



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS DE
FLÚOR NANOESTRUCTURADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JONATHAN RAÚL ROSAS SUÁREZ

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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos
comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Síntesis y caracterización de perovskitas de flúor nanoestructuradas.

que presenta el pasante: Jonathan Raúl Rosas Suárez
con número de cuenta: 403009262 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en
el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcallí, Méx. a 17 de Marzo de 2010

PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
VOCAL	<u>Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	
SECRETARIO	<u>M.C. Ofelia Vega Vázquez</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M.C. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>I.Q. Paula Álvarez Fernández</u>	

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto **PAPIIT IN 106 007 – 3**, por el apoyo brindado para la realización de esta tesis.

A los profesores que integran mi jurado, por su tiempo, comentarios y observaciones para guiarme en la elaboración de este trabajo.

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, por su apoyo, paciencia y por darme la oportunidad de realizar este trabajo de tesis, gracias por su tiempo Dra.

A mis compañeros y amigos por todas las experiencias compartidas durante la carrera, dentro y fuera de la escuela, gracias amigos por esos buenos momentos juntos.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, particularmente a la **Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1**, por darme todas las herramientas y todo el apoyo para poderme realizar profesionalmente.

Gracias.

DEDICATORIAS

Quiero dedicar este esfuerzo a las personas que amo y que con el simple hecho de existir en mí vida y en mi corazón me han dado la fuerza para poder llegar a la culminación de esta meta. Lo he logrado... lo hemos logrado juntos.

Gracias a Dios por lo increíble que es este pasaje llamado vida y por estos momentos fruto de mi esfuerzo y perseverancia.

Gracias a mis padres, Alfredo Rosas Prieto y María Patricia Suárez García.

Papá, gracias por tu apoyo incondicional, por creer siempre en mí y por querer siempre lo mejor para mí y mis hermanas, por tu trabajo incansable y demostrarme día a día que me amas, gracias por tu esfuerzo y dedicación.

Mamá, no sé como agradecerte todo el tiempo que me has dado, desde que me llevaste en tu vientre para darme vida y todo lo que me has cuidado y procurado hasta ahora que ha llegado este momento. En verdad tu amor de madre no tiene comparación con nada en este mundo.

A mí esposa, Giséle Fernández López, gracias amor por todo tu apoyo, por tu empeño y el empuje que le has dado a mi vida y para conseguir estos logros, has llegado a darle más fuerza y alegría a mi corazón, gracias por todo tu amor.

A mis hermanas. A la traviesa, divertida y alegre Claudia Berenice Rosas Suárez y a la rana chiquita que nos ha mostrado que sí brinca y alto Dafne Patricia Rosas Suárez, gracias por todos los momentos juntos y hacerme su hermano mayor.

A mi sobrina ahijada Lili Danahe Peralta Rosas, que con su llegada me ha dado una alegría muy especial y me ha hecho sentir el tío John.

Y por último, pero no menos importante a mi abuelita Lydia García Godefroy, gracias por todas tus bendiciones y tu cariño incondicional.

Gracias a todos, los amo.

John

ÍNDICE

Introducción	1
Objetivos	2
Capítulo 1 Generalidades	3
1.1. Estructura tipo perovskita	3
1.2. Factor de tolerancia de Goldschmidt	6
1.3. Radios iónicos.....	7
1.4. Compuestos de flúor	8
1.5. Compuestos de metales de transición	10
1.5.1. Los elementos del bloque <i>d</i>	14
1.5.2. Tipos de ligantes	15
1.5.3. Actividad catalítica	17
1.6. Metales de transición: Ni, Co, Cu, Fe y configuraciones electrónicas de sus correspondientes cationes con estado de oxidación +2	17
1.7. Sistemas Cristalinos.....	21
1.8. Teoría del Campo Cristalino (TCC)	24
1.8.1. Campo Octaédrico	27
1.8.2. Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EE) para complejos octaédricos, complejos de spin alto y de spin bajo	28

1.8.3. Campo débil.....	30
1.8.4. Campo fuerte.....	30
1.8.5. Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EE) para la simetría tetraédrica.....	31
1.8.6. Distorsiones de Jahn-Teller	32
1.8.7. Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EE) para iones d^n en un campo cúbico y tetraédrico (solo los casos del campo débil)	35
1.8.8. Explicación del color de un compuesto mediante la Teoría del Campo Cristalino.....	36
1.8.9. Serie espectroquímica.....	38
1.9. Clasificación de las perovskitas.....	39
1.10. Nanociencia y Nanotecnología.....	39
1.11. Propiedades físicas y químicas que presentan los compuestos con estructura tipo perovskita (ABO_3)	44
1.12. Aplicaciones de compuestos con estructura tipo perovskita	45
1.13. Perovskitas de flúor	47
1.14. Métodos de preparación de perovskitas.....	48
1.15. Proceso de disolución de una sal iónica	50
Capítulo 2 Técnicas de caracterización	52
2.1. Difracción de rayos X.....	52
2.1.1. Ley de Bragg.....	53
2.1.2. Interferencia de ondas.....	55
2.1.3. Los rayos X y la densidad electrónica	61
2.1.4. Análisis químico por rayos X	63
2.2. Espectroscopia UV-Visible	63
2.2.1 Ley de Beer-Lambert.....	63
2.2.2. Espectrofotómetro UV-Visible.....	64

