



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Síntesis y Caracterización de Nano-estructuras de ZnO, NiO, Co₃O₄”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
SERGIO SANTIAGO FONSECA HERNÁNDEZ

ASESOR:
DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO



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.

Dedicatorias

A mi familia, por brindarme el apoyo incondicional a través de este largo camino, estar conmigo en las buenas y en las malas y sobre todo, por hacerme un buen hombre, enseñándome el significado del trabajo, familia y esfuerzo.

A mis amigos que me han ayudado mucho, no solo en la carrera, sino también en aspectos personales que si los nombrara a todos y cada uno de ellos tendría que empezar otra tesis pero ustedes saben quienes son ya que hemos pasado momentos agradables en los cuales aprendí lecciones valiosas, en las cuales está el significado del amor y la amistad.

A todas aquellas personas que me dicen “no puedes” y me ponen obstáculos ya que gracias a ellas puedo demostrar lo contrario.

Al ingeniero químico más grande de todos los tiempos: Dios, que nos ha bendecido con grandes dones y una capacidad por encima del promedio.

Índice

Objetivos.....	1
Introducción.....	2
Capítulo I Aspectos Generales	
1.1 Óxidos de metales de transición.....	4
1.1.1 Metales de Transición.....	4
1.1.2 Óxidos de Metales de Transición.....	5
1.2 Estructuras Cristalinas.....	5
1.2.1 Propiedades de los Compuestos Iónicos.....	6
1.3 Propiedades Magnéticas de Óxidos de Metales de Transición.....	7
1.3.1 Comportamiento de los Materiales en un Campo Magnético.....	8
1.3.2 Efectos de Temperatura: Ley de Curie y Curie – Weiss.....	11
1.4 Propiedades Ópticas.....	14
1.4.1 Espectroscopia Ultravioleta y Visible.....	15
1.4.2 Interpretación y Usos de la Espectroscopia UV–Vis.....	16
1.4.3 Enlaces de Coordinación.....	16
1.4.4 Teoría del Campo Cristalino.....	18
1.4.5 Efectos del Campo Cristalino: Simetría Octaédrica.....	19
1.4.6 Reflectancia Difusa.....	21
1.5 Óxidos de NiO, Co ₃ O ₄ y ZnO.....	23
1.5.1 Óxido de Níquel.....	23
1.5.1.1 Estructura Cristalina del Óxido de Níquel.....	25
1.5.2 Óxido de Cobalto.....	26
1.5.2.1 Estructura Cristalina del Óxido de Cobalto.....	26
1.5.3 Óxido de Zinc.....	27
1.5.3.1 Estructura Cristalina del Óxido de Zinc.....	28
1.6 Métodos de Síntesis de Óxidos de Metales de Transición.....	30
1.6.1 Método de Sol–Gel.....	30
1.6.2 Mecanosíntesis.....	31
1.6.3 Método del precursor liofilizado.....	33
1.6.4 Deposición Química en Fase Vapor.....	34
Capítulo II Nanociencia y Nanotecnología	
2.1 Nanociencia y Nanotecnología.....	38
2.2 Nanomateriales y Nanopartículas.....	40
2.3 Propiedades de los Nanocompuestos.....	42
2.3.1 Propiedades Ópticas de los Nanocompuestos.....	42
2.3.2 Propiedades Magnéticas.....	45
2.4 Propiedades de los Óxidos a Nanoescala.....	46
2.4.1 Óxido de Níquel.....	46

2.4.2	Óxido de Cobalto.....	47
2.4.3	Óxido de Zinc.....	47
<i>Capítulo III Parte Experimental</i>		
3.1	Síntesis de ZnO.....	49
3.2	Síntesis de NiO.....	50
3.3	Síntesis de Co ₃ O ₄	51
3.4	Caracterización.....	52
3.4.1	Difracción de Rayos X.....	53
3.4.2	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-HR).....	53
3.4.3	Espectroscopía UV-Visible.....	53
3.4.4	Magnetometría de Muestra Vibrante a Bajas Temperaturas.....	53
<i>Capítulo IV Resultados y Discusión</i>		
4.1	Óxido de Zinc.....	55
4.2	Óxido de Níquel.....	57
4.3	Óxido de Cobalto.....	60
4.4	Espectroscopía UV-Visible.....	63
4.5	Magnetometría de Muestra Vibrante.....	67
4.6	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.....	69
	Conclusiones.....	72
<i>Apéndices</i>		
	Apéndice I Técnicas de Caracterización.....	73
	Apéndice II Memoria de Cálculo.....	82
	Bibliografía.....	92

Objetivo General

- Sintetizar nanopartículas de óxidos de cobalto, níquel y zinc usando el método de sol-gel, para comparar sus propiedades magnéticas y electrónicas con su contraparte, la cual comprende tamaños de partículas mayores a 100 nm.

Objetivos Particulares

- Sintetizar los óxidos de zinc, níquel y cobalto en forma nano-estructurada, utilizando el método de sol-gel partiendo de sales metálicas.
- Identificar las fases cristalinas mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Determinar ambientes de coordinación de los cationes de transición mediante espectroscopía UV-Visible.
- Determinar sus propiedades magnéticas por medio del magnetómetro de bajas temperaturas, para contemplar posibles aplicaciones tecnológicas.
- Estudiar la morfología de las nanoestructuras mediante microscopía electrónica de transmisión.

Introducción

Las tres series conocidas como elementos de transición en la tabla periódica, que corresponden del Ti al Cu en la serie $3d$, del Zr al Ag en la serie $4d$ y del Hf al Au en la serie $5d$; forman compuestos cuyas propiedades químicas y físicas son muy variadas y se deben al llenado parcial de electrones en sus orbitales d [3].

Los óxidos binarios contienen un elemento metálico unido al oxígeno, como TiO_2 , Fe_3O_4 ó NiO y pueden contener dos elementos metálicos transicionales como en los compuestos de Fe_2CoO_4 , LaNiO_3 y PbTiO_3 . Una característica importante de estos compuestos es el amplio intervalo de propiedades electrónicas que presentan.

Los óxidos de metales transición pueden ser buenos aislantes, como es el caso del TiO_2 ; semiconductores en el caso del $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$ ó superconductores, como en el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. El comportamiento óptico y magnético forma las bases para importantes aplicaciones tecnológicas, las cuales dependen de las transiciones electrónicas que presentan los compuestos [15,39].

Hasta hoy no existe un modelo único para interpretar las propiedades electrónicas del los óxidos de metales de transición debido a la gran diversidad de propiedades, pero existen tres teorías y modelos que intentan explicar las estructuras electrónicas de los sólidos de compuestos de metales de transición, ellos son: el modelo iónico, el modelo de clúster y la teoría de bandas [19].

En este trabajo se estudiaron los óxidos de NiO , Co_3O_4 y ZnO se sintetizaron partiendo de sales metálicas como cloruros, acetatos y nitratos, utilizando el método de sol-gel.

Las muestras fueron caracterizadas mediante la técnica de difracción de rayos X, se determinaron ambientes de coordinación de cationes de transición mediante espectroscopía UV-Visible, se estudiaron sus propiedades magnéticas por medio del magnetómetro de bajas temperaturas y se obtuvo el tamaño de las nanoestructuras mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Capítulo I. Aspectos Generales

1.1 Óxidos de metales de transición

1.1.1 Metales de Transición

Los metales de transición o elementos de transición son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periódico, en el bloque *d*, cuya principal característica es que poseen electrones alojados en los orbitales *d*, esto incluiría al zinc, al cadmio, y al mercurio, como se muestra en la *tabla 1.1*.

Debido a su transición electrónica, estos elementos son estables y difíciles de hacerlos reaccionar con otros. Sin embargo muchas propiedades interesantes de los elementos de transición como grupo son el resultado de su subcapa *d* parcialmente completa. [1-2].

Tabla 1.1. Tabla de elementos de transición de la tabla periódica [2].

Grupo	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	I B	II B
Periodo 4	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰
Periodo 5	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸
Periodo 6	Lu ⁷¹	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰
Periodo 7	Lr ¹⁰³	Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hs ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹	Ds ¹¹⁰	Rg ¹¹¹	Uub ¹¹²

Casi todos son metales de elevada dureza, con puntos de fusión y ebullición altos, buenos conductores tanto de calor como de la electricidad. Muchas de las propiedades de los metales de transición se deben a la capacidad que tienen los electrones de los orbitales *d* de localizarse dentro de la red metálica. En metales, cuantos más electrones compartan un núcleo, más fuerte es el metal. Poseen una gran versatilidad de estados de oxidación, pudiendo alcanzar una carga positiva alta, e incluso en ocasiones negativa (Como en algunos complejos de coordinación). Algunas características son:

1. Sus combinaciones son fuertemente coloreadas y paramagnéticas.
2. Pueden formar aleaciones entre ellos.
3. Son en general buenos catalizadores.
4. Son sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio).

5. Forman complejos iónicos.

1.1.2 Óxidos de Metales de Transición

Estos óxidos de metales de transición ocupan un lugar tecnológicamente importante debido a la amplia gama de aplicaciones en que pueden ser usados, tales como: catalizadores, pigmentos, fabricación de láseres, materiales pizeoeléctricos, interconectores electrónicos, materiales magnéticos, sensores de gas, etc. [3–6]. Presentan gran demanda como catalizadores debido a su capacidad de cambiar sus estados de oxidación, poseen una apreciable actividad catalítica, la cual los hace materiales versátiles para tomar parte en reacciones químicas y electroquímicas [7]. Además, en otros casos, los óxidos no estequiométricos exhiben una conductividad inferior a la de los metales, por lo que pueden ser empleados como electrodos.

1.2 Estructuras Cristalinas

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con que los átomos o iones están ordenados uno con respecto al otro. Un material cristalino es aquel en que los átomos se encuentran situados en un arreglo repetitivo o periódico dentro de grandes distancias atómicas; tal como las estructuras solidificadas, los átomos se posicionarán de una manera repetitiva tridimensional en el cual cada átomo está enlazado al átomo vecino más cercano. Todos los metales, muchos cerámicos y algunos polímeros forman estructuras cristalinas bajo condiciones normales de solidificación [8].

Una estructura cristalina se forma por varias celdas unitarias. Una celda unitaria es el agrupamiento más pequeño de átomos que conserva la geometría de la estructura cristalina, y que al apilarse en unidades repetitivas forma un cristal con dicha estructura, se caracteriza por tres vectores que definen las tres direcciones independientes del paralelepípedo. Esto se traduce en siete parámetros de red, que son los módulos, a , b y c , de los tres vectores, los ángulos α , β y γ que forman entre sí y Z , correspondiente a la distancia intermolecular. Estos

tres vectores forman una base del espacio tridimensional, de tal manera que las coordenadas de cada uno de los puntos de la red se pueden obtener a partir de ellos por combinación lineal con los coeficientes enteros [9].

La estructura cristalina de un sólido depende del tipo de enlace atómico, del tamaño de los átomos (o iones), y la carga eléctrica de los iones (en su caso).

Existen siete sistemas cristalinos los cuales se distinguen entre sí por la longitud de sus aristas de la celda (llamados constantes o parámetros de la celda) y los ángulos entre los bordes de ésta. Estos sistemas son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrica (o trigonal), hexagonal, monoclinico y triclinico [10].

En función de las posibles localizaciones de los átomos en la celda unitaria se establecen 14 estructuras cristalinas básicas, las denominadas redes de Bravais.

1.2.1 Propiedades de los Compuestos Iónicos

Existen algunas propiedades que caracterizan a los compuestos iónicos, las cuales pueden relacionarse con la estructura cristalina que presentan, es decir, una red cristalina compuesta de iones positivos y negativos en donde las fuerzas de atracción entre iones de carga opuesta se hacen máximas y las fuerzas de repulsión entre iones se reducen. Algunas características se enumeran a continuación [14].

1. Los compuestos iónicos tienden a presentar en su forma sólida, muy bajas conductividades, pero conducen corriente de manera satisfactoria al fundirse. Dicha conductividad se debe a la presencia de iones, los cuales se mueven libremente bajo la influencia eléctrica. En el sólido, los iones se encuentran fuertemente enlazados en la red cristalina y no tienen libertad para moverse y conducir corriente eléctrica.
2. Los compuestos iónicos tienden a mostrar altos puntos de fusión y ebullición. En general, los enlaces iónicos son bastante fuertes y omnidireccionales, no obstante el enlace iónico no es más fuerte que un enlace covalente.

3. Los compuestos iónicos son sustancias muy duras pero a su vez frágiles. La tendencia hacia la fragilidad es consecuencia de la naturaleza de la unión iónica. Si se aplica suficiente fuerza como para desplazar ligeramente los iones, fuerzas de atracción se convierten en fuerzas de repulsión a medida que se presentan contactos anión - anión y catión-catión. Por consiguiente los cristales se separan.
4. Los compuestos iónicos a menudo son solubles en disolventes polares que presentan constantes dieléctricas elevadas.

Los compuestos iónicos en general, sólo se forman entre compuestos metálicos muy activos y no metales muy activos. Los requisitos para el enlace iónico son:

- 1) Los átomos de un elemento deben estar en condiciones de perder uno o dos electrones (raramente tres) sin que se tenga un excesivo consumo de energía.
- 2) Los átomos de otro elemento deben ser capaces de aceptar uno o dos electrones (casi nunca tres), sin un excesivo gasto energético.

1.3 Propiedades Magnéticas de Óxidos de Metales de Transición

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con los electrones. Cada electrón en un átomo tiene momentos magnéticos que se originan de dos fuentes: la primera está relacionada con su movimiento orbital alrededor del núcleo; siendo una carga en movimiento, un electrón se puede considerar como un circuito de corriente cerrado, generando un campo magnético muy pequeño y teniendo un momento magnético a lo largo de su eje de rotación. La segunda es que el otro momento magnético se forma de la rotación (spin) del electrón, el cual se dirige a lo largo del eje de rotación y puede estar hacia arriba o hacia abajo. En cualquier caso el momento magnético debido al spin del electrón es el magnetón de Bohr y puede ser positivo o negativo, dependiendo del sentido del giro del electrón. En una capa atómica llena, los electrones están emparejados con electrones de spin opuesto, proporcionando un

momento magnético nulo ($\mu_B - \mu_B = 0$), por esta razón, los materiales que tienen sus orbitales llenos no son capaces de ser permanentemente magnetizados. [11,14].

1.3.1 Comportamiento de los Materiales en un Campo Magnético

Primero, veremos cómo diferentes materiales reaccionan cuando son colocados en un campo magnético. Si un material es colocado en un campo magnético, H , entonces la densidad de las líneas de fuerza conocidas como inducción magnética, B , está dada por H , más una contribución $4\pi I$ como muestra la ecuación [12]:

$$B = H + 4\pi I \text{ (Gauss)}$$

Donde I , es el momento magnético por unidad de volumen. La permeabilidad, P y la susceptibilidad, k , son definidas como:

$$P = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi k \text{ (Gauss)}$$

$$k = \frac{1}{H}$$

La susceptibilidad molar, χ , está dada por:

$$\chi = \frac{kF}{d}$$

Donde F es el peso molecular y d es la densidad.

Cuando los materiales se someten a un campo magnético puede haber cuatro tipos de respuestas, como se muestra en la *tabla 1.2*.

Tabla 1.2. Susceptibilidades magnéticas [14].

Comportamiento	Valor típico de χ	Cambio de χ con incremento de Temperatura (K)	¿Dependen del campo?
Diamagnético	-1×10^{-6}	Ninguno	No
Paramagnético	0 a 10^{-2}	Decrementa	No
Ferromagnético	10^{-2} a 10^6	Decrementa	Si
Antiferromagnético	0 a 10^{-2}	Incrementa	(Si)

Diamagnetismo. Es una forma muy débil de magnetismo que es no permanente y persiste solo mientras se aplique un campo externo (figura 1.1). Es inducido por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido a un campo magnético aplicado. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y en dirección opuesta al campo aplicado. Por ello, la permeabilidad relativa m_r es menor que la unidad (solo muy ligeramente) y la susceptibilidad magnética, es negativa; o sea que la magnitud del campo magnético B dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. Cuando un material diamagnético se coloca entre polos de un electromagneto fuerte, es atraído hacia las regiones donde el campo es débil [13,14].

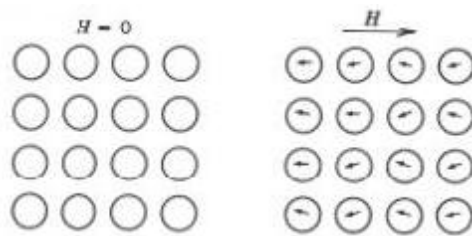


Figura 1.1. Esquema de dipolos en un material diamagnético con y sin campo magnético externo; aquí las flechas representan momentos dipolares atómicos.

Paramagnetismo. Cuando un material se somete a un campo magnético, los momentos dipolares se orientan en dirección al campo y tiene permeabilidades próximas a la unidad, su susceptibilidad magnética es pequeña pero positiva (figura 1.2). Este efecto desaparece al dejar de aplicar el campo magnético. En ausencia de un campo magnético externo, las orientaciones de esos momentos magnéticos son al azar, tal que una pieza del material no

posee magnetización macroscópica neta. Esos dipolos atómicos son libres para rotar y resulta el paramagnetismo, cuando ellos se alinean en una dirección preferencial, por rotación cuando se le aplica un campo externo. El efecto del paramagnetismo desaparece cuando se elimina el campo magnético aplicado [13,14].

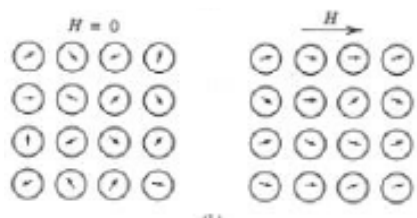


Figura 1.2. Esquema de los dipolos magnéticos en un material paramagnético.

Ferromagnetismo. Ciertos materiales poseen un momento magnético permanente en ausencia de un campo externo y manifiestan magnetizaciones muy largas y permanentes. Estas son las características del ferromagnetismo y este es mostrado por algunos metales de transición.

En una muestra sólida de Fe, Co ó Ni, a temperatura ambiente los espines de los electrones 3d de átomos adyacentes se alinean, en una dirección paralela por un fenómeno denominado imantación espontánea. Esta alineación paralela de dipolos magnéticos atómicos ocurre solo en regiones microscópicas llamadas dominios magnéticos (figura 1.3) [13,14].

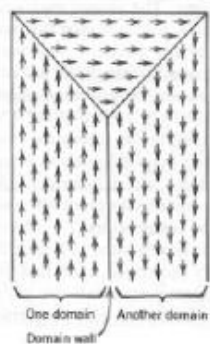


Figura 1.3. Forma como varían de dirección los dominios en un material ferromagnético en sus límites o paredes

Ferrimagnetismo. En algunos materiales cerámicos, iones diferentes poseen distinta magnitud para sus momentos magnéticos y cuando estos momentos magnéticos se alinean en forma

antiparalela, se produce un momento magnético neto en una dirección. Este tipo de materiales se llaman ferritas. Estas ferritas tienen baja conductibilidad y son útiles para muchas aplicaciones eléctricas.

Antiferromagnetismo. En presencia de un campo magnético, los dipolos magnéticos de los átomos de los materiales antiferromagnéticos se alinean por sí mismo en direcciones opuestas como se muestra en la *figura 1.4* [13,14].

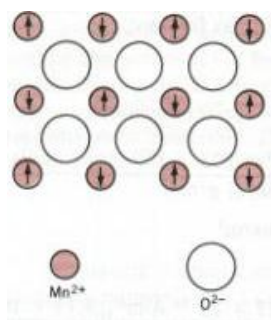


Figura 1.4. Orientación de los dominios magnéticos en un material antiferromagnético.

1.3.2 Efectos de la Temperatura: Ley de Curie y Curie - Weiss

La susceptibilidad de diferentes tipos de materiales magnéticos es distinguida por sus diferentes dependencias de temperatura así como también por sus magnitudes absolutas. Muchas sustancias paramagnéticas obedecen la Ley de Curie, especialmente a altas temperaturas. Estos estados en los que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura [14-15]:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Donde C es la constante de Curie. Sin embargo, experimentalmente la mejor manera de introducir los datos está dada por la Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

Donde θ es la constante de Weiss. Estos dos tipos de comportamiento son mostrados en la figura 1.5 en la cual χ^{-1} es graficada contra T .

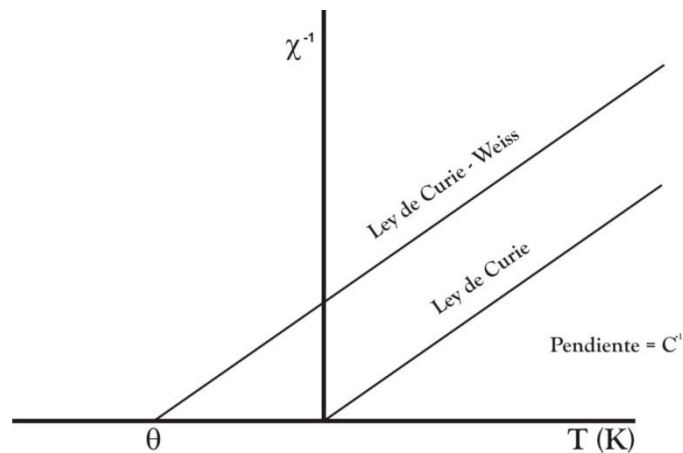


Figura 1.5. Inverso de la susceptibilidad Vs temperatura, mostrando el comportamiento de la Ley de Curie y Curie-Weiss.

Para las sustancias ferromagnéticas y antiferromagnéticas la dependencia de la temperatura respecto a χ , es apropiado utilizar la Ley de Curie-Weiss, mostrada en la figura 1.5. Los materiales ferromagnéticos muestran una gran susceptibilidad a bajas temperaturas que decrece al aumentar la temperatura (ver figura 1.6b). Arriba de cierta temperatura (temperatura de Curie, T_C) el material no es tan ferromagnético, pero puede revertirse y volverse paramagnético, donde el comportamiento de la ley de Curie-Weiss es común mente observado. Para los materiales antiferromagnéticos (ver figura 1.6c), el valor de χ se incrementa con el aumento de la temperatura, arriba de la temperatura crítica, conocida como punto de Neél, T_N , donde el material nuevamente tiene un comportamiento paramagnético [14-16].

