



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS DEL COMPUESTO $(\text{BiSb})\text{Fe}_2\text{O}_7$ POR EL MÉTODO DE SALES
FUNDIDAS Y SU CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
JESÚS ALBERTO LEÓN FLORES

TUTOR PRINCIPAL
M. EN C. JOSÉ LUIS PÉREZ MAZARIEGO
FACULTAD DE CIENCIAS

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. VIVIANNE MARQUINA FÁBREGA
FACULTAD DE CIENCIAS
DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO D.F., MAYO, 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Of. PCeIM/467/15

C. JESÚS ALBERTO LEÓN FLORES.
P R E S E N T E

De acuerdo a su solicitud, para presentar su examen de grado de Maestro correspondiente al Programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que defenderá su tesis titulada **"Síntesis del compuesto (BiSb) Fe₂O₇ por el método de sales fundidas y su caracterización por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer "**, le informo que el Comité Académico en su sesión del 25 de marzo de 2015, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. José Manuel Hernández Alcántara	Instituto de Física.
Primer Vocal	M. en C. José Luis Pérez Mazariego	Facultad de Ciencias.
Segundo Vocal	M. en C. Raúl Wayne Gómez González	Facultad de Ciencias.
Tercer Vocal	Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte	Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.
Secretario	Dr. Lauro Bucio Galindo	Instituto de Física.

Agradeceré a usted entregar en esta coordinación los votos aprobatorios con la firma de cada jurado, en las formas anexas, y ponerse de acuerdo con su jurado para definir la fecha del examen y hacérmelo saber.

Se le informa al jurado que cuenta con un plazo de 20 días hábiles para evaluar la tesis y emitir su dictamen. Y por acuerdo del Comité Académico del 27 de agosto de 2014, la validez de este jurado será de seis meses.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

Atentamente
 Cd. Universitaria, D.F., a 6 de abril de 2015.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"



DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA.
COORDINADOR

c.c.p.-Integrantes del Jurado

Agradecimientos personales

Quiero agradecer a mis padres por su apoyo incondicional que durante toda la vida me han otorgado, por su cariño y sus enseñanzas. Gregorio, Maria Elena: muchas gracias, los quiero.

Temoc gracias por tu apoyo, tus grandes consejos, tu amistad y tu cariño durante toda la vida. Por tu ejemplo y motivación que tienes al realizar proyectos y por el gran amor a la ciencia que contagias. También te quiero hermanin.

Shirley Sarai, mi querida Física y compañera de vida, te agradezco todo este tiempo a mi lado. Gracias por que durante todo este proyecto de maestría, durante los días y las noches, los desvelos, los buenos momentos y los días de frustración, los compartiste conmigo. Por todos tus comentarios que enriquecieron este trabajo. Por todo tu amor.

Quiero agradecer a la gran familia FAM: Jose Luis, Vivianne, Raúl, Marily, Manuel, Pepe, Rosalia, Martín. Gracias por haberme recibido con mucho cariño en el laboratorio. Por los grandes momentos que pase con ustedes, por su gran calidad como personas. Por todo su apoyo y sus comentarios en este proyecto de investigación.

A Roberto, Angola, Carlos, Pavel y Jorge. Muchas gracias por los todos los momentos divertidos que compartimos, por las acaloradas y eufóricas platicas, me divertía mucho. Muchas gracias por su amistad. Muchas gracias por su ayuda en un campo que me era totalmente ajeno y desconocido.

A mi segunda familia, por todo su apoyo durante estos dos años que duro este proyecto. A mis suegros Carlos, Graciela. Al buen Pariz. Gracias por soportar todos esos días en los que parecía no estar, por motivos de trabajo, pero sin embargo, siempre estuve allí.

A ustedes. Por que si bien, la motivación era personal, la fuerza siempre me la dieron ustedes, siempre en mi mente y en mi corazón. Con la intención de que siempre se preparen, y siempre tengan amor por aquello a lo que se dediquen.

A mi querida UNAM, por todo lo que me has otorgado, siempre estoy agradecido. GOYA, GOYA CACHUN CAHUN RA RA CACHUN CACHUN RA RA GOYA, UNIVERSIDAD!!!!



Agradecimientos

Agradezco al posgrado en ciencia e ingeniería de materiales el apoyo otorgado.

Agradezco al CONACYT el apoyo económico brindado mediante su programa de becas de maestría.

Agradezco el apoyo otorgado por la DGAPA proyecto IN115612.

Agradezco a los tutores de este trabajo, M. en C José Luis Pérez Mazariego, Dra. Vivianne Marquina Fábrega y Dr. Raúl Escamilla Guerrero, por todo el tiempo de asesoría otorgado. Gracias a sus oportunos comentarios y observaciones el desarrollo de este trabajo de investigación llego a su termino.

Agradezco a la Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte, al M. en C. Raúl Wayne Gómez González, al Dr. Lauro Bucio Galindo y al Dr. José Manuel Hernández Alcántara por haber aceptado ser parte del jurado y enriquecer el presente trabajo de tesis.

”La utopía está en el horizonte. Camino dos pasos, ella se aleja dos pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá. ¿Entonces para que sirve la utopía? Para eso, sirve para caminar.”

-Eduardo Galeano-

Índice general

1. Introducción	11
1.1. Estructura cristalina Pirocloro	11
1.1.1. Pirocloro $(BiSb)Fe_2O_7$	15
1.2. Síntesis por sales fundidas	16
1.2.1. Metodología general de la síntesis por sales fundidas	16
1.2.2. Mecanismos de reacción en la síntesis por sales fundidas	17
1.2.3. Consideraciones en la síntesis por sales fundidas	19
1.3. Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld	20
1.4. Espectroscopia Mössbauer	27
1.4.1. Absorción nuclear resonante	27
1.4.2. Forma de la línea de absorción	29
1.4.3. Efecto Mössbauer en el isótopo ^{57}Fe	30
1.4.4. Parámetros Mössbauer: Interacciones hiperfinas	32
2. Síntesis del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$	36
3. Caracterización	39
3.1. Difracción de rayos x	40
3.2. Espectroscopia Mössbauer	47
3.3. Refinamiento Rietveld	53
4. Discusión de resultados	58

5. Conclusiones	66
Bibliografía	70

Resumen

En este trabajo el compuesto tipo pirocloro $(BiSb)Fe_2O_7$ se sintetizó por primera vez mediante el método de sales fundidas. A pesar de que con este método se obtuvieron trazas de las fases $FeSbO_4$ y Fe_2O_3 , nos permitió controlar la aparición de la fase secundaria $FeSbO_4$. Se encontró que todas las muestras sintetizadas presentan un remanente de aproximadamente el 20 % molar de Fe_2O_3 . Las mejores muestras se obtuvieron cuando la concentración de sales respecto al producto $(BiSb)Fe_2O_7$ fue de 4:1 y 5:1 con 1 hora de calcinado a 950°C . Posteriormente, ambas muestras se sometieron a un tratamiento con HCl para eliminar la fase Fe_2O_3 remanente. El pirocloro también fue sintetizado mediante reacción por estado sólido en un tratamiento térmico de 25 horas a 1020°C . El compuesto obtenido mediante reacción por estado sólido también presenta trazas de la fase Fe_2O_3 y de la fase secundaria $FeSbO_4$.

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer. En todas las muestras se encontró la estructura típica de un pirocloro con grupo espacial Fd3m (No. 227). Los espectros Mössbauer muestran que la ocupación de los sitios catiónicos se modifica, debido a la presencia de dos sitios de hierro no equivalentes dentro de la estructura. Mediante refinamiento Rietveld se estimó el cambio en la estequiometría como consecuencia del desorden catiónico en la estructura. El compuesto obtenido es de la forma $(BiFe_{0.32})(Sb_{0.72}Fe_{1.28})O_{7-\delta}$.

Motivación

En la actualidad el desarrollo de nuevos materiales requiere explorar estructuras cada vez mas complejas que ofrezcan propiedades de gran interés para posibles aplicaciones. En el campo de los materiales cerámicos, los compuestos con estructura pirocloro con formula $A_2B_2O_7$ han tenido un auge importante en los últimos años. Se ha reportado que se pueden aplicar para el tratamiento de desechos radiactivos, así como ser usados en reacciones de catálisis para la producción de hidrogeno.^{[1] [2] [3]}

Las diferentes propiedades y aplicaciones que puede presentar un pirocloro dependen de la naturaleza química de los cationes A y B, y cómo éstos se acomodan dentro de la estructura cristalina. En el presente trabajo de tesis se propone la síntesis por sales fundidas del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$ a partir de los reactivos Fe_2O_3 , Bi_2O_3 y Sb_2O_5 . Este método se eligió para la formación del pirocloro, ya que se ha reportado en la literatura como una técnica que disminuye considerablemente los tiempos de calcinación y temperatura de formación de óxidos complejos.^{[4] [5] [6] [7]}.

Capítulo 1

Introducción

En el presente capítulo se presentan las características estructurales de los compuestos tipo pirocloro de la forma general $A_2B_2O_6O'$ las cuales ayudaran posteriormente a la descripción del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$. También se presenta una descripción del método de síntesis por sales fundidas con la finalidad de proporcionar un panorama general del proceso de síntesis, debido a que la descripción a detalle del proceso experimental se dejará para capítulos posteriores. Finalmente se presentan las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar al pirocloro $(BiSb)Fe_2O_7$: difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer.

1.1. Estructura cristalina Pirocloro

Los compuestos con estructura tipo pirocloro tienen de forma general la composición $A_2B_2O_6O'$ y cristalizan en una estructura cúbica con grupo espacial Fd3m (No. 227) con ocho formulas por celda unidad ($Z=8$). En general la estructura cristalina pirocloro posee cuatro sitios cristalográficos no equivalentes: 16d, 16c, 48f y 8b. El sitio con el catión A es ocupado generalmente por un elemento de tierra rara o un alcalino térreo y

se encuentra coordinado con ocho átomos de oxígeno como vecinos más cercanos. Seis átomos equidistantes entre ellos, correspondientes al oxígeno denominado normalmente como O_{48f} y dos correspondientes a oxígenos denominados O_{8b} no equidistantes y fuera del plano que forman los átomos de oxígeno O_{48f} .

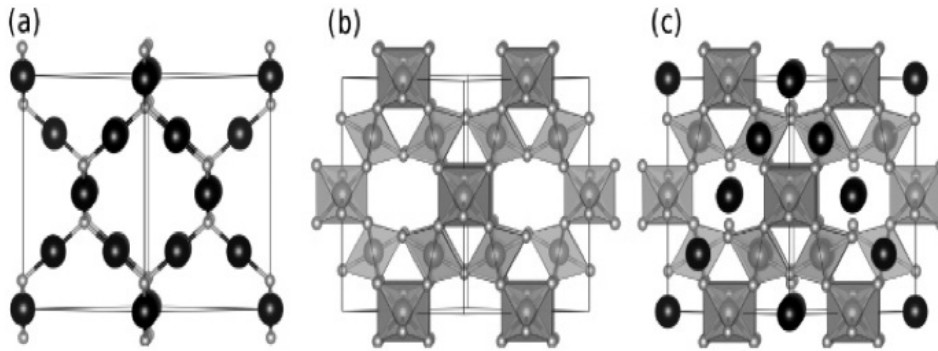


Figura 1.1: Representación de una estructura pirocloro mediante la superposición de dos subredes.

Por otro lado, el sitio B es ocupado comúnmente por un metal de transición y se encuentra coordinado con 6 átomos de oxígeno O_{48f} ^[8]. Los sitios A y B forman parte de dos sub-redes entrelazadas como se muestra en la figura(1.1). Las posiciones atómicas de todos los iones A, B y O_{8b} son fijas, excepto la posición del O_{48f} , como se muestra en las Tablas (1.1) y (1.2)¹.

¹Ambas tablas son equivalentes y sólo difieren del origen que se escoja para la descripción de la estructura cristalina.

Átomo	x	y	z	Sitio	Simetría puntual
A	0.625	0.625	0.625	16d	$\bar{3}m$
B	0.125	0.125	0.125	16c	$\bar{3}m$
O_{48f}	x_{48f}	0	0	48f	$2 . m m$
O_{8b}	0.5	0.5	0.5	8b	$\bar{4} 3 m$

Tabla 1.1: Se muestran las posiciones atómicas del grupo espacial Fd3m cuando el origen es el sitio 8b

Átomo	x	y	z	Sitio	Simetría puntual
A	0.5	0.5	0.5	16d	$\bar{3}m$
B	0	0	0	16c	$\bar{3}m$
O_{48f}	x_{48f}	0.125	0.125	48f	$2 . m m$
O_{8b}	0.325	0.325	0.325	8b	$\bar{4} 3 m$

Tabla 1.2: Se muestran las posiciones atómicas del grupo espacial Fd3m cuando el origen es el sitio 16c

Los poliedros de coordinación alrededor de los sitios A(16d) y B(16c) en un pirocloro cambian de acuerdo a los posibles valores que puede adquirir el parámetro x_{48f} , el cual puede variar desde $x_{48f} = 0.3125$ hasta $x_{48f} = 0.375$ cuando el origen se considera en el sitio B(16c). Cuando el parámetro $x_{48f} = 0.3125$, se forma un octaedro perfecto alrededor del catión B(16c) mientras que el catión A(16d) estará coordinado con un hexágono distorsionado de 6 oxígenos O_{48f} cuyo plano será perpendicular a $O' - A - O'$; la distancia $A - O'$ será en general más pequeña que la distancia $A - O$. Por otro lado, cuando $x_{48f} = 0.375$ el catión A(16d) estará ahora coordinado con un cubo regular formado por 8 oxígenos mientras que el catión B(16c) estará coordinado en el centro de otro cubo con dos oxígenos faltantes en una de las diagonales (Figuras 1.2, 1.3, 1.4). Para un compuesto pirocloro el ángulo formado por los átomos $B - O - B$ tiene un valor que se encuentra entre 120° y 140° mientras que el ángulo formado por los átomos

$A - O' - A$ siempre tiene un valor de 109° .

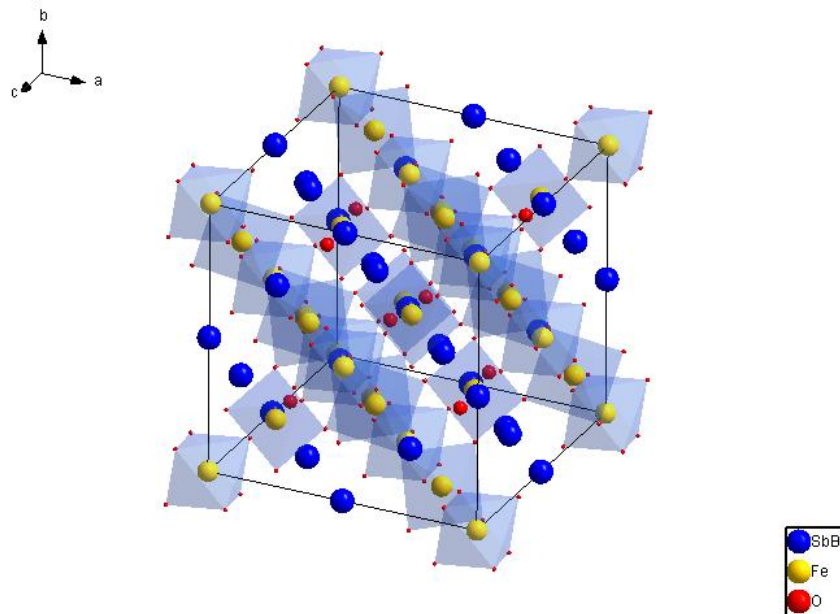


Figura 1.2: Octaedros de coordinación alrededor del sitio B cuando el parámetro $x_{48f} = 0.3125$.

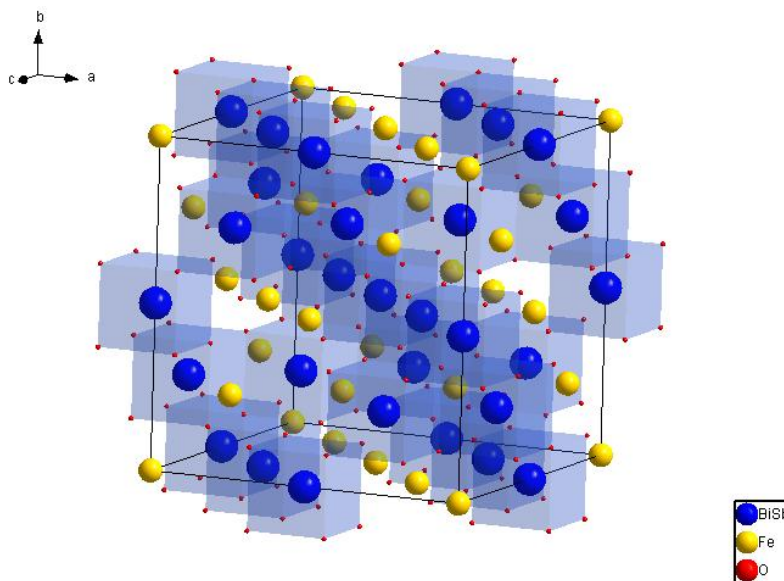


Figura 1.3: Cubos de coordinación alrededor del sitio A cuando el parámetro $x_{48f} = 0.375$.