2.2.3. Espectro UV-Visible.....	66
2.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	67
2.3.1. Fundamento de la técnica	68
Capítulo 3 Método experimental.....	70
3.1. Procedimiento experimental.....	70
3.2. Preparación de las perovskitas de flúor nanoestructuradas, mediante el método de coprecipitación de soluciones acuosas	71
3.3. Reacciones y estequiometria	71
3.4. Obtención de patrones de difracción de rayos X por el método de polvos	71
3.5. Obtención de espectros UV-Visible por el método de reflectancia difusa.....	72
3.6. Obtención de micrografías HRTEM.....	72
Capítulo 4 Resultados y Discusión	73
4.1. Patrón de difracción de rayos X y factor de tolerancia de Goldschmidt para la perovskita KCoF_3	73
4.2. Patrón de difracción de rayos X y factor de tolerancia de Goldschmidt para la perovskita KNiF_3	76
4.3. Patrón de difracción de rayos X y factor de tolerancia de Goldschmidt para la perovskita KCuF_3	79
4.4. Patrón de difracción de rayos X para los compuestos de KFeF_3 y KFe_2F_6	83
4.5. Espectro UV-Visible para la perovskita KCoF_3	84
4.6. Espectro UV-Visible para la perovskita KNiF_3	85
4.7. Espectro UV-Visible para la perovskita KCuF_3	86
4.8. Micrografías HRTEM para las perovskitas KCoF_3 , KNiF_3 y KCuF_3	87
4.9. Tabla final de resultados.....	91

Conclusiones	92
Referencias	93
Apéndice A. Tablas de radios iónicos de Shannon-Prewitt	96
Apéndice B. Cálculos del tamaño de partícula por difracción de rayos X con la ecuación de Scherrer para las perovskitas KCoF_3 , KNiF_3 y KCuF_3	98
Apéndice C. Materiales y Reactivos.....	111
Apéndice D. Tarjetas de identificación de parámetros de red de las perovskitas obtenidas por el equipo de difracción de rayos X.....	112
Apéndice E. Formación de compuestos con estructura tipo perovskita para diferentes óxidos y estados de oxidación	115

Introducción

Los compuestos que presentan estructura de tipo perovskita más ampliamente estudiados son los óxidos de fórmula ABO_3 . Son materiales importantes porque presentan una diversidad de propiedades, tales como ferro, piezo y piroelectricidad, superconductividad, ferromagnetismo, actividad catalítica y efectos electroópticos.

Aproximadamente el 90 % de los elementos metálicos de la tabla periódica presentan la posibilidad de sustituir parcial o totalmente los cationes en las posiciones A y B, obteniéndose perovskitas más complejas e interesantes.

La fórmula ABO_3 ha servido de modelo en la síntesis de algunos hidruros, carburos, nitruros y haluros, sin embargo solo unos cuantos cristalizan en esta estructura. La diversidad de propiedades que presentan las perovskitas se atribuye principalmente a los elementos metálicos. La posible sustitución del ión oxígeno por otros aniones como el fluoruro y el ampliar la investigación en la obtención de las perovskitas de flúor cuya fórmula es ABF_3 son los objetivos de este trabajo, en el que se presentan las síntesis de los compuestos de fórmula KBF_3 en donde B es un catión divalente de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} .

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de las perovskitas de flúor con diámetros menores a 20 nm, utilizando el método de coprecipitación de soluciones acuosas. Estos compuestos $KCoF_3$, $KNiF_3$ y $KCuF_3$ desarrollan colores rosa, verde y azul respectivamente.

Estas nanoestructuras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopia UV-visible y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

Objetivo general

- Utilizar el método de coprecipitación en solución acuosa para llevar a cabo la síntesis de compuestos KBF_3 nanoestructurados y realizar un análisis cualitativo de los productos obtenidos que permita determinar sus estructuras cristalinas, evaluar su color y calcular el tamaño de partícula, propiedades que definirán sus posibles aplicaciones.

Objetivos particulares

- Sintetizar los compuestos KBF_3 , donde $\text{B}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ y Cu^{2+} , mediante el método de coprecipitación en soluciones acuosas partiendo de KF y cloruros metálicos.
- Caracterizar sus estructuras mediante difracción de rayos X por el método de polvos.
- Caracterizar su color mediante espectroscopia UV-visible, por el método de reflectancia difusa.
- Caracterizar las nanoestructuras por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Capítulo 1 Generalidades.

1.1. Estructura tipo perovskita.

Las perovskitas fueron llamadas así por el geólogo ruso Count Lev Aleksevich von Perovski. Esta es una de las estructuras que se encuentran muy frecuentemente en los compuestos inorgánicos del estado sólido.

Esta es una estructura común, Wyckoff lista más de 180 materiales que adoptan esta estructura o una distorsión estructural parecida a ésta [1]. La estructura cúbica ideal de perovskita corresponde al grupo espacial $Pm\bar{3}m$, tiene una estequiometría ABX_3 y una estructura cúbica cristalina. Esta estructura se ilustra en la figura 1.1.