Los valores paramagnéticos de χ corresponden a una situación donde los electrones desapareados están presentes en el material y muestran algunas tendencias a alinearse en un campo magnético. En los materiales ferromagnéticos, los spines del electrón están alineados paralelamente para interactuar entre spines en los iones vecinos en la estructura cristalina. Los valores grandes de χ , presentan ésta alineación paralela de un gran número de spines. En general, no todos los spines son paralelos en dados materiales, a menos que: a) exista un gran

campo magnético y b) se usen bajas temperaturas. En los materiales antiferromagnéticos, los spines del electrón están alineados antiparalelamente y tienen un efecto de cancelación en χ [14,17].

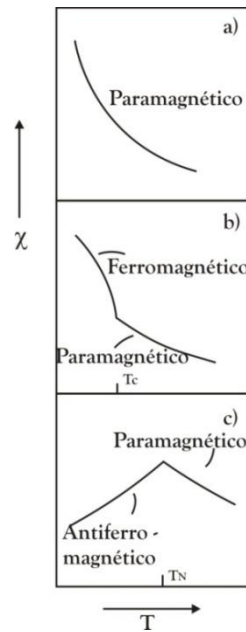


Figura 1.6. Dependencia de la susceptibilidad magnética respecto a la temperatura para materiales a) Paramagnéticos, b) Ferromagnéticos y c) Antiferromagnéticos [14].

Para materiales antiferromagnéticos el efecto de temperatura es para introducir un desorden en el arreglo de los spines. Para los materiales ferromagnéticos esto lleva a un rápido decremento en χ al aumentar la temperatura [14-18].

Las propiedades magnéticas de los materiales son a menudo convenientemente expresadas en términos de momento magnético, μ , por lo cual, éste parámetro puede ser relacionado directamente por el número de electrones desapareados presentes. Esta relación entre χ y μ está dada por la expresión:

$$\chi = \frac{N\beta^2\mu^2}{3kT}$$

Donde N es el número de Avogadro, β es el magnetón de Bohr y k es la constante de Boltzman. Sustituyendo para N , β y k nos da:

$$\mu = 2.83\sqrt{\chi T}$$

1.4 Propiedades Ópticas

Al interactuar con la estructura cristalina de un material, los fotones del haz de luz incidente crean varios fenómenos ópticos. Si los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia pueden ocurrir varias cosas: que los fotones absorban energía del material, en cuyo caso hay absorción; o puede ser que cuando los fotones aportan energía, de inmediato el material emite electrones de idéntica energía, de forma que se produce reflexión. También puede que los fotones no interactúen con la estructura electrónica del material, en ese caso ocurre la transmisión. En cualquiera de estos tres casos, la velocidad de los fotones cambia; este cambio propicia la refracción [19,20].

La región del espectro electromagnético que corresponde a las transiciones que involucran a electrones de la capa de valencia se extiende por longitudes de onda de 100 a 1000 nm (regiones uv-vis e infrarroja cercana). No toda esta zona es de igual utilidad para la elucidación de estructuras orgánicas e inorgánicas.

La región del espectro electromagnético por debajo de 200 nm, conocida como Ultravioleta lejano, presenta las siguientes características:

1. En esta zona absorben las moléculas componentes del aire, lo que hace imprescindible trabajar con equipos evacuados (de aquí el nombre alternativo de la región: Ultravioleta de vacío).
2. La sensibilidad de los detectores es generalmente baja.
3. La absorción en esta zona es poco selectiva. Casi todos los compuestos presentan absorción en esta región.

La región entre 200 y 400nm se le conoce como Ultravioleta cercana. La región Visible, de 400 hasta cerca de 700nm, es la única del espectro electromagnético detectable por el ojo humano. Las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones

electrónicas de muy baja energía. Todos los compuestos coloreados absorben selectivamente en esta región [21-24].

En la *figura 1.7* se muestra la región Ultravioleta Visible del espectro electromagnético, así como sus características.

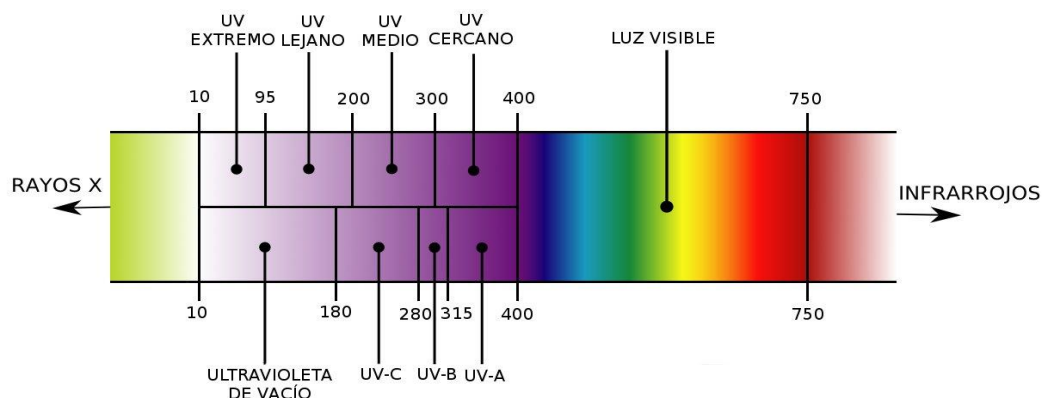


Figura 1.7. Región ultravioleta visible

1.4.1 Espectroscopia Ultravioleta y Visible

El espectro Ultravioleta y Visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula y no caracterizan a la molécula como entidad.

En contraste, la absorción de energía en la región Infrarroja estimulan la molécula completa y causa cambios vibracionales y rotacionales en ésta, lo cual caracteriza la entidad estructural de dicha molécula.

Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el UV cercano, se conocen como grupos cromóforos. La mayoría de los grupos insaturados y hetero-atómicos que tienen pares de electrones no compartidos, son cromóforos potenciales y estos grupos son la base de la elucidación de grupos estructurales en las moléculas activas en el UV cercano [14,16, 21].

1.4.2 Interpretación y Usos de la Espectroscopia UV-Vis.

El espectro Ultravioleta de una molécula se obtiene generalmente en forma adicional al espectro infrarrojo de la misma especie. Este espectro IR frecuentemente sirve como dato confirmativo de la ausencia o presencia de ciertos grupos funcionales.

En algunos casos la espectroscopia UV puede ser fundamental para el estudio de ciertos problemas específicos. Por ejemplo en la industria de los cosméticos, tintes, colorantes y pinturas. El estudio de los grupos auxóchromos y de su influencia en el desplazamiento de ciertos compuestos químicos hacia la región visible hacen de esta técnica una de las de mayor interés en ésta área.

Desde el punto de vista del estudio estereoquímico y de grupos funcionales en una molécula orgánica, la espectroscopia UV no rivaliza con otras técnicas que tienen el mismo propósito, especialmente con la espectroscopia IR por las razones mencionadas anteriormente, sin embargo su aplicación en la cuantificación de sustancias que absorben radiación UV la hacen una técnica insustituible [21].

1.4.3 Enlaces de Coordinación

Para explicar algunos fenómenos como el color de las piedras preciosas, la elaboración industrial de polímeros, pigmentos, vidrios incoloros y coloreados, entre otros, se utiliza la rama de la química denominada química de coordinación.

La química de coordinación trata de explicar el tipo de estructura molecular, que se encuentra generalmente formada por un átomo central que posee orbitales de valencia no ocupados; rodeado por un cierto número de moléculas o iones que poseen pares de electrones no compartidos que pueden ser inyectados en los orbitales vacíos del grupo central para formar enlaces coordinados.

A los iones o moléculas capaces de inyectar su par de electrones no compartidos se les denomina genéricamente ligandos, al grupo central-ligando se le denomina complejo y a los compuestos que contienen complejos en su constitución se les denomina compuestos de coordinación.

Un ligando enlazado a un átomo central se dice que está coordinado a ese átomo. El número de pares de electrones que es capaz de aceptar el átomo central se denomina número de coordinación.

Para los números de coordinación entre dos y nueve los arreglos geométricos más comunes que se presentan en complejos son aquellos que tienden a minimizar las fuerzas de repulsión entre orbitales de la capa de valencia. En este trabajo de tesis se explican los números de coordinación de cuatro y seis, correspondientes a los compuestos sintetizados, las cuales tienen geometría tetraédrica y octaédrica, respectivamente.

Geometría Tetraédrica

La estructura tetraédrica es la de menor energía posible para un número de coordinación cuatro. En esta disposición el grupo central se encuentra en medio de un tetraedro regular y los grupos ligandos se ubican en los vértices del mismo con un ángulo de enlace de 109.5° .

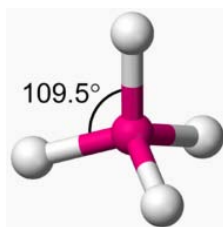


Figura 1.8. Geometría tetraédrica correspondiente al número de coordinación cuatro.

Geometría Octaédrica

La octaédrica es la más típica disposición geométrica para los elementos de transición, y no resulta difícil ver porque, si pudiéramos una esfera en el interior de un cubo, la esfera tocaría las caras del cubo en los vértices de un octaedro. Esta disposición consta de cuatro ligandos

colocados en un mismo plano, llamado plano ecuatorial y un ligando a cada uno de los lados de ese plano en "posición polar", en esta estructura el mínimo ángulo entre ligandos es de 90° .

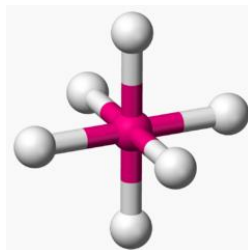


Figura 1.9. Geometría tetraédrica correspondiente al número de coordinación seis.

1.4.4 Teoría del Campo Cristalino

Es un modelo teórico que describe la estructura electrónica de aquellos compuestos de los metales de transición que pueden ser considerados compuestos de coordinación. La teoría de campo cristalino explica exitosamente algunas de las propiedades magnéticas, colores, etc. Los principales puntos de esta teoría son:

- Asume que la unión metal-ligando es puramente iónica.
- Trata a los átomos de ligando y metal como cargas puntuales no polarizables.
- Propone que cuando se acercan los ligandos éstos crean un campo cristalino de repulsión sobre el átomo del metal que produce orbitales d degenerados.
- La magnitud del campo cristalino determina la magnitud de las repulsiones electrostáticas.

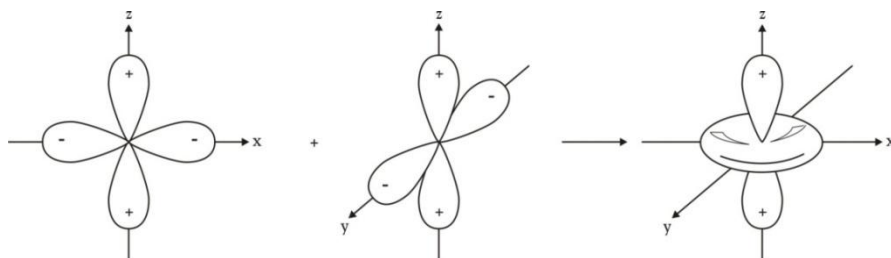


Figura 1.10. Representación del orbital d_{z^2} como combinación de $d_{z^2-x^2}$ y $d_{z^2-y^2}$. El marcador d_{z^2} es una abreviación

para $d_{2z^2-x^2-y^2}$.

Para que este fenómeno ocurra debe haber una combinación de orbitales, como se muestra en la *figura 1.10*. Si se coloca un campo con simetría esférica de cargas negativas en torno al metal, aumentan de energía como resultado de repulsión entre el campo negativo y los electrones negativos en los orbitales. Si el campo se debe a la influencia de los ligandos (ya sean aniones o los extremos negativos de los ligandos polares), la simetría del campo no se da totalmente esférica y se eliminará la degeneración de los orbitales d .

1.4.5 Efectos del Campo Cristalino: Simetría Octaédrica

Se consideran seis ligantes que forman un complejo octaédrico, por conveniencia se puede considerar que los ligantes ocupan posiciones simétricas sobre los ejes del sistema de coordenadas cartesianas con el ion metálico en el origen, como se indica en la *figura 1.11*. Al igual que en el caso de un campo esférico, todos los orbitales d aumentarán su energía con respecto al ion libre debido a las repulsiones de cargas negativas. Sin embargo en la *figura 1.9* es evidente que no todos los orbitales resultan afectados en el mismo grado. Los orbitales que se encuentran sobre los ejes (orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) sufren una repulsión más fuerte que los orbitales lóbulos dirigidos entre los ejes (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}). Por tanto, los orbitales d se dividen en dos conjuntos y los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen mayor energía que los otros tres. La división en estos dos grupos surge de las propiedades de simetría de los orbitales dentro de un medio octaédrico. Se observa que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ se transforman en la representación E_g y los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} se transforman en la representación T_{2g} . el nombre que generalmente se da a estos dos grupos también denota estas propiedades de simetría: t_{2g} para el conjunto con triple degeneración y e_g para el par con doble degeneración y la letra minúscula es adecuada para los orbitales. Por supuesto, un análisis de simetría no indica con claridad cuál de los dos conjuntos de orbitales tiene energía superior. Para determinar las energías relativas de los orbitales, es preciso tener en cuenta la naturaleza de las interacciones que da lugar a la división [25].

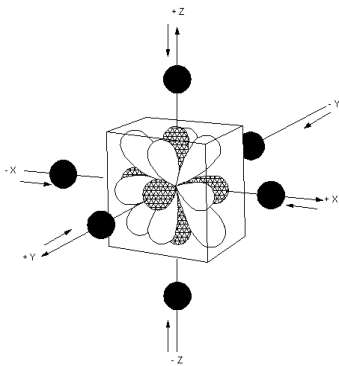


Figura 1.11 Conjunto completo de orbitales d en un campo octaédrico. Los orbitales e_g están sombreados, y los t_{2g} no lo están.

El grado en que los orbitales e_g y t_{2g} se separan en un complejo octaédrico se representa con Δ_0 o $10Dq$ (figura 1.12). Se puede comprender mejor la naturaleza de esta división considerando la formación de un complejo como un proceso de dos pasos. En el primer paso, los ligandos se aproximan al metal central y, en teoría, producen un campo esférico, el cual repele a todos los orbitales d en el mismo grado. En el segundo, los ligandos ejercen un campo octaédrico que divide la degeneración de los orbitales. Al pasar del primero al segundo paso, se observa que el centro de gravedad de los orbitales permanece constante. Es decir, la energía de todos los orbitales se eleva por la repulsión de los ligandos que avanzan en el paso uno, por el simple reordenamiento de ligandos de un campo esférico de tipo teórico a un campo octaédrico no altera la energía promedio de los cinco orbitales d . Para mantener el baricentro constante, es necesario que los dos orbitales e_g sean repelidos más por $0.6\Delta_0$ mientras los tres orbitales t_{2g} se estabilizan en un grado de $0.4\Delta_0$ como se indica en la figura 1.12. Esta constancia del centro de gravedad de los orbitales d es válida en todos los complejos sin importar su geometría [14, 16, 25].

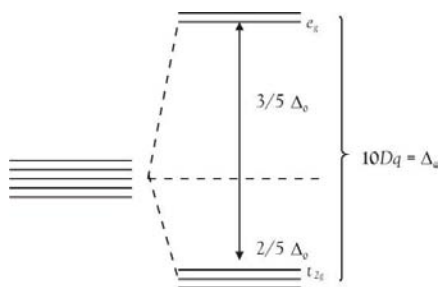


Figura 1.12. División de los cinco orbitales d en un campo octaédrico. La condición representada por los niveles degenerados a la izquierda es un campo esférico de tipo teórico [25].

1.4.6 Reflectancia Difusa

La espectroscopia de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra, formada de muchas partículas, la cual puede ser especular o difusa.

- La reflectancia especular viene descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.
- La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (*figura 1.13*), y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda [26,27].

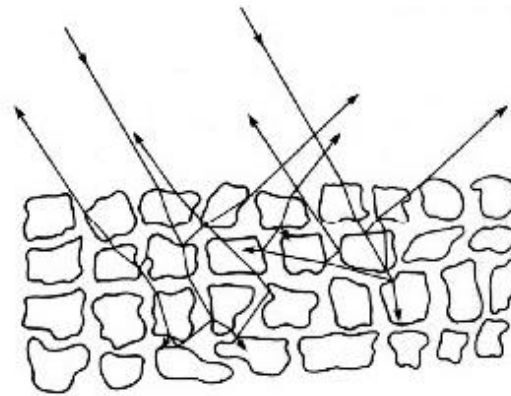


Figura 1.13. esquema de los procesos de absorción y dispersión

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con esta técnica. La reflectancia

difusa se explica por la teoría de Kubelka–Munk [28]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función Kubelka–Munk se describe mediante:

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada [26–28].

En análisis cuantitativo la ecuación anterior puede escribirse en función de la concentración del analito absorbente (c) como:

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s}$$

siendo a la absorptividad molar.

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta R_{∞} se utiliza la reflectancia relativa R que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativamente constante reflectancia absoluta en el NIR¹, tal como el teflón, sulfato de bario, óxido de magnesio o placas cerámicas de alúmina de alta pureza. Rescribiendo la ecuación de K–M en términos de reflectancia relativa se obtiene:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{ac}{s}$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, un gráfico de $f(R)$ en función de la concentración es una línea recta con una pendiente de a/s . Sin embargo, si la matriz presenta absorción o si el analito tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa de

¹ Near Infra Red (cerca del espectro infrarrojo)

las muestras no cumple la ecuación de K-M y el gráfico de $f(R)$ frente a la concentración no es lineal [27].

Se acepta que la ecuación de K-M, como la ley de Beer, es una ecuación límite que sólo puede aplicarse a bandas absorbentes de baja intensidad; o sea, cuando el producto de la absorptividad por la concentración es bajo. Este supuesto se cumple en NIR pero como no puede aislarse la absorción del analito de la absorción de la matriz (que frecuentemente absorbe fuertemente a la misma longitud de onda que el analito), se producen desviaciones de la ecuación.

Desde un punto de vista práctico, una alternativa muy utilizada es la aplicación de una relación entre la concentración y la reflectancia relativa análoga a la ley de Beer:

$$\log \frac{(R_{\text{estándar}})^2}{R_{\text{muestra}}} = \log \frac{1}{R_{\text{muestra}}} + 2 \log R_{\text{estándar}} \approx \frac{ac}{s}$$

Para radiación monocromática el $\log R_{\text{estándar}}$ es constante y la ecuación puede escribirse como:

$$A = \log \frac{1}{R} = a'c$$

donde A es la absorbancia aparente, R la reflectancia relativa, c la concentración y a' una constante de proporcionalidad. Aunque esta expresión no tiene las bases teóricas de la ecuación de K-M, proporciona resultados muy satisfactorios en las condiciones usadas en muchas aplicaciones de la espectrofotometría por reflectancia difusa [26-28].

1.5 Óxidos de NiO, Co₃O₄ y ZnO

1.5.1 Óxido de Níquel

El óxido de níquel (NiO) con tamaños mayores de 100nm, es un compuesto que, debido a sus propiedades electrónicas, presenta aplicaciones como son: en las baterías, debido a las propiedades de semiconductor que posee, además de ser utilizado para supercapacitores,

sensores de gas, catalizadores químicos, pinturas conductoras, cintas magnéticas, entre otros [29,30].

Un proceso para la extracción de óxido de níquel con tamaños mayores a 100nm, es a partir de un catalizador de níquel gastado comercial del tipo NiMo/g-alúmina; comprende:

- i) Añadir un persulfato basado que tiene una concentración dentro del intervalo de 0.25-4% (peso/peso) junto con el catalizador de níquel conformado y fino en una disolución de ácido sulfúrico y agitar con un agitador magnético de aguja/vidrio y mantener la relación de sólido-líquido dentro del intervalo de $\frac{1}{2}$ -1/10 (peso/volumen).
- ii) Mantener la temperatura de la suspensión dentro del intervalo de 40 a 100°C durante un período de 0.5 a 6 h.
- iii) Permitir que la suspensión decante y posteriormente filtrar la suspensión para obtener el licor de extracción que contiene óxido de níquel y alúmina como residuo sólido.
- iv) Lavar el residuo sólido para retirar el licor atrapado y secar a 110-120°C para obtener un subproducto con un elevado contenido de alúmina que proviene del catalizador de níquel gastado.
- v) Purificar dicho licor de extracción mediante precipitación del hierro y de otras impurezas empleando cal y filtrar para obtener una disolución de sulfato de níquel puro.
- vi) Cristalizar o precipitar los licores de extracción para obtener un cristal de sulfato de níquel o de hidróxido de níquel.
- vii) Reducir el hidróxido de níquel para obtener polvo de metal de óxido de níquel.

La principal propiedad que presenta es el comportamiento antiferromagnético con una temperatura de Neél de 523K, también se le es considerado como un material semiconductor [31].

1.5.1.1 Estructura Cristalina del Óxido de Níquel

Generalmente los sistemas de óxido de níquel exhiben una ligera distorsión en su estructura cúbica centrada en cara (fcc), estructura que gana estabilidad por estrechamiento hacia dentro en la dirección $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. Este resultado es representado por una celda unitaria romboédrica con valores de $a=2.9518\text{ \AA}$, $\alpha=60^\circ 4.2'$, $z=1$. [32-34] y grupo espacial de Fm3m.

Se conocen tres tipos de óxido de níquel que son: NiO con estructura cúbica centrada en caras, NiO con estructura hexagonal [73] y el Ni_2O_3 [90] también con estructura hexagonal. El objetivo de este trabajo es estudiar al NiO de estructura cúbica centrada en caras, estructura que se muestra en la *figura 1.14*. El ion Ni^{2+} presenta número de coordinación igual a 6 y las posiciones que ocupan dentro de la celda unitaria son:

Ni $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (0, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, 0)$

O $(0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2},0); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

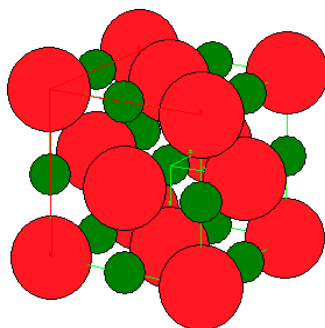


Figura 1.14. Estructura cúbica del NiO

1.5.2 Óxido de Cobalto

En años recientes, el estudio del óxido de cobalto (Co_3O_4) con tamaños mayores de 100nm, ha sido de gran interés ya que es un material con una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, es utilizado en aleaciones entre las que cabe señalar superaleaciones usadas en turbinas de aviación, aleaciones resistentes a la corrosión. Herramientas de corte en procesos de fabricación para fresadoras por mencionar algunos.