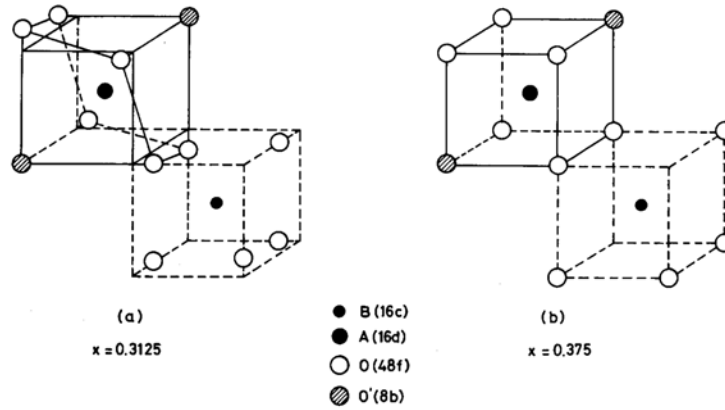


Figura 1.4: Diferentes arreglos de coordinación alrededor de los sitios A y B de acuerdo a los diferentes valores que puede adquirir x_{48f} .

1.1.1. Pirocloro ($BiSb$) Fe_2O_7

El compuesto ($BiSb$) Fe_2O_7 fue obtenido por primera vez vía reacción de estado sólido por Luan et al^[9] y fue reportado con una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial $Fd3m$, con los parámetros de red y posiciones atómicas que se presentan en la tabla (1.3). En dicho trabajo, reportan que obtienen al pirocloro en fase pura sin efectos de desorden en los sitios catiónicos; sin embargo esta afirmación se encuentra alejada de la realidad como se mostrará en el presente trabajo.

Parametro de red (Å) a=10.41029						
Átomo	Sitio	x	y	z	Ocupación	
Bi	16d	0.5	0.5	0.5	0.5	
Sb	16d	0.5	0.5	0.5	0.5	
Fe	16c	0	0	0	1	
O_{48f}	48f	-0.14538	0.125	0.125	1	
O_{8b}	8b	0.325	0.325	0.325	1	

Tabla 1.3: Parámetros reportados del compuesto ($BiSb$) Fe_2O_7 (Luan et al, 2012).

1.2. Síntesis por sales fundidas

La síntesis por sales fundidas es una técnica utilizada para la formación de óxidos cerámicos complejos mediante el empleo de una sal como medio líquido de reacción y óxidos como reactivos iniciales, de tal manera que el medio líquido aumenta la movilidad de las especies reactivas. Consecuentemente, tendremos una reducción considerable en los tiempos de síntesis y con esto un ahorro de energía, lo cual representa una ventaja respecto a la reacción por estado sólido, que es el método de síntesis estándar en la formación de materiales cerámicos. Con esto se pretende ofrecer una alternativa en la ciencia e ingeniería de los materiales, ya que la síntesis por sales fundidas es un proceso que ofrece un mecanismo de obtención relativamente sencillo, fácilmente escalable y en el cual el único residuo de la reacción de formación es agua salada. Si consideramos esto último, podemos suponer que la síntesis por sales fundidas ofrece una ventaja de frente al método por sol-gel, en donde los procesos laboriosos de síntesis, la presencia de residuos contaminantes o la existencia de reactivos intermedios volátiles y la dificultad de escalamiento del proceso, son problemas constantes.

1.2.1. Metodología general de la síntesis por sales fundidas

En primera instancia se mezclan los óxidos reactivos y la sal. Los óxidos reactivos se colocan en cantidades estequiométricas del compuesto que se desea obtener y la sal se agrega en una proporción molar de tal forma que sea la cantidad más conveniente para promover la mejor movilidad de los reactivos. La mezcla de reactivos y sal debe someterse a un proceso de molienda para asegurar que se obtenga un polvo lo más homogéneo posible y así asegurar que los óxidos se encuentren rodeados en todo momento por granos de sal.

Posteriormente, la mezcla homogénea obtenida de la molienda se calcina a una temperatura superior a la temperatura de fusión de las sales utilizadas. Generalmente es

suficiente con una hora de tratamiento térmico; sin embargo esto puede variar dependiendo del producto que desee sintetizarse y del tipo de mecanismo por el cual se esté desarrollando la reacción. Una vez cumplido el tiempo de calcinado, la muestra se deja enfriar en aire hasta que alcance la temperatura ambiente. Cuando la muestra se encuentra a temperatura ambiente se obtiene sal solidificada que cubre al producto obtenido. Con la finalidad de separar el producto deseado de la sal, la muestra se somete a un lavado con agua desionizada, para asegurar la completa disolución de la sal en el agua. Finalmente, la solución salina con una mezcla del producto deseado, muy similar a una suspensión debido a que los óxidos no son solubles en agua, se filtra para obtener solamente el nuevo compuesto sintetizado.

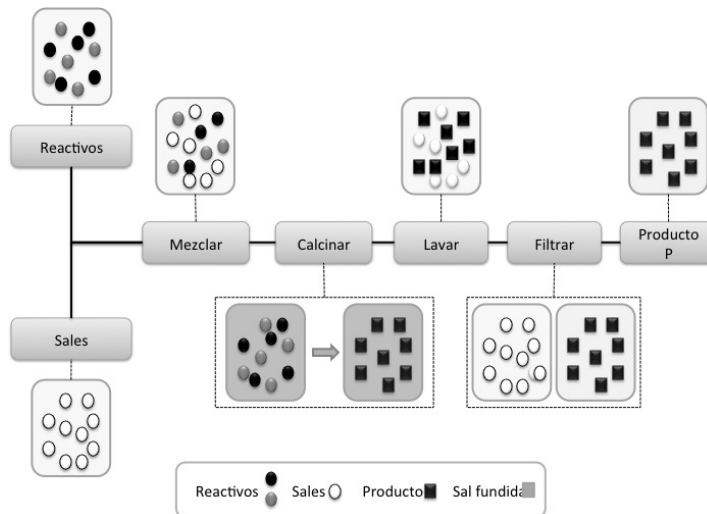


Figura 1.5: Proceso en la síntesis por sales fundidas

1.2.2. Mecanismos de reacción en la síntesis por sales fundidas

Al aplicar un tratamiento térmico, de tal forma que comience a fundirse la sal, ésta actuará como si fuera un solvente para los óxidos reactivos. Bajo estas condiciones las moléculas de los óxidos se dispersan, disocian, reorganizan y difunden a través del medio líquido y, al mantener el calentamiento, las partículas del producto se comien-

zan a formar mediante mecanismos de nucleación y crecimiento. En la síntesis por sales fundidas existen dos mecanismos diferentes para la reacción: uno es identificado como *disolución-precipitación* y el otro como *plantilla de crecimiento*. Es importante mencionar que ambos mecanismos de reacción están fuertemente relacionados con la solubilidad que tienen los óxidos en la sal seleccionada.

El mecanismo de *disolución-precipitación* promueve la formación de las partículas del producto mediante dos etapas: la reacción y el crecimiento. En la etapa de reacción los óxidos reactivos, que poseen una solubilidad muy similar entre ellos, se disuelven en la sal fundida dando origen a un líquido homogéneo en el cual las partículas del producto precipitaran al sobrepasar el valor límite de solubilidad. En la etapa de crecimiento las partículas pequeñas del producto, recientemente formadas, nuclean sobre la superficie de partículas más grandes, promoviendo el crecimiento de los cristales del compuesto deseado. Mediante el mecanismo de *disolución-precipitación* la síntesis de los compuestos es rápida, respecto a la reacción por estado sólido, y en ocasiones se puede obtener el compuesto con sólo algunas decenas de minutos de calcinado.

En el mecanismo de *plantilla de crecimiento* la solubilidad de uno de los óxidos reactivos es menor a la de los demás de tal forma que los óxidos más solubles se disuelven en la sal fundida y se difunden a través de la superficie de las partículas del reactivo menos soluble, el cual proporciona la superficie para que se lleve a cabo la reacción, consecuentemente, la formación del producto se lleva a cabo sobre la última capa sin disolver del óxido menos soluble. Como consecuencia de la baja solubilidad de uno de los reactivos se tiene que la reacción es rápida en su etapa inicial pero se vuelve lenta con la acumulación de producto sobre la superficie del reactivo poco soluble; esto debido a que la especie que se difunde debe sobrepasar la capa de producto formado para continuar con la reacción.

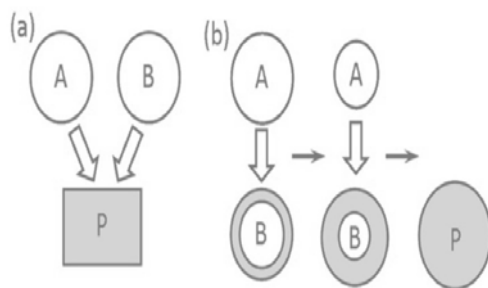


Figura 1.6: Imagen representativa de los mecanismos de formación del compuesto mediante sales fundidas. a) Mecanismo de disolución-precipitación, b) Mecanismo de plantilla de crecimiento.

1.2.3. Consideraciones en la síntesis por sales fundidas

La mayor complejidad que presenta la síntesis por sales fundidas es la poca información que existe en la literatura respecto a la solubilidad de los reactivos en las sales. Debido a que la solubilidad y movilidad de los reactivos es el factor dominante para este mecanismo de síntesis es imperativo abordar el problema de alguna manera. Un camino sería el estudiar la cinética de la reacción, determinar la solubilidad de los reactivos usados en la síntesis y medir la movilidad de éstos en el medio líquido para así determinar un diagrama de fases, que en los casos más sencillos sería, por lo menos el de un sistema ternario. Otro camino, y el más utilizado, consiste en determinar experimentalmente las mejores condiciones bajo las cuales es posible obtener el producto deseado. Las variables sobre las que se tiene control de forma experimental son la temperatura de calcinación, la concentración molar de la sales respecto a los reactivos y el tiempo de calcinación. Estos tres parámetros están determinados por las características físicas y químicas del sistema reactivo - fundente y son específicas para cada caso.

Podemos afirmar que debido al poco estudio que se tiene de la relación reactivo -

fundente, la forma más sencilla es por el camino experimental; sin embargo por este camino se requiere de mucho esfuerzo y trabajo en el laboratorio para realizar una estandarización adecuada de la síntesis. No obstante, una vez que se tiene un protocolo experimental bien establecido, el método de síntesis por sales fundidas se vuelve muy simple, no contaminante, de bajo costo energético y fácilmente escalable.

Respecto a las sales que se deben utilizar para la síntesis hay ciertas consideraciones que deben ser tomadas en cuenta. Primero, su punto de fusión debe ser bajo, segundo, debe ser soluble en agua de tal forma que pueda ser eliminada mediante lavados con agua desionizada y, finalmente, debe ser química y térmicamente estable con respecto a los óxidos reactivos con la finalidad de evitar reacciones que promuevan la aparición de fases indeseadas.

1.3. Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld

El espectro continuo de rayos X generalmente se produce cuando un electrón con suficiente energía cinética es frenado rápidamente, sin embargo, como no todos los electrones se frenan de la misma forma algunos se paran con un solo impacto y pierden toda su energía mientras que otros experimentan sucesivos impactos, perdiendo fracciones de su energía de forma sucesiva hasta perderla por completo.

Cuando el voltaje de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo (figura 1.8). Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas corresponden a transiciones atómicas de estados excitados y la existencia de un voltaje de excitación crítico está relacionado con las capas de energía definidas en los átomos del blanco.

Espectro de emisión de un tubo de Rayos X

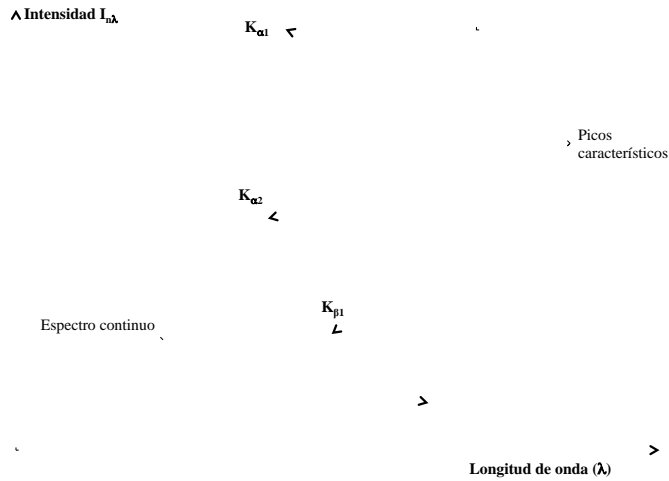


Figura 1.7: Imagen representativa del espectro continuo y discreto de rayos X

Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. Para un blanco de cobalto (Co) las líneas K tienen una longitud de onda aproximada de 1.7889 \AA . Típicamente las líneas K son las útiles en difracción ya que las de longitudes de onda más largas son absorbidas con facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K , pero sólo las dos más intensas se observan en la difracción, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. La existencia de esta línea K_α intensa y estrecha es la que permite los estudios mediante difracción de rayos X, ya que los experimentos de difracción requieren el uso de radiación monocromática.

Los átomos en una estructura cristalina poseen un ordenamiento a largo alcance. Este ordenamiento periódico permite la formación de los denominados planos cristalográficos.

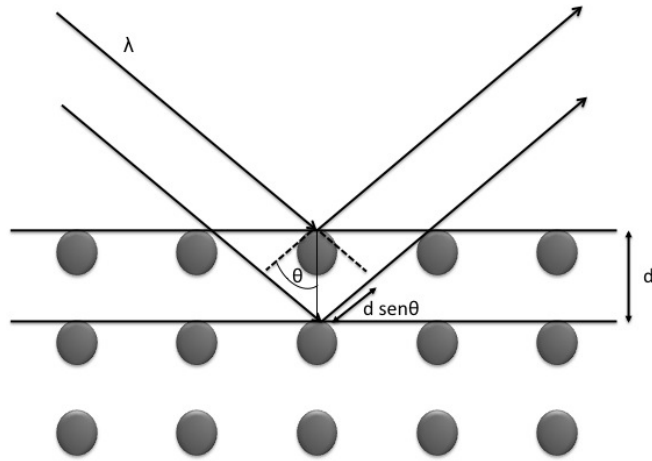


Figura 1.8: Imagen representativa de la difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide sobre planos cristalográficos; separados por una cierta distancia interplanar, los rayos difractados darán lugar a una interferencia constructiva, si la diferencia de camino óptico entre los rayos incidentes y dispersados es igual a un número entero de longitudes de onda, de tal forma que se cumpla la relación, conocida como Ley de Bragg,

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

donde d es la distancia interplanar, λ la longitud de onda de los rayos incidentes, y θ es el ángulo que se forma entre el haz incidente y la normal al plano cristalográfico de incidencia. La relación entre el espaciado d y los parámetros de red puede determinarse y dependen de la simetría en el sistema cristalino.

El tipo de información que se puede obtener mediante la técnica de difracción de rayos X es:

- Identificación de fases cristalinas
- Análisis cualitativo y cuantitativo de mezcla de fases y constituyentes menores
- Distinción entre fases cristalinas y fases amorfas

- Seguimiento y mapeo en procesos de formación de compuestos cristalinos
- Identificación de soluciones sólidas
- Determinación de un diagrama de fases
- Determinación de parámetros de red.
- Medidas de microestructura

Generalmente para realizar un mejor análisis se aplica la técnica desarrollada por Hugo Rietveld, quien lo distribuyó de forma gratuita entre la comunidad científica, y que desde el año de 1969 se ha aplicado satisfactoriamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. En el modelo teórico se incluyen aspectos tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos X sobre la medición.

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina función residuo, la cual esta definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula,

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (1.1)$$

En esta función, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente, W_i es el peso respectivo dado a estas

intensidades mientras que la suma es sobre todos los puntos del patrón de difracción. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible.

La intensidad de un pico de difracción de rayos X se calcula empleando la ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (1.2)$$

Donde:

- $Y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción.
- $y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j .
- S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j .
- k_j representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j .
- $L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.
- $F_{k,j}^2$ es el factor de estructura de la fase j .
- $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de la fase j .
- $P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria.
- A es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción

- $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

El factor de estructura indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria.

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-M_j) \quad (1.3)$$

Donde:

- F_k es el factor de estructura.
- N_j es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j que se encuentran en la unidad asimétrica.
- F_j es el factor atómico de dispersión del átomo j .
- h, k, l son los índices de Miller que producen la difracción
- x_j, y_j, z_j son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria
- $M_j = 8\pi^2 u_s^2 \text{sen}^2 \theta / \lambda^2 = B_j \text{sen}^2 \theta / \lambda^2$
- u_s^2 es el desplazamiento cuadrático medio del átomo j provocado por vibraciones térmicas.
- $B_j = 8\pi^2 u_s^2$ es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo. Así, el usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuándo se debe detener el

refinamiento.

Residuo del patrón pesado (R_w). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld.

$$R_w = \left(\frac{S_y}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

Valor esperado (R_{exp}). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos).

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

Donde N es el número de datos observados, P el número de parámetros a refinar, w_i el peso asignado y y_{iobs} es la intensidad observada en el paso i.

Bondad de Refinamiento (χ^2). Define el cociente entre el valor residuo R_w y el valor esperado R_{exp} , el valor de χ^2 debe estar entre 1 y 2 para considerar un buen análisis de refinamiento.

$$\chi^2 = \frac{R_w}{R_{exp}} \quad (1.6)$$

Finalmente, para poder aplicar correctamente el método de Rietveld se deben de tomar en cuenta las siguientes consideraciones, tener una muestra cristalina, identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra, contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material como son: grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red; además de realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos).