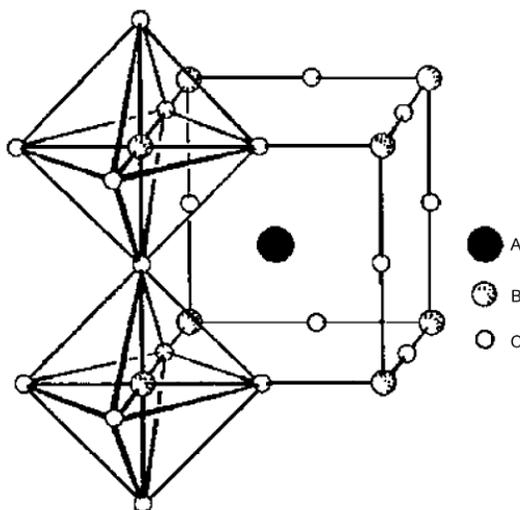
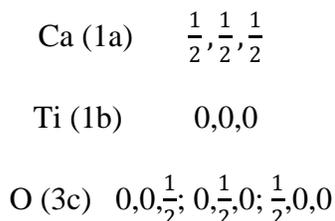


Fig. 1.1. Estructura ideal de una perovskita ABO_3

Donde A es un catión grande (como son Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^{2+}), B es un catión pequeño (como son Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mn^{4+} , Zr^{4+}) y X es un anión (como son O^{2-} , F^{-} , Cl^{-} , N^{1-}).

El compuesto prototipo que representa a esta estructura es el titanato de calcio, $CaTiO_3$. La celda unitaria contiene una fórmula unidad y los átomos están localizados en las siguientes posiciones espaciales:



Los óxidos de tipo perovskitas pueden ser de tres tipos dependiendo de los estados de oxidación que presenten los cationes A y B. Puede ser $A^{1+} B^{5+} O_3$, $A^{2+} B^{4+} O_3$ y $A^{3+} B^{3+} O_3$ no todos presentan la estructura cúbica ideal, ya que algunas presentan estructura tetragonal u ortorrómbica, pero es importante señalar que en los óxidos con esta estructura perovskita, la suma de las valencias de A y B (cationes) debe ser igual a 6 [2]. Existen muchos óxidos que presentan estructura de tipo perovskita, ellos se muestran en el apéndice E.

La estructura de perovskita es una de las más comunes e importantes que ocurren en toda la ciencia de los materiales. La figura 1.2 muestra que los números de coordinación de los cationes A y B son equivalentes e iguales a 6, es decir forman cadenas de octaedros unidos por vértices.

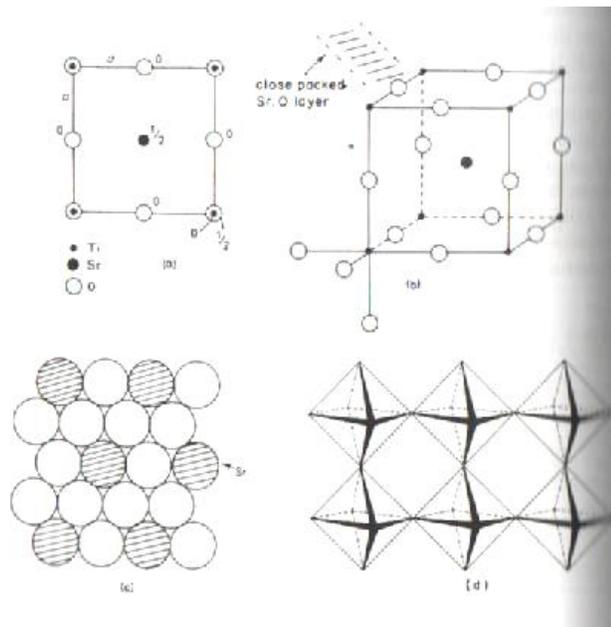


Figura 1.2 Como una proyección bajo un eje (a); Como una proyección oblicua (b). Esta contiene Ti en las esquinas del cubo (coordenadas 0, 0, 0), Sr en el centro del cuerpo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, y oxígeno en los centros a las orillas $(\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2})$. El ambiente de coordinación de cada átomo se puede observar en (b) y las distancias entre los átomos calculadas por una geometría simple. Se muestra la coordinación octaédrica por el oxígeno en una de las esquinas sobre un átomo de titanio.

Las perovskitas son una gran familia de cerámicos cristalinos que derivan su nombre del mineral conocido como perovskita, el CaTiO_3 mostrado en la figura 1.3.



Figura 1.3 Mineral de CaTiO_3

La Figura 1.4 muestra la celda unitaria de perovskita ABX_3 .

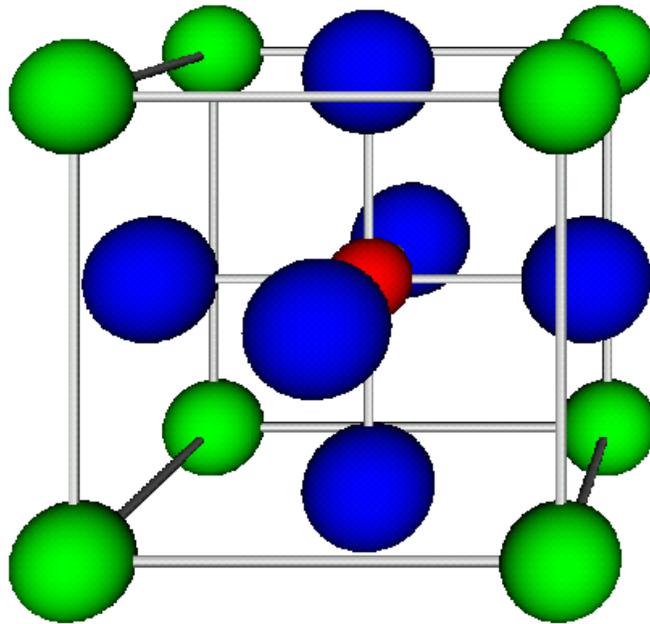


Figura 1.4 Celda unitaria de perovskita

Los cationes A se ubican en vértices (verde), los B en el centro (rojo) y los X centrados en caras (azul).