Un método de producción de Co_3O_4 a nivel industrial y con tamaño de partícula mayor a 100nm es como subproducto de obtención del cobre, el cual consiste en:

- i. Se tritura la materia prima, la cual incluye la mezcla de cobre, níquel y cobalto como componentes principales.
- ii. Se separan los sulfuros contenidos en la materia prima por medio de flotación.
- iii. Finalmente pasa a un proceso de tostado, obteniendo así óxido de cobalto.

El óxido de cobalto presenta una temperatura de Neél de 40K y presenta propiedades antiferromagnéticas.

1.5.2.1 Estructura Cristalina del Óxido de Cobalto

Como se mencionó anteriormente, el objeto de estudio es el Co_3O_4 (figura 1.15) [36,38]. Éste compuesto presenta una estructura cúbica centrada en caras con un grupo espacial representado por $Fd\bar{3}m$ con un parámetro de red de 8.084 Å.

Se reportan tres óxidos de cobalto: CoO , Co_2O_3 y Co_3O_4 en donde el estado de oxidación del ion cobalto es: +2, +3 y +2 y +3 en Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$). En este trabajo nos enfocaremos en el óxido Co_3O_4 [78] que presenta estructura cúbica centrada en caras tipo *espinela sencilla*, debido a las propiedades físicas y químicas que se derivan de esta estructura [35].

El ion Co^{3+} presenta número de coordinación igual a 4, correspondiente a la estructura tetraédrica; mientras que el Co^{2+} un número de coordinación de 6, correspondiente a la estructura octaédrica y las posiciones que ocupan dentro de la celda unitaria son:

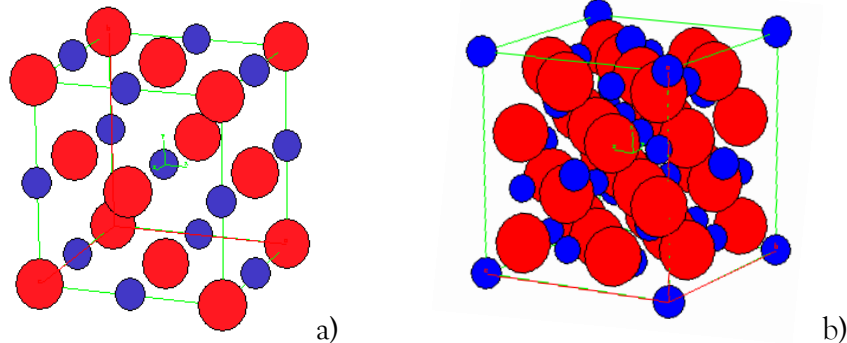
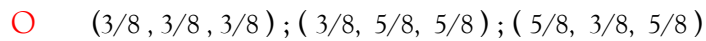
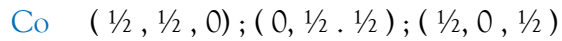


Figura 1.15. Estructura del Co_3O_4 en a) es cúbica centrada en caras y b) corresponde a la estructura de espinela.

1.5.3 Óxido de Zinc

El óxido de zinc es el compuesto de zinc de mayor importancia comercial. Se utiliza en las industrias del caucho, pinturas, cerámica, emolientes y pigmentos fluorescentes, aunque para este uso predomina el sulfuro y el silicato de zinc. Además, el óxido de zinc se usa ordinariamente como material inicial en la manufactura de compuestos órgano–metálicos que contienen zinc. Como los aceleradores de la vulcanización del caucho. Además el óxido de zinc, reacciona con el dióxido de carbono en aire húmedo para formar oxicarbonatos. Gases ácidos, por ejemplo, H_2S , SO_2 , y Cl_2 , reaccionan con el óxido de zinc y monóxido de carbono e hidrógeno lo reducen a metal. A altas temperaturas, reemplaza al dióxido de sodio en vidrios de silicato. Una importante propiedad del óxido de zinc es la acción fungicida [39].

El óxido de zinc se extrae a partir de la blenda y calamita, minerales que contienen grandes cantidades de zinc (40% aprox.) y mediante vía seca pasa por un proceso de trituration para posteriormente ingresar al proceso de calcinación.

1.5.3.1 Estructura Cristalina del Óxido de Zinc

El óxido de zinc, es un material semiconductor, con una estructura cristalina cúbica centrada en caras, sin embargo puede presentarse con estructura cristalina hexagonal, ambas estructuras tienen en común que todos sus átomos ó iones están coordinados tetraédricamente, es decir presentan número de coordinación igual a 4 [40].

El óxido de zinc tiene la estructura de la wurtzita en una estructura hexagonal con grupo espacial $C6_{3c}$ con parámetros de red de $a = 0.3296$ y $c = 0.52065$ nm. La estructura de ZnO puede ser descrita como un número de planos alternados de coordinación tetraédrica con iones O^{2-} y Zn^{2+} agrupados alternativamente a lo largo del eje c. la coordinación tetraédrica del ZnO resulta una estructura simétrica central, lo cual le atribuye características piezoeléctricas y piroeléctricas.

Los parámetros de la estructura del ZnO son:

Zn $(0,0,0)$ y $(2/3, 1/3, 1/2)$

O $(0,0,u)$ y $(2/3, 1/3, 1/2 + 0.38)$

La *figura 1.16* muestra la celda unitaria del ZnO

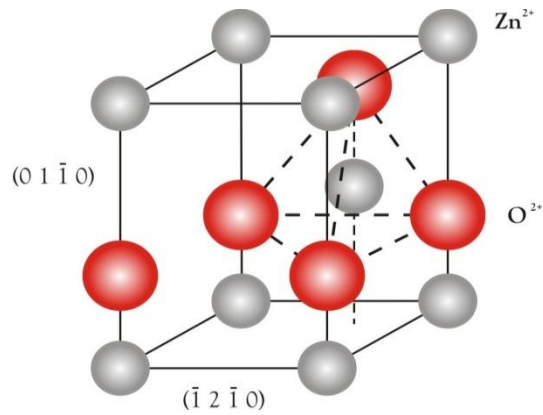


Figura 1.16. Estructura de la Wurtzita del ZnO. Se muestra la coordinación tetraédrica de Zn – O.

El óxido de zinc es un material semiconductor, los cuales se estudian por medio de la teoría de bandas, un material semiconductor se caracteriza por comportarse como un material conductor o como un material aislante dependiendo de la temperatura en la cual se encuentre. En estos materiales el salto de energía es pequeño, del orden de 1 eV, por lo que suministrando energía pueden conducir la electricidad; pero además, su conductividad puede regularse, puesto que bastará disminuir la energía aportada para que sea menor el número de electrones que salte a la banda de conducción; cosa que no puede hacerse con los metales, cuya conductividad es constante, o más propiamente, poco variable con la temperatura. El óxido de zinc presenta una banda prohibida de energía (bandgap) de 3.37 eV [40-42].

1.6 Métodos de Síntesis de Óxidos de Metales de Transición

1.6.1 Método de Sol-Gel

En el método del sol-gel se consigue, además de un tamaño de grano mucho más pequeño que por molienda manual, que haya una mezcla muy íntima de los reactantes (casi a nivel atómico) al estar presentes en cada grano todos los reactantes. Esto hace que aumente la velocidad de difusión y la velocidad de reacción de manera drástica.

El nombre de sol-gel es un nombre genérico que engloba a una diversidad de técnicas cuyo objetivo es alcanzar un sólido de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. En líneas generales en el procesado sol-gel cabe diferenciar cuatro etapas:

1. Desarrollo de una disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de partículas de tamaño inferior a 1 mm.
2. Gelificación de la disolución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración, adición de un electrolito desestabilizante.
3. Secado del gel (xerogel).
4. Calcinación del xerogel para obtener el material cerámico.

Las ventajas que ofrece éste método es que además de obtener partículas de tamaño nano estructurado es que no altera la reacción, se tiene un mayor control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores, y de la nano estructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas), la posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas [57,58]. [51].

El método de sol-gel [52-56] es muy usado para la preparación de materiales (como cerámicos, pigmentos, fibras, etc.) formados a partir de agregados de partículas a través del

crecimiento de ellas en un solvente, con la ventaja de obtener materiales con tamaño de partícula más pequeño que el obtenido por otros métodos.

La química del método sol-gel está basada en reacciones de hidrólisis y condensación de compuestos metálicos con ligantes inorgánicos como nitratos $M(NO_3)_n$, sulfatos $M_2(SO_4)_n$, cloruros $M(Cl)_n$, etc.

1.6.2 Mecanosíntesis

La mecano-síntesis ha mostrado ser una técnica capaz de sintetizar materiales en una variedad de fases; diferenciando de las soluciones formadas tradicionalmente como horno de arco voltaico donde las componentes requieren previamente pasar por la fase líquido por los puntos de fusión para la formación de la solución. Esta es una técnica con muchos antecedentes, usada por los pueblos para obtener materiales con propiedades mejoradas usando herramientas que impactan sobre el material acompañada de energía mecánica. Hoy las herramientas son diferentes, son molinos de bolas u otros mecanismo rotatorios y partiendo de una mezcla de polvos elementales o de pre aleaciones en forma de polvo [43,44].

Entre las fases sintetizadas fuera del equilibrio termodinámico se incluyen:

- Soluciones sólidas súper saturadas.
- Fases metaestables cristalinas y cuasi cristalinas.
- Fases nanoestructuradas.
- Aleaciones amorfas.

Estas posibilidades ocurren debido al respectivo aplanamiento, fraccionamiento y soldadura “en frío” de las partículas presentes en una mezcla inicial en polvo por la acción de bolas de alta energía. En la *figura 1.17 (a)* se muestra un equipo SPEX 8000, del tipo MIXER MILL, que es uno de los equipos utilizados para ésta operación. Este equipo, utiliza un sistema vibratorio, se puede observar un eje de agitación y el correspondiente soporte del vial

contenedor de las muestras a procesar, así como el motor que suministra la energía mecánica al sistema. En la *figura 1.17* (b) se muestran los detalles del vial contenedor, cuyas paredes internas son de acero endurecido, así como las bolas que son colocadas en su interior, conjuntamente con la muestra a procesar, en una atmósfera inerte de gases, por ejemplo argón que impide los efectos de oxidación de los polvos metálicos que resultan ser sensibles a una reducción de los tamaños de los granos [45-47].



a)

b)

Fig.1.17. (a) Se muestra el equipo SPEX 800 del tipo Mixer Mill y (b) Contenedor.

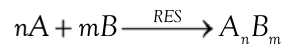
El proceso de mecano-síntesis puede dividirse principalmente en dos etapas:

La primera corresponde a la etapa de deformación plástica en donde se generan las interfaces y una estructura tipo laminar de las partículas (composite). En esta etapa las partículas pueden desarrollar, en algunos casos, estructuras nanométricas debido al continuo proceso de trituración y refinamiento de las mismas como se muestran en la *figura 1.18*.

La segunda fase del proceso se inicia a partir de las interfaces, cuando al interior de la microestructura se generen las condiciones locales de presión y temperatura para la activación de la reacción de estado sólido (RES).

La *figura 1.18* muestra una ilustración donde se observa una partícula compuesta resultante después de cierto tiempo de la operación del equipo de mecano-síntesis sobre una mezcla de polvos metálicos puros A y B. Por lo general, esto ocurre en una fase de deformación plástica, donde se definen las interfaces de los metales A-B. De manera que, continuando con el

proceso, se podría activar una reacción de estado sólido en dichas interfaces, de manera que se cumple la siguiente ecuación [43-46]:



donde $n + m = 1$

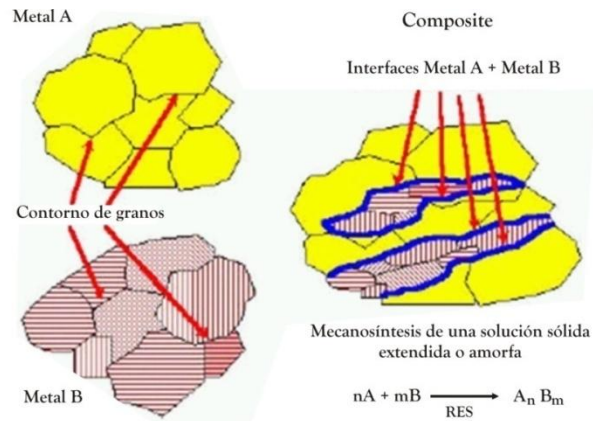


Figura 1.18. Representación esquemática de la formación de las partículas compuestas cuando se parte de una mezcla inicial de polvos elementales A y B.

1.6.3 Método del Precursor Liofilizado

La liofilización consiste en la eliminación del disolvente de una disolución congelada de los elementos necesarios para la formación del óxido por sublimación. La sublimación se encuentra favorecida térmicamente frente a la fusión y la evaporación en condiciones de temperatura y presión parcial de vapor por debajo del punto triple del disolvente (figura 1.19).

La liofilización es una técnica que fue introducida por primera vez para el tratamiento de cerámicas por Schnettler. Se trata de una técnica que permite mantener la homogeneidad y estequiometría de una disolución multicomponente cuando se obtiene el producto liofilizado. El proceso presenta tres pasos principales: 1) disolución de los compuestos de partida que contienen los cationes que formarán parte del producto final; 2) atomización de

la disolución, que se proyecta sobre un baño de nitrógeno líquido, y 3) liofilización de la disolución congelada [44,48].

La mezcla a escala molecular se consigue por solvatación de los componentes. Los parámetros que rigen la atomización permiten controlar el tamaño de partícula de polvo. Un proceso de congelación rápido permite eliminar el disolvente sin modificar la homogeneidad del polvo resultante. La liofilización de disoluciones está adquiriendo una gran importancia como técnica de procesamiento de muestras multicomponentes [48].

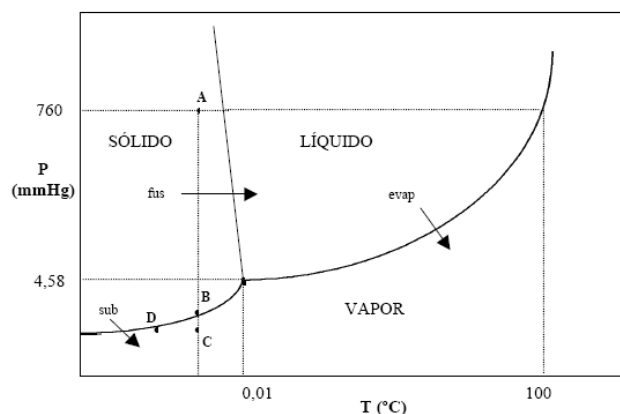


Figura 1.19. Diagrama de fase de una disolución acuosa que muestra el método de liofilización

1.6.4 Deposición Química en Fase Vapor

Es un proceso de síntesis en que los reactantes en fase vapor reaccionan para dar lugar a una película sólida. Es un sistema de fabricación muy empleado ya que permite la deposición con gran pureza y perfección cristalina de un elevado número de elementos y compuestos a temperaturas relativamente bajas. Consiste en la extracción de átomos de un blanco por transferencia de momento de iones de un gas que son acelerados mediante un campo electromagnético. El proceso es particularmente eficaz porque con la colisión, además de los átomos que se depositan y forman la película, son arrancados electrones que ionizan nuevos átomos del gas que colisionan contra el blanco dando lugar a una descarga luminiscente (plasma automantenido) [44].

Mediante *sputtering* se pueden depositar todo tipo de materiales conductores o aislantes, ferromagnéticos o no, compuestos u homogéneos sobre cualquier tipo de sustrato teniendo en cuenta que el proceso tiene lugar en vacío y que debido a las colisiones se libera energía que provoca que la temperatura durante la deposición supere los 50° C en el interior de la cámara. En la *figura 1.20* se muestra un esquema simplificado de la estación de pulverización catódica utilizada en este trabajo. A continuación paso a describir sus componentes principales [59].

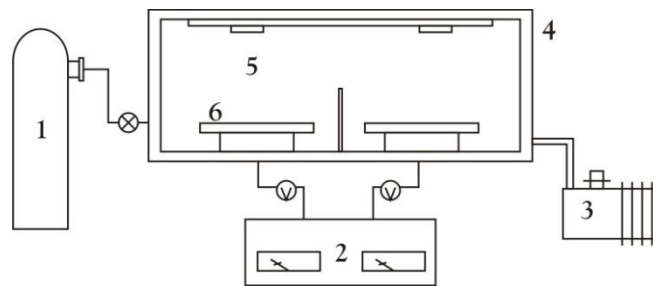


Figura 1.20. Esquema del equipo de pulverización catódica.

1. Gas de descarga, en general Ar.
2. Conjunto de fuentes de alta tensión que polariza el blanco.
3. Sistema de bombeo.
4. Cámara de vacío
5. El blanco debe ser un material de gran pureza ya que de la composición del mismo depende la de la película.
6. Sustratos. El sustrato es el material sobre el que se deposita la película y se coloca en una lámina metálica enfrentada a los blancos. En condiciones normales se encuentra conectado al ánodo del circuito que forman blanco, plasma y resto de cámara, aunque también puede ser polarizado. Sus principales características deben ser la planitud y la limpieza.

Para poder influir en las características de crecimiento, el sustrato debe poder ser calentado o enfriado o sometido a un potencial que no permita la deposición o la colisión de iones negativos. La temperatura influye claramente tanto en la cristalización de la muestra como en la difusión atómica dentro de la película. El efecto de la temperatura es bien conocido y se muestra conjugado con la presión del gas de descarga en el diagrama de Thornton (figura 1.21). El tamaño de grano crece con la temperatura del sustrato y decrece con la presión de Ar [59,60].

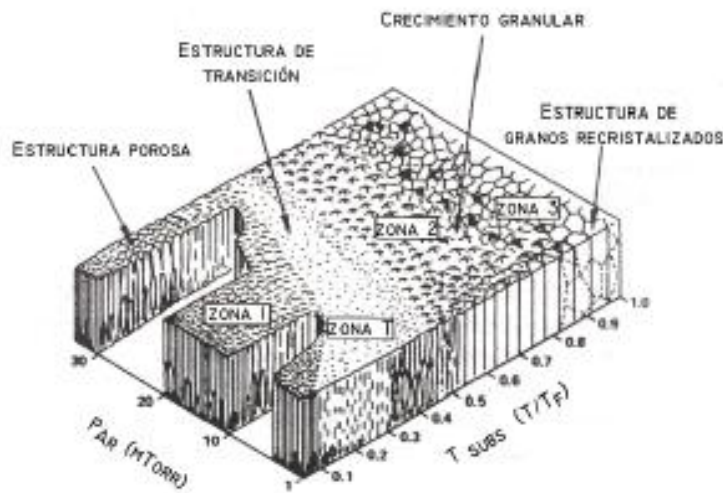


Figura 1.21. Diagrama de Thornton.

Capítulo II. Nanociencia y Nanotecnología.

2.1 Nanociencia y Nanotecnología

En la vida cotidiana cada vez se utilizan mas los términos como nanociencia, nanotecnología, nanomateriales, nanoestructuras y nanopartículas, esto se debe a que sin duda, una de las áreas prioritarias en el desarrollo científico y tecnológico actual está enfocada a la nanotecnología. Nanociencia y nanotecnología, ciencia básica y ciencia aplicada respectivamente, tienen su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos en la nanoescala y en los llamados nanomateriales, constituyendo un nuevo dominio científico que ha surgido para el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales, logrando el entendimiento fundamental de la relación entre las propiedades o fenómenos físicos y químicos y las dimensiones de los materiales [62].

La Nanotecnología engloba campos de la ciencia y la tecnología en los que se estudian, se obtienen y/o manipulan de manera controlada materiales, sustancias y dispositivos de muy reducidas dimensiones, a escala nanométrica. Un nanómetro ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$) es una dimensión extremadamente pequeña que permitiría trabajar a la escala de estructuras moleculares y átomos individuales. Existe un gran interés por parte de una gran variedad de ramas del conocimiento científico, debido a la importancia que estas sustancias y materiales nanométricos pueden llegar a tener aplicaciones útiles para la sociedad. Ello no sólo está motivado por el hecho de que se consiguen nuevas e importantes propiedades al disminuir el tamaño en muchos materiales. Hoy en día, el estudio de nanopartículas ha logrado avances en el desarrollo de nuevos materiales con estructuras funcionales [63].

Podría decirse que esta disciplina comienza en 1959, cuando Richard Feynman (premio Nobel de Física, 1965) habla por primera vez sobre el futuro de la investigación científica y la posibilidad de manipular cosas a escala muy pequeña, en una conferencia intitulada “Hay mucho espacio allá abajo” (*There's plenty of room at the bottom*) en donde expresa: “A mi modo de ver, los principios de la Física no se pronuncian en contra de la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo”. Feynman enfatizó que las estructuras pequeñas deben presentar propiedades y fenómenos muy diferentes a los cotidianos, porque todo lo que sucede en el mundo de lo pequeño pertenece al reino de la mecánica cuántica.

El ámbito de la Nanotecnología incluye áreas del saber relacionadas con su origen, tanto de la Física y de la Química, así como otras áreas para las que ya hoy en día tiene una gran importancia, como son Ingeniería, Robótica, Biología, Medicina o Medio Ambiente. De esta manera podríamos citar algunos ejemplos de aplicaciones de estructuras o dispositivos basados en materiales nanoestructurados para las distintas ramas de la nanotecnología:

- 1) Sistemas de magnetorresistencia gigante para almacenamiento magnético de la información. Muy importante para las últimas generaciones de computadoras cuyas cabezas de lectura y grabación incorporan dispositivos basados en esta ciencia aplicada.
- 2) Dispositivos nanoelectrónicos en recubrimientos para mejora de técnicas de imagen que permiten pantallas mejores, más ligeras, finas y flexibles.
- 3) Catalizadores nanoestructurados, biosensores y biodetectores para diversas áreas en la medicina.
- 4) Envolturas "inteligentes" para el mercado de alimentos, que dan a los productos una apariencia de alimento fresco y de calidad.
- 5) Nano sistemas para administración de fármacos.
- 6) Cementos, pinturas especiales y cosméticos.
- 7) Sistemas para purificación y desalinización de agua.

Nanociencia es el estudio científico de las propiedades del mundo nanométrico [63].

Nanotecnología es el desarrollo y la aplicación práctica de estructuras y sistemas en una escala nanométrica (1 a 100 nm) [64].

Asimismo, también se puede pensar que la nanotecnología es la manipulación de átomos para crear estructuras y sistemas que tengan una aplicación determinada con el fin de facilitar el desarrollo de la humanidad [65].