1.4. Espectroscopia Mössbauer

Podría decirse que el efecto Mössbauer no es más que la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo sin que exista pérdida de energía por efectos de recule ni excitación fonónica. Este efecto fue descubierto en 1957 por Rudolph Mössbauer, descubrimiento que causó el otorgamiento del premio Nobel de Física en el año de 1961. En las siguientes secciones se describe un panorama general del efecto Mössbauer así como las interacciones que pueden ser estudiadas mediante esta técnica espectroscópica.

1.4.1. Absorción nuclear resonante

Consideremos un caso ideal en el cual un núcleo en un estado excitado emite un rayo γ al regresar a su estado base. Debido a que el rayo γ es altamente energético, al ser emitido provocará un efecto de recule en el núcleo debido a la conservación de momento lineal. Este mismo efecto de recule sucederá en el núcleo absorbedor de la radiación γ generada por el núcleo emisor. Estos efectos juntos causan un corrimiento entre las líneas de absorción y emisión de los núcleos Mössbauer generalmente mayor al ancho de línea natural correspondiente a la transición nuclear, disminuyendo la zona de traslape en la que ocurre el efecto de resonancia (figura 1.9) y una modificación en la energía del rayo γ emitido que en esencia sería distinta a la energía de la transición nuclear que lo originó. La energía con la que recula el núcleo E_r viene dada por:

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}, \quad (1.7)$$

donde, M es la masa del núcleo Mössbauer y E_γ es la energía del rayo γ emitido.

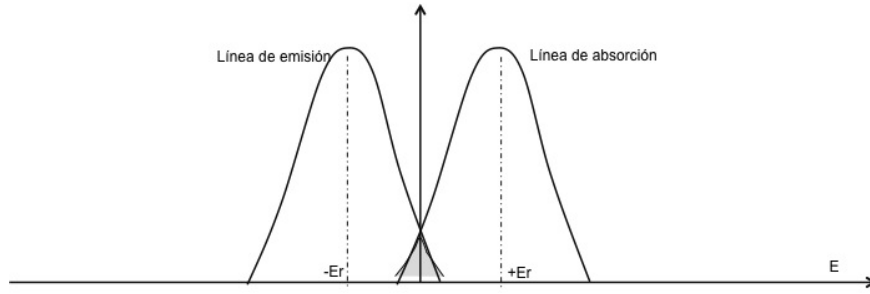


Figura 1.9: En un caso ideal las líneas de absorción-emisión deberían estar superpuestas por el proceso de resonancia, sin embargo al existir el proceso de pérdida de energía por efecto de recule de los núcleos emisor y absorbedor, la zona de resonancia disminuye.

Una forma que se ideó para evitar el recule del núcleo Mössbauer al momento de la emisión del rayo γ , y así producir un mayor traslape de la zona de resonancia fue, anclar el núcleo emisor a una red cristalina; de esta forma la masa efectiva (M) sería la del cristal en su totalidad y la energía de recule sería aproximadamente cero (ec. 1.7) y la energía del fotón γ emitido sería prácticamente la energía de la transición nuclear. Sin embargo, ahora habría que considerar la posibilidad de producir excitación fonónica en la red cristalina, entonces se considera la fracción de eventos para los cuales no ocurre excitación fonónica, conocida como *fracción Mössbauer*.

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right) \quad (1.8)$$

donde f es la fracción Mössbauer, $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación y E_γ es la energía del rayo γ . La expresión para $\langle x^2 \rangle$ puede ser tan compleja como el modelo que describa al sólido cristalino. Bajo la aproximación del modelo de Debye, la expresión para la fracción Mössbauer (f) se modifica.

$$f = \exp\left(-\frac{6E_r}{k\theta_D} \left(\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}\right)\right), \quad (1.9)$$

donde f es la fracción Mössbauer, E_r es la energía de recule, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y θ_D es la temperatura de Debye del cristal.

1.4.2. Forma de la línea de absorción

El perfil de la línea de emisión es una lorentziana determinada por la fórmula de Breit-Wigner:

$$N(E)dE = \frac{f_f}{\pi} \frac{\frac{\Gamma}{2} dE}{(E - E_\gamma)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}, \quad (1.10)$$

donde $N(E)$ es el número de transiciones con una energía entre E y $E + dE$, f_f la probabilidad de emisión sin retroceso de la fuente, Γ el ancho de línea de la radiación, E_γ la energía de los fotones emitidos.

La probabilidad de absorción resonante ($\sigma(E)$) tiene un perfil análogo al de emisión solamente que se toma en cuenta la sección transversal de absorción (σ_0).

$$\sigma(E)dE = \sigma_0 \frac{\frac{\Gamma}{2}}{(E - E_\gamma)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}, \quad (1.11)$$

$$\sigma_0 = 2\pi \left(\frac{\hbar c}{E_\gamma} \right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_b + 1} \frac{1}{1 + \alpha},$$

donde α es la constante de conversión interna e I_b , I_e son el espín nuclear del estado base y excitado, respectivamente.

En consecuencia, el perfil de la línea de absorción experimental será la convolución de la emisión con la absorción; el resultado es una lorentziana de ancho Γ .

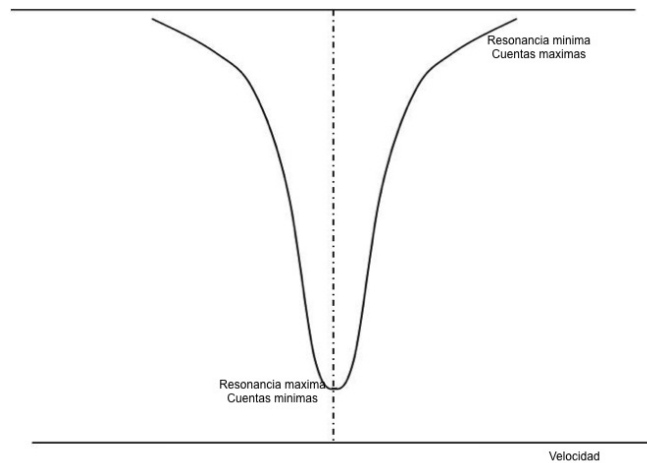


Figura 1.10: Mínimo de absorción cuando el efecto resonante es máximo.

La energía del rayo γ puede policromarse si la fuente y el absorbedor se colocan en movimiento relativo, de tal forma que la energía del rayo difiere de E_γ por un corrimiento Doppler $\epsilon = (v/c)E_\gamma$. Consecuentemente si los valores de energía del rayo γ de la fuente y del absorbedor coinciden a una velocidad específica, la absorción nuclear resonante será máxima y el número de cuentas detectadas serán mínimas y para velocidades fuera del intervalo de resonancia las cuentas detectadas serán máximas. Así, la forma que se obtiene para un espectro Mössbauer es una gráfica de transmisión contra la velocidad Doppler entre fuente y absorbedor.

1.4.3. Efecto Mössbauer en el isótopo ^{57}Fe

Para poder observar el efecto Mössbauer hay una serie de requisitos técnicos y experimentales que se deben considerar. Primero la energía del rayo E_γ debe estar en un intervalo de entre 10keV y 150keV , pues debemos considerar que la fracción Mössbauer f y la sección transversal resonante σ_0 decrecen cuando E_γ es grande. Se debe considerar el tiempo de vida media (τ) del primer estado excitado del núcleo Mössbauer, pues éste determina el ancho de línea (Γ). Se ha encontrado experimentalmente que lo mejor es que se encuentre entre 1 y 100 ns, pues si τ es más grande, el ancho de línea es muy angosto y cualquier vibración mecánica podría impedir la resonancia, y por el contrario, si τ es más pequeña, el ancho de línea es tan ancho que puede ocultar las interacciones hiperfinas. Desde el punto de vista práctico el isótopo en su estado base debe ser abundante en la naturaleza y su vida media debe ser larga, y finalmente cualquiera que sea el isótopo usado, debe tener la capacidad de poder ser difundido en una matriz cristalina para evitar el efecto de recule.

Aunque se han encontrado cerca de 90 isótopos Mössbauer, sin lugar a dudas es el ^{57}Fe el isótopo que presenta las mejores condiciones tanto técnicas como experimentales. Su precursor es el ^{57}Co que por un proceso de captura electrónica decae al estado excitado ($I = \frac{5}{2}$) del ^{57}Fe . Este a su vez tiene dos posibilidades de decaimiento, la primera es

decaer al estado base ($I = \frac{1}{2}$) liberando un rayo γ de $136.4keV$. La otra posibilidad, y la de interés para fines de la espectroscopia Mössbauer, es que decaiga al estado excitado ($I = \frac{3}{2}$) para posteriormente decaer al estado base ($I = \frac{1}{2}$) emitiendo un rayo γ de $14.4keV$.

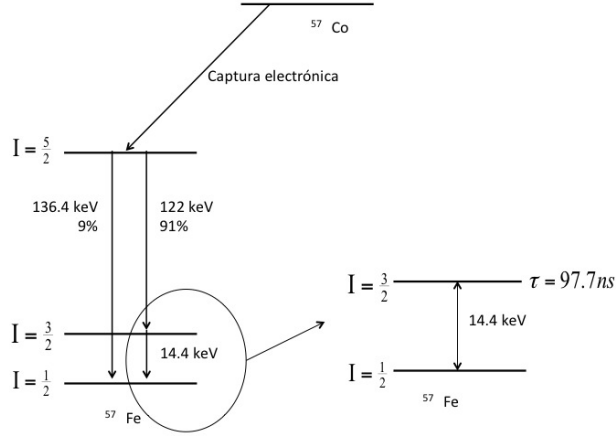


Figura 1.11: Se muestra el decaimiento del isótopo ^{57}Co en ^{57}Fe y el proceso de obtención del rayo γ de $14.4keV$ utilizado en la espectroscopia Mössbauer.

Es este rayo γ de $14.4keV$, con vida media de $\tau = 97.7ns$, el que presenta las condiciones idóneas para la espectroscopia Mössbauer. Considerando que $\tau = 97.7ns$, a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg se puede determinar el ancho de línea $\Gamma_H = 4.67 \times 10^{-9} eV$ y tomando en cuenta que las líneas de absorción y emisión se superponen, en ausencia de factores que produzcan ensanchamiento, el ancho experimental de la línea del ^{57}Fe es $\Gamma = 2\Gamma_H$ que, en términos de la velocidad Doppler, es $v/c = \Gamma/E_\gamma = 0.192mm/s$. Si consideramos un cambio fraccional en la energía proporcional a la mitad del ancho de línea respecto a la energía del rayo γ emitido, tenemos que la técnica permite detectar cambios fraccionales de energía del orden de 10^{-13} .

$$\frac{\Delta E}{E_\gamma} = \frac{\Gamma/2}{E_\gamma} = \frac{4.67 \times 10^{-9} eV}{14.4 \times 10^3 eV} = 0.32 \times 10^{-12} \quad (1.12)$$

1.4.4. Parámetros Mössbauer: Interacciones hiperfinas

Debido a la precisión del orden de 10^{-13} en cambios fraccionales de la energía, es posible estudiar ciertas interacciones que suceden alrededor del núcleo Mössbauer. A continuación se describen cada una de estas interacciones que suceden alrededor del núcleo y que son mejor conocidas como interacciones hiperfinas.

- *Corrimiento isomérico (δ)*. Es la interacción coulombiana que se presenta entre la carga eléctrica que rodea al núcleo y la carga nuclear. Considerando que el núcleo tiene un tamaño finito y que la función de onda de los electrones s y $p_{\frac{1}{2}}$ son distintas de cero en el origen nuclear, entonces, puede existir un cambio fraccional en la energía durante la transición.

Sea la energía coulombiana para un electrón moviéndose en el campo de potencial de un núcleo de carga Ze .

$$E_0 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty |\Psi(r)|^2 \frac{d\tau}{r}, \quad (1.13)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, r la distancia radial y $-e|\Psi(r)|^2$ es la densidad de carga. Sin embargo la ecuación (1.13) sólo es aplicable cuando r es mayor que el radio nuclear. Si por el contrario consideramos el caso cuando r es menor que el radio nuclear, hay que realizar una corrección a la energía W suponiendo una densidad uniforme de carga del protón dentro del núcleo.

$$W = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\Psi_s(0)|^2, \quad (1.14)$$

donde $|\Psi_s(0)|^2$ es la función de onda en el centro de carga nuclear y R es el radio nuclear. Más aún, si el radio nuclear sufre un cambio durante la transición nuclear del estado excitado al estado base, esto se reflejará en un cambio en la energía electrostática.

$$W = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} |\Psi_s(0)|^2, \quad (1.15)$$

Finalmente ya que la espectroscopia Mössbauer compara las diferencia energéticas entre las transiciones nucleares de la fuente y el absorbedor, esto provoca una

diferencia entre las energías electrostáticas de los electrones s y $p_{\frac{1}{2}}$ en el origen nuclear.

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_f|^2 \right) \quad (1.16)$$

- *Interacción cuadrupolar eléctrica: Desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ).* Se denomina así a la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico generado por los iones alrededor del núcleo Mössbauer. El efecto que tiene esta interacción es el de romper parcialmente la degeneración de los niveles de energía nucleares.

Un núcleo con espín mayor que $\frac{1}{2}$ tendrá una distribución asimétrica de carga, y la magnitud de la deformación de esta distribución se conoce como momento cuadrupolar nuclear \mathbf{Q} . Sea,

$$H = -\frac{1}{6} e \mathbf{Q} \cdot \nabla \mathbf{E}, \quad (1.17)$$

$$\nabla \mathbf{E} = -V_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

el hamiltoniano que describe la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico ($\nabla \mathbf{E}$). Tomando ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico tal que en la dirección del eje z se localice la dirección de la máxima componente del gradiente de campo eléctrico, es decir, $V_{zz} = eq$ y $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Bajo estas condiciones la ecuación (1.17) se puede modificar a la forma:

$$H = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx} \mathbf{I}_x^2 + V_{yy} \mathbf{I}_y^2 + V_{zz} \mathbf{I}_z^2) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2 + \eta(\mathbf{I}_x^2 - \mathbf{I}_y^2)) \quad (1.18)$$

donde \mathbf{I}^2 , \mathbf{I}_z^2 , \mathbf{I}_x^2 , \mathbf{I}_y^2 son los operadores de espín nuclear y $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ es el parámetro de asimetría.

Si en la ecuación (1.18) $\eta = 0$, los niveles energéticos quedarán descritos de la forma,

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m_z^2 - I(I-1)), \quad (1.19)$$

donde m_z , el número cuántico de espín, puede tomar los valores $I, \dots, -I$. En el caso específico del núcleo de ^{57}Fe , el estado excitado $I = 3/2$ se desdobra en dos subniveles, uno para $m_z = \pm 3/2$ con una energía $e^2qQ/4$ y otro cuando $m_z = \pm 1/2$ con una energía $-e^2qQ/4$. Para el estado base ($I = 1/2$), no se rompe la degeneración.

Cuando el valor de η es mayor que cero, sólo existe una solución exacta cuando $I = 3/2$ de tal forma que la energía queda expresada como:

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} (3m_z^2 - I(I-1)) (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.20)$$

En el caso del ^{57}Fe el rompimiento en la degeneración de la energía, causado por el *desdoblamiento cuadripolar* (ΔQ), origina un doblete en el espectro Mössbauer.

$$\Delta Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} (1 + \eta^2/3), \quad (1.21)$$

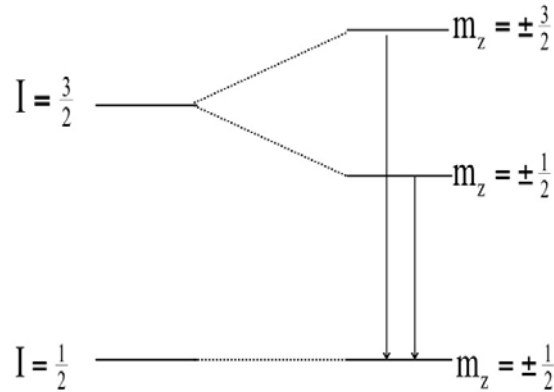


Figura 1.12: Diagrama representativo del desdoblamiento cuadripolar en el núcleo Mössbauer ^{57}Fe .

- *Interacción magnética hiperfina.* Es la interacción entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético que puede ser externo o interno.

Considerando que el hamiltoniano que describe la interacción entre el momento

dipolar magnético del núcleo y un campo externo está dado por la expresión,

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}, \quad (1.22)$$

donde μ es el momento magnético nuclear, \mathbf{I} es el espín nuclear, g el factor de Landé nuclear y μ_N el magnetón nuclear de Bohr. Si suponemos que el campo magnético se encuentra en la dirección z , los valores propios del hamiltoniano estarán determinados de acuerdo a la ecuación (1.23), donde m_z es el valor propio de \mathbf{I}_z .

$$E_m = -\frac{\mu H m_z}{I} = -g\mu_N H m_z \quad (1.23)$$

La interacción con el campo magnético rompe totalmente la degeneración en $(2I+1)$ subniveles, en donde las reglas de selección determinan el número de líneas resonantes observadas. En el caso del núcleo de ^{57}Fe sólo hay seis transiciones permitidas de las ocho posibles. Así el desdoblamiento de las líneas de resonancia dará origen a un sexteto en el espectro Mössbauer.