La estructura de tipo perovskita está relacionada con la de materiales que presentan propiedades eléctricas muy interesantes como los sólidos piezoeléctricos, ferroeléctricos y los superconductores de alta temperatura.

Algunos compuestos importantes con esta estructura son el BaTiO_3 y el SrTiO_3 , en los cuales los iones Ba^{2+} se ubican en vértices, los iones oxígeno O^{2-} se ubican centrados en caras y los iones Ti^{4+} se encuentran centrados en el cuerpo del cubo. La distorsión de la celda unitaria produce una señal eléctrica, lo que permite que ciertos titanatos sirvan como transductores.

1.2. Factor de Tolerancia de Goldschmidt.

En 1926, Goldschmidt definió el *factor de tolerancia* (τ), para estudiar la estabilidad de las perovskitas [3]. La estructura que adopten los óxidos ABO_3 va a depender de este factor el cual se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de A, B, y O, respectivamente.

La relación de radios iónicos de cationes, determina el factor de Goldschmidt o de tolerancia, cuando éste es aproximadamente igual a 1 se forma una perovskita cúbica, pero existen las distorsionadas (tetragonales u ortorrómbicas) como la de KCuF_3 en la que aparece el efecto de Jahn-Teller [2].

Un punto importante que se debe considerar para este factor de tolerancia, es el factor octaédrico (r_B/r_X), que este también depende de los radios iónicos. Los valores del factor de tolerancia para estructuras cúbicas, se encuentran en el intervalo de 0.8-1.0.

1.3. Radios iónicos

La determinación del tamaño de los iones ha sido un problema fundamental en química inorgánica por muchos años.

Uno de los principales factores en el que se puede pensar para determinar, al menos experimentalmente, las estructuras de las sustancias, formadas como están de cationes y aniones empacados conjuntamente, es el tamaño iónico, especialmente la relación entre los radios de los dos o más iones presentes [4].

El radio de los iones es obtenido a partir de los mapas de distribución de densidad electrónica de los cristales iónicos mediante experimentos de difracción de rayos X.

Ningún ion o átomo tiene un radio definido con precisión. La única manera como se pueden asignar los radios, es determinar que tanto se aproximan realmente los centros de dos átomos o iones en las sustancias sólidas, y suponer entonces que dicha distancia es igual a la suma de los radios de los dos átomos o iones o se relaciona estrechamente con ella como se muestra a continuación en la figura 1.5 para el caso de NaCl [5].

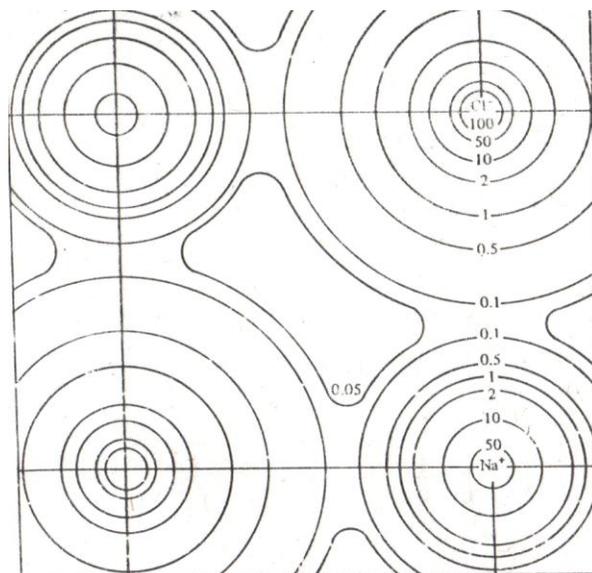


Figura. 1.5. Contorno de densidad electrónica del cloruro de sodio.

Aunque no se han estudiado muchos compuestos iónicos simples con la precisión necesaria para obtener datos sobre los radios iónicos, se cuenta con suficientes datos para construir un conjunto completo de radios iónicos. Un conjunto de este tipo son los radios cristalinos obtenidos por Shannon y Prewitt en 1969.

Los radios iónicos de Shannon y Prewitt se basan en la consideración del radio del anión O^{2-} como 1.26 Å.

Los radios iónicos “tradicionales” se basan en estimaciones indirectas. Los radios cristalinos de Shannon y Prewitt son aproximadamente casi 14 pm más grandes para los cationes y 14 pm más chicos para los aniones que el conjunto más preciso de radios tradicionales, ver apéndice A. Tabla de radios iónicos de Shannon y Prewitt [6].

1.4. Compuestos de flúor

El flúor es un elemento químico miembro de la familia de los halógenos en la tabla periódica representado por el símbolo (F), tiene un número atómico de 9, es el elemento más electronegativo y también es el elemento no metálico más energético químicamente.

El flúor se obtiene mediante electrólisis de una mezcla de HF y KF. Se produce la oxidación de los fluoruros:



En el cátodo se descarga hidrógeno, por lo que es necesario evitar que entren en contacto estos dos gases para que no haya riesgo de explosión.

En las reacciones con los metales forma un fluoruro metálico protector que bloquea una reacción posterior, a menos que la temperatura se eleve. El aluminio, el níquel, el magnesio y el cobre forman tales películas de fluoruro protector.