Es importante recalcar que la nanotecnología implica una aplicación práctica y su objetivo es diseñar dispositivos cada vez más pequeños, en algunas ocasiones con propiedades que rebasan los límites físicos establecidos [66].

2.2 Nanomateriales y Nanopartículas

Mientras que un material en el orden micrométrico aún presenta propiedades similares a las de un sólido de mayor tamaño, en los nanomateriales debido a su tamaño reducido a unos cuantos nanómetros, se modifican sus propiedades que finalmente difieren del mismo material con dimensiones mayores a 1μ , de las moléculas y los átomos. De acuerdo al número de dimensiones que se encuentren en el régimen nanométrico, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos, como se observa en la figura 2.1

- Materiales de dimensión cero. Las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, a esta corresponden las nanopartículas.
- De una dimensión, teniendo una longitud variable, conservan una sola dimensión en el régimen de los nanómetros, como es el caso de los nanoalambres y nanotubos.
- De dos dimensiones, con áreas de tamaño indefinido, mantienen su espesor en el orden de 1 a 100nm, como en el caso de películas delgadas.
- De tres dimensiones, en la que los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas.

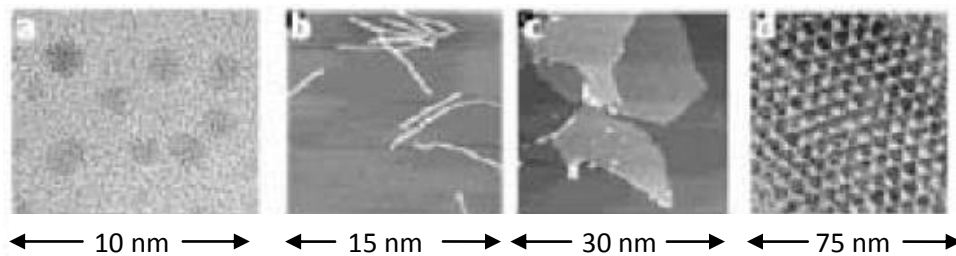


Figura 2.1. Clasificación de nanomateriales: a) 0 D, nanopartículas de oro; b) 1 D, fibras poliméricas [3]; c) 2 D, películas poliméricas y d) 3 D, superred obtenida por auto ensamblaje de nanopartículas de oro [2].

Las nanopartículas, han existido en el planeta por siglos, algunos ejemplos son las partículas de humo y las nanopartículas dentro de bacterias. Más adelante, en algunas civilizaciones antiguas ya se utilizaban, aprovechando sus propiedades ópticas y medicinales.

Las nanopartículas metálicas en particular, poseen propiedades interesantes con aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. Respecto a sus primeros usos puede citarse el caso de la cultura

egipcia, que empleaba nanopartículas de oro como coloides medicinales para conservar la juventud y mantener buena salud (actualmente se siguen usando para tratamientos de artritis) y la civilización china, además de utilizarla con fines curativos, también las empleaba como colorantes inorgánicos en porcelanas [61]. Un caso de gran interés es el vaso de Lycurgus, creado por los romanos en el siglo IV DC, que quizás por accidente contenía nanopartículas. Este vaso aún se muestra en exhibición en el Museo Británico y tiene una característica muy interesante: su color es verde si la luz con la que se observa es reflejada, y cambia a rojo si la luz es transmitida a través de él. El análisis de este vaso muestran que está compuesto de una matriz de vidrio que contiene una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas (de aproximadamente 70 nm) de oro y plata en una relación molar de 14:1, y estas son las responsables de este fenómeno óptico [67].

Así mismo, se ha profundizado en el conocimiento de su estructura electrónica con base en el número de átomos que las conforman y su efecto, y en las propiedades del material. A medida que la dimensión de las partículas se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 10 nm, los efectos de tamaño y de superficie son cada vez más notables. Entre los efectos de tamaño más importantes, se ha determinado que el confinamiento de los electrones, en nanopartículas metálicas y semiconductoras tiene interesantes implicaciones, como es la manifestación de efectos cuánticos en el material, y que pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y/o de conducción electrónica, por ejemplo, así como de algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica. Es por esto que a este tipo de partículas se les ha conocido también como puntos cuánticos [68].

Por otra parte, también los efectos de superficie son de gran importancia, ya que se tiene en las partículas pequeñas un incremento en áreas superficiales por unidad de volumen y en energías libres superficiales respecto a los sólidos de tamaño mayor a 100nm [69]. Debido a que los átomos en la superficie de la nanopartícula están menos “enlazados” que el resto de sus átomos, y su esfera de coordinación está incompleta, se incrementa su energía libre superficial, afectando propiedades como temperatura de fusión y reactividad química. Se ha reportado por ejemplo, que la temperatura de fusión de nanopartículas de Pt se reduce de 1773 grados centígrados en un sólido volumétrico a 600°C en nanopartículas de 8 nm en

promedio [70]. Por otra parte la absorción óptica en nanopartículas también es un fenómeno de superficie que se modifica, y se puede modular dependiendo de las características de la partícula (composición, tamaño, protectores de superficie, etc.).

El conocimiento de este tipo de propiedades y características ha hecho posible aplicar nanopartículas en diversas tecnologías, en áreas como electrónica, medicina, y catálisis, pero existen otras áreas en donde las nanopartículas han sido empleadas, no sólo para crear dispositivos sofisticados o de alta precisión. Aunque se ha marcado como línea prioritaria en un futuro inmediato la aplicación de nanopartículas (de metales y semiconductores principalmente) en áreas de almacenamiento, producción y conversión de energía [71].

2.3 Propiedades de los Nanocompuestos

2.3.1 Propiedades Ópticas de los Nanocompuestos

Las partículas a escala nanométrica presentan propiedades ópticas muy diferentes a las observadas en proporciones macroscópicas, por ejemplo, el oro a nivel macroscópico lo reconocemos por su típico color “dorado”, pero una porción de tamaño nanométrico de ese metal se puede apreciar en tono rojo o azul dependiendo de su tamaño y forma [61]. Las propiedades ópticas de las nanopartículas han sido explotadas desde tiempo atrás, muchos de los ventanales de catedrales construidas en la época medieval presentan hermosos colores que son un reflejo de la presencia de nanopartículas metálicas embebidas en la matriz de vidrio. Fue precisamente, en un esfuerzo por entender el color que presentaban las nanopartículas en una matriz de vidrio, cuando surgió la teoría de Mie [72]. Mie resolvió analíticamente el problema de dispersión de luz por una partícula esférica homogénea de radio arbitrario.

A escala nanométrica las propiedades ópticas dependen de una gran cantidad de variables, tales como, la forma, tamaño, composición, estructura atómica, temperatura, medio ambiente, etc. [67, 68]. Sin embargo, tales variables pueden ser razonablemente controladas debido a la gran variedad de métodos de síntesis de éstas que existen hoy en día y que cada vez son perfeccionados. Las técnicas de síntesis permiten obtenerlas ya sea embebidas en una

matriz o soportadas por un substrato [69-72], además con el perfeccionamiento de tales técnicas ahora es posible un mayor control de la forma y tamaño.

La energía potencial del campo y estados de excitación electrónica dependen directamente de la distancia entre los átomos de la estructura cristalina, es decir, dependen directamente del tamaño interatómico. La *figura 2.2* muestra una curva mostrando cualitativamente como varía la energía potencial en función de la distancia interatómica. Ésta pasa a través de un mínimo por largo estado de equilibrio, r_e , dentro de éste campo electrónico diferentes estados de vibración del ion son posibles, éstos se representan con las líneas V_0 , V_1 , etc.

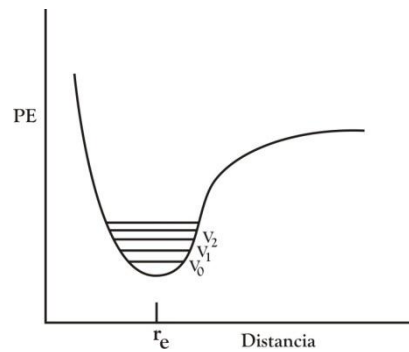


Figura 2.2. Diagrama de energía potencial para un centro de luminiscencia en un cristal iónico.

Cada estado electrónico del centro de curva tiene una curva de energía potencial similar a la mostrada en la *figura 2.3*. Basándonos en ésta gráfica primero se observa que el proceso de excitación involucra un incremento del centro activo de este campo, A, hasta alcanzar un punto más alto, B. Segundo, cierta cantidad de energía es disipada por el ion que rápidamente se relaja a un nivel más bajo, C, en estado excitado. Esta energía es perdida por una red anfitriona y aparece en forma de calor. Tercero, el centro activo retorna a este campo, nivel D ó A, siendo así la manera en que se emite la luz. Desde la energía de excitación $A \rightarrow B$ es tan grande como la de la emisión $C \rightarrow D$, la radiación emitida es de gran longitud de onda como de radiación en estado de excitación. Esto es una trayectoria de desplazamiento de Stokes [14].

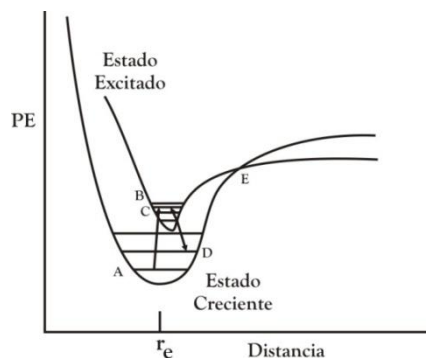


Figura 2.3. Diagramas de crecimiento y excitación de energía potencial para un centro de luminiscencia.

El efecto conocido como extinción térmica en el cual la eficiencia de la luminiscencia disminuye significativamente cerca de cierta temperatura, puede ser explicado con la figura anterior. Las curvas de energía potencial del campo y estado de excitación cruzan sobre el punto E. Este punto, un ion en estado excitado, puede transferir de regreso este campo en la misma energía. El punto E representa una clase de efecto inesperado, por lo tanto, si un ion en estado excitado puede adquirir suficiente energía vibracional para llegar al punto E, puede desbordarse en los niveles vibracionales del campo provocando que toda la energía sea liberada y la luminiscencia no ocurra. Comúnmente está dado por un incremento de temperatura provocando que el ion se mueva progresivamente a un nivel vibracional más alto [14, 25, 44].

El tipo de transición descrita es un ejemplo de *transición no radiactiva* en donde los iones excitados obtienen libertad de algunos de estos excesos por impartición de energía vibracional que rodea la red anfitriona. En esta trayectoria el ion excitado es capaz de regresar a un estado de energía bajo y es emitida luz (figura 2.4).

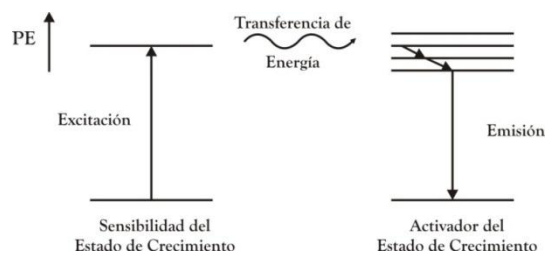


Figura 2.4. Transferencia de energía no radiativa implicando una operación de fósforo sensibilizado.

Cuando el tamaño es inferior a aprox. 2 nm, la distancia entre los niveles de energía es tan grande ($>$ aprox. 4 eV) que la absorción se desplaza a la zona UV y las partículas se hacen transparentes a la radiación visible.

2.3.2 Propiedades Magnéticas

Las nanopartículas generalmente exhiben comportamientos diferentes de las del material masivo. En la *figura 2.5* se muestran las propiedades magnéticas, a temperatura ambiente, de partículas de magnetita de diferentes tamaños. Se puede observar la presencia de un máximo en el campo coercitivo para partículas de aprox. 8 nm. Por debajo de este tamaño el campo coercitivo decrece rápidamente al tiempo que se observa una reducción de la magnetización. Para partículas por debajo de aprox. 10 nm se observa un comportamiento típicamente superparamagnético a temperatura ambiente. Este comportamiento muestra, para este tipo de material, como mediante la reducción del tamaño de partícula se puede inducir una transición desde multidominios magnéticos a monodominios. Al mismo tiempo, los valores tan bajos obtenidos de la magnetización para las partículas más pequeñas muestran el importante efecto debido a los efectos “superficiales” de las partículas.

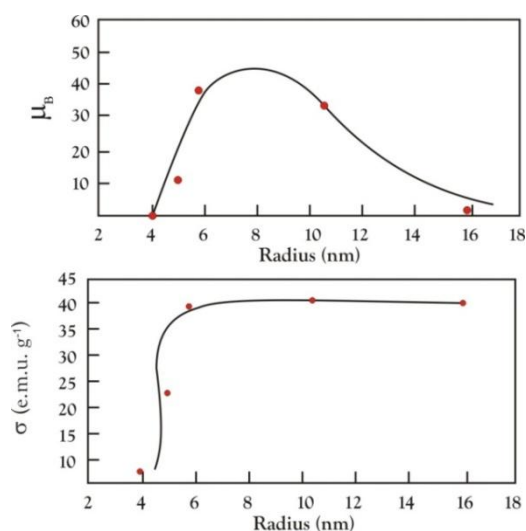


Figura 2.5. Dependencia de las propiedades magnéticas de la magnetita en función del tamaño de partícula.

Generalmente, el número de átomos localizados en la superficie de una partícula macroscópica (por ej. > 50 nm) es tan pequeño que su influencia en las propiedades fisicoquímicas de las partículas es despreciable. Sin embargo, este no es el caso de las partículas nanométricas en las que el número de átomos localizados en su irregular y asimétrica superficie es muy grande y comparable con el número de átomos localizados en su regular y simétrico interior. En el caso mostrado en la *figura 2.5*, los spines mal orientados de los átomos de la superficie son los responsables de la disminución observada en la magnetización. Con este ejemplo se muestra claramente como la reducción del tamaño de partícula viene acompañada generalmente de un cambio en sus propiedades fisicoquímicas [83]. Así, por ejemplo, las partículas de magnetita en forma de micro/macro-cristales son de color negro porque los niveles de energía poseen una distancia de separación de solamente 0.1 eV. Sin embargo, cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, la distancia entre niveles aumenta (confinamiento cuántico) de forma que se pueden obtener partículas de magnetita de diferentes colores.

2.4 Propiedades de los Óxidos a Nanoescala

2.4.1 Óxido de Níquel

Se ha reportado que las nanopartículas del óxido de níquel presentan un comportamiento antiferromagnético, principalmente debido al fenómeno de reversión magnética. En tamaño “bulk” contienen un número igual de spines en direcciones opuestas, sin embargo, si las dimensiones son reducidas (nanoescala), los dos tipos de spines se convierten progresivamente en un número desigual provocando una descompensación y produciendo una magnetización substancial a bajas temperaturas. La poca coordinación de superficies de los spines induce en general un cambio en el orden magnético de la partícula, además existe un bajo acoplamiento entre las configuraciones multi-spin. Esto permite una variedad de trayectorias reversibles para los spines sobre los ciclos en el campo aplicado direccionando así a coercitividads y desplazamientos cíclicos. Las propiedades del NiO pueden ir también de acuerdo al color, ya que un NiO de color verde manzana presenta propiedades aislantes, por

otro lado, si es de color negro azabache, presenta una deficiencia de iones Ni^{2+} actuando como un semiconductor tipo p [73–76]. También se reporta que el óxido de níquel pasa a antiferromagnético a una temperatura de 25 K aproximadamente [91].

2.4.2 Óxido de Cobalto

El Co_3O_4 debido a sus propiedades eléctricas se usa en baterías recargables con iones Li, sensores en estado sólido, dispositivos ópticos y magnéticos, materiales de absorción de energía solar, catalizadores para la purificación ambiental, materiales magnéticos y almacenamiento de energía. [77–80].

El óxido de cobalto presenta estructura cúbica centrada en caras tipo espinela y su morfología da lugar a estructuras: octaédricas, nanotubos, nano hojuelas y recientemente nano esferas huecas [78–81]. Así también el óxido de cobalto se reporta como un material antiferromagnético con una temperatura de Neél de 12 K [77].

2.4.3 Óxido de Zinc

Los materiales de óxido de zinc nanoestructurado han recibido gran atención debido a que los distingue su gran rendimiento en la electrónica, óptica entre otros. Con una reducción en tamaño, las propiedades químicas, mecánicas, eléctricas y ópticas son presentadas en gran parte como resultado de efectos de superficie y confinamiento cuántico. Por ejemplo, las estructuras semejantes a nanotubos son el sistema ideal para estudiar el proceso de transporte en una dimensión.

La falta de un centro de simetría en la estructura de wurtzita, combinado con un gran apareamiento electromecánico, resulta en fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. Debido a que posee una “band-gap” de 3.37 eV con propiedades semiconductoras apropiada para pequeños anchos de banda, es útil en aplicaciones optoelectrónicas. Se reporta que el óxido de zinc es paramagnético [89]. La morfología de nanopartículas de ZnO, pueden presentar estructuras en forma de tubos, cintas, crestas, espirales, anillos y sierras, el cual depende del método de preparación [82,83].

Capítulo III. Pate Experimental.

Las nanopartículas de NiO, ZnO y Co₃O₄ se prepararon por el método de sol-gel en soluciones acuosas utilizando diferentes precursores, ellos son:

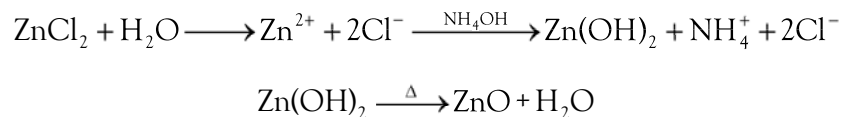
Reactivo Analítico	Marca	PM	Pureza
Acetato de Co	Sigma Aldrich	249,08	0,9999
Acetato de Zn	Sigma Aldrich	248,84	0,9999
Acetato de Ni	Sigma Aldrich	216,51	0,9999
Cloruro de Co	Sigma Aldrich	237,86	0,9920
Cloruro de Zn	Sigma Aldrich	136,30	0,9800
Cloruro de Ni	Sigma Aldrich	237,69	0,9999
Nitrato de Zn	Sigma Aldrich	297,49	0,9800
Nitrato de Ni	Sigma Aldrich	291,03	0,9999
Oxalato de Co	Sigma Aldrich	126,07	0,9999

Una vez obtenidos los datos de los reactivos analíticos se toma como base la obtención de un gramo de producto para obtener la concentración del precursor.

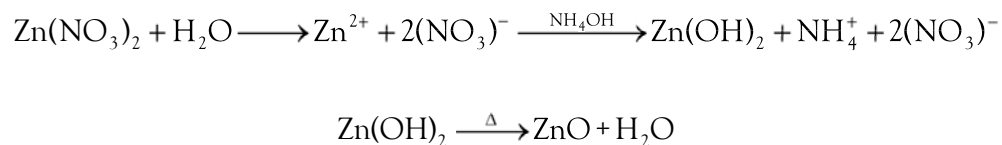
3.1 Síntesis de ZnO

Para sintetizar el ZnO se utilizaron tres rutas de síntesis, en la primera se utilizó cloruro de zinc como precursor, en la segunda ruta, nitrato de zinc y en la tercera, acetato de zinc; como se muestra en las siguientes reacciones químicas:

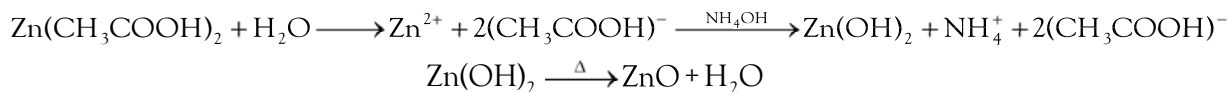
Ruta de síntesis 1. Cloruro de zinc como precursor a una concentración de 1.20E-2M



Ruta de síntesis 2. Nitrato de zinc como precursor a una concentración de 1.20E-2M



Ruta de síntesis 3. Acetato de zinc como precursor a una concentración de 1.23E-2M

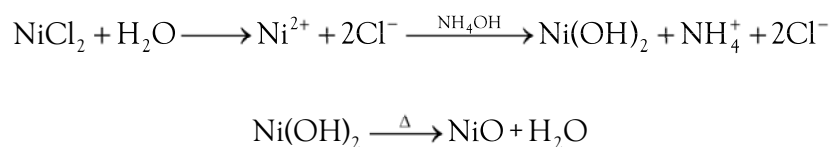


Como se puede observar en las reacciones anteriores, para cada ruta de síntesis se utiliza un precursor diferente, el cual es disuelto en agua destilada para posteriormente agregar NH_4OH , imponiendo así un pH de 11. Se obtiene así la formación de un gel blanco correspondiente al $\text{Zn}(\text{OH})_2$, el cual se dejó secar a temperatura ambiente por una semana, posteriormente se le aplicaron tratamientos térmicos en intervalos de 100°C hasta llegar a la temperatura de formación del óxido de zinc [42].

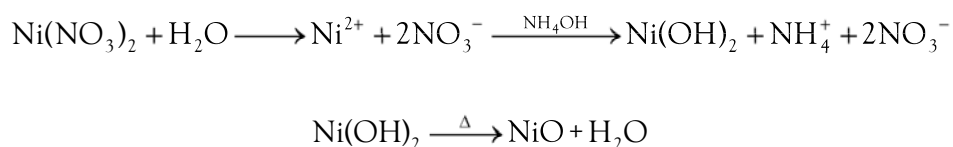
3.2 Síntesis de NiO

Para sintetizar el NiO se utilizaron tres rutas, la primera ruta de síntesis se hizo utilizando cloruro de níquel como precursor, en la segunda ruta de síntesis se utiliza nitrato de níquel y en la tercera ruta de síntesis acetato de níquel, utilizando como base las siguientes reacciones químicas:

Ruta de síntesis 1. Cloruro de níquel como precursor a una concentración de 1.34E-2M

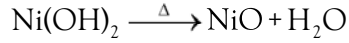


Ruta de síntesis 2. Nitrato de níquel como precursor a una concentración de 1.34E-2M



Ruta de síntesis 3. Acetato de níquel como precursor a una concentración de 4.15E-3M



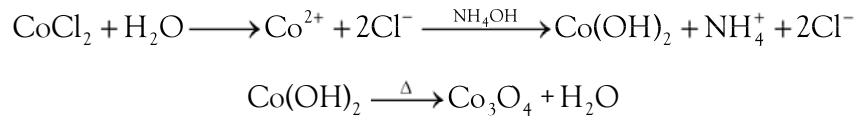


Como se puede observar en las reacciones anteriores, para cada ruta de síntesis se utiliza un precursor diferente, el cual es disuelto en agua destilada para posteriormente agregar NH_4OH , imponiendo así un pH de 11. Se obtiene así la formación de un gel blanco correspondiente al Ni(OH)_2 , posteriormente, se dejó secar a temperatura ambiente por una semana, y una vez seco el gel se le aplicaron tratamientos térmicos en intervalos de 100°C hasta llegar a la temperatura de formación del óxido [76].