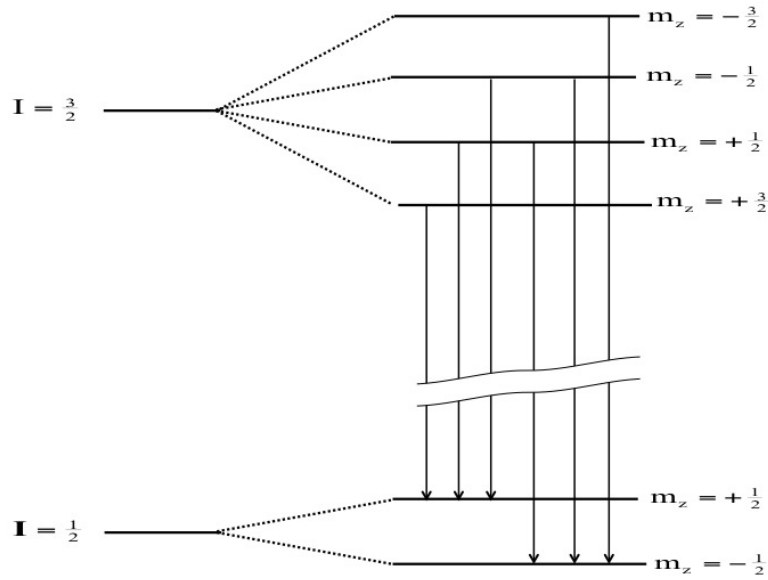
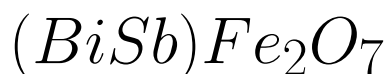


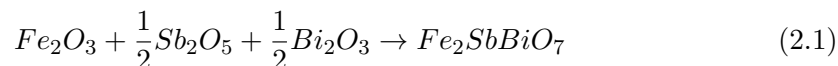
Figura 1.13: Diagrama representativo del las seis transiciones permitidas de las ocho posibles transiciones provocadas por la interacción magnética hiperfina en el núcleo Mössbauer ^{57}Fe .

Capítulo 2

Síntesis del compuesto



En el presente capítulo se describirá el procedimiento experimental que se siguió para estandarizar la síntesis del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$. Primeramente, los óxidos reactivos Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich > 99 %), Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99 %), Sb_2O_5 (Sigma-Aldrich 99.995 %) y las sales $NaCl$ (Sigma-Aldrich 99.5 %) y KCl (Sigma-Aldrich > 99 %) fueron sometidos a un tratamiento térmico a 150°C durante 2 horas con la finalidad de eliminar la humedad que los polvos pudieran contener. Posteriormente, los reactivos y una mezcla de sales $0.5NaCl - 0.5KCl$ en cantidades estequiométricas se colocaron en un mortero de ágata donde se molieron durante 20 min para homogeneizar la muestra. La concentración molar entre la mezcla de sales y el producto deseado fue variada en 2.5:1, 4:1, 5:1, 7:1 y 9:1 con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de síntesis, de acuerdo a la ecuación (2.1).



Una vez que se obtuvo un polvo homogéneo, éste se colocó en un crisol de alúmina con tapa, y la muestra fue sometida a un tratamiento térmico con temperaturas que

fueron desde $700^{\circ}C$ hasta $950^{\circ}C$ en una mufla eléctrica convencional (KINTEL) con tiempos de calcinamiento que variaron desde 10 minutos hasta 6 horas. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar en aire hasta que alcanzó la temperatura ambiente, dejando como resultado una roca de sal mezclada con polvo del producto. Con la finalidad de remover la mezcla de sales del producto la muestra se lavó con 300 ml de agua desionizada durante 3 horas con la ayuda de un agitador magnético (Cimarec 3 Thermolyne). Finalmente, la muestra se filtró con la ayuda de una unidad de filtrado de flujo rápido (ThermoScientific Nalgene) con filtros de nitrocelulosa (MILIPORE) con un tamaño de poro de $0.22 \mu m$, el producto obtenido se dejó secar en aire.

Reactivo	Punto de fusión ($^{\circ}C$)
Fe_2O_3	1475-1565
Sb_2O_5	380
Bi_2O_3	820-860
$NaCl$	801
KCl	707
$0.5NaCl - 0.5KCl$	650

Tabla 2.1: Reactivos utilizados y sus respectivos puntos de fusión. Información tomada de la base de datos READE Advanced Materials www.reade.com

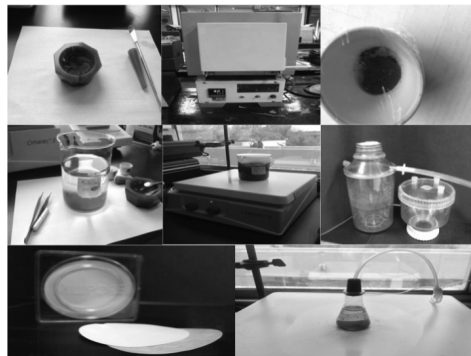


Figura 2.1: Material usado en el proceso de síntesis

Algunas muestras fueron lavadas con HCl (J.T Baker al 38%), preparado al 28% con la intención de eliminar Fe_2O_3 remanente en las muestras (como se muestra en los resultados), para obtener el pirocloro $(BiSb)Fe_2O_7$ en fase pura. El polvo producto de la síntesis por sales fundidas se agregó al HCl en un matraz Erlenmeyer y se agitó en una mesa magnética a $60^\circ C$ durante 2 horas y media. Se filtró la muestra con ayuda del sistema de filtrado rápido y se dejó secar en aire. Se propuso el uso de HCl con la idea de obtener durante el proceso de síntesis la mayor cantidad de productos no contaminantes o en su defecto productos con aplicación potencial en la industria¹.

Como una forma de comparación y control se preparó una muestra mediante reacción por estado sólido. Para tal propósito, cantidades estequiométricas de los óxidos Fe_2O_3 , Sb_2O_5 y Bi_2O_3 ; para obtener 2g del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$, fueron colocadas dentro de un mortero de ágata y se sometieron a una molienda durante 10 minutos con la finalidad de obtener un polvo homogéneo. Posteriormente, se colocó el polvo obtenido dentro de un contenedor de acero inoxidable, el cual se sometió a 6 toneladas de presión con una prensa hidráulica convencional durante 15 minutos hasta obtener una pastilla de polvo compactada. La pastilla fue sometida a un tratamiento térmico de 25 horas a $1020^\circ C$.^[9] La muestra se dejó enfriar en aire y posteriormente fue molida para obtener un polvo policristalino.

¹El cloruro de hierro (III) es utilizado como coagulante en la descontaminación de aguas residuales, potabilización de agua, fabricación de circuitos impresos, etc.

Capítulo 3

Caracterización

En el presente capítulo se presenta la caracterización de las muestras sintetizadas por sales fundidas a 950°C con 1 hora de calcinado con proporción de sales 4:1, 5:1, 7:1, 9:1, 4:1 lavada con HCl, 5:1 lavada con HCl y la muestra sintetizada por estado sólido. En primera instancia se muestran los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X, los cuales confirman la presencia de la fase pirocloro con grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Posteriormente, se presentan los espectros Mössbauer y la información de los parámetros hiperfinos del núcleo de Fe presente en el pirocloro $(BiSb)Fe_2O_7$. Finalmente, combinando la información proporcionada por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer se presentan los refinamientos Rietveld del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$. Los resultados obtenidos se discuten en el siguiente capítulo.

3.1. Difracción de rayos x

La identificación de las fases en las muestras se realizó mediante difracción de rayos X, con un difractómetro Siemens D5000 con radiación de $\text{Co } K\alpha$ ($\lambda = 1.7889\text{\AA}$) a temperatura ambiente en pasos de 0.02° . Las muestras se colocaron en un porta muestras circular de vidrio de 6 cm de diámetro con una zona, al centro del disco, para análisis del polvo de dimensiones $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ con una profundidad promedio de $30\ \mu\text{m}$. La identificación cualitativa de las fases presentes se realizó mediante el software Match! de Crystal Impact.

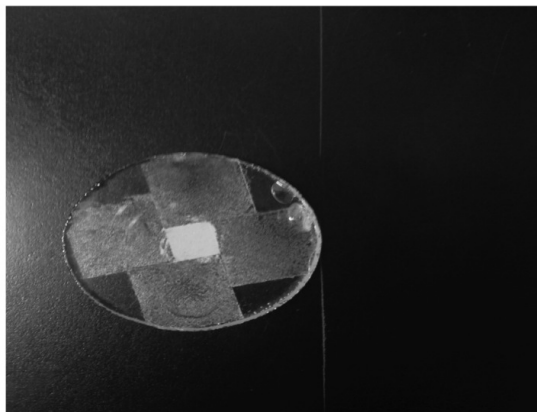


Figura 3.1: Porta muestra utilizado para la difracción de rayos X en polvos

En la figura (3.2) se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas (desde 700°C hasta 950°C) y variando la concentración de la mezcla de sales desde una concentración 2.5:1 hasta llegar a una proporción de 4:1 molar, para encontrar las condiciones óptimas de síntesis. Se observa que la fase se empieza a formar desde los 10 minutos de calcinado a 900°C con una concentración de sales de 2.5:1, sin embargo la mejor muestra se encuentra a 950°C con 1 hora de calcinado con una proporción de la mezcla de sales 4:1 respecto al compuesto. En todas las muestras se observa la presencia de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Una vez determinado que 950°C era la temperatura óptima para la síntesis, se realizaron pruebas variando la concentración de sal desde 4:1 hasta 9:1. Para tener un control de referencia se sintetizó la muestra por estado sólido de acuerdo al proceso descrito en la literatura^[9]. Se observa, figura (3.3), la aparición de una fase secundaria de FeSbO_4 conforme se aumenta la concentración de sales en la síntesis. También se encuentra que la muestra sintetizada por estado sólido presenta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la fase secundaria FeSbO_4 . En la figura (3.4) se muestra una prueba de variación del tiempo de calcinado, usando la muestra 950°C 7:1. Se eligió esta muestra para ver si el tiempo de calcinado era factor para modificar la presencia de las fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y FeSbO_4 .

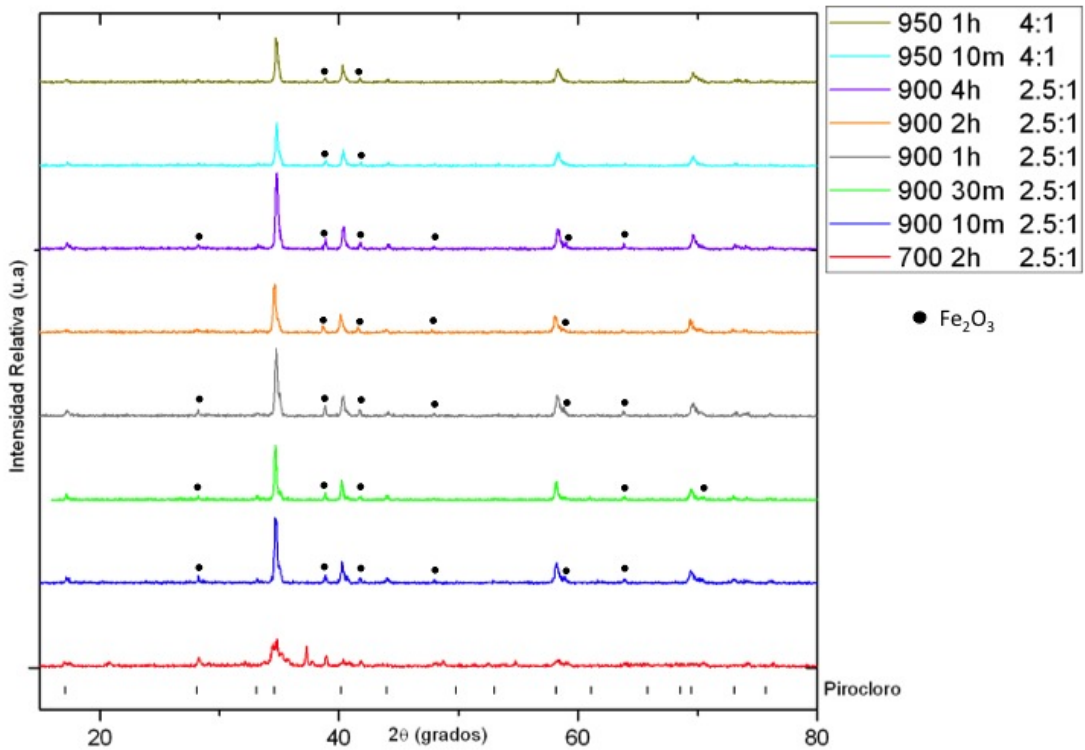


Figura 3.2: Evolución en la formación del pirocloro $(\text{BiSb})\text{Fe}_2\text{O}_7$. Se observa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en todas las muestras

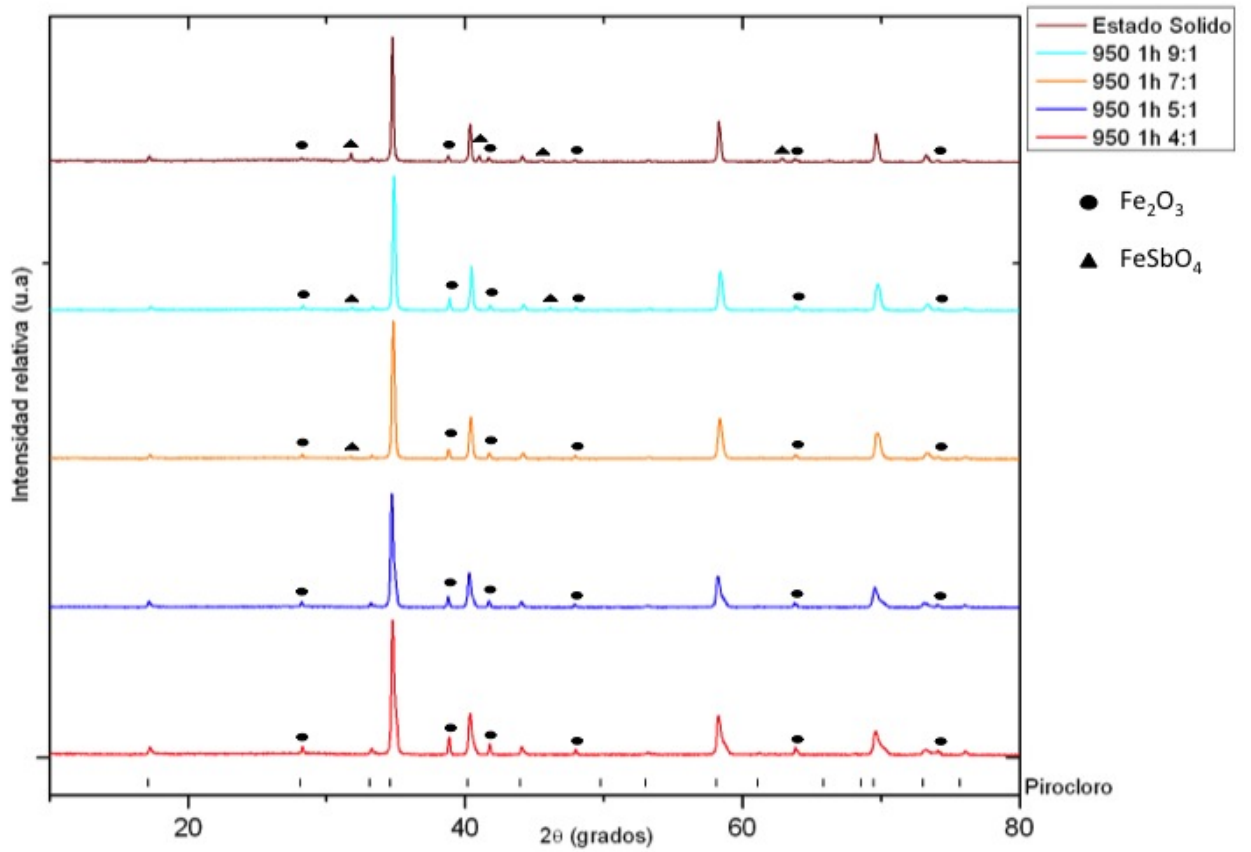


Figura 3.3: Variación en la concentración de sal y muestra sintetizada por reacción en estado sólido. Se presenta $\alpha-Fe_2O_3$ y $FeSbO_4$ incluso en la muestra por estado sólido.