El flúor reacciona violentamente con la mayor parte de los compuestos que contienen hidrógeno, como el agua, el amoníaco y todas las sustancias orgánicas, sean líquidos o gases. La reacción del flúor con el agua es compleja y produce principalmente fluoruro

de hidrógeno y oxígeno, así como cantidades menores de peróxido de hidrógeno, difluoruro de oxígeno y ozono. El flúor desplaza otros elementos no metálicos de sus compuestos, aun a aquellos muy cercanos en cuanto a actividad química. Desplaza el cloro del cloruro de sodio y el oxígeno en la sílica, en vidrio y en algunos materiales cerámicos. En ausencia de fluoruro de hidrógeno, el flúor no ataca en forma significativa al cuarzo o al vidrio, ni aun después de varias horas a temperaturas hasta de 200°C (390°F).

El flúor es un elemento muy tóxico y reactivo. Muchos de sus compuestos, en especial los inorgánicos, son también tóxicos y pueden causar quemaduras severas y profundas. Hay que tener cuidado para prevenir que líquidos o vapores entren en contacto con la piel y los ojos.

Los compuestos que contienen flúor se utilizan para incrementar la fluidez del vidrio fundido y escorias en la industria vidriera y cerámica. El espato flúor (fluoruro de calcio) se introduce dentro del alto horno para reducir la viscosidad de la escoria en la metalurgia del hierro. La criolita, Na_2AlF_6 , se utiliza para formar el electrolito en la metalurgia del aluminio. El óxido de aluminio se disuelve en este electrolito, y el metal se reduce, eléctricamente, de la masa fundida. El uso de halocarburos que contienen flúor como refrigerante se patentó en 1930. Estos compuestos estables y volátiles encontraron un mercado como propelentes de aerosoles, así como también en refrigeración y en sistemas de aire acondicionado. Sin embargo, el empleo de fluorocarburos como propelentes ha disminuido en forma considerable a causa del posible daño a la capa de ozono de la atmósfera. Un uso del flúor, muy importante durante la Segunda Guerra Mundial, fue un el enriquecimiento del isótopo fisionable ^{235}U ; el proceso más importante empleaba hexafluoruro de uranio. Este compuesto estable y volátil fue con mucho el material más adecuado para la separación del isótopo por difusión gaseosa.

Mientras que para los consumidores la utilización de compuestos de flúor en la industria pasa casi inadvertida, algunos compuestos se han vuelto familiares a través de usos menores pero importantes, como aditivos en pastas de dientes y superficies fluoropoliméricas antiadherentes sobre sartenes (teflón) y hojas de afeitar.

En todos los compuestos de flúor la alta electronegatividad de este compuesto indica que el átomo de flúor tiene un exceso de carga negativa. Es conveniente, sin embargo, dividir los fluoruros binarios inorgánicos en sales (red iónica), fluoruros metálicos no volátiles y fluoruros volátiles, la mayor parte de no metales. Algunos hexafluoruros metálicos y los fluoruros de gases nobles muestran volatilidad que con frecuencia está asociada a un compuesto molecular. La volatilidad se asocia a menudo con números de oxidación altos para el elemento positivo.

Los metales suelen formar fluoruros iónicos no volátiles, donde la transferencia electrónica es sustancial y la red cristalina está determinada por el radio iónico y la interacción electrostática predecible. Cuando el número de coordinación y la valencia son la misma, por ejemplo en BF_3 , SiF_4 y WF_6 , el enlace entre el metal y el flúor no es común; los compuestos resultantes son muy volátiles y los sólidos muestran redes moleculares más que estructuras cristalinas iónicas. Para números de oxidación superiores, las redes iónicas simples son menos comunes y, mientras que el enlace entre el átomo central y el flúor requiere aún transferencia de alguna carga al flúor, las estructuras moleculares son identificables en las fases condensadas.

Además de los fluoruros binarios, se ha aislado un número muy grande de complejos, a menudo con un anión fluoruro que contiene un átomo central de número de oxidación alto. Los fluoruros binarios salinos muestran una gran tendencia a combinarse con otros fluoruros binarios para formar numerosos complejos o sales dobles [7].

1.5. Compuestos de metales de transición.

Los metales de transición son un conjunto de elementos situados en la parte central de la tabla periódica, en el bloque *d*, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital *d* parcialmente lleno de electrones. Esta definición se puede ampliar considerando como elementos de transición a aquellos que poseen electrones alojados en el orbital *d*. Esto incluiría al zinc, cadmio y mercurio.

La IUPAC define un metal de transición como “un elemento cuyo átomo tiene una subcapa *d* incompleta”. Según esta definición el zinc, cadmio y mercurio están excluidos de los metales de transición, ya que tienen una configuración d^{10} [8].

Según la definición más amplia de los metales de transición son los cuarenta elementos químicos del 21 al 30, del 39 al 48, del 71 al 80 y del 103 al 112 mostrados en la tabla 1.

El nombre de “transición” viene de su posición en la tabla periódica. En cada uno de los cuatro periodos estos elementos representan la sucesiva adición de electrones al orbital atómico *d* de los átomos. En este sentido los “metales de transición” representan la “transición” entre los elementos del grupo 2 y los elementos del grupo 13.

La definición más amplia es la que tradicionalmente se ha utilizado. Sin embargo muchas propiedades interesantes de los elementos de transición como grupo son el resultado de su subcapa *d* parcialmente completa. Las tendencias periódicas del bloque *d* son menos predominantes que en el resto de la tabla periódica. A través de esta la valencia no cambia por que los electrones adicionados al átomo van a capas internas.

