 29, **2005**, 1351-1358.
- [23] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, **1956**, 84.
- [24] J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption*, Elsevier, **2006**.
- [25] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73, **1951**, 373-380.
- [26] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, **1938**, 309-319.
- [27] D. D. Pham, Q. K. Dinh, T. H. Tran, Removal of organic template from mesoporous MCM-41, *Journal of science, Hue University*, 69 , **2011**.
- [28] J. R. Matos, Mercuri L. P., M. Jaroniec, M. Kruk, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *Synthesis and*

characterization of europium-doped ordered mesoporous silicas, *Journal of Materials Chemistry*, 11, **2001**, 2580-2586.

- [29] E. DeOliveira, C. R. Neri, O. A. Serra, A. G. S. Prado, Antenna Effect in Highly Luminescent Eu^{3+} Anchored in Hexagonal Mesoporous Silica, *Chemistry of Materials*, 19, **2007**, 5437-5442.

APÉNDICE

Tipos de isotermas

La isoterma de adsorción es la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y una presión dada (o presión relativa p/p_0). Según la clasificación de la IUPAC, existen seis tipos de isotermas (figura A.1).

El tipo I es característico de materiales microporosos. Debido a la alta energía de adsorción de los microporos el gas se adsorbe a bajas presiones. Es por esta razón que la isoterma aumenta rápidamente a bajas presiones.

El tipo II es característico de materiales sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. El inicio de la parte lineal de la curva (punto B) da cuenta de la formación de la capa monomolecular. El punto B sirve para estimar la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular.

El tipo III es poco común y su forma es un indicativo de una interacción débil entre el adsorbato y el adsorbente.

El tipo IV es característico de los materiales mesoporosos. El rasgo característico de esta isoterma es su lazo de histéresis. Este aparece debido a que el llenado de los poros se da mediante el fenómeno de condensación capilar.

El tipo V se da, al igual que el tipo III, en materiales donde las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. El lazo de histéresis se asocia al proceso de llenado y vaciando de los poros.

Finalmente, el tipo VI se conoce como isoterma escalonada y es la menos común de las isotermas. Su forma se asocia a la adsorción capa por capa sobre superficies altamente homogéneas respecto al adsorbato.

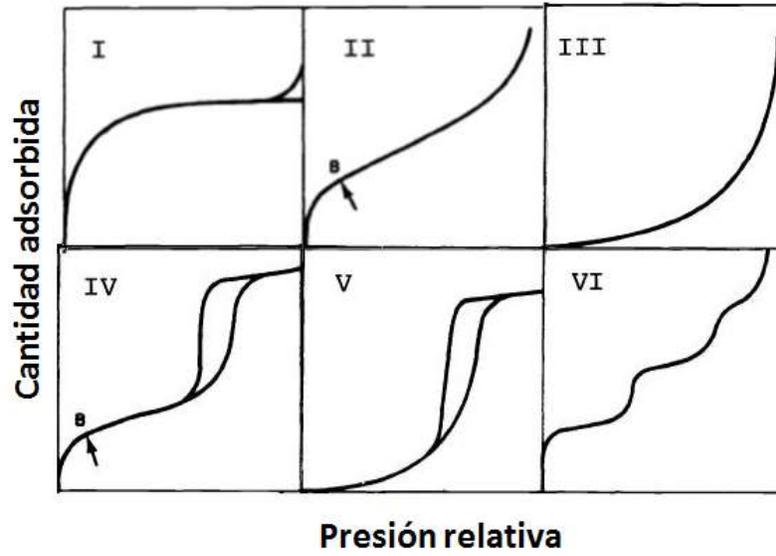


Figura A.1. Clasificación de Isothermas de adsorción

"2nd Chorus" (fragmento)

...Wild man

Who kill

Have Karmas

Of ill

Good man

Who love

Have Karmas

Of dove ...

Jack Jerouack, Mexico City Blues