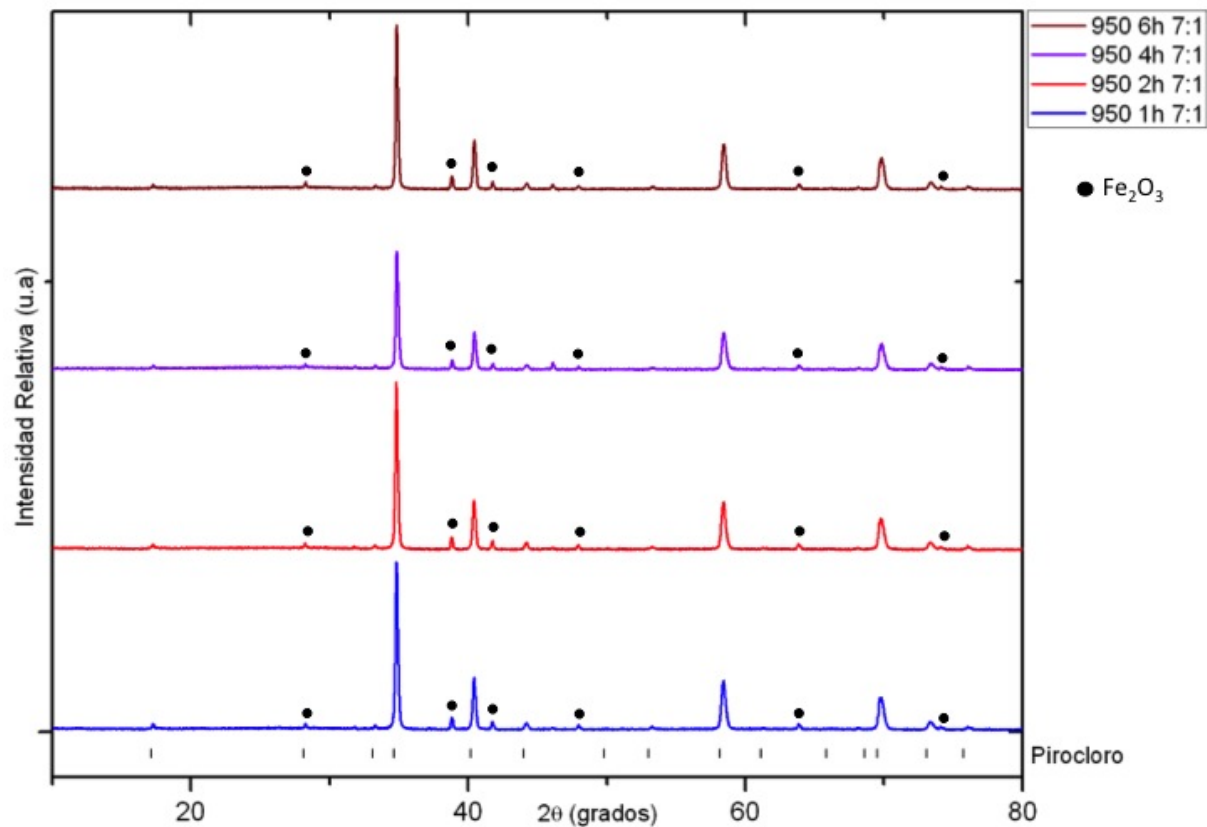


Figura 3.4: La variación en el tiempo de calcinado parece no afectar la presencia de la fase hemátita.

Con la finalidad de disminuir la presencia de óxido de hierro en las muestras, fue que se propuso preparar un compuesto pirocloro no estequiométrico, considerando que el Fe_2O_3 y el Sb_2O_5 son los compuestos con el mayor ($\approx 1500^\circ C$) y menor punto de fusión ($\approx 380^\circ C$) en la reacción, respectivamente, y bajo la suposición de que había una cantidad de Sb_2O_5 que se estaba evaporando. Sin embargo, como se observa en los difractogramas de las figuras (3.5) y (3.6), el producir una reacción de síntesis no estequiométrica favorece la presencia de la fase secundaria $FeSbO_4$.

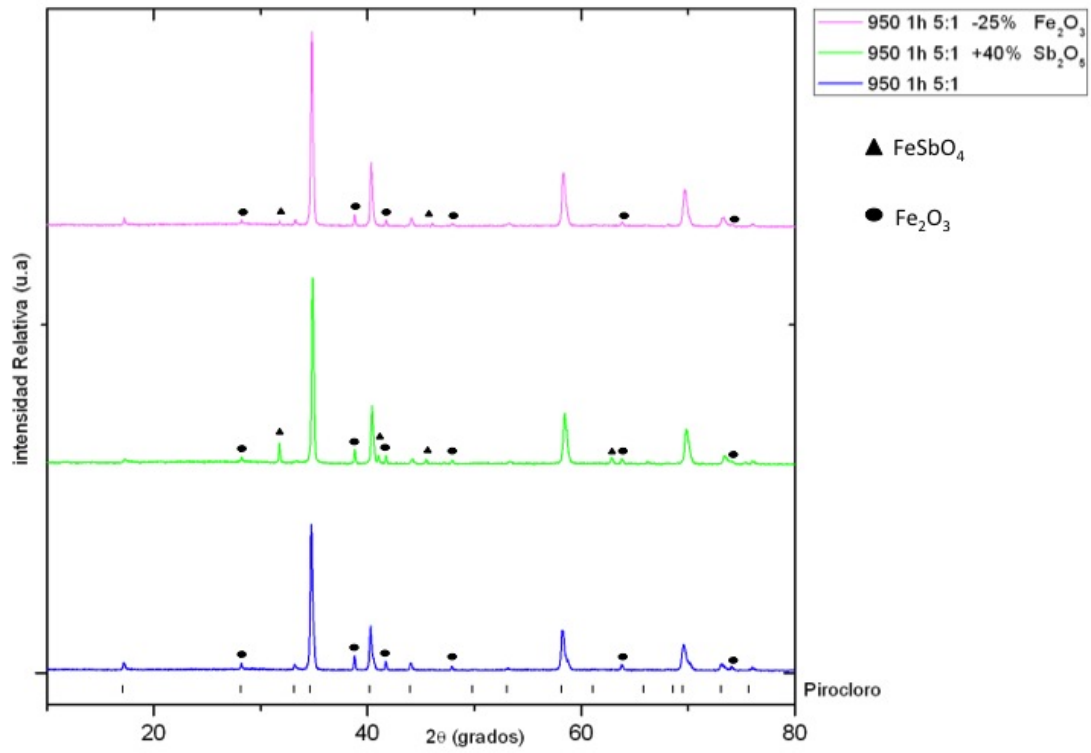


Figura 3.5: Síntesis no estequiométrica del compuesto $(\text{BiSb})\text{Fe}_2\text{O}_7$ con una proporción de sal 5:1. Se observa un aumento en la fase FeSbO_4 .

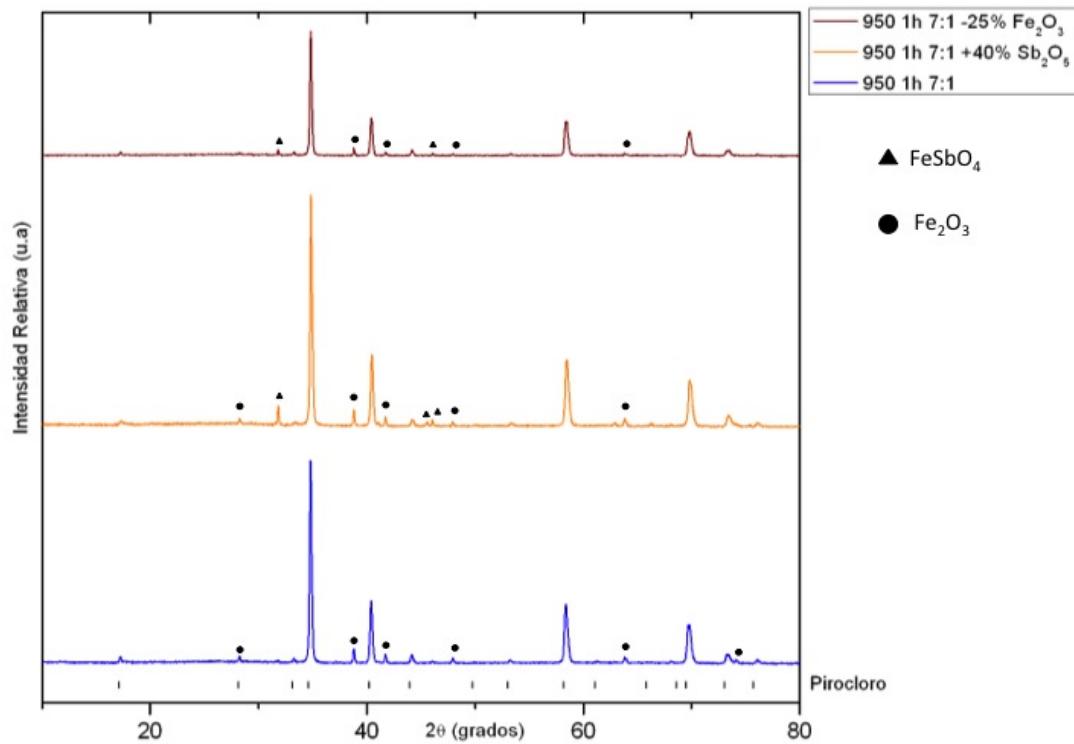


Figura 3.6: Síntesis no estequiométrica del compuesto $(\text{BiSb})\text{Fe}_2\text{O}_7$ con una proporción de sal 7:1. Se observa un aumento en la fase FeSbO_4 .

Finalmente, se propuso lavar las mejores muestras obtenidas, 4:1 950°C 1h y 5:1 950°C 1h (figura 3.3) con HCl bajo las condiciones descritas en la sección de síntesis. Se observa bajo un análisis cualitativo la ausencia de hematita y de la fase secundaria $FeSbO_4$ (figura 3.7), resultado nunca antes presentado como quedó demostrado al comparar las muestras por sales fundidas con la obtenida por reacción de estado sólido. No obstante, para confirmar la presencia de la fase pura del pirocloro se realizó un refinamiento Rietveld cuyos resultados se presentan más adelante.

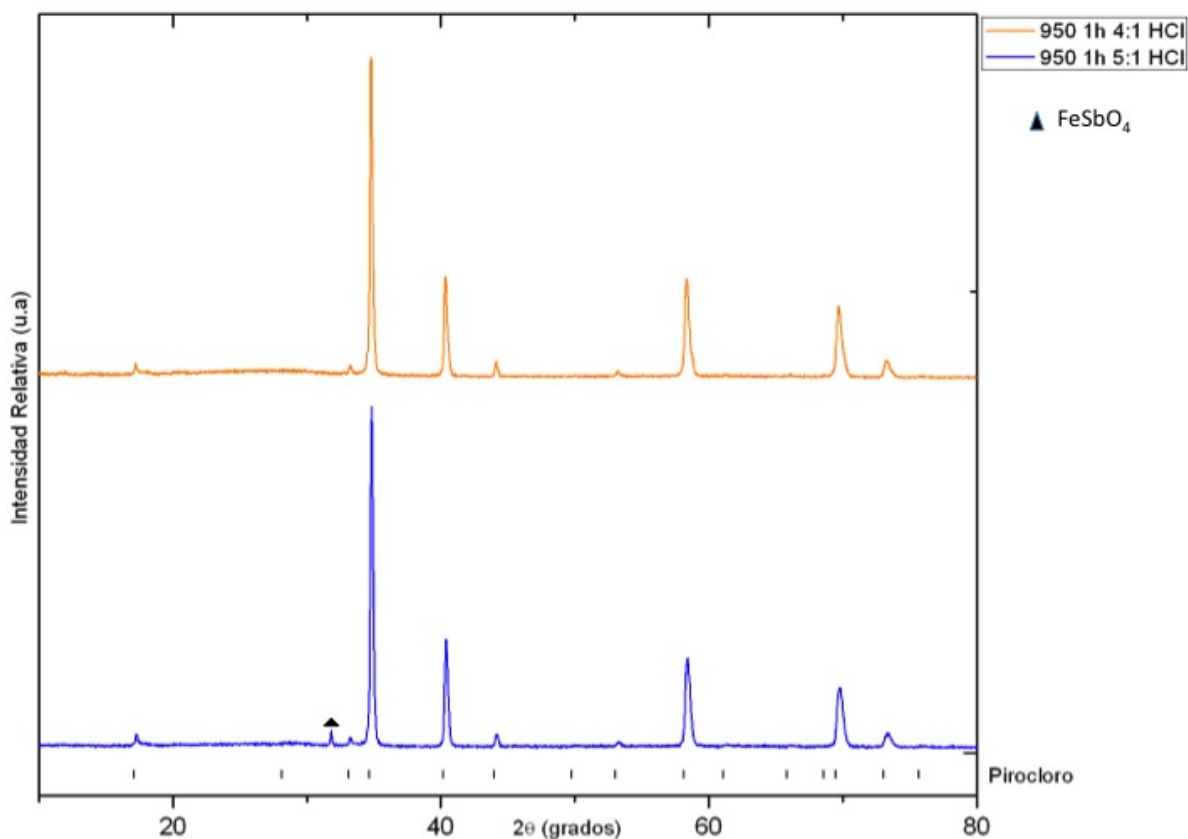


Figura 3.7: Arriba: ausencia de los picos correspondientes a la fases $\alpha-Fe_2O_3$ y $FeSbO_4$ en la muestra 4:1 calcinada a 950°C durante 1 hora y lavada con HCl. Abajo: ausencia de los picos correspondientes a la fase $\alpha-Fe_2O_3$ en la muestra 5:1 calcinada a 950°C durante 1 hora y lavada con HCl.

3.2. Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura ambiente con un espectrómetro con aceleración constante usando una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rodio. Los espectros Mössbauer fueron ajustados con el software Recoil 1.05.

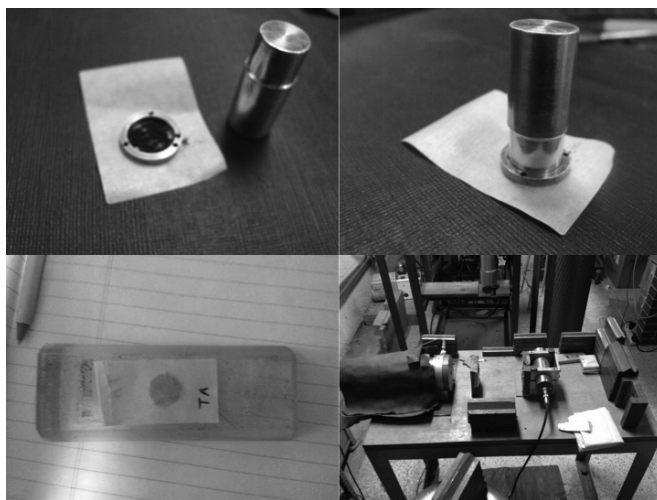


Figura 3.8: Equipo Mössbauer y absorbedor

La espectroscopia Mössbauer confirma de una forma contundente la presencia de hemátita en las muestras no lavadas con HCl y en la muestra sintetizada por estado sólido, pues se observa la presencia de un sexteto en los espectros mostrados en las figuras 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 y cuyos parámetros hiperfinos son comparables con aquellos pertenecientes a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La muestra sintetizada por estado sólido permitió observar la presencia de dos dobletes, esto habla de dos sitios de hierro en la estructura del compuesto $(\text{BiSb})\text{Fe}_2\text{O}_7$; es decir, hay cierto desorden catiónico en la estructura de tal forma que la ocupación de los sitios de hierro se ve afectada. La aparición de dos dobletes se mantuvo en todas las muestras. Esto indica que al realizar el refinamiento Rietveld de las muestras deberíamos esperar una modificación en la ocupación de los sitios catiónicos.

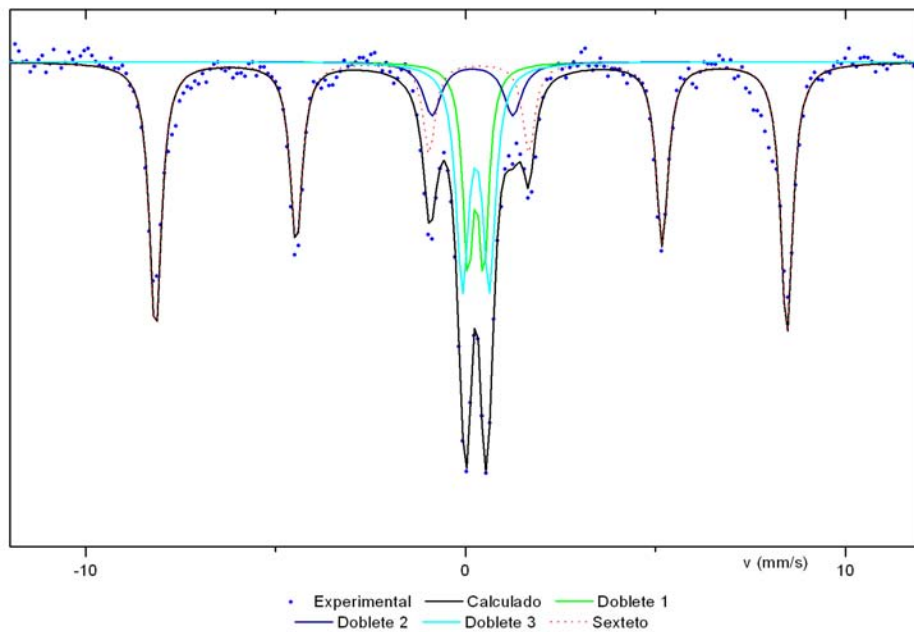


Figura 3.9: Espectro Mössbauer de la muestra sintetizada por estado sólido.