Grupo	3 (III B)	4 (IV B)	5 (V B)	6 (VI B)	7 (VII B)	8 (VIII B)	9 (VIII B)	10 (VIII B)	11 (I B)	12 (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

Tabla 1. Elementos que conforman a los metales de transición de acuerdo con la definición más amplia de estos.

En cuanto a sus propiedades físicas, casi todos son metales típicos, de elevada dureza, con puntos de fusión y ebullición altos, buenos conductores tanto de calor como la electricidad. Muchas de estas propiedades de los metales de transición se deben a la capacidad de los electrones del orbital *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 tanto positivas e incluso negativas. Sus

combinaciones son fuertemente coloreadas y paramagnéticas. Sus potenciales normales suelen ser menos negativos que de los metales representativos, estando entre ellos los metales nobles. Pueden formar aleaciones entre ellos, son en general buenos catalizadores, son sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio). Forman complejos.

Cuando los elementos están en estados de oxidación bajos se pueden encontrar como iones simples. Sin embargo, los metales de transición en estados de oxidación elevados se encuentran generalmente unidos covalentemente a elementos electronegativos como oxígeno a flúor, formando iones poliatómicos como el cromato, vanadato o permanganato.

A diferencia de los metales de los grupos 1 y 2, los iones de los elementos de transición pueden tener múltiples estados de oxidación estables ya que pueden perder electrones *d* sin un gran sacrificio energético. El manganeso, por ejemplo tiene dos electrones *4s* y cinco *3d* que pueden ser eliminados. La pérdida de todos estos electrones lleva a un estado de oxidación +7. El osmio y el rutenio se encuentran comúnmente solos en un estado de oxidación +8 muy estable, el cual es uno de los más elevados para compuestos aislados. La tabla 2 muestra algunos de los estados de oxidación más comunes en los compuestos de metales de transición.

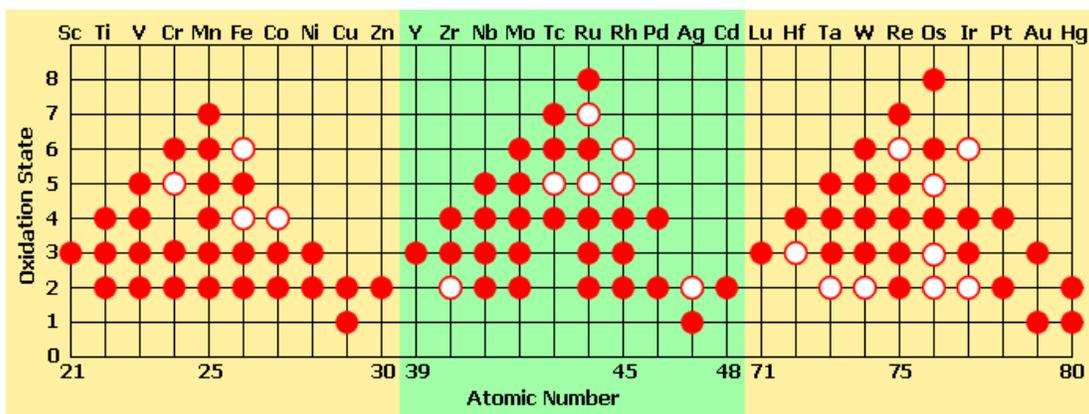


Tabla 2. La tabla muestra algunos de los estados de oxidación encontrados en compuestos de metales de transición. Un círculo lleno representa un estado de oxidación común, un anillo de centro blanco representa uno menos común (menos favorable energéticamente).

Ciertos patrones en los estados de oxidación surgen a través de los periodos de los elementos de transición:

- El número de estados de oxidación aumenta para cada ion hasta el Mn, a partir del cual comienza a disminuir. Los últimos metales de transición tienen una mayor atracción entre protones y electrones (ya que hay más de cada uno presentes), lo que requeriría más energía para eliminar los electrones.
- Cuando los elementos están en estados de oxidación bajos, se pueden encontrar como iones simples. Sin embargo, los metales de transición en estados de oxidación elevados se encuentran generalmente unidos covalentemente a elementos electronegativos como el oxígeno o flúor formando iones poliatómicos como el cromato, vanadato o permanganato.

Otras propiedades con respecto a la estabilidad de los estados de oxidación:

- ❖ Iones en elevados estados de oxidación tienden a ser buenos agentes oxidantes, mientras que elementos en bajos estados de oxidación tienden a ser buenos agentes reductores.
- ❖ Iones +2 a través del periodo comienzan como fuertes reductores y se vuelven más estables.
- ❖ Iones +3 comienzan estables y se vuelven más oxidantes a través del periodo.

1.5.1. Los elementos del bloque *d*.

Los elementos del bloque *d* (por tener electrones en el orbital *d*) son aquellos situados en los grupos 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos. En estos elementos el nivel energético más externo corresponde a orbitales *d*.