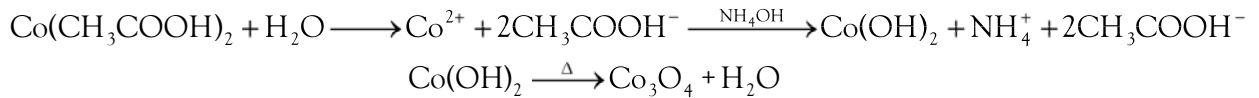
3.3 Síntesis de Co_3O_4

Para sintetizar el Co_3O_4 se utilizaron tres rutas, la primera ruta de síntesis utilizando cloruro de cobalto, la segunda ruta de síntesis se utiliza nitrato de cobalto y la tercera ruta de síntesis se utiliza oxalato de cobalto como precursores, utilizando como base las siguientes reacciones químicas:

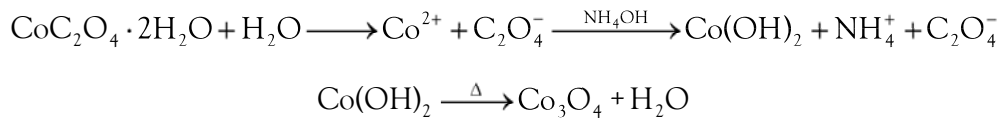
Ruta de síntesis 1. Cloruro de cobalto como precursor a una concentración de $4.07\text{E}-3\text{M}$



Ruta de síntesis 2. Nitrato de cobalto como precursor a una concentración de $4.15\text{E}-3\text{M}$



Ruta de síntesis 3. Oxalato de cobalto como precursor a una concentración de $1.66\text{E}-3\text{M}$



Como se puede observar en las reacciones anteriores, para cada ruta de síntesis se utiliza un precursor diferente, el cual es disuelto en agua destilada para posteriormente agregar NH_4OH , imponiendo así un pH de 11. Se obtiene así la formación de un gel blanco correspondiente al $\text{Co}(\text{OH})_2$, posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente por una semana, una vez seco el gel se le aplicaron tratamientos térmicos en intervalos de 100°C hasta llegar a la temperatura de formación del óxido [80].

3.4 Caracterización

Cuando se hace una síntesis de un material cristalino, no se sabe a ciencia cierta lo que se va a obtener, si será el producto deseado o no; y si es que se obtiene el producto deseado en qué forma y tamaño, por lo que para saber lo anterior se utilizan las *Técnicas de Caracterización*, entre las cuales nos encontramos con la técnicas de difracción de rayos X, SEM, TEM, UV-Vis y Magnetometría como se muestra en la *figura 3.5*.

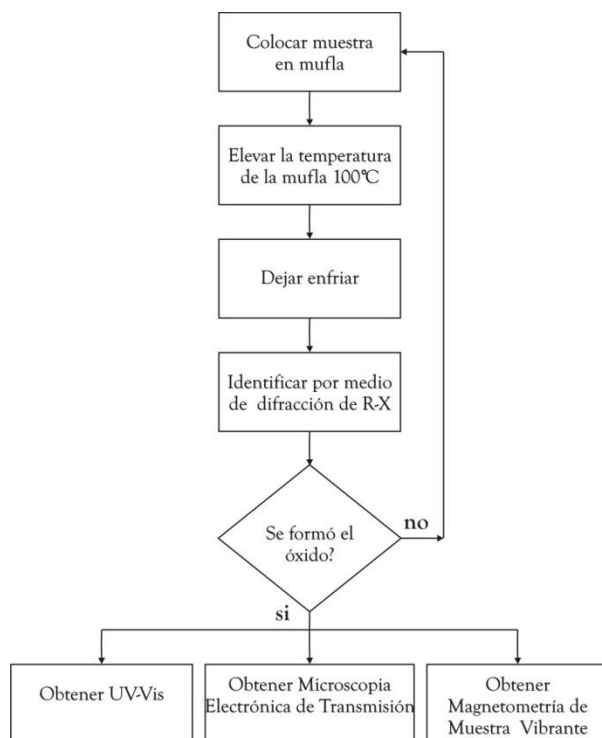


Figura 3.5. Diagrama de flujo del proceso de caracterización.

3.4.1 Difracción de Rayos X

Para ésta técnica de caracterización se utilizó un difractómetro marca Siemens D-5000 con radiación de Cu K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) con una base de datos integrada (JCPDS-ISDD), ubicado en el laboratorio de difracción de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, campo 1.

3.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-HR)

Para el análisis de MET se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de marca JEOL modelo FASTEN 2210. Equipo ubicado en el Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM en Ciudad Universitaria.

3.4.4 Espectroscopía UV - Visible

Los espectros UV-Vis se obtuvieron de un espectrofotómetro para sólidos Ocean Optics HR4000 de fibra óptica, usando el método de reflectancia difusa. Equipo ubicado en el laboratorio de cerámicos de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, campo 1.

3.4.5 Magnetometría de Muestra Vibrante a Bajas Temperaturas

Las gráficas de Magnetización en función de la temperatura se obtuvieron de un Magnetómetro de Bajas Temperaturas marca Janis ubicado en el laboratorio de Magnetometría del Instituto de Física de la UNAM ubicado en Ciudad Universitaria.

Capítulo IV. Resultados y Discusión.

En todas las síntesis, los geles secos se sometieron a tratamientos térmicos, cada muestra fue llevada a temperaturas de 100, 200, 300, 400, y 500° C durante 2h, para determinar así la temperatura de síntesis de cada uno de los óxidos metálicos sintetizados en este trabajo y fueron representados en una serie de patrones de difracción.

4.1 Óxido de Zinc

El gel seco obtenido a partir de acetato de zinc, se llevó a temperaturas de 100 hasta 400° C con el fin de identificar la temperatura de formación. La *figura 4.1* muestra los patrones de difracción del precipitado seco a las diferentes temperaturas.

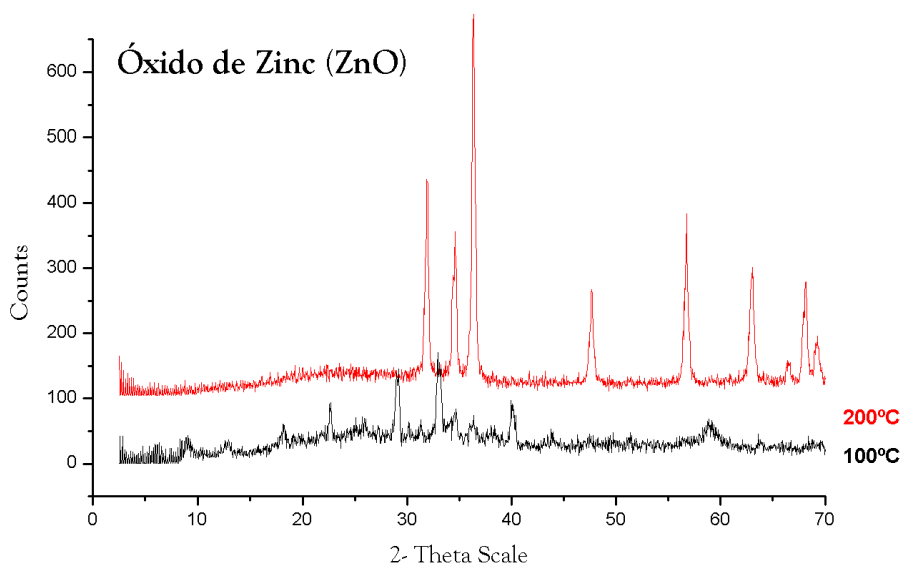


Figura 4.1. Patrones de difracción obtenidos para la formación de ZnO a 100°, 200°, 300° y 400° C.

Se puede observar que a una temperatura de 100° C no muestra una formación de picos definida lo cual indica la ausencia de éste compuesto, mientras que a 200° C se forma el óxido de zinc y se mantiene estable a temperaturas de 300 y 400° C.

La *figura 4.2* muestra el patrón de difracción del gel llevado a 200° C con la identificación del compuesto, así como el tamaño de partícula obtenido.

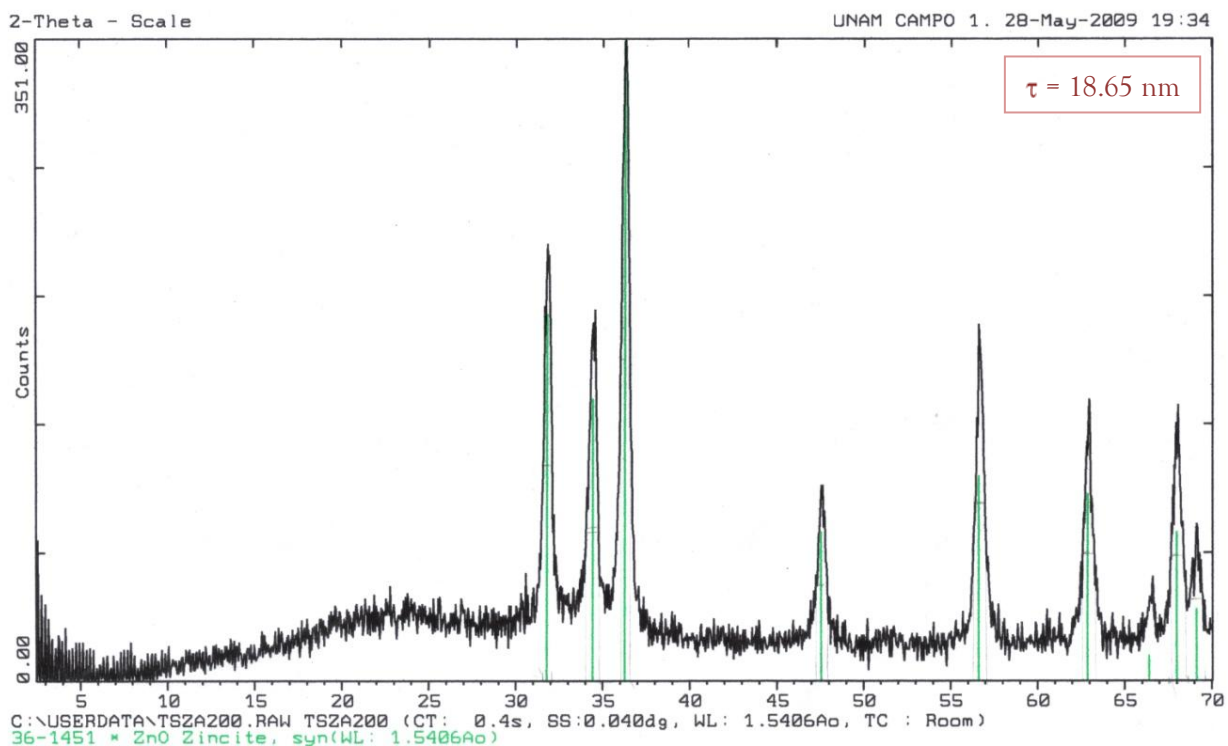


Figura 4.2. Patrón de difracción con identificación de óxido de Zinc como único compuesto a una temperatura de formación de 200° C.

El compuesto se identifica como óxido de zinc con número de tarjeta 36-1451 (JCPDS-ISDD copyright © 2005) con una estructura cristalina hexagonal, el grupo espacial que la representa es el P63mc, con parámetros de red: $a = b = 3.24982 \text{ \AA}$, $c = 5.20661 \text{ \AA}$ y $Z = 2$

El tamaño de partícula para éste compuesto fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer¹, la cual resulta ser de $18.65 \pm 2.3 \text{ nm}$.

La figura 4.3 muestra la tarjeta de identificación obtenida para éste compuesto.

¹ Cálculos mostrados en el Apéndice II

Tarjeta No. 36-1451

Compuesto		Óxido de Zinc (ZnO)	
Lambda (λ)		1,540598	
Método		Difracción de polvos	
Sistema		Hexagonal	
Grupo Espacial		P63mc (186)	
Parámetros de red			
a =	3,246	A =	-
b =	-	B =	-
c =	5,2066	C =	1,6021
Z =	2		
Base de datos JCPDS-ICDD © 2005			

Figura 4.3. Tarjeta de Identificación de ZnO que muestra parámetros de red y grupo espacial.

En las síntesis en las que se partió de cloruro de zinc y nitrato de zinc, no fue posible obtener el óxido de zinc, esto es debido a que el resultado obtenido en la primera ruta de síntesis no se logró secar el precipitado a temperatura ambiente (22° C aproximadamente) debido a que el cloruro de zinc es higroscópico (absorbe agua del medio en que se encuentra) y en la segunda ruta no hubo formación de óxido de zinc a temperaturas menores de 400° C.

4.2 Óxido de Níquel

El gel seco formado en la síntesis del óxido de níquel a partir de acetato de níquel, se le aplicaron temperaturas de 100, 200, 300 y 400° C a cada una durante 2h, con el fin de identificar la temperatura de formación del NiO. Los patrones de difracción obtenidos a las diferentes temperaturas, se muestran en la *figura 4.4*.

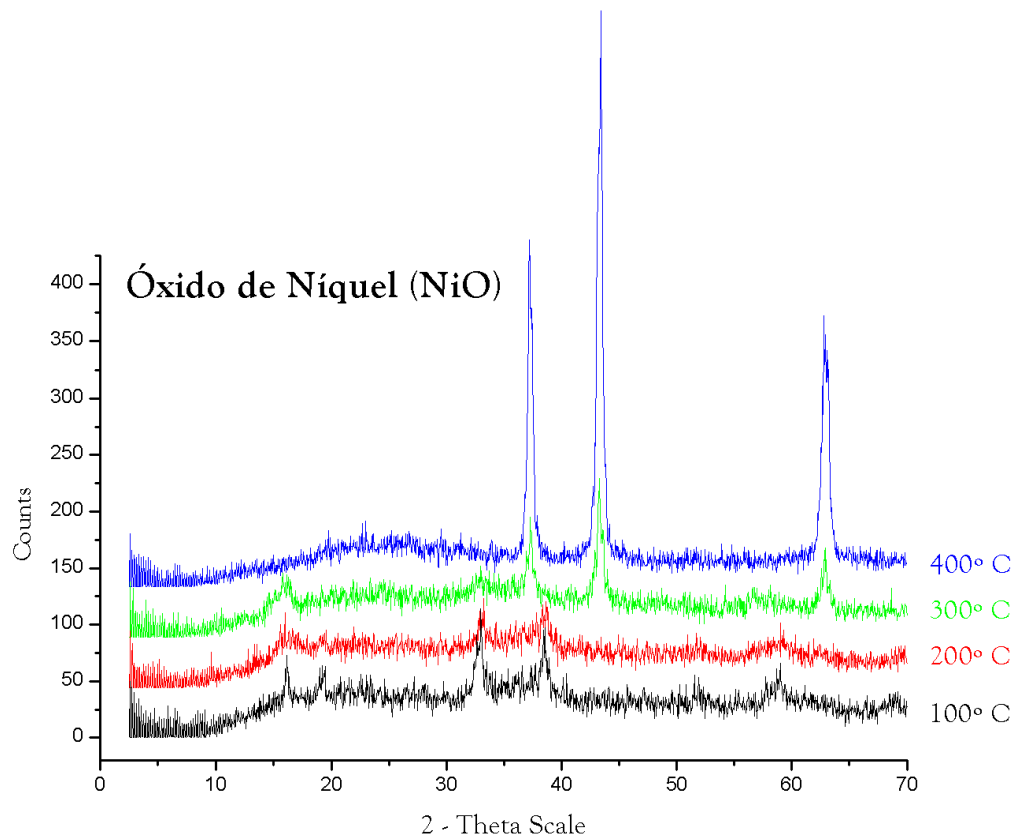


Figura 4.4. Patrones de difracción obtenidos para la formación de NiO en 100, 200, 300 y 400° C.

En los patrones de difracción se observa que el NiO se empieza a formar a una temperatura de 300° C y a 400° C está perfectamente formado.

La figura 4.5 muestra el patrón de difracción del gel llevado a 400° C con la identificación de este óxido, así como el tamaño de partícula obtenido.

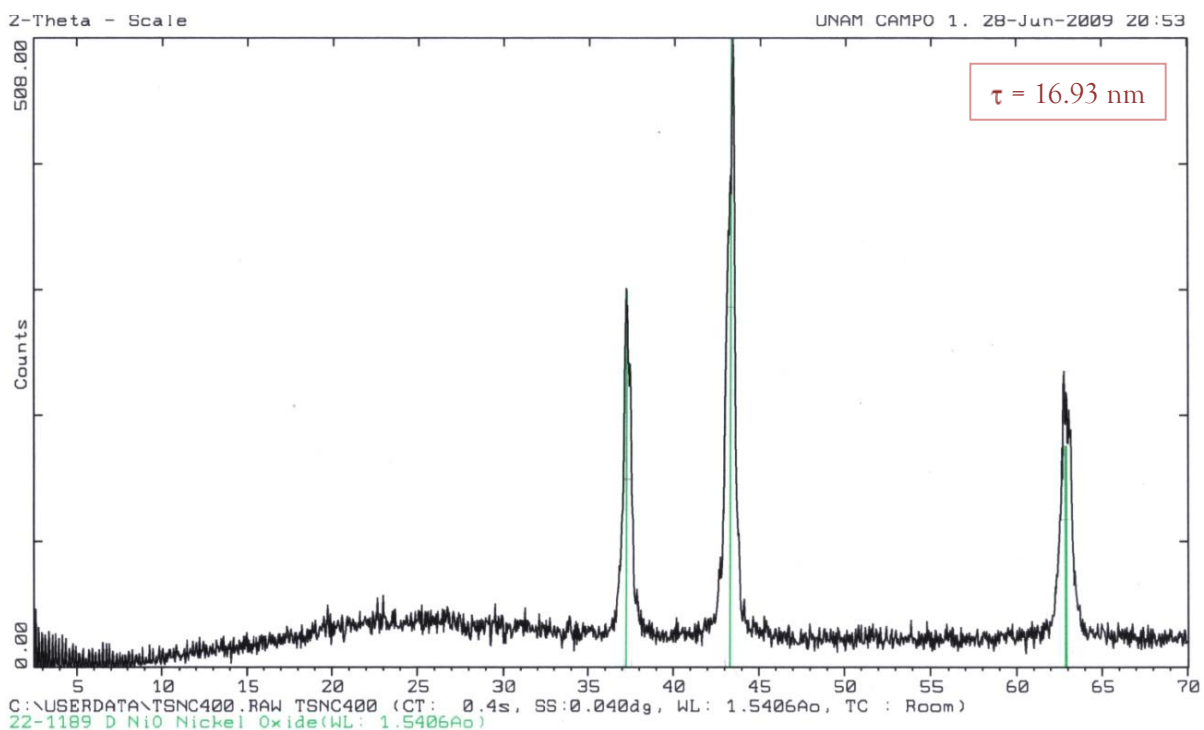


Figura 4.5. Patrón de difracción con identificación que muestra la formación de NiO como único compuesto a una temperatura de 400° C.

El compuesto se identifica como NiO con número de tarjeta 4-0835 (JCPDS-ISDD copyright © 2005), el cual presenta una estructura cúbica centrada en caras, el grupo espacial de ésta estructura es Fm3m y presenta los parámetros de red: $a = b = c = 4.1769 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

El tamaño de partícula para éste compuesto fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer², la cual resulta ser de $16.95 \pm 2.3 \text{ nm}$.

La figura 4.6 muestra la tarjeta de identificación para el NiO.

² Cálculos mostrados en el Apéndice II

Tarjeta No. 4-835

Compuesto		Óxido de Níquel (NiO)	
Lambda (λ)		1,5405	
Método		Difracción de polvos	
Sistema		Cúbico	
Grupo Espacial		Fm3m (225)	
Parámetros de red			
a =	4,1769	A	-
b =	-	B	-
c =	-	C	-
Z =	4		
Base de datos JCPDS-ICDD © 2005			

Figura 4.6. Tarjeta de identificación de NiO que muestra parámetros de red y grupo espacial

Las síntesis en las que se partió de cloruro de níquel y nitrato de níquel no fue posible obtener el óxido de níquel, esto es debido a que el resultado obtenido en la primera ruta de síntesis no se logró secar el precipitado a temperatura ambiente, la cual fue aproximadamente de 22° C ya que al igual que el caso anterior, resulta ser higroscópica y en la segunda ruta no hubo formación de óxido de níquel a temperaturas menores de 400° C.

4.3 Óxido de Cobalto

El gel seco obtenido en la síntesis del óxido de cobalto, partiendo de acetato de cobalto fue llevado a 100, 200, 300, 400 y 500° C por 2 h cada temperatura, con el fin de identificar la temperatura de formación. La *figura 4.7* muestra los patrones de difracción obtenidos a las diferentes temperaturas.