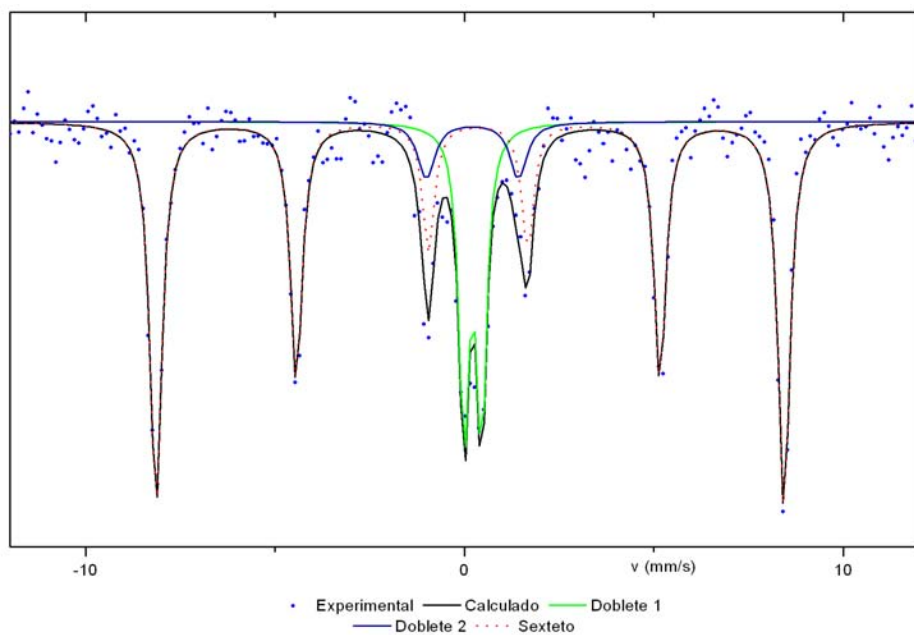


Figura 3.10: Espectro Mössbauer de la muestra 7:1 950°C 1h.

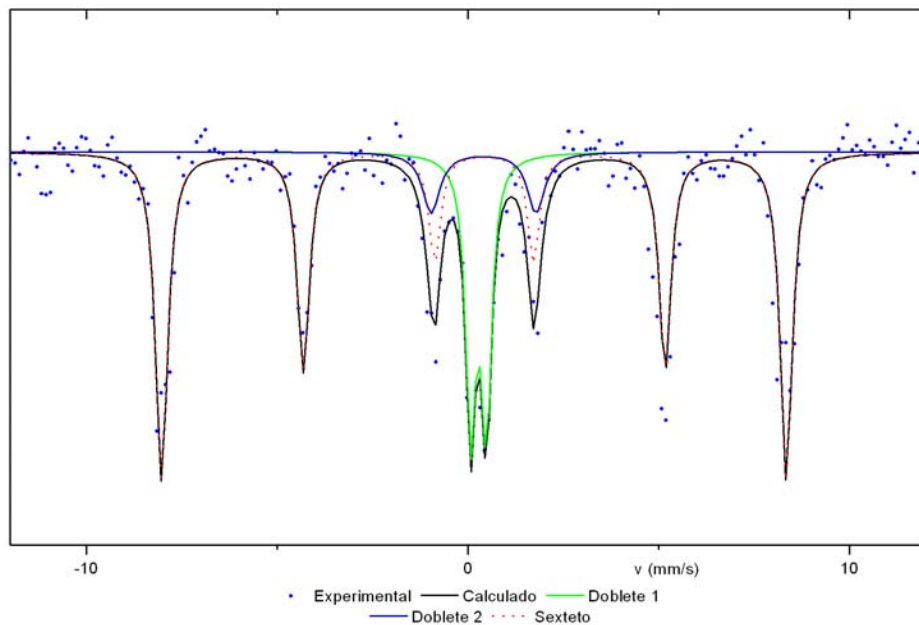


Figura 3.11: Espectro Mössbauer de la muestra 5:1 950°C 1h.

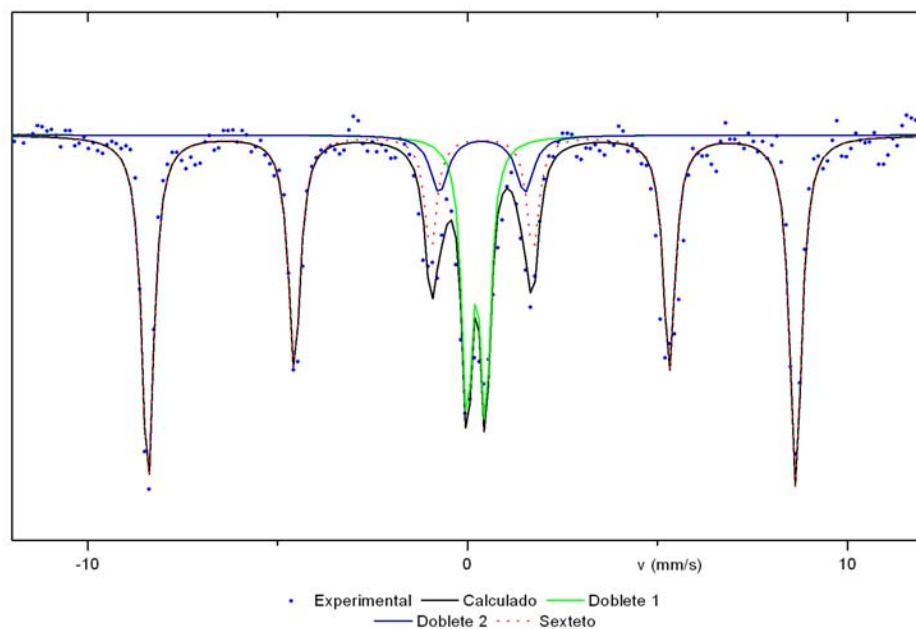


Figura 3.12: Espectro Mössbauer de la muestra 4:1 950°C 1h.

Finalmente se presenta el espectro Mössbauer de la mejor muestra obtenida (4:1 950°C 1h lavada con HCl) cuyo espectro presenta únicamente dos dobletes. En la tabla (3.2) se presentan los parámetros Mössbauer de todos los espectros presentados. Se observa que los parámetros correspondientes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y FeSbO_4 son comparables con aquellos reportados en trabajos previos (Tabla 3.1).^{[10][11]}

Compuesto	IS(mm/s) (Rel. $\alpha\text{-Fe}$)	QS(mm/s)	H(KOe)
Fe_2O_3	0.38	0.12	515
FeSbO_4	0.38	0.74	-

Tabla 3.1: Parámetros Mössbauer obtenidos por Berry et al (1988)^[10] del antimonato de hierro, y parámetros Mössbauer de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

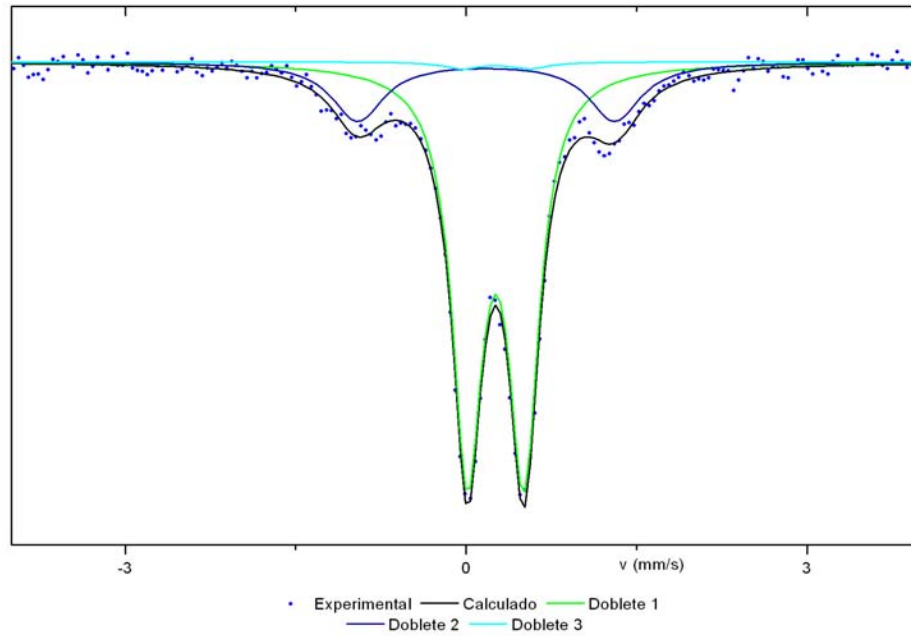


Figura 3.13: Espectro Mössbauer de la muestra 5:1 950°C 1h lavada con HCl.

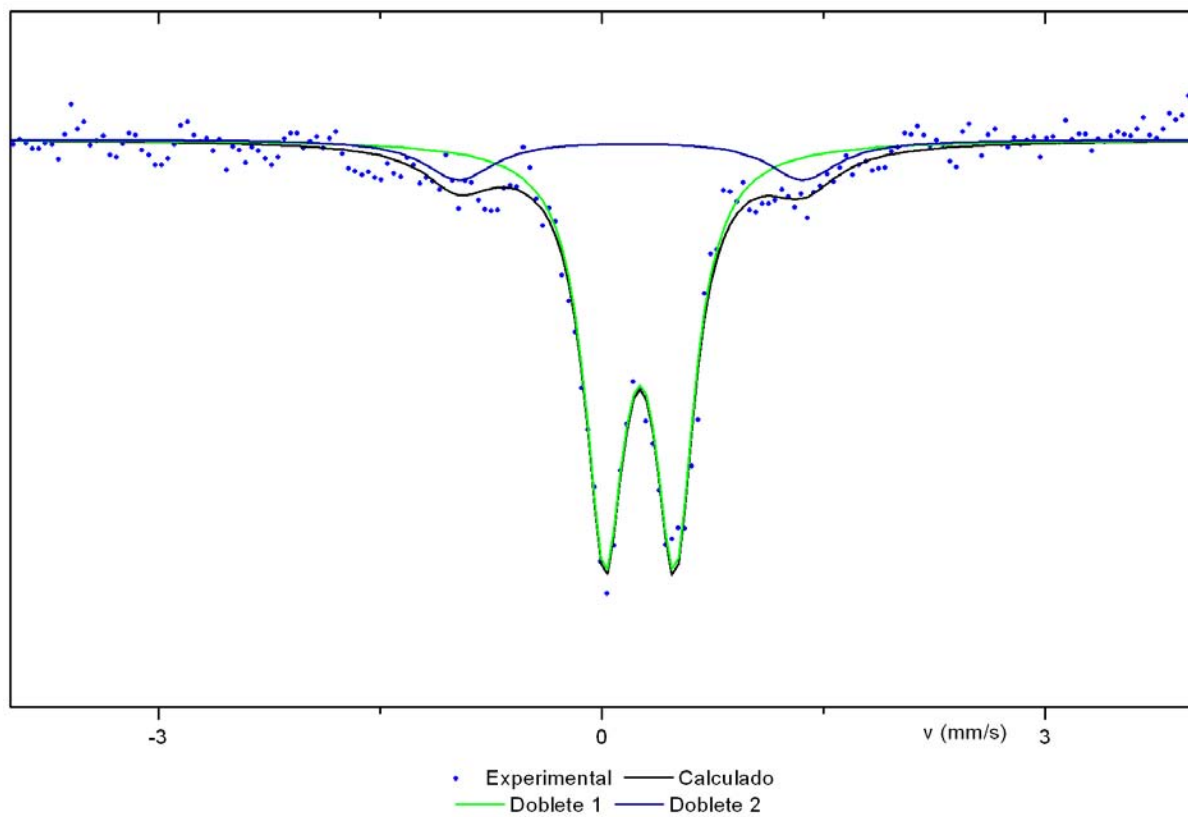


Figura 3.14: Espectro Mössbauer de la muestra 4:1 950°C 1h lavada con HCl.

Muestra	Elemento	IS(mm/s)	QS(mm/s)	H(KOe)	%	Γ (mm/s)	Sitio
Estado Sólido	Doblete 1	0.39	0.41	-	16.1	0.16	B(16c)
	Doblete 2	0.30	2.13	-	7.9	0.29	A(16d)
	Doblete 3	0.38	0.70	-	22.4	0.2	$FeSbO_4$
	Sexteto	0.37	0.11	515.8	53.6	0.19	αFe_2O_3
7:1	Doblete 1	0.33	0.46	-	23.1	0.16	B(16c)
	Doblete 2	0.32	2.42	-	7.3	0.27	A(16d)
	Sexteto	0.37	0.10	514.1	69.6	0.19	αFe_2O_3
5:1	Doblete 1	0.39	0.40	-	23.4	0.16	B(16c)
	Doblete 2	0.52	2.74	-	9.3	0.28	A(16d)
	Sexteto	0.40	0.13	507.8	67.3	0.19	?
4:1	Doblete 1	0.34	0.48	-	22.6	0.16	B(16c)
	Doblete 2	0.49	2.25	-	8.2	0.28	A(16d)
	Sexteto	0.36	0.13	528.9	69.2	0.19	?
5:1 HCl	Doblete 1	0.37	0.49	-	78.2	0.16	B(16c)
	Doblete 2	0.29	2.25	-	20.2	0.28	A(16d)
	Doblete 3	0.38	0.59	-	1.6	0.2	$FeSbO_4$
4:1 HCl	Doblete 1	0.37	0.47	-	84.3	0.16	B(16c)
	Doblete 2	0.31	2.32	-	15.7	0.29	A(16d)

Tabla 3.2: Parámetros Mössbauer de todas las muestras. Corrimiento isomérico (IS) relativo a α -Fe.

Muestra	%Fe Pirocloro	%Fe sitio A(16d)	%Fe sitio A(16d) rel. sitio B(16c)
Estado sólido	24	7.9	32.9
7:1	30.4	7.3	24
5:1	32.7	9.3	28.4
4:1	30.8	8.2	26.6
5:1 HCl	98.4	20.2	20.5
4:1 HCl	100	15.7	15.7

Tabla 3.3: Porcentaje de Fe en el sitio A(16d) de acuerdo a la espectroscopia Mössbauer.

3.3. Refinamiento Rietveld

Utilizando los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X se propone un refinamiento Rietveld de tal forma que el patrón de difracción teórico del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$ a refinar sea aquel que posea las reflexiones pertenecientes al grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Además se tomó en consideración que debe haber refinamiento en la ocupación catiónica en base a los resultados obtenidos por espectroscopia Mössbauer. Para las fases de óxido de hierro (Fe_2O_3) y antimonato de hierro ($FeSbO_4$) se usaron las cartas cristalográficas *ICSD* – 15840 y *ICSD* – 99789 respectivamente.

Se realizó el refinamiento Rietveld de las muestras calcinadas a 950 °C por 1 hora y concentración de sal 9:1, 7:1, 5:1, 4:1, 5:1 HCl, 4:1 HCl y la muestra sintetizada por estado sólido. Los parámetros del refinamiento y el porcentaje de fase presente en las muestras se encuentran en la tabla (3.4). En la tabla (3.5) se presentan los resultados del refinamiento Rietveld de la muestra 4:1 HCl, que presenta la fase $(BiSb)Fe_2O_7$ en un 100 %. El refinamiento Rietveld se ajustó mediante el programa MAUD^[12].