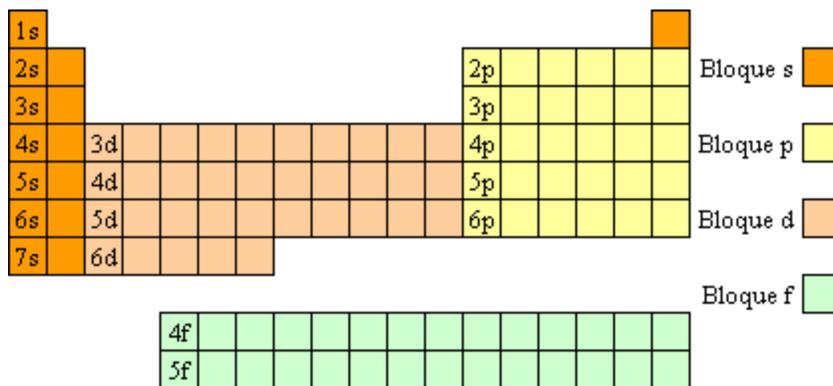


Figura 1.6. El diagrama muestra la tabla periódica dividida en bloques. En el bloque *d* hay treinta elementos (realmente hay más, pero no se encuentran en la naturaleza). Estos se dividen en diez grupos de tres (las columnas), en donde los tres elementos tiene propiedades físicas y químicas parecidas, aun que los dos que se encuentran más abajo se parecen más entre sí y muestran diferencias con el que está en la primera fila (llamado normalmente “elemento cabecera de grupo”).

Los otros bloques son:

- Bloque *s*
- Bloque *p*
- Bloque *f*

En el contexto de la química de los elementos del bloque *d* o metales de transición, el término complejo se emplea para indicar a un compuesto en el que un átomo central o ion metálico está rodeado por un conjunto de otros átomos, moléculas o iones denominados ligantes. Un ligante es una molécula o ion que presenta una existencia independiente (Cl^- , H_2O , NH_3 , CO ,...). Un ejemplo de complejo es el ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$, en el que el ion Co^{3+} está rodeado por seis ligantes NH_3 . El término compuesto de coordinación se emplea para designar a un complejo neutro o a un compuesto iónico en el que al menos uno de los iones es un complejo; ejemplos: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

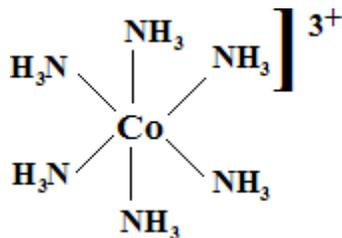


Figura 1.7. Complejo de coordinación $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Un complejo es el resultado de la combinación de un ácido de Lewis (átomo metálico central) y un número determinado de bases de Lewis (ligantes). El átomo de la base de Lewis que cede formalmente su par de electrones al ácido se le denomina átomo donador. Por otra parte, el ácido de Lewis en el complejo es el átomo aceptor. Es decir, el enlace metal-ligante es un enlace de tipo dativo que implica la donación de un par de electrones del ligante al metal, como se muestra en la figura 1.8 [7].

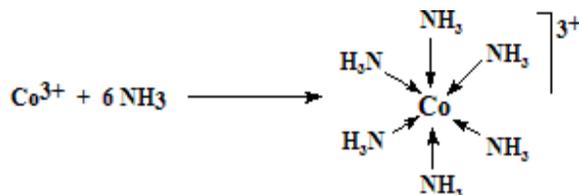


Figura 1.8. Muestra a los ligantes cediendo sus pares electrónicos al catión central.

1.5.2. Tipos de Ligantes.

Los ligantes se pueden clasificar atendiendo al número de átomos unidos al centro metálico en:

a) Ligantes mono-dentados:

Ocupan una única posición en la esfera de coordinación del metal (se unen al ion metálico por un solo par de electrones). Pueden ser ligantes aniónicos (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , $\text{SCN}^- \dots$) o ligantes neutros (NH_3 , H_2O , CO, \dots).

b) Ligantes poli-dentados:

Ocupan más de una posición de coordinación. Por ejemplo, la etilendiamina (en): ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), el bipyridilo, bipy, son ligantes bidentados (ocupan dos posiciones en la esfera de coordinación del metal), mientras que el AEDT (ácido

etilendiaminotetracético) o las porfirinas, son ligantes poli-dentados por que se unen al centro metálico a través de seis o cuatro átomos, respectivamente. Un ligante poli-dentado es también un agente quelante por que cuando se une al ion metálico forma un anillo, normalmente de cinco o seis miembros, denominado quelato.

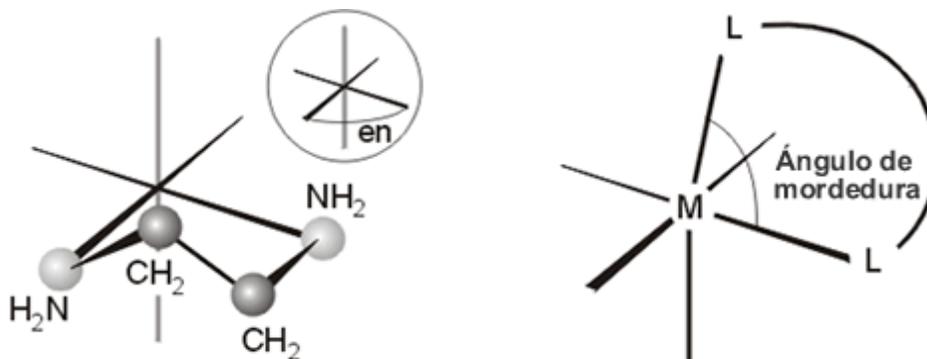


Figura 1.9. Ligante etilendiamina (izquierda) y ángulo de mordedura (derecha).