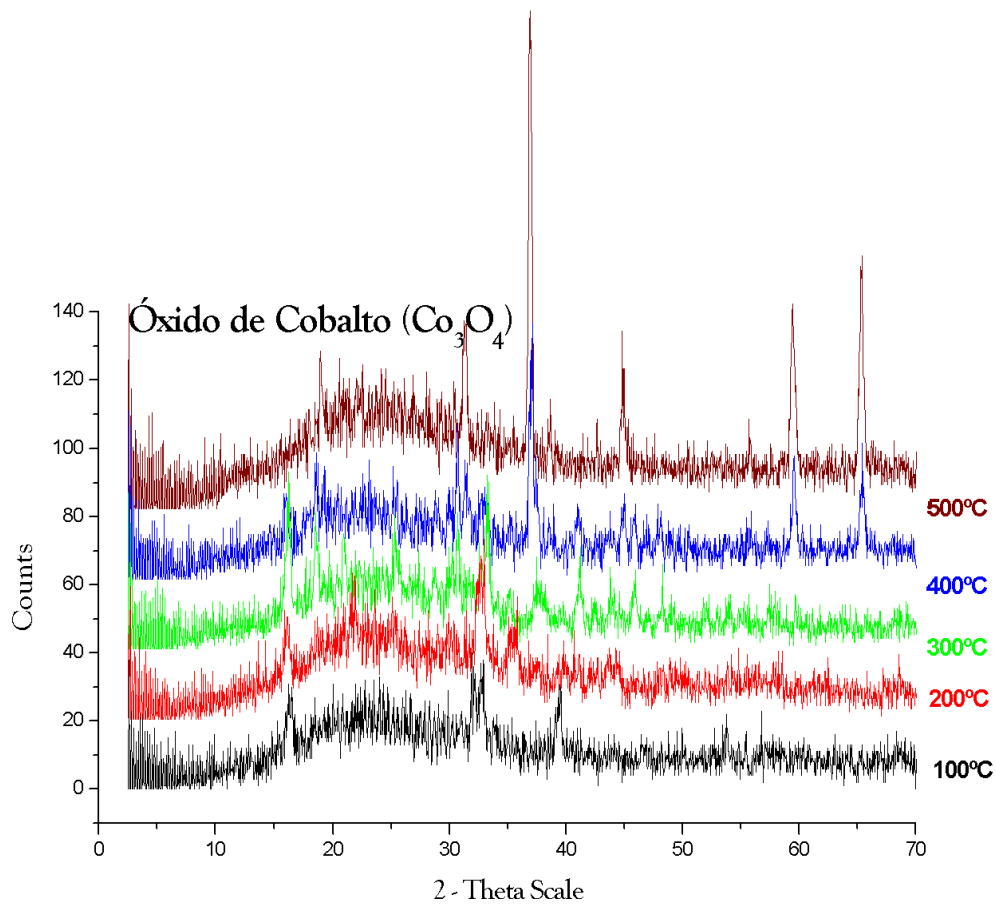


Figura 4.7. Patrones de difracción obtenidos para la formación de Co_3O_4 en 100, 200, 300, 400 y 500° C.

Se observa que se empieza a formar a 400° C y a 500° C está perfectamente formado el óxido de cobalto. La figura 4.8 muestra la identificación del óxido de cobalto formado a 500° C.

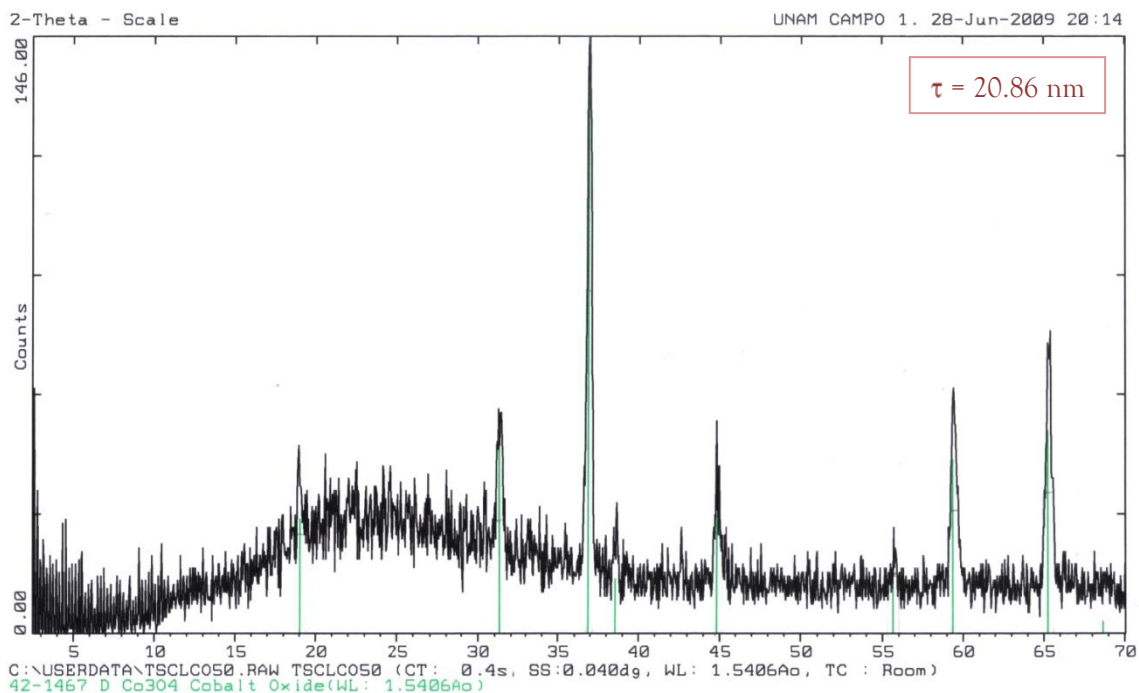


Figura 4.8. Patrón de difracción con identificación que muestra la formación de Co_3O_4 como único compuesto a una temperatura de 500°C .

El compuesto se identifica como Co_3O_4 con número de tarjeta 9-418 (JCPDS-ISDD copyright © 2005), muestra una estructura cúbica centrada en caras, a la cual lo representa un grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ y se obtienen los parámetros de red: $a = b = c = 8.084 \text{ \AA}$ y $Z = 8$.

Es una estructura de tipo espinela sencilla.

El tamaño de partícula para éste compuesto fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer³, la cual resulta ser de $20.86 \pm 2.3 \text{ nm}$.

La tarjeta de identificación 9-418 de la muestra que se menciona arriba se observa en la figura 4.9.

³ Apéndice II

Tarjeta No. 9-418

Compuesto		Óxido de Cobalto (Co ₃ O ₄)	
Lambda (λ)		1,78897	
Método		Difracción de polvos	
Sistema		Cúbico	
Grupo Espacial		Fd3m (227)	
Parámetros de red			
a =	8,084	A =	-
b =	-	B =	-
c =	-	C =	-
Z =	8		
Base de datos JCPDS-ICDD © 2005			

Figura 4.9. Tarjeta de identificación de Co₃O₄ que muestra parámetros de red y grupos espaciales.

Las síntesis en las que se partió de nitrato de cobalto y oxalato de cobalto no fue posible obtener el Co₃O₄ debido a que no hubo formación de óxido de cobalto a temperaturas menores de 600° C.

4.4 Espectroscopía UV - Visible

Para realizar la prueba de UV-Vis, se sometió el polvo de ZnO obtenido a un haz de luz del espectrofotómetro, la figura 4.10 muestra el espectro UV-Vis del óxido de zinc obtenido, usando como precursor el acetato de zinc y llevado a una temperatura de 200° C durante 2h.

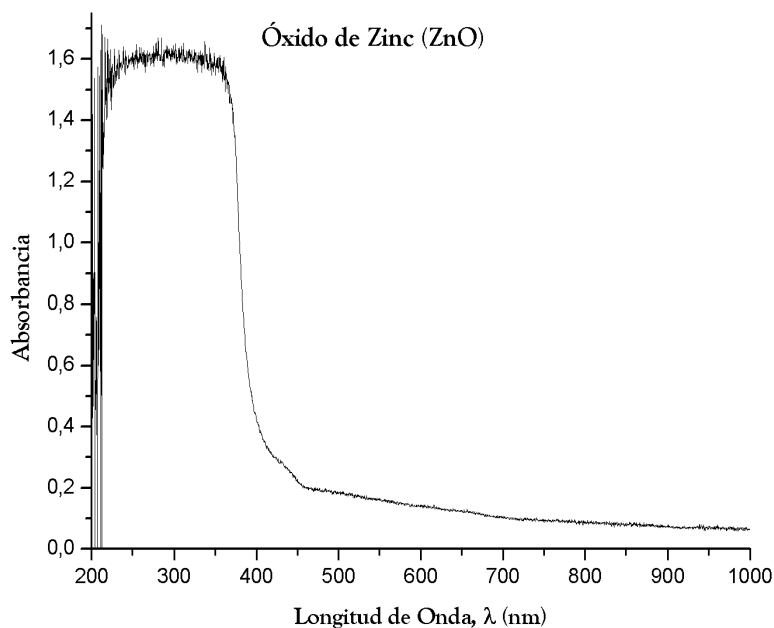


Figura 4.10. Espectro Uv-Vis correspondiente al óxido de zinc.

En este espectro no se observan bandas de absorción dentro del rango de luz visible, debido a que el óxido de zinc obtenido es de color blanco, por lo cual, refleja toda la luz visible ya que presenta configuración electrónica $4s^2 3d^{10}$ y tiene todos sus orbitales llenos y no hay transiciones electrónicas, mientras que en el intervalo de ultravioleta se observa una banda de absorción que va de 200-400nm.

Esto se debe a que el ZnO es un material semiconductor que posee una banda prohibida (band gap) de 3.37, lo cual indica que es capaz de absorber a altas frecuencias, el espectro ultravioleta, esto se debe a la interacción de $2 e^-$ que tiene la banda de valencia de zinc y la banda de conducción

La configuración electrónica del Zn^{2+} es $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2$.

Para realizar la prueba de UV-Vis, se sometió el polvo de NiO obtenido a un haz de luz del espectrofotómetro la figura 4.11 muestra el espectro UV-Vis correspondiente al NiO, utilizando como precursor el acetato de níquel y llevado a una temperatura de $400^\circ C$ durante 2h.

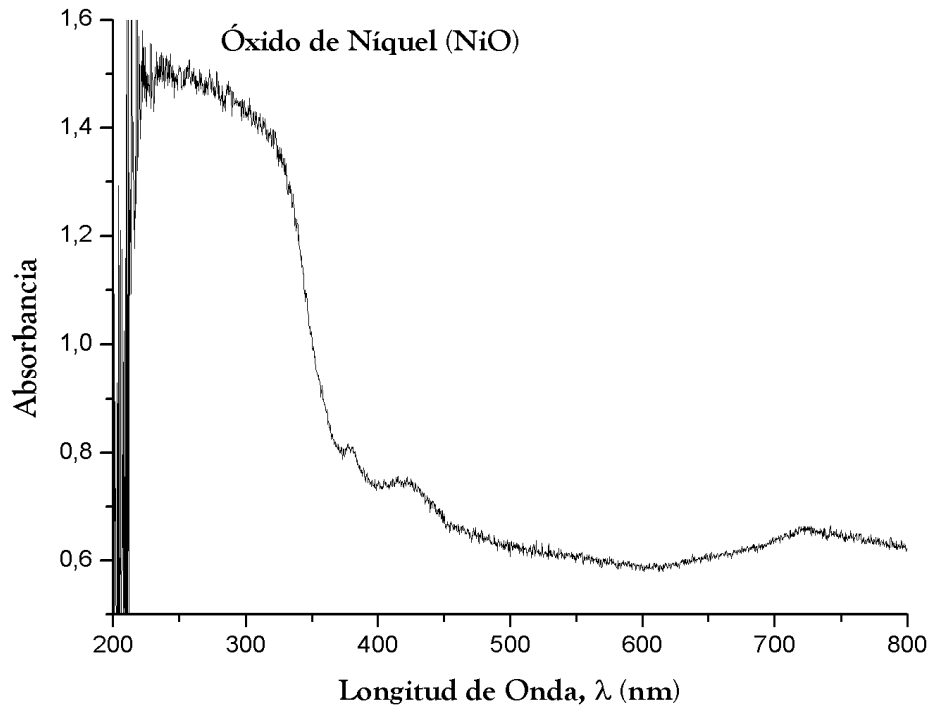


Figura 4.11. Espectro UV-Vis Correspondiente al NiO a 400°C.

Este óxido formado presenta un color verde oscuro y presenta dos bandas de absorción características de Ni^{2+} en coordinación octaédrica, que están ubicadas en 360 y 420 nm que son representadas por las transiciones electrónicas ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ y ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ respectivamente en el intervalo de luz visible de 400 a 700. Se ha reportado que el óxido de níquel absorbe luz visible cerca de los 362 nm [34].

La configuración electrónica del Ni^{2+} es $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^8$.

Para realizar la prueba de UV-Vis, se sometió el polvo de Co_3O_4 obtenido a un haz de luz del espectrofotómetro, la figura 4.12 muestra el espectro UV-Vis del Co_3O_4 , utilizando como precursor el cloruro de cobalto y llevado a una temperatura de 600° C durante 2h.

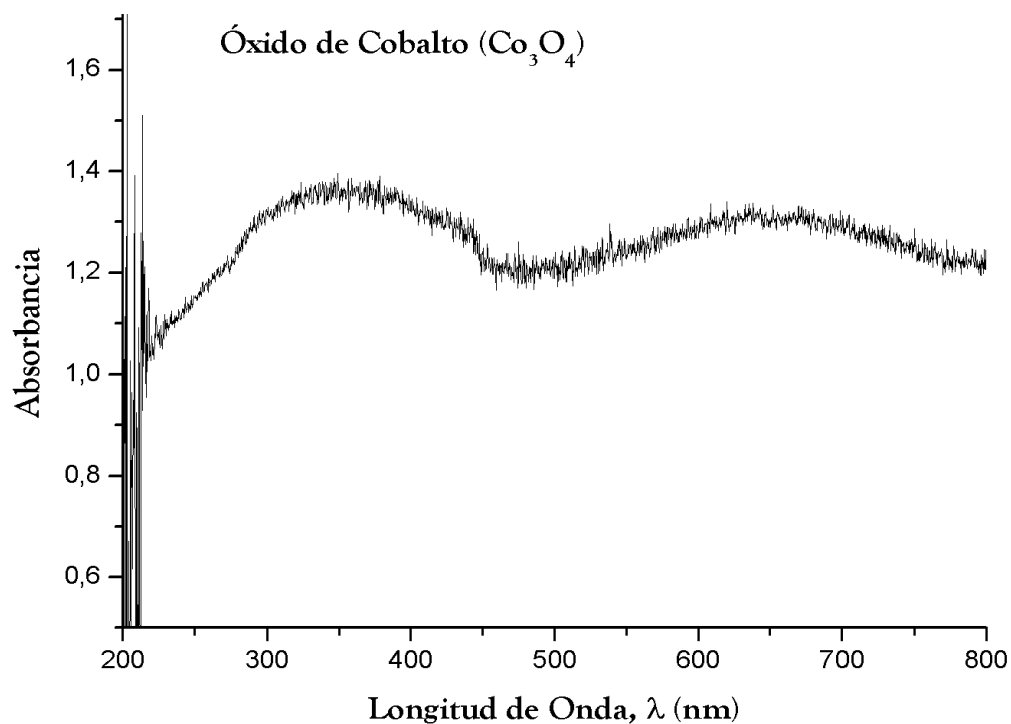


Figura 4.12. Espectro *Uv-Vis* correspondiente al Co_3O_4 a 600°C .

Este óxido formado presenta un color morado y presenta una banda de absorción característica de Co^{2+} , en coordinación octaédrica que está ubicada en 650 nm y es representada por la transición electrónica ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ en el intervalo de luz visible de 400 a 700.

También se observa una banda de absorción en la región UV ubicada en 350 nm que posiblemente se debe a defectos cristalinos en superficies de las nanopartículas.

La configuración electrónica del Co^{2+} es $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^9$.

4.5 Magnetometría de Muestra Vibrante

La *Figura 4.13* muestra la Magnetización en función de la temperatura (M vs T) para la muestra correspondiente al óxido de níquel, NiO, obtenido en este trabajo.

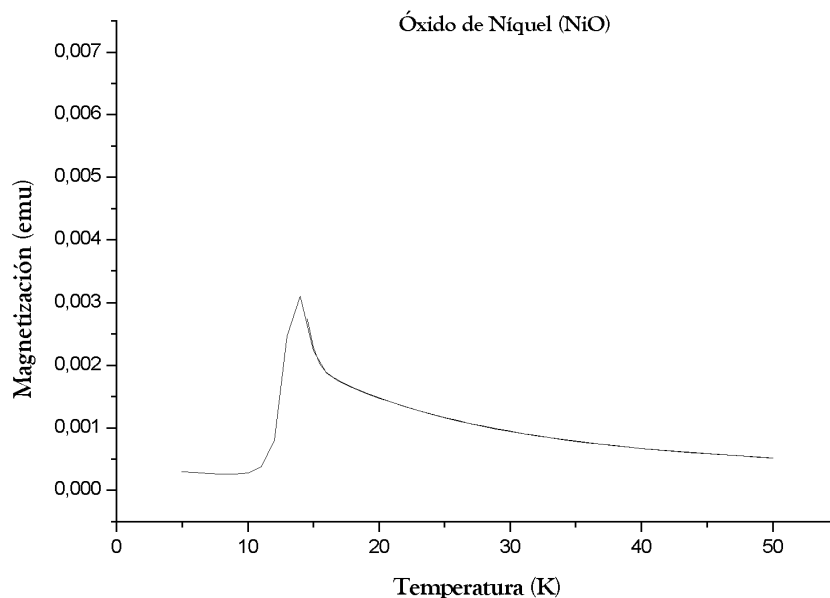


Figura 4.13. Magnetización en función de la temperatura del NiO.

Se observa un comportamiento superparamagnético con una temperatura de Neél, $T_N = 15$ K. Se ha reportado que el óxido de níquel con tamaño de partícula menor a 22 nm presentan comportamiento superparamagnético con temperaturas de Neél < 30 K [91].

Es importante señalar que el NiO en tamaños de partícula mayores a 100nm, presenta comportamiento antiferromagnético con temperatura de Neél de 523 K [33]

La *Figura 4.14* muestra la Magnetización en función de la temperatura (M vs T) para la muestra correspondiente al óxido de cobalto, Co_3O_4 , obtenido en este trabajo.

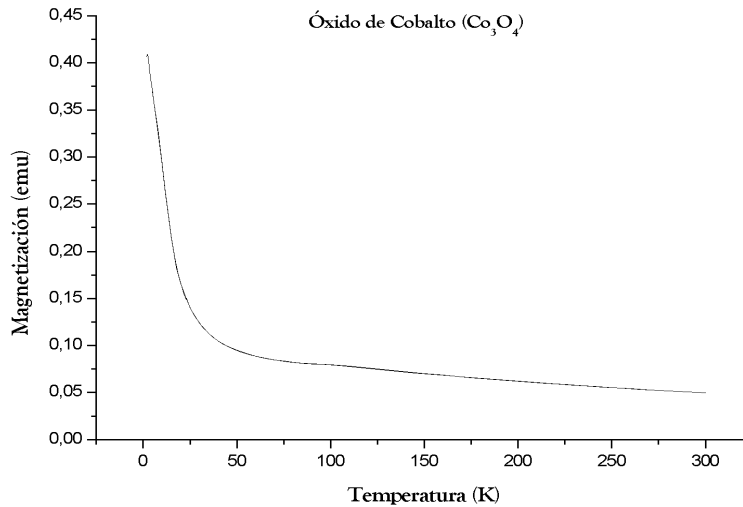


Figura 4.14. Magnetización en función de la temperatura del Co_3O_4 .

Se observa un comportamiento ferromagnético con una temperatura de Neél, $T_N = 20$ K. Se ha reportado que el óxido de cobalto (Co_3O_4) en “bulk” ($\tau > 100$ nm) presenta comportamiento antiferromagnético con una temperatura de Neél $T_N = 33$ K, mientras que a tamaños de partícula mayores a 5 nm y menores a 20 nm muestra un comportamiento ferromagnético con $T_N < 12$ K [77].

La Figura 4.15 muestra la Magnetización en función de la temperatura (M vs T) para la muestra correspondiente al óxido de zinc (ZnO) obtenido en este trabajo.

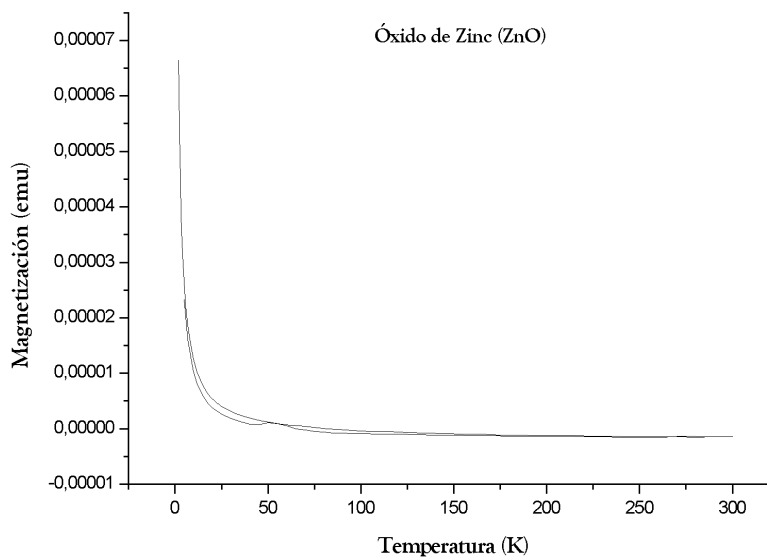


Figura 4.15. Magnetización en función de la temperatura del ZnO.

Se obtiene la temperatura de Curie (T_C), a un valor de $T_C = 12$ K, la *figura 4.15* muestra un comportamiento ferromagnético. Se ha reportado que el óxido de zinc tiene un comportamiento paramagnético en tamaño “bulk”, y en tamaño nano se reporta como ferromagnético.

4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

La *figura 4.16* muestra dos imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de la muestra sintetizada en éste trabajo correspondiente al NiO.

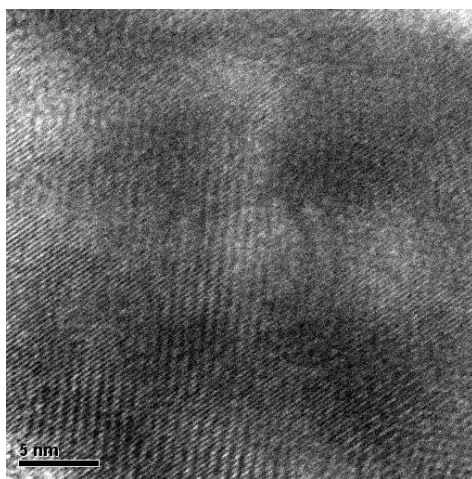


Figura 4.16 Imágenes obtenidas del HR-TEM de la muestra de NiO.

Se pueden observar nanopartículas de formas esféricas, las cuales poseen longitudes de 13 nm, mientras que el tamaño de partícula obtenido con la ecuación de Sherrer fue de $16.97 \text{ nm} \pm 2.3$.

La *figura 4.17* muestra dos imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de transmisión de la muestra sintetizada en éste trabajo correspondiente al Co_3O_4 .

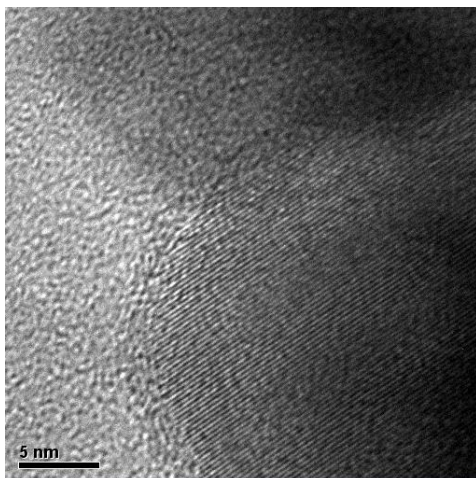


Figura 4.17 Imágenes obtenidas del HR-TEM correspondiente al Co_3O_4 .

Se pueden observar nanopartículas de formas esféricas, las cuales poseen longitudes de 23 nm, mientras que el tamaño de partícula obtenido con la ecuación de Sherrer fue de $20.86 \text{ nm} \pm 2.3$.

La figura 4.18 muestra dos imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de transmisión de la muestra sintetizada en éste trabajo correspondiente al ZnO.

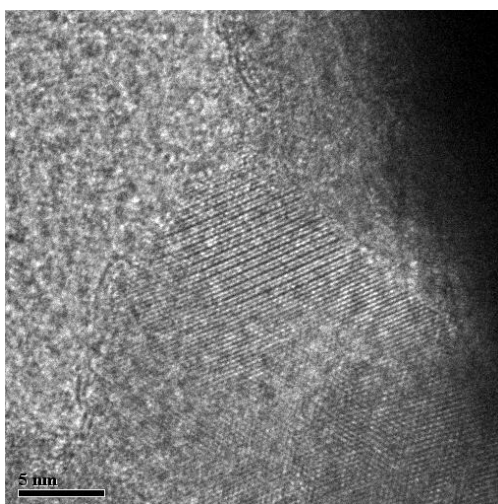


Figura 4.18 Imágenes obtenidas del HR-TEM correspondiente al ZnO.

Se pueden observar nanopartículas de forma cúbica, las cuales poseen longitudes de 18 nm, mientras que el tamaño de partícula obtenido con la ecuación de Sherrer fue de 18.65 nm \pm 2.3.

A continuación se muestra una tabla final de resultados que resume éste trabajo.

Especie	Tamaño de partícula (τ) calculado ± 2.3 nm	Tamaño de partícula (τ) medido ± 2.3 nm	λ max (400–800 nm)	Comportamiento magnético en “bulk”	Comportamiento magnético en nano
Co ₃ O ₄	20,86	23	650	Antiferromagnético	Ferromagnético
NiO	16,93	13	420	Antiferromagnético	Superparamagnético
ZnO	18,65	18	–	Paramagnético	Ferromagnético

Conclusiones

- Se puede concluir que el método de sol-gel en agua utilizando acetatos de metales de transición como reactivos, es un buen método de síntesis para la obtención de nanopartículas de NiO, ZnO y Co₃O₄ de tamaños 16.93, 18.65 y 20.86nm respectivamente sintetizados en este trabajo.
- En base a los patrones de difracción obtenidos en este trabajo, se obtuvieron fases únicas en las reacciones, esto quiere decir que sólo hubo formación de los óxidos mencionados.
- Con los espectros UV-Vis se pudieron determinar ambientes de coordinación de los cationes Zn²⁺, Co²⁺ Co³⁺ y Ni²⁺, de 4, 6 y 6 respectivamente.
- En el caso del ZnO presenta cambios en propiedades ópticas, en el ZnO nanoestructurado la banda de absorción el UV es más ancha que en el ZnO en tamaño “bulk”.
- En el caso del níquel, se observa que hay absorción de espectro ultravioleta cuando se encuentra a tamaño nanoestructurado.
- Se presentaron cambios en las propiedades magnéticas, en el caso del óxido de níquel a tamaños de partícula mayores a 100 nm; tiene un comportamiento antiferromagnético mientras que a tamaños de partícula menores a 100 nm presenta un comportamiento superparamagnético. En el caso del óxido de cobalto, a tamaños de partícula mayores a 100 nm tiene un comportamiento antiferromagnético, el cual cambia a ferromagnético al cambiar su tamaño de partícula por debajo de 100 nm. En el caso del óxido de zinc a tamaños de partícula mayores a 100 nm presenta un comportamiento paramagnético, el cual cambia a ferromagnético.

En general se puede afirmar que los espectros de absorción electrónica de estas nanopartículas se caracterizan por presentar bandas anchas y corridas a la región UV del espectro electromagnético. Similarmente los picos de difracción son anchos comparados con la contraparte en “bulk”. El comportamiento magnético cambia debido a la formación de dominios únicos y debido al gran número de cationes ubicados en superficies de nanopartículas.

Apéndice I Técnicas de Caracterización.

Difracción de Rayos X

El uso de la Difracción de Rayos X (XRD) permite determinar qué tipo de arreglo cristalino posee la muestra, y el tamaño y geometría de la celda unitaria se deducen de las posiciones angulares de los picos de difracción. Dicha técnica está fundamentada en el fenómeno de difracción que se produce cuando una onda se dispersa al contacto con obstáculos separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda. Para que ocurra difracción en una muestra debe cumplirse la ley de Bragg [42]:

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

El método utilizado para medir la muestra es el de polvos, en el cual la muestra pulverizada es expuesta a los rayos X. Cada partícula de polvo es un cristal, teniendo gran cantidad de ellos se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción. La muestra se coloca de modo que gire alrededor de un eje (ver *figura 1*). En un punto dado se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan en un contador. La muestra, la fuente de rayos X y el contador están en un mismo plano. El contador se instala en un lugar que pueda girar en torno al eje y la posición angular, en función de 2θ se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra represente un giro de 2θ del contador, lo cual asegura el mantenimiento de los ángulos incidente y difractado [48].

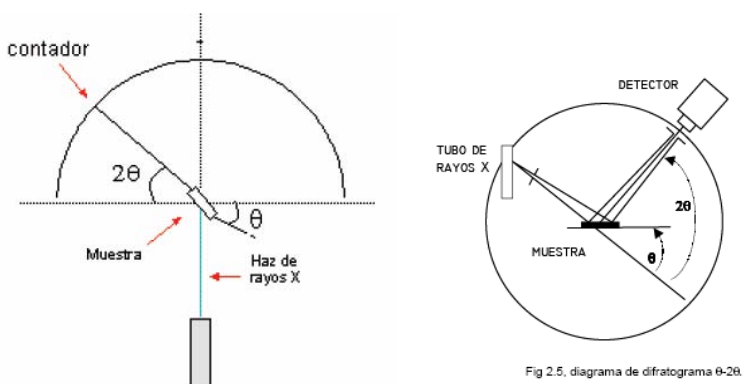


Figura 1. Modo de operación de un difractómetro de rayos X.

El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado se registra en función de 2θ . El ángulo 2θ es el denominado ángulo de difracción y se determina experimentalmente. Los picos de alta intensidad que aparecen en un patrón de difracción aparecen cuando algún conjunto de planos cristalográficos cumple con la condición de difracción de Bragg, y estos picos corresponden a índices de planos [84].

Espectroscopía UV – Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados [24].

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta - visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV, como es el caso del β -caroteno [19-21].

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert: $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ (ϵ : coeficiente de absorptividad molar, l : camino óptico, c : concentración de la especie absorbente) [19].

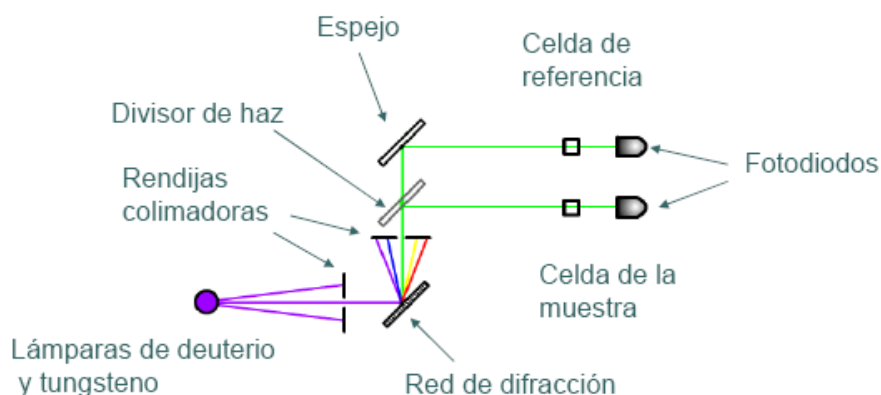


Figura. Esquema de un espectrómetro de UV - Vis.

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es la microscopía más usada e importante porque permite determinar el tamaño medio de las láminas y la distribución de las mismas (si éstas están separadas de los aglomerados). Muestra imágenes en “tiempo real” de las muestras al ser atravesadas por un haz de electrones. La resolución del microscopio electrónico de transmisión permite ver claramente la distribución de las placas dentro de la matriz polimérica [85].

En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información

acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede tener [7].

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen, (se define contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

En la imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y esta controlado por la estructura cristalina y orientación de la misma [58].

Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo de Bragg determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas. Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución

(HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste. Este contraste se utiliza ampliamente de tres formas: a) imágenes que se relacionan directamente con la estructura periódica de una muestra cristalina; b) imágenes de franjas de Moiré; c) imágenes de contraste de Fresnel.

Magnetometría de Muestra Vibrante

En tal sentido la Magnetometría Vibracional ha demostrado ser una herramienta muy útil en la determinación de las propiedades magnéticas tanto del compuesto (como un todo), como en la cuantificación de las partes magnéticas y su interrelación con la morfología del compuesto. Este procedimiento exige conocer con exactitud el comportamiento magnético de las diferentes partes envueltas en la medición (substratos, matrices poliméricas, portamuestras, soluciones líquidas, etc.), lo que permite por diferencia obtener la parte ferromagnética de la parte “nano” bajo estudio.

Esta técnica es una evolución desarrollada por Foner y Oosterhout de los tradicionales métodos inductivos basados en la en la medida del voltaje, V , inducido en una espira sensora según se deduce de la ley de Lenz [59]:

$$V \propto \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

donde Φ es el flujo magnético y t el tiempo.

El principio de su funcionamiento consiste en hacer oscilar verticalmente la muestra en torno a un grupo de cuatro bobinas captadoras que recogen la señal procedente del campo de cierre de la muestra y que, se admite, es proporcional a la imanación de la misma. En el extremo superior de la varilla portamuestras se encuentra un pequeño imán que vibra solidariamente con ella en torno a otro par de carretes que, mediante un sistema de realimentación, permiten corregir, por comparación con la señal de la muestra, las variaciones espurias de la amplitud y frecuencia de la oscilación. La señal recogida en las

bobinas es medida mediante un amplificador lock-in, un dispositivo que amplifica la señal correspondiente a una frecuencia mientras elimina aquellas correspondientes a otros valores del espectro. Este proceso es conocido como detección en fase y presenta como principal argumento una muy elevada relación señal-ruido. La vibración de la muestra aporta dos ventajas respecto del método tradicional del primario-secundario en el que el voltaje inducido proviene de la variación temporal de H:

- Se permite la medida de la imanación en condiciones de campo estático. Esta es una condición de máxima importancia para la medida de la relajación.
- Al eliminarse la contribución del campo estático a la señal medida, se evita el sistema compensador necesario en el método del primario-secundario. Además la detección en fase da lugar a una elevada sensibilidad ya que amplifica señales muy pequeñas eliminando el ruido. Se estima que la resolución de la técnica es teóricamente 10^{-6} emu aunque en la práctica se ve reducida a 10^{-5} emu [87,88].

Esta sensibilidad y el propio diseño del aparato se adaptan perfectamente a la caracterización de muestras en forma de películas delgadas. Permite además la instalación de hornos y criostatos para la medida a temperaturas superiores o inferiores a la ambiente.

Un magnetómetro de vibración presenta las siguientes características, y podemos observarlas en el esquema de la *figura 1*.

- *Electroimán*. Es el dispositivo generador de campo magnético. Consta de un bobinado y de un núcleo de material magnético blando. Las piezas polares son de forma cónica para concentrar las líneas de campo. El campo máximo aplicable es 2,5 T para un entrehierro de aproximadamente 1 cm. La elevada corriente que circula por el bobinado para generar campos de tal magnitud hace indispensable refrigerar el electroimán con agua.
- *Sonda Hall*. La medida del campo aplicado es realizada por una sonda de efecto Hall que retroalimenta el sistema de generación de campo para una mayor precisión.

- *Bobinas captadoras.* En ellas se induce un voltaje debido a la variación temporal del campo de dispersión en la muestra.
- *Amplificador lock-in.* Sintonizado a la frecuencia de vibración de la varilla (85 Hz), amplifica la señal recogida en las bobinas. Todo el sistema se controla mediante un ordenador en el que se prefija el campo aplicado, la escala de medida del momento magnético, la escala del campo y la constante de tiempo [87].

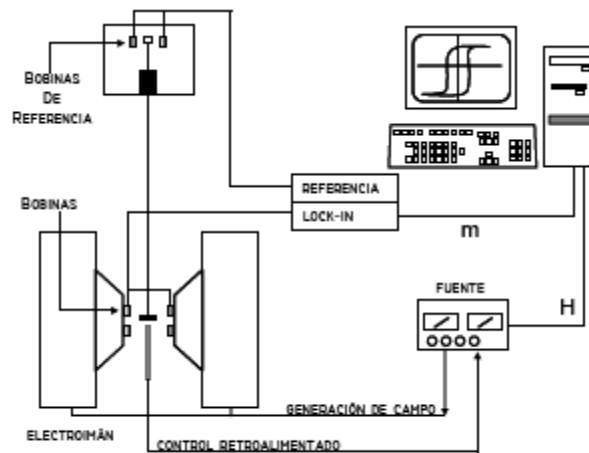


Figura 1. Esquema de un Magnetómetro Vibrante

Medida a Temperaturas Inferiores a la Ambiente

El equipo consta de un criostato de N_2 líquido que se inserta entre las piezas polares y que permite trabajar en el intervalo de temperaturas entre 350 y 77 K. La única limitación es que el máximo campo aplicable es de 1 T ya que se emplean unas piezas polares con un entrehierro de 3 cm.

Como se muestra en la figura 2, el criostato está compuesto por tres cámaras. La más externa es una camisa de vacío que aísla térmicamente a otra más interna en la que se introduce el nitrógeno. Ésta se comunica con la cámara en la que se sitúa la muestra mediante una válvula que controla el flujo de nitrógeno hacia la cámara de la muestra. El control de la temperatura es realizado por un dispositivo que hace circular una corriente por una resistencia situada próxima al espécimen [87,88].

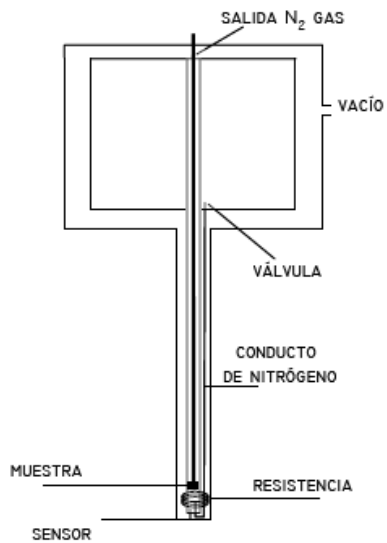


Figura 2. Diagrama esquemático del criostato del VSM.

Apéndice II. Memoria de Cálculo.

Cálculo de Concentraciones de los Óxidos

Para el cálculo de las concentraciones se necesitaron las especificaciones de los reactivos analíticos utilizados, los cuales se reunieron en la *tabla 1*.

Tabla1. Tabla de especificaciones de los reactivos.

Reactivo Analítico	Marca	PM	%
Acetato de Co	Sigma Aldrich	249,38	0,9999
Acetato de Zn	Sigma Aldrich	248,84	0,9999
Acetato de Ni	Sigma Aldrich	216,51	0,9999
Cloruro de Co	Sigma Aldrich	129,84	0,9920
Cloruro de Zn	Sigma Aldrich	136,30	0,9800
Cloruro de Ni	Sigma Aldrich	237,53	0,9999
Nitrato de Zn	Sigma Aldrich	297,87	0,9800
Nitrato de Ni	Sigma Aldrich	291,00	0,9999
Oxalato de Co	Sigma Aldrich	126,07	0,9999

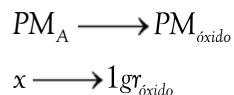
Una vez obtenidos los pesos moleculares de los reactivos a utilizar, se procede a obtener el peso molecular de los óxidos a sintetizar, para ello se hace uso de los pesos moleculares de cada elemento:

Elemento	Peso Molecular (g/gmol)
Zn	65,39
Ni	58,69
Co	58,93
O	16,00

Por lo tanto nos quedan los siguientes pesos moleculares para los óxidos, teniendo en cuenta la estequiometría de cada molécula:

óxido de zinc (ZnO)	81,39 (g/gmol)
óxido de níquel (NiO)	74,69 (g/gmol)
óxido de cobalto (Co ₃ O ₄)	240,79 (g/gmol)

Para obtener la cantidad de reactivo analítico a utilizar se hace uso de una regla de tres para obtener un gramo de producto.



Una vez obtenido el valor de la cantidad de reactivo a utilizar, se obtiene la concentración de la solución haciendo uso de la fórmula 1:

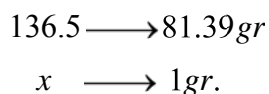
$$C = \frac{m_{RA} 10\%}{VPM} [=] M \quad (1)$$

Donde C es la concentración, m_{RA} es la masa agregada del reactivo analítico, % corresponde al porcentaje de pureza del reactivo analítico, V es el volumen del solvente, PM es el peso molecular del reactivo analítico y 10 es un factor de conversión.

Cálculo de la Concentración del ZnO

Ruta 1. Obtención de óxido de zinc a partir de cloruro de zinc.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar



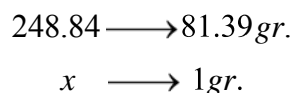
$x = 1.67$ grs.

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(1.67)(10)(0.98)}{(10)(136.5)} = 1.20 \times 10^{-2} M$$

Ruta 2. Obtención de óxido de zinc a partir de acetato de zinc.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar



x = 3.06 grs.

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(3.06)(10)(1)}{(10)(248.84)} = 1.23 \times 10^{-2} M$$

Ruta 3. Obtención de óxido de zinc a partir de nitrato de zinc.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar

$$\begin{array}{l} 297.87 \longrightarrow 81.39 \text{ gr.} \\ x \longrightarrow 1 \text{ gr.} \end{array}$$

x = 3.66 grs.

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(3.66)(10)(0.98)}{(10)(297.87)} = 1.20 \times 10^{-2} M$$

Cálculo de la concentración del NiO

Ruta 1. Obtención de óxido de níquel a partir de cloruro de níquel.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar

$$\begin{array}{l} 237.53 \longrightarrow 74.69 \text{ gr.} \\ x \longrightarrow 1 \text{ gr.} \end{array}$$

x = 3.18 grs.

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(3.18)(10)(1)}{(10)(237.53)} = 1.34 \times 10^{-2} M$$

Ruta 2. Obtención de óxido de níquel a partir de acetato de níquel.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar

$$216.51 \longrightarrow 74.69 \text{ gr.}$$

$$x \longrightarrow 1 \text{ gr.}$$

$$x = 2.9 \text{ grs.}$$

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(2.9)(10)(1)}{(10)(216.51)} = 1.34 \times 10^{-2} M$$

Ruta 3. Obtención de óxido de níquel a partir de nitrato de níquel.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar

$$291 \longrightarrow 74.69 \text{ gr.}$$

$$x \longrightarrow 1 \text{ gr.}$$

$$x = 1.21 \text{ grs.}$$

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(1.21)(10)(1)}{(10)(291)} = 4.15 \times 10^{-3} M$$

Cálculo de la concentración del Co_3O_4

Ruta 1. Obtención de óxido de cobalto a partir de cloruro de cobalto.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar

$$129.84 \longrightarrow 240.79 \text{ gr.}$$

$$x \longrightarrow 1 \text{ gr.}$$

$$x = 0.54 \text{ grs.}$$

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(0.54)(10)(0.98)}{(10)(237.53)} = 4.07 \times 10^{-3} M$$

Ruta 2. Obtención de óxido de cobalto a partir de acetato de cobalto.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar

$$\begin{array}{l} 249.38 \longrightarrow 240.79 \text{ gr.} \\ x \longrightarrow 1 \text{ gr.} \end{array}$$

$$x = 1.04 \text{ grs.}$$

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(1.04)(10)(1)}{(10)(249.38)} = 4.15 \times 10^{-3} M$$

Ruta 3. Obtención de óxido de cobalto a partir de oxalato de cobalto.

Se obtiene la cantidad de reactivo analítico a utilizar

$$\begin{array}{l} 126.07 \longrightarrow 240.79 \text{ gr.} \\ x \longrightarrow 1 \text{ gr.} \end{array}$$

$$x = 0.52 \text{ grs.}$$

Se obtiene la concentración de la solución

$$C = \frac{(0.52)(10)(1)}{(10)(126.07)} = 1.66 \times 10^{-3} M$$

Por lo tanto organizando todos los datos en una tabla obtenemos:

Reactivo Analítico	PM	%	Vol (ml)	Peso (gr)	Concentración
Acetato de Zn	249,38	0,9999	10	1,04	4,15E-03
Acetato de Ni	248,84	0,9999	10	3,06	1,23E-02
Cloruro de Co	216,51	0,9920	10	2,90	1,34E-02
Cloruro de Zn	129,84	0,9800	10	0,54	4,07E-03
Cloruro de Ni	136,30	0,9999	10	1,67	1,20E-02
Nitrato de Zn	237,53	0,9800	10	3,18	1,34E-02
Nitrato de Ni	297,87	0,9999	10	3,66	1,20E-02
Oxalato de Co	291,00	0,9999	25	1,21	4,15E-03

Cálculo de Tamaños de partícula

Una vez obtenidos los óxidos de zinc, níquel y cobalto se procedió a la obtención del tamaño de partícula a partir de los patrón de difracciones obtenidos.

Como muestra el patrón de difracción en el eje de las abscisas muestra el valor de 2θ , además de líneas marcadas en color verde que muestran la identificación de nuestro compuesto. De acuerdo al método de Sherrer el procedimiento es el siguiente:

1. Se identifican los picos del patrón de difracción correspondientes a cada óxido.
2. Medimos la longitud vertical de cada pico, entre el eje x y el punto máximo del pico y nos posicionamos en el punto medio trazando una recta, obteniendo así un valor de 2θ .
3. Trazamos una línea horizontal por cada pico y la extendemos hasta que tope con el límite de la curva obteniendo así un valor.
4. Una vez realizado el paso 3 obtendremos 2 puntos por cada pico. Trazamos una línea vertical con los puntos obtenidos y obtendremos dos valores, los cuales son $2\theta_1$ y $2\theta_2$.
5. Utilizando la ecuación de Sherrer (*ecuación 2*) podemos obtener el tamaño de un pico. Para obtener el tamaño de partícula de cada óxido se hará un promedio de acuerdo al número de picos encontrados.

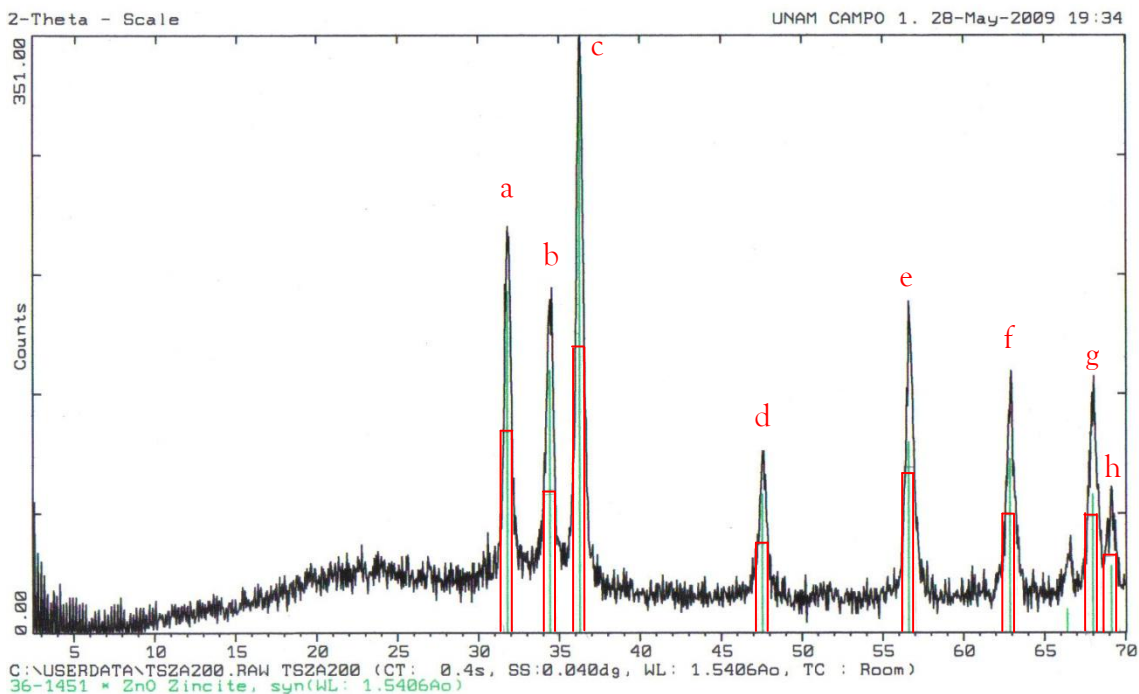
$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

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

$$k = 0.9$$

$$\lambda = 1.5406$$

Obtención del Tamaño de Partícula de ZnO

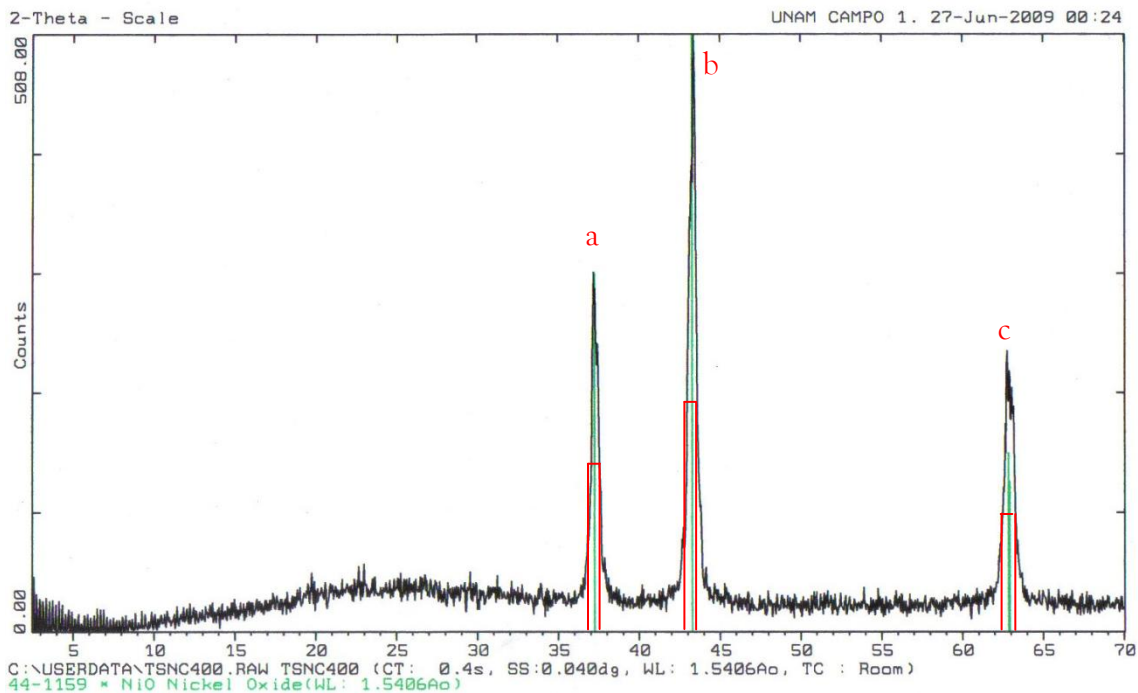


1. Se identifican los puntos a, b, c, d, e, f, g, h.
2. Trazando la línea verde se obtiene el valor de 2θ .
3. Se obtiene el punto medio de la línea verde y se traza una línea horizontal y siguiendo el paso 4 anteriormente mencionado se obtienen los valores de $2\theta_1$ y $2\theta_2$.
4. Utilizando la ecuación de Sherrer obtenemos el valor del tamaño de partícula mostrado en la *tabla 2*.

Tabla 2. Tamaños de partícula promedio para el óxido de zinc.

Óxido de Zinc @ 200° C				
2θ	$2\theta_1$	$2\theta_2$	β	τ (nm)
31,9	31,4	32,2	0,007	20,66
34,5	34	34,9	0,008	18,49
36,2	35,9	36,7	0,007	20,89
47,5	47	48,1	0,010	15,78
56,6	56,1	57,1	0,009	18,05
62,9	62,5	63,5	0,009	18,62
68,0	67,5	68,5	0,009	19,17
69,2	68,5	69,6	0,010	17,55
Promedio				18,65

Obtención del Tamaño de Partícula de NiO

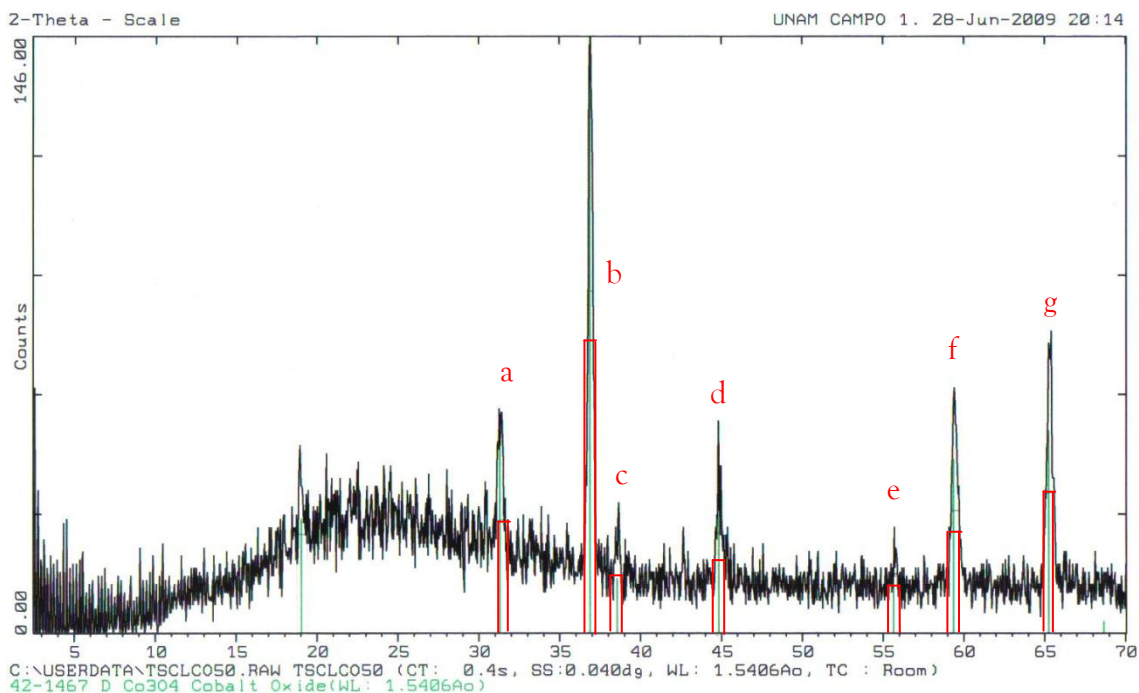


1. Se identifican los puntos a, b, c.
2. Trazando la línea verde se obtiene el valor de 2θ .
3. Se obtiene el punto medio de la línea verde y se traza una línea horizontal y siguiendo el paso 4 anteriormente mencionado se obtienen los valores de $2\theta_1$ y $2\theta_2$.
4. Utilizando la ecuación de Sherrer obtenemos el valor del tamaño de partícula mostrado en la *tabla 3*.

Tabla 3. Tamaños de partícula promedio para el óxido de níquel.

Óxido de Níquel @ 400 °C				
2θ	$2\theta_1$	$2\theta_2$	β	τ (nm)
37,1	36,9	37,9	0,009	16,76
43,3	42,9	43,9	0,009	17,09
63	62,2	63,3	0,010	16,94
Promedio				16,93

Obtención del Tamaño de Partícula de Co_3O_4



1. Se identifican los puntos a, b, c.
2. Trazando la línea verde se obtiene el valor de 2θ .
3. Se obtiene el punto medio de la línea verde y se traza una línea horizontal y siguiendo el paso 4 anteriormente mencionado se obtienen los valores de $2\theta_1$ y $2\theta_2$.
4. Utilizando la ecuación de Sherrer obtenemos el valor del tamaño de partícula mostrado en la *tabla 4*.

Tabla 4. Tamaños de partícula promedio para el óxido de cobalto.

Óxido de cobalto @ 500° C				
2θ	$2\theta_1$	$2\theta_2$	β	τ (nm)
19	18,6	19,5	0,008	17,90
31,2	30,9	31,9	0,009	16,50
36,9	36,5	37,1	0,005	27,92
44,9	44,5	45,2	0,006	24,56
55,6	55,1	56	0,008	19,96
59,3	59	59,9	0,008	20,31
65,2	64,9	65,9	0,009	18,86
Promedio				20,86

Bibliografía

- [1] Raymond Chang, *Química Inorgánica*. Editorial McGraw Hill 6^o ed.
- [2] James E. Huheey, *Química Inorgánica*, Alfaomega, 2^a ed.
- [3] H. M. Lin, S.J. Tzeng, P.J. Hsiau y W.L.Tsai. *Nanostructured Materials*, Vol. 10, No. 3, pp. 465, 477, 1998.
- [4] H. M. Lin, C.M.Hsu, H.Y. Yang y P.Y. Lee. *Nanostructured Materials*, Vol. 2, pp. 241–249, 1993.
- [5] F.H. Kaatz, V.G. Harris y L. Kurihara. *Appl. Phys. Lett.*, Vol.67, No.25, pp. 3807–3809, 1995.
- [6] C.J.C. Carpenter y Z.S. Wronski. *Nanostructured Materials*, Vol. 11, No. 1, pp 67–80, 1999.
- [7] *Interfacial Electrochemistry*. Edited by Andrzej Weickowski, Marcel Dekker Inc., pp. 769–792, 1999.
- [8] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering, an Introduction 4th edition*, John Wiley and Sons Inc., 1997.
- [9] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials 3rd Edition*, PWS Publishing Co. Boston, 1994.
- [10] Braun, Eliézer. *Arquitectura de Sólidos y Líquidos*, Serie La Ciencia para Todos, Fondo de Cultura Económica, 1997.
- [11] C.S. Barrett and T.B. Massalski, *Structure of Metals*, 3rd ed, McGraw–Hill, 1966.
- [12] F. Donald Bloss, *Cristallography and Chemistry*, Holt Rinehart and Wiston, 1971.
- [13] M.J. Buerger, *Crystal Structure Anallysis*, Wiley 1960.
- [14] Anthony West, *Solid State Chemistry and its Aplcations*, 1990
- [15] Charles kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Reverté 3^a ed. 1995.
- [16] James E. Huheey, *Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad*. 4^a ed, Alfaomega.
- [17] D.C. Mattis, *Theory of Magnetism*, Springer, 1981
- [18] E.P. Wohlfarth, ed., *Handbook on Magnetic Materials*, North–Holland
- [19] *Curso de Nanofísica, Propiedades Ópticas de las Nanopartículas*, 2009

- [20] *Propiedades Ópticas de los Materiales*, 2009
- [21] Skoog, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; *Principios de Análisis Instrumental*; McGraw-Hill 5^o ed.1998.
- [22] Diana Ofelia Flores Cruz, *Introducción a la Ciencia de los Materiales*, 2008
- [23] Dr. Jorge A. Palermo, *Técnicas Espectroscópicas*, 2007
- [24] Carlos Pérez, *Espectroscopía Ultravioleta Visible*, 2006
- [25] Kittel Charles, *Introduction To Solid State Physics*, 8Th Ed, Solution Manual.
- [26] Cabello A.J., Glez. Vizmanos J.L., Kirschbaum C.F., *Desarrollo de un Método para Caracterizar la Reflectancia de Superficies no Lambertianas*, 2003
- [27] E.W. Ciurczak, *Handbook of Near-infrared análisis*, Practical spectroscopy series Vol.13, 1992.
- [28] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Physik*, 12, 593, 1931.
- [29] C.Y. Lee, C.M. Chiang, Y.H. Wang, R.H. Ma, *Sens. & Act. B – Chem.* 122 (2007) 503.
- [30] A. Neubecker, T. Pompl, T. Doll, W. Hansch, I. Eisele, *Thin Solid Films* 310 (1997) 19.
- [31] S. Thota, J. Kumar / *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 1964 (2007) 1951–1964
- [32] E.R. Beach et al. / *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 371–377
- [33] Q. Zhou et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 358–363
- [34] F. Davar et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 797–801
- [35] H.T. Zhu et al. / *Physica B* 403 (2008) 3141–3145
- [36] Ze-heng Yang, Da-peng Zhang, Wei-xin Zhang, Min Chen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2009), doi:10.1016/j.jpcs.2009.04.004
- [37] S.S. Kalyan Kamal et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 214–218
- [38] M. Salavati-Niasari et al. / *Polyhedron* 28 (2009) 1065–1068
- [39] Kirk-Othemer, *Encyclopedia of Technology Chemical*, 9 edition Tomo IV
- [40] Daniel Mauricio Vicuña Gómez, *Síntesis de nanopartículas de Óxido de Zinc*, 2006
- [41] Chun-Fei Jin, Xin Yuan, Wei-Wei Ge, Jian-Ming Hong: *Synthesis of ZnO Nanorods by Solid State Reaction At Room Temperature*. *Nanotechnology* Vol. 14 Año 2003 pp 667–669.

- [42] Eric A. Meulenkaamp: *Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 5566–5572.
- [43] Höhne, Matthias; Mende, Bernd y Eikemeyer, Knut, *Oficina Española de Patentes y Marcas, Polvo metálico de cobalto ultrafino, procedimiento para su obtención, así como empleo de polvo metálico de cobalto y de carbonato de cobalto. Publicación 2 136 355*
- [44] Buxbaum and G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*, Editorial Wiley –VCH 3^o ed, 2002.
- [45] Francisco Prieto–García¹, Félix Sánchez de Jesús, et. al. *Obtención y Caracterización de Ferritas Ternarias de Manganeso por Mecanosíntesis*, TOMO LIX, NÚM. 1, 2007, P. 125–132
- [46] Dávila Vásquez, César Apolinar. *Estudio de Aleación Cu– Cr Producida por Mecanosíntesis*. 1999
- [47] V. Fustera, c, F. J. Castro y G. Urretavizcaya. *Síntesis de Espinela de Níquel (NiAl₂O₄) por Molienda Mecánica*. 2007.
- [48] Lozano Gorrín Antonio Diego, *Estudio Estructural y Magnético de Perovskitas de Óxidos Mixtos de Cobalto y Rutenio*. 2003.
- [49] S. Q. Wang et al. / *Scripta Materialia* 60 (2009) 1117–1120.
- [50] Klein L C, *Saga more Army Materials Research Conf. Proc.*, ed D J Viechnicki 37th (Watertown, MA: Us Army) pp142, 1990
- [51] Kumar K–N P, Keizer K, Burggraaf A J, Okubo T, Nagamoto H and Morooka S, 1992 *Nature* 358 48.
- [52] J. C Cheang–Wong, U. Morales, A. Oliver, L Rodríguez–Fernández, J. Rickards. *Nucl. Instr. and Meth B* 242 (2006) 452–454.
- [53] Hari–Bala, Y. Guo, X. Zhao, *Materials Letters* 60 (2006) 494–498.
- [54] N. Zhang, C. Wang, B. Lu, J. Li, Q. Cheng, G. Xi, J. Henan, *Nature Sci* 23 (1995) 4.
- [55] Eiichi Mine, Mitsuki Hirose, Daisuke Nagao, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 162–168.
- [56] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci* 252 (2002)
- [57] Klein L C (ed) *Sol–Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specially shapes* (Park Ridge, NJ, Noyes).
- [58] Ana Lilia Díaz Fonseca, *Síntesis de Nanopartículas de TiO₂ y su caracterización por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X*, 2008, pp 14.

- [59] Álvaro Salcedo de Diego. *Correlación entre las Propiedades de Relajación Magnética, la Estructura y la Morfología de las Multicapas de Co-Ni*. Madrid, 2002.
- [60] Zhong Lin Wang *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858.
- [61] Guozhong Cao; “*Nanostructures and Nanomaterials, Sintesis, Properties and Applications*” Imperial College Press (2004).
- [62] J. C. Cheang–Wong. *Revista Digital Universitaria* 6 (7) (2005).
<http://www.revista.unam.mx/vol.6/num7/art65/int65.htm>
- [63] *Report of the national nanotechnology initiative workshop*.
- [64] NANOVIP ¿Qué es la nanotecnología? 2005.
- [65] THE ROYAL ACADEMY. *Nanoscience and Nanotechnology: opportunities and uncertainties*. 2004.
- [66] ETC GROUP. *La invasión invisible del campo*.
- [67] C. Gutierrez – Wing et al., *App. Phys. A.*, (2001) 70,237–243.
- [68] Borovitscaya, E. y Shur, M. “*Quantum Dots*”, World Scientific (2002).
- [69] Israel Achwili, J. N. “*Intermolecular and Surface Forces*”, Academic Press (1991).
- [70] Wang, Z. L.; *Phys. Chem. B*; (1998) 6145–6151.
- [71] *Nano World: Top 10 for developing world*, Charles Q. Choi., United Press International, N.Y. Apr. 18–2005 (UPI).
- [72] Luis Iiz–Marzan, *Nanometals and formation of color*, *Materials Today* (feb 2004) 26–31.
- [73] S. Thota, J. Kumar / *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 1964 (2007) 1951–1964.
- [74] A.O.G. Maia et al. / *Journal of Non–Crystalline Solids* 352 (2006) 3729–3733
- [75] Y. Ichiyonagi et al. / *Physica B* 329–333 (2003) 862–863.
- [76] C. Cantalini, M. Post, D. Buso, A. Guglielmi, A. Martucci, *Sens. & Act. B – Chem.* 108 (2005) 184.
- [77] Y. Ichiyonagi, S. Yamada / *Polyhedron* 24 (2005) 2813–2816
- [78] H.T. Zhu et al. / *Physica B* 403 (2008) 3141–3145
- [79] Tao et al., *Journal of Solid State Chemistry* doi:10.1016/j.jssc.2009.01.030
- [80] S.S. Kalyan Kamal et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 214–218

- [81] M. Salavati-Niasari et al. / *Polyhedron* 28 (2009) 1065–1068
- [82] Daniel Mauricio Vicuña Gómez, *Síntesis de nanopartículas de Óxido de Zinc*, edo Mex, 2006
- [83] J.F.Rivadulla, M.C.Vergara, M.C.Blanco, M.A.Lopez Quintela y J.Rivas. “Optical properties of platinum particles synthesized in microemulsions” *J. Phys. Chem. B* 01(1997) 8997–9004.
- [84] H. Klug and L. Alexander, “X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials”, John Wiley and Sons, Nueva York, 1974.
- [85] Aballe M; López Ruiz J; et al. *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*, Madrid, 1996.
- [86] Hui Zhang, Deren Yang, Xiangang Ma, Yujie Ji: Synthesis of Flower-Like Nanostructures by an Organic-Free Hydrothermal Process. *Nanotechnology* Vol. 15 No. 6, Año 2004 pp 622–626.
- [87] A. Rosales Rivera, J. A. Restrepo, M. A. Sanin, O. E. Patiño. *Desarrollo de un Magnetómetro de Muestra Vibrante*. 2006.
- [88] Victoria Eugenia Martín Martín. *Relaciones entre la Microestructura y las Propiedades Históricas en el Sistema Nd–Dy–Fe–B*. 1992
- [89] *J. Phys. : Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858
- [90] Carmen Parada y Emilio Morán, *preparación asistida por microondas y estudio de nanopartículas de NiO/Ni*, Depto de Quim Inorg. Fac CCQuímicas, Universidad Complutense. 28040 Madrid
- [91] S. Thota, J. Kumar / *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1951–1964
- [92] http://www.todiniandco.es/productos/niquel/oxido_niquel_negro.html