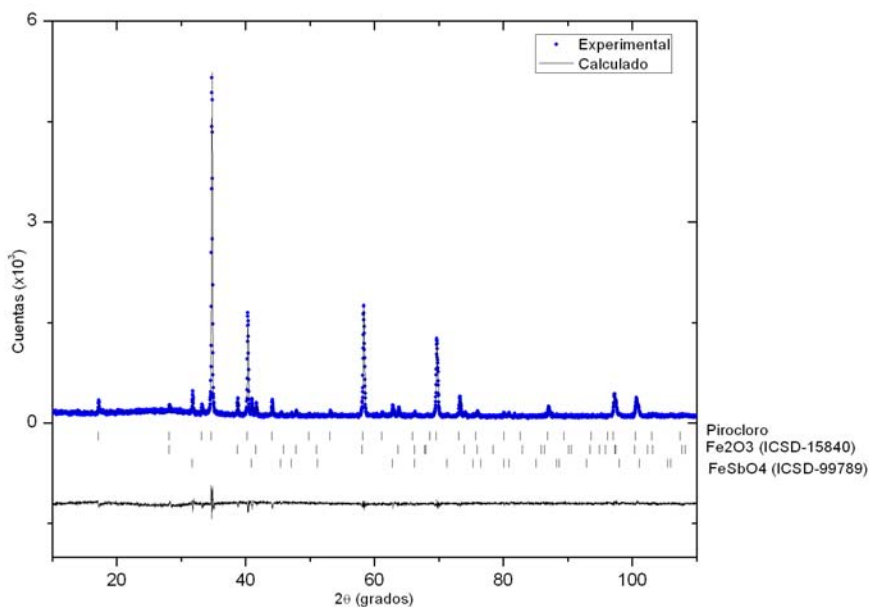


Figura 3.15: Refinamiento Rietveld de la muestra sintetizada por estado sólido

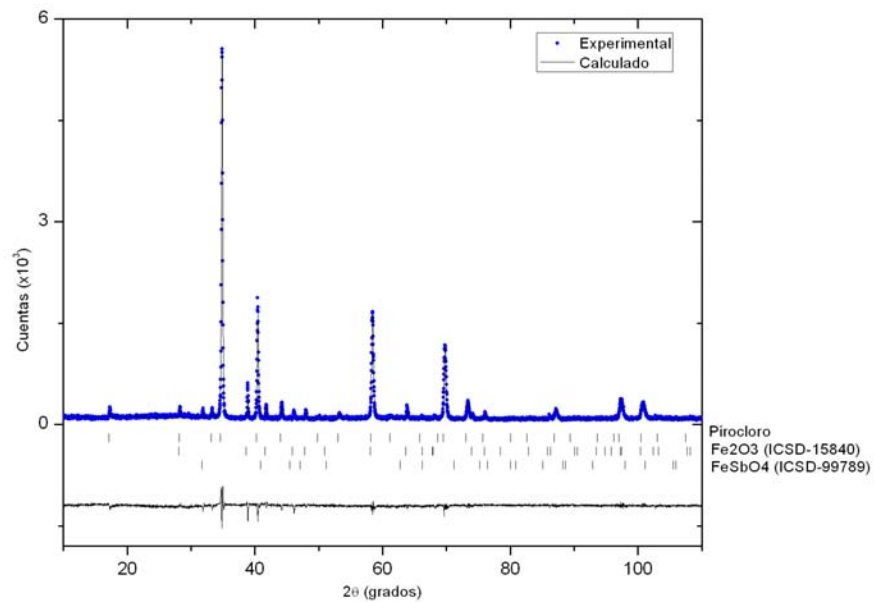


Figura 3.16: Refinamiento Rietveld de la muestra 9:1 950°C 1h

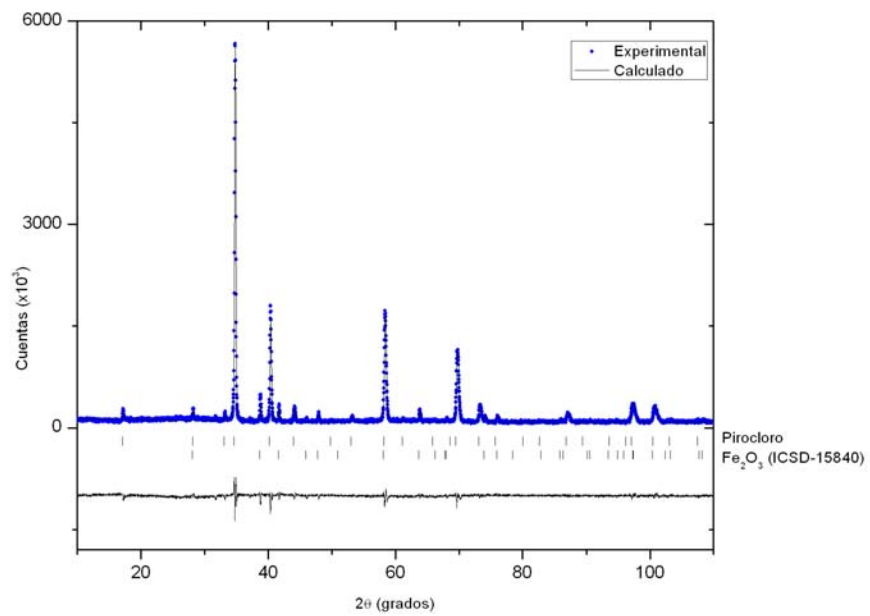


Figura 3.17: Refinamiento Rietveld de la muestra 7:1 950°C 1h

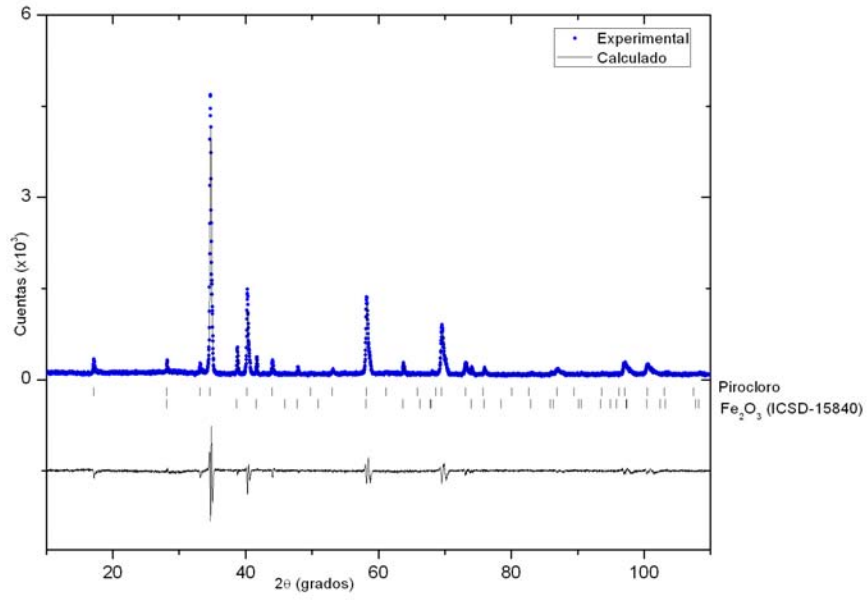


Figura 3.18: Refinamiento Rietveld de la muestra 5:1 950°C 1h

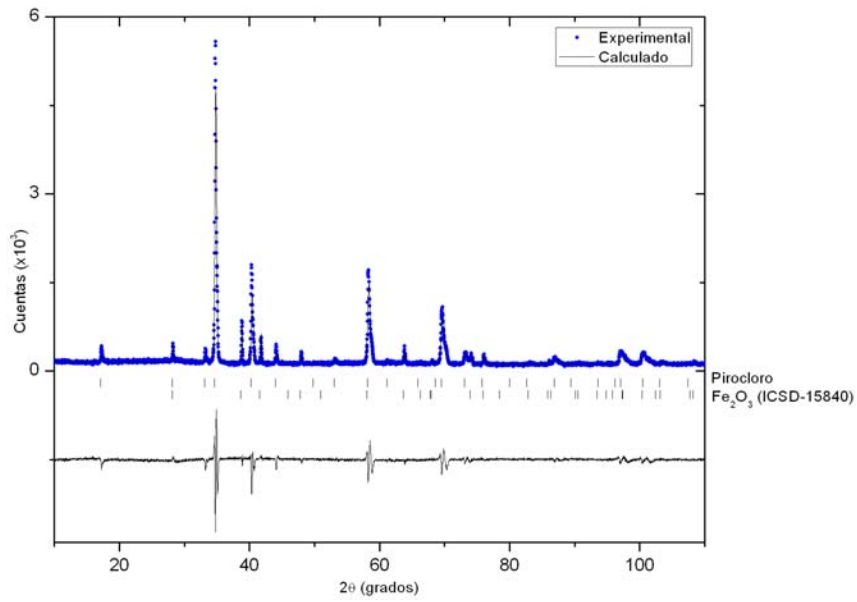


Figura 3.19: Refinamiento Rietveld de la muestra 4:1 950°C 1h

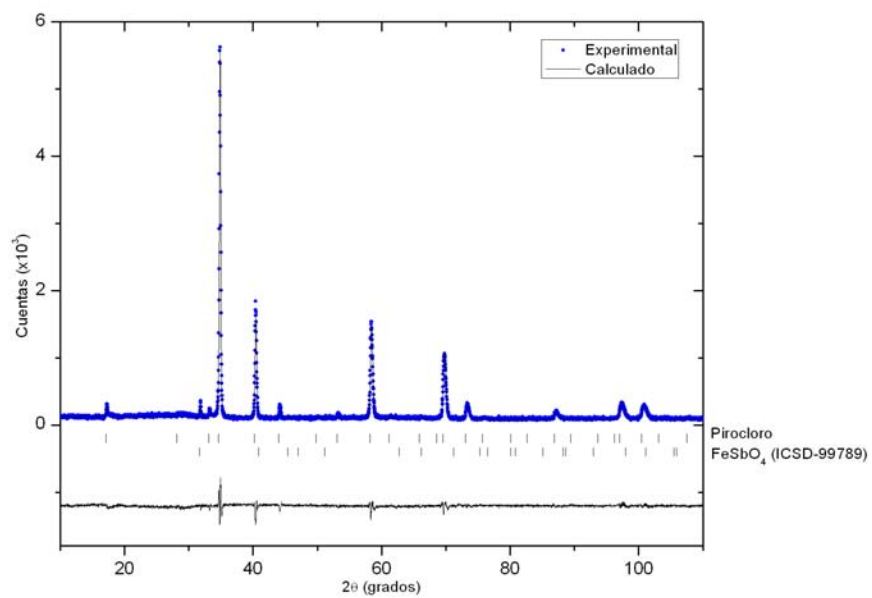


Figura 3.20: Refinamiento Rietveld de la muestra 5:1 950°C 1h HCl

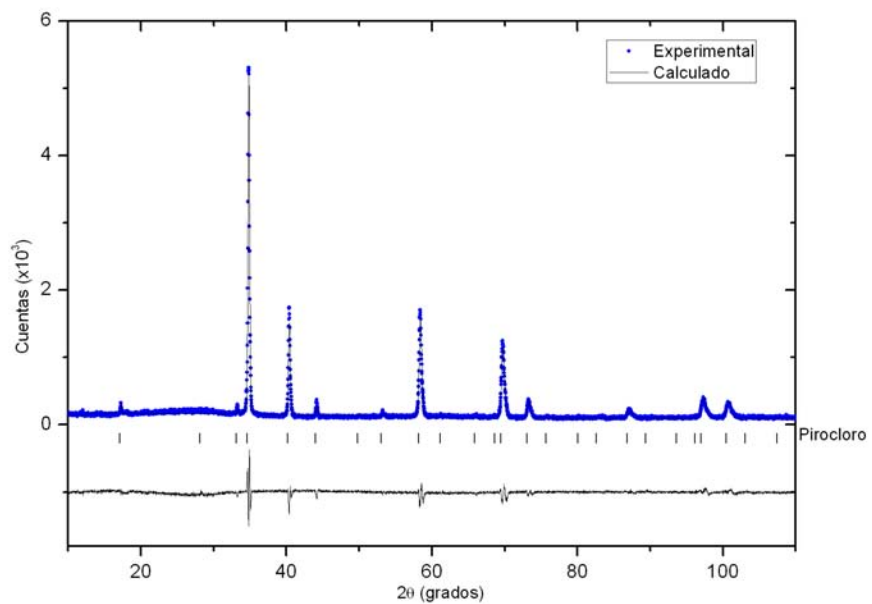


Figura 3.21: Refinamiento Rietveld de la muestra 4:1 950°C 1h HCl

Parámetro de red	4:1	5:1	7:1	9:1	5:1 HCl	4:1 HCl	Estado Sólido
a(Å)	10.4077(5)	10.4087(4)	10.3975(2)	10.4041(2)	10.3976(4)	10.4017(3)	10.4034(2)
%fase	80	85	86	83	97	100	79
Fe ₂ O ₃	20	15	14	15	-	-	13
FeSbO ₄	-	-	-	2	3	-	8
χ^2	2.05	1.77	1.37	1.35	1.44	1.65	1.44
R _w	15.31	15.50	11.72	11.89	11.85	12.73	11.80
R _{exp}	7.47	8.73	8.5	8.76	8.23	7.7	8.17

Tabla 3.4: Resultados del refinamiento Rietveld

Átomo	x	y	z	Ocupación	Sitio
Bi	0.5	0.5	0.5	0.5	A(16d)
Fe1	0.5	0.5	0.5	0.16	A(16d)
Sb	0	0	0	0.36	B(16c)
Fe2	0	0	0	0.64	B(16c)
O _{48f}	0.343(1)	0.125	0.125	1	O6(48f)
O' _{8b}	0.375	0.375	0.375	1	O'(8b)

Tabla 3.5: Parámetros de estructura de la muestra 4:1 HCl obtenidos del refinamiento Rietveld

Capítulo 4

Discusión de resultados

Mediante la técnica de difracción de rayos X se identificó la fase $(BiSb)Fe_2O_7$ con grupo espacial $Fd3m$ en todas las muestras calcinadas a partir de 900°C (figura 3.2). Se observó que conforme se aumenta la concentración de sal, muestras 7:1 y 9:1, se comienza a formar la fase secundaria $FeSbO_4$, fase que también está presente en la muestra sintetizada por reacción de estado sólido, como se puede observar en el difractograma de la figura 3.3. Esto nos indica que la síntesis por sales fundidas nos ofrece la posibilidad de evitar la formación de la fase antimonato de hierro ($FeSbO_4$), si mantenemos las sales del medio de reacción en una proporción 4:1 respecto al compuesto, de tal forma que la movilidad de los óxidos reactivos sea aquella que no promueva la formación de fases secundarias. Sin embargo, en todas las muestras sintetizadas está presente la fase Fe_2O_3 .

El difractograma presentado en la figura (3.4) nos indica que el mecanismo de reacción dentro de las sales fundidas es por reacción-precipitación, ya que no hay ningún cambio sustancial en la formación del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$ si se aumenta el tiempo de calcinación.

Se determinó de forma cualitativa que las mejores muestras fueron aquellas que se prepararon con una concentración de sal de 4:1 y 5:1 ambas a 950°C con tan sólo 1 hora de calcinado, estas muestras se lavaron con HCl para eliminar el remanente de Fe_2O_3 . Por otro lado, el difractograma mostrado en la figura (3.7) deja ver que el uso de ácido clorhídrico no ataca químicamente la estructura del pirocloro $(BiSb)Fe_2O_7$.

Mediante espectroscopia Mössbauer se confirmó la presencia de óxido de hierro (Fe_2O_3) en aquellas muestras que no se sometieron a una reacción con HCl y en la muestra obtenida por reacción en estado sólido. En aquellas muestras que presentan la fase $FeSbO_4$ también fue posible detectar su presencia mediante espectroscopia Mössbauer. Por otro lado, la espectroscopia Mössbauer fue determinante en la caracterización del pirocloro, al mostrar la existencia de dos sitios de hierro en el compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$, asociados a dos dobletes (figuras 3.13, 3.14). Esto nos lleva a concluir que hay una fracción de los cationes Fe^{3+} , que deberían ocupar únicamente el sitio $B(16c)$, que están ocupando el sitio $A(16d)$.

La tabla (3.3) nos presenta que en las muestras 4:1 950°C 1h HCl y 5:1 950°C 1h HCl existe cerca del 20% de Fe^{3+} , del total de hierro presente en el pirocloro $(BiSb)Fe_2O_7$, que esta ocupando el sitio $A(16d)$. La tabla (3.3) se presentó relativo a las cantidades de hierro presente únicamente en el pirocloro. La espectroscopia Mössbauer también nos hace suponer que el catión Fe^{3+} presente en el sitio $A(16d)$ de la estructura pirocloro, identificado como el doblete 2 en los espectros Mössbauer, se encuentra en alto espín debido a los valores que presentan el corrimiento isomérico ($IS = 0.3$) mm/s y el desdoblamiento cuadripolar eléctrico (QS), que en promedio están alrededor de un valor $QS = 2.45$ mm/s . Esto también es un indicio de la asimetría que debe rodear al catión Fe^{3+} en el sitio $A(16d)$.

Por otra parte, en la tabla (3.2), en las muestras 5:1 y 4:1 calcinadas a 950°C durante 1 hora, se obtuvieron campos magnéticos hiperfinos discordantes con el típico para óxido de hierro $H = 515$ KOe. No obstante, si uno observa la figura (3.3) podemos ver que las muestras 5:1 y 4:1 son las que presentan picos de difracción ligeramente mas

anchos que las demás muestras sintetizadas. Indicando al menos de forma cualitativa que el tamaño de cristalito en estas muestras es menor. Consecuentemente, se podría suponer, que los valores atípicos de campo magnético hiperfino obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer para las muestras 5:1 y 4:1, calcinadas a 950°C durante 1 hora, se deben a efectos de tamaño de grano de las muestras. Sin embargo, al no ser éste un tema central en la presente tesis se deja su estudio para trabajos posteriores.

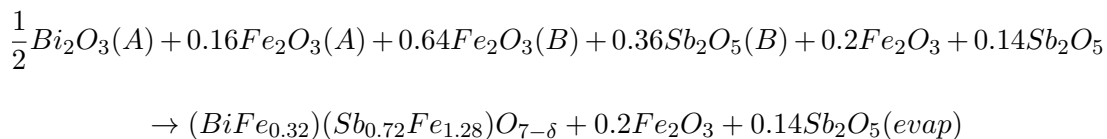
El refinamiento Rietveld realizado para las muestras 4:1, 5:1, 7:1 y 9:1 calcinadas a 950°C durante 1 hora no lavadas con HCl y la muestra sintetizada por estado sólido, muestran que está presente en promedio cerca del 80 % de la fase pirocloro $(BiSb)Fe_2O_7$ y el 20 % restante se reparte entre las fases Fe_2O_3 y $FeSbO_4$ como puede observarse en la tabla (3.4). Consecuentemente, si el total de hierro original que debía participar en la formación del compuesto $(BiSb)Fe_2O_7$ provenía de 1 mol de Fe_2O_3 , esta cantidad debe modificarse, ya que el refinamiento Rietveld indica que hay un 20 % molar de Fe_2O_3 que no toma parte en la reacción. Es decir, que solamente 0.8 moles de Fe_2O_3 participan en la formación del pirocloro.

Ademas, de los 0.8 moles de Fe_2O_3 que forman el compuesto, la espectroscopia Mössbauer indica que 20 % de los 0.8 moles ocupan el sitio A(16d), es decir, que 0.16 moles de Fe_2O_3 contribuyen a la cantidad de hierro que ocupa el sitio A(16d) dentro de la estructura del pirocloro, mientras que los 0.64 moles restantes de Fe_2O_3 contribuyen con el hierro que ocupa el sitio B(16c).