Un ligante puede ser ambidentado si posee varios átomos donadores. Un ejemplo de este tipo de ligantes es el ion tiocianato NCS^- , que puede unirse al metal tanto por el átomo de N, para dar complejos de isotiocianato, como por el de S, para dar complejos de tiocianato. Otro ejemplo de ligando ambidentado es el ion NO_2^- ; si se une al ion metálico de la forma M-NO_2 se denomina ligando nitro y si se une por el átomo de oxígeno, M-ONO se denomina nitrito (Figura 1.10). Estos ligantes dan lugar a un tipo de isomería estructural denominada isomería de enlace.

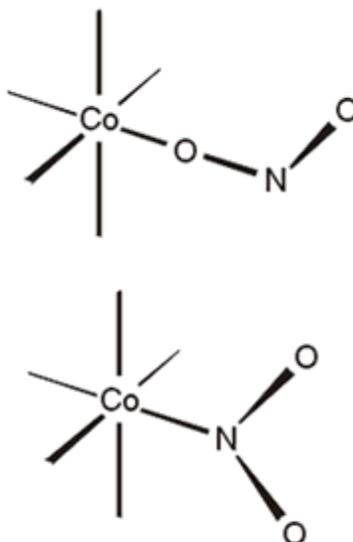


Figura 1.10. Ligantes nitrito y nitro.

1.5.3. Actividad catalítica

Los metales de transición son buenos catalizadores homogéneos y heterogéneos, por ejemplo el hierro es el catalizador para el proceso de Haber y tanto el níquel como el platino son utilizados para la hidrogenación de alquenos. Esto es porque son capaces de reaccionar bajo numerosos estados de oxidación y como consecuencia de ello formar nuevos compuestos (ya sea solos o formando compuestos organometálicos), proveyendo una ruta de reacción alternativa con una energía de activación más baja.

1.6. Metales de transición: Ni, Co, Cu, Fe y configuraciones electrónicas de sus correspondientes cationes con estado de oxidación +2.

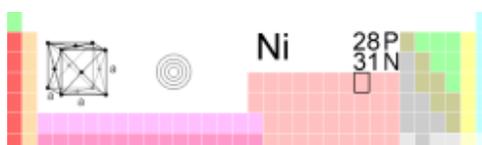
Níquel (Ni)

Según un diccionario etimológico italiano, níquel proviene del sueco nickel, que viene del alemán Kupfernickel, propiamente “falso cobre”.

El níquel es un elemento raro (1.0×10^{-2} % de la corteza terrestre en masa). La mena *millerita*, NiS, se asocia con *pirita*, FeS₂, y *calcopirita*, CuFeS₂. El metal se obtiene por tostación de la masa en aire en primera instancia, y posterior reducción con hidrógeno gaseoso. El níquel se purifica por un proceso conocido como Mond y este es un metal plateado que tiene altas conductividades eléctrica y térmica. Su uso principal está en la elaboración de aleaciones. La moneda denominada “níquel” se hace de cobre y níquel. El níquel también se usa como catalizador en reacciones de hidrogenación y en los electrodos de las baterías y celdas de combustión.

El níquel es atacado solo por el ácido nítrico. Sus estados de oxidación son +2 y +3.

Los iones hidratados Ni²⁺ tienen un color verde esmeralda. Algunos compuestos importantes del níquel son NiO (verde), NiCl₂ (amarillo) y NiS (negro).



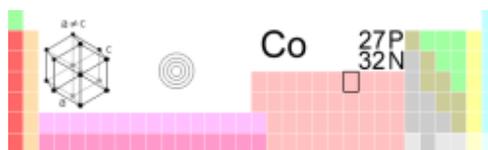
Cobalto (Co)

El cobalto es un elemento raro (3×10^{-3} % de la corteza terrestre en masa). Se encuentra asociado con el hierro, el níquel y la plata. Sus principales menas son *esmalta*, CoAs_2 , y *cobaltita*, CoAsS . El metal se prepara por tostación de CoAsS en aire y posterior reducción del óxido metálico con carbón. El cobalto es un metal brillante, blanco azulado. Se usa en aleaciones como la estelita, una aleación que contiene cobalto, cromo y tungsteno. La estelita se usa en la elaboración de instrumentos quirúrgicos. El cobalto es ferromagnético como el hierro.

Los estados de oxidación estables del cobalto son +2 y +3. El cobalto reacciona con el ácido sulfúrico diluido en caliente y con ácido clorhídrico caliente para formar sales de Co(II) . El óxido de cobalto (II), CoO , es un polvo verdoso.

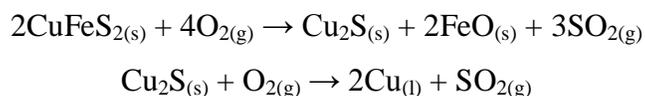
El cloruro de cobalto (II) CoCl_2 , es azul en estado anhidro, pero la forma hidratada, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, es rosa. Esta propiedad lo hace un compuesto útil como indicador de humedad.

Una aleación de cobalto, Co_5Sm , constituye un imán permanente especialmente fuerte y ligero de peso. Los imanes de esta aleación, debido a la intensidad de su campo magnético, se utilizan en la fabricación de dispositivos electrónicos miniatura.



Cobre (Cu)

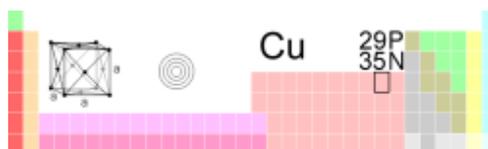
El cobre es un elemento raro (6.8×10^{-3} % de la corteza terrestre en masa), se encuentra en la naturaleza en estado nativo y también formando menas como la *calcopirita*, CuFeS_2 . El metal se obtiene por tostación de la