El refinamiento Rietveld también muestra que el Bi_2O_3 aporta 0.5 moles para la formación del compuesto, de tal forma que el catión Bi^{3+} (radio iónico= 117 pm) ocupa el sitio A(16d). Por otro lado, de los 0.5 moles de Sb_2O_5 , solamente 0.36 moles contribuyen para la formación del compuesto, de tal forma que el catión Sb^{5+} (con valor de su radio iónico muy cercano al del catión Fe^{3+} , tabla 4.1), también ocupa el sitio B(16c), de igual forma a como se reporta en otros trabajos.^[13] Se propone, que los 0.14 moles de Sb_2O_5 restantes se evaporan durante la reacción de síntesis debido a que la temperatura de fusión del óxido de antimonio es de 380°C (tabla 2.1) y la temperatura

de síntesis es de 950°C.

Tomando en cuenta todos estos factores, se propone una modificación en la estequiometría del pirocloro de acuerdo a la siguiente reacción de formación,



Ion	Radio ionico (pm)
Bi^{3+}	117
Sb^{5+}	74
Fe^{3+} (Ls)	69
Fe^{3+} (Hs)	78

Tabla 4.1: Radios ionicos de los iones presentes en la reacción de síntesis. La notación Ls hace referencia a hierro en bajo espín mientras que Hs se refiere a hierro en alto espín.

Por último, considerando los parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld de la mejor muestra obtenida en la síntesis, muestra 4:1 calcinada a 950°C durante 1 hora y lavada con HCl (tabla 3.5), se modeló la estructura obtenida del pirocloro $(BiFe_{0.32})(Sb_{0.72}Fe_{1.28})O_{7-\delta}$ ¹. En la figura (4.1) se presenta la celda unitaria del pirocloro, la figura (4.2) presenta la coordinación alrededor de los sitios A(16d) y B(16c) en la estructura pirocloro y se observa que alrededor de los sitios B ($Sb_{0.72}Fe_{1.28}$) hay un octaedro de coordinación mientras que alrededor del sitio A ($BiFe_{0.32}$) pareciera formarse una estructura antiprismática cuadrada distorsionada.

¹El modelo se realizó con el software Diamond de Crystal Impact V. 3.1

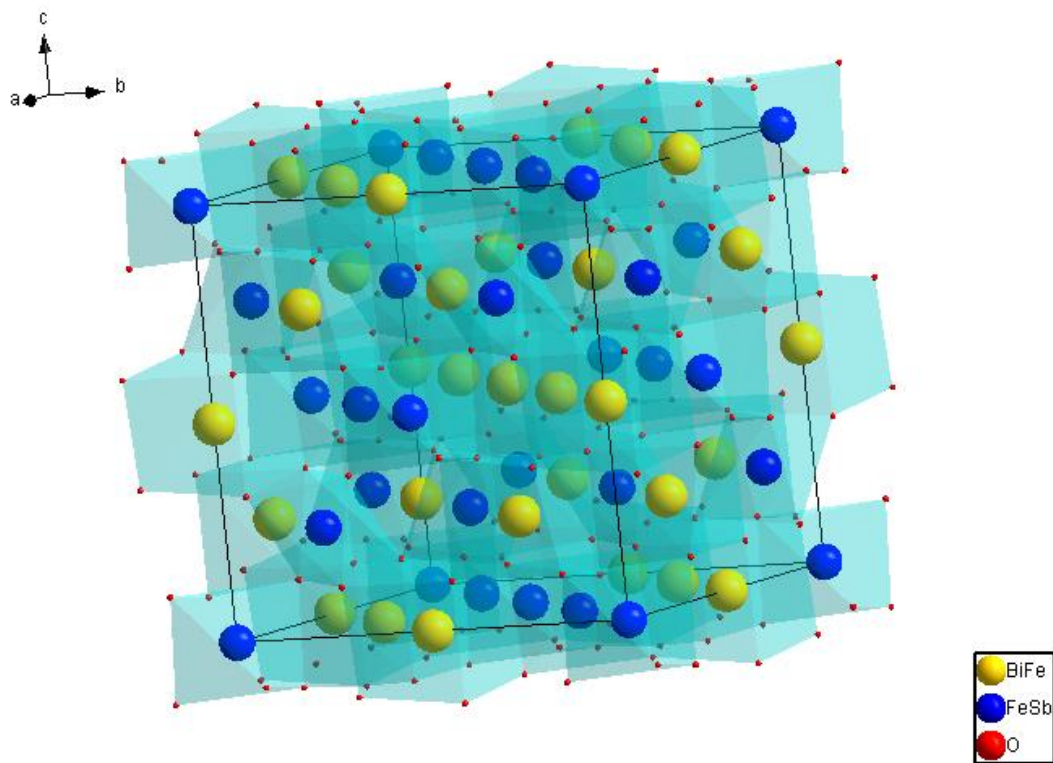


Figura 4.1: Estructura obtenida para el compuesto $(Bi_1Fe_{0.32})(Sb_{0.72}Fe_{1.28})O_{7-\delta}$ para la muestra 4:1 1h 950°C lavada con HCl con un valor de $x_{O_{48f}} = 0.343(1)$.

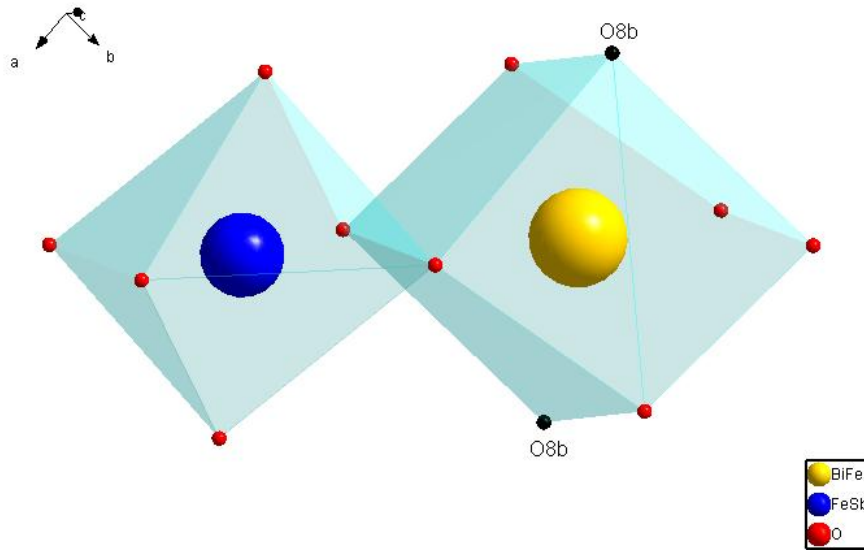


Figura 4.2: Octaedros de coordinación alrededor del sitio B (FeSb) y estructura anti-prismática cuadrada distorsionada alrededor del sitio A (BiFe) para la muestra 4:1 1h 950°C lavada con HCl.

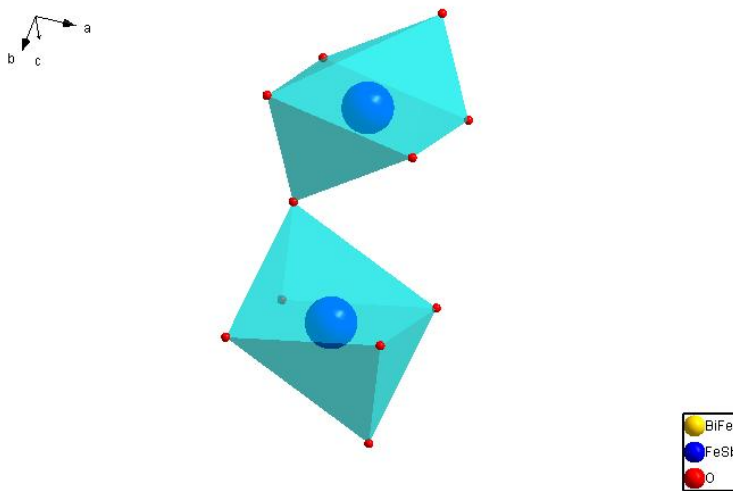


Figura 4.3: Se muestra el ángulo existente entre dos octaedros vecinos para la muestra 4:1 1h 950°C lavada con HCl. El valor del ángulo obtenido mediante la simulación es de 124.19°.

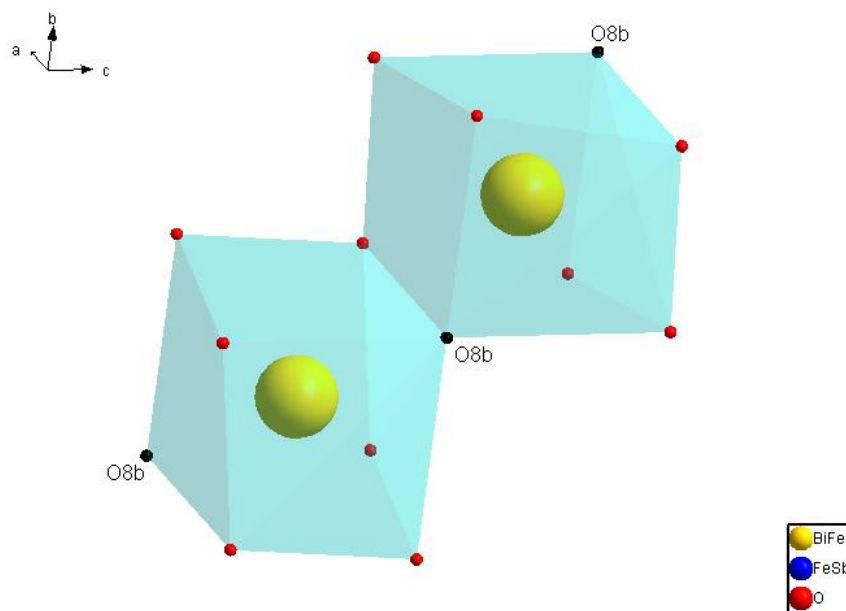


Figura 4.4: Se muestra el ángulo existente entre dos estructuras antiprismáticas cuadradas distorsionadas vecinas para la muestra 4:1 1h 950°C lavada con HCl. El valor del ángulo obtenido mediante la simulación es de 109.47°.

Medida	Ángulo (grados)
$SbFe - O_{48f} - SbFe$	124.19
$BiFe - O_{8b} - BiFe$	109.47
cubo distorsionado	distancia (Å)
$BiFe - O_{8b}$	2.252
$BiFe - O_{48f}$	2.4551

Tabla 4.2: Valores de ángulos y distancias obtenidos del refinamiento Rietveld de la muestra 4:1 1h 950 HCl.

En trabajos recientes se presentan estudios para complejos con coordinación 8 de cationes de Fe^{3+} , y se ha determinado que estos complejos son estables cuando el hierro se encuentra en alto espín y cuya estructura de coordinación es antiprismática cuadrada

distorsionada^[14].

Consecuentemente, en el caso del pirocloro $(Bi_1Fe_{0.32})(Sb_{0.72}Fe_{1.28})O_{7-\delta}$ en donde la coordinación es antiprismática cuadrada distorsionada alrededor del sitio A(16d), se fortalece la información proporcionada por la espectroscopia Mössbauer que indica la presencia de Fe^{3+} en alto espín en el sitio A(16d).

Capítulo 5

Conclusiones

- Se presenta por primera vez la síntesis del compuesto $(Bi_1Fe_{0.32})(Sb_{0.72}Fe_{1.28})O_{7-\delta}$ mediante el método de sales fundidas. El compuesto obtenido mantiene la estructura característica de un pirocloro perteneciente al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No 227). El pirocloro $(Bi_1Fe_{0.32})(Sb_{0.72}Fe_{1.28})O_{7-\delta}$ presenta dos sitios de hierro en su estructura como consecuencia del desorden catiónico.
- La síntesis por sales fundidas permite controlar la aparición de la fase secundaria $FeSbO_4$, situación que no es posible mediante la síntesis por reacción de estado sólido.
- El pirocloro presenta en su composición Fe^{3+} en alto espín presente en los sitios catiónicos A(16d) y Fe^{3+} en bajo espín, presente en los sitios B(16c).
- La síntesis por sales fundidas ofrece una ventaja en cuanto al ahorro de energía y tiempo, respecto a la síntesis convencional por estado sólido, ya que la primera permite obtener al pirocloro en tan sólo 1 hora de tratamiento térmico a 950°C , mientras que por reacción de estado sólido es necesario un tratamiento térmico a 1020°C durante 25 horas.

Bibliografía

[1] W. Miller, L. Causeret y C. D. Ling. Frustrated magnetism and local structural disorder in pyrochlore-type $\text{Bi}_{1.89}\text{Fe}_{1.16}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_{6.95}$, *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 486004, 2010.

[2] M. C. Stennett, M. L. Hand y N. C. Hyatt. Decontamination of molten salt wastes for pyrochemical reprocessing of nuclear fuels, *Materials Research Society symposium proceedings*, 1518 (2013).

[3] J. Luan, N. Guo y B. Chen. Hydrogen production with $\text{Ga}_2\text{BiSbO}_7$, $\text{Fe}_2\text{BiSbO}_7$ and $\text{Gd}_2\text{BiSbO}_7$ as photocatalysts under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014).

[4] Shirley Sarai Flores Morales. Síntesis del compuesto BiFeO_3 por el método de sales fundidas y su caracterización por espectroscopia Mössbauer, tesis de licenciatura UNAM 2014.

[5] Roberto Hinojosa Nava. Síntesis de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ por el método de sales fundidas y su caracterización por espectroscopía Mössbauer, tesis de licenciatura UNAM 2014.

[6] M. Romero, R. W. Gómez, V. Marquina, J. L. Pérez-Mazariego y R. Escamilla. Synthesis by molten salt method of the AFeO_3 system ($\text{A}=\text{La}, \text{Gd}$) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization, *Physica B*, 443, 90–94, 2014.

[7] M. L. Hand, M. C. Stennett y N. C. Hyatt. Rapid low temperature synthesis of a titanate pyrochlore by molten salt mediated reaction, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3122–3219, 2012.

[8] M. A. Subramanian, G. Aravamudan y G. V. S. Rao, Oxide pyrochlores- a review, *Prog. Solid St. Chem*, 15, 55–143, 1983.

[9] J. Luan y Z. Hu, Synthesis, property characterization, and photocatalytic activity of novel visible light-responsive photocatalyst $\text{Fe}_2\text{BiSbO}_7$, *International Journal of Photoenergy*, 2012.

- [10] F. J. Berry, A. Labarta, X. Obradors, R. Rodriguez, M. I. Sarson y J. Tejada, An investigation of the spin glass behaviour in iron antimonate by iron-57 and antimony-121 Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, 41, 463– 466, 1988.
- [11] E. V. Benvenuti y L. I. Zawislak, Evidence for formation of the FeSbO_4 phase at the surface of poreless silica, *Polyhedron*, 17, 10, 1627–1630, 1998.
- [12] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, y H.-R. Wenk, Rietveld texture analysis from diffraction images, *Z. Kristallogr. Suppl.*, 26, 125– 130, 2007.
- [13] M. C. Blanco, D. G. Franco, Y. Jalit, E. V. P. Miner, G. Berndt, A. P. Jr., G. Nieva y R. E. Carbonio, Synthesis, magnetic properties and Mössbauer spectroscopy for the pyrochlore family $\text{Bi}_2\text{BB}'\text{O}_7$ with $\text{B}=\text{Cr}$ and Fe and $\text{B}'=\text{Nb}$, Ta and Sb , *Physica B*, 407, 3078–3080, 2012.
- [14] A. K. Patra, K. S. Dube, G. C. Papaefthymiou, J. Conradie, A. Ghosh y T. C. Harrop, Stable Eight-Coordinate Iron (III/II) Complexes, *Inorganic Chemistry Communication*, 49, 2032–2034, 2010.
- [15] S. M. Pérez, Síntesis, propiedades magnéticas y de transporte del pirocloro $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, 2009.
- [16] T. Hahn, *International tables for crystallography*. The international union of crystallography, SPRINGER, 2005.
- [17] T. Kimura, *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*. InTech, 2011, cap. 4 Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders, 75–101.
- [18] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley publishing company, 1956.
- [19] M. L. R. Garcia, *Introducción al método de Rietveld*. Centro de Investigación en energía, UNAM, 2007.
- [20] N. N. Greenwood y T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman y Hall Ltd. London, 1971.

- [21] S. Zhang, Low temperature synthesis of complex refractory oxide powders from molten salts, *J Pak Mater Soc*, 2, 2007.
- [22] R. W. G. Gonzales, Algunas aplicaciones de la espectroscopia Mössbauer, *Revista Mexicana de Física*, 34, 3, 442–451, 1988.
- [23] Monica Sorescu, Introducción a la espectroscopia Mössbauer para estudiantes de licenciatura, *The journal of materials education*, 25, 145–154, 2003.
- [24] N. Nava and J. Salmenes, Aplicaciones de la espectroscopia Mössbauer,” en *Memorias: Congreso nacional de educación química*, Ixtapa Guerrero, México, septiembre 2003.
- [25] C. K. Matsuda, R. Barco, P. Sharma, V. Biondo, A. P. Jr., J. B. M. da Cunha y B. Hallouche, Iron-containing pyrochlores: structural and magnetic characterization, *Hyperfine Interact*, 175, 55–61, 2007.
- [26] M. J. Whitaker, J. F. Marco, F. J. Berry, C. Raith, E. Blackburn y C. Greaves, Structural and magnetic characterisation of the pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{FeSb})\text{O}_7$, ($x=0.1, 0.2, 0.3$), $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$ and $\text{Pr}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$, *Journal of Solid State Chemistry*, 198, 316–322, 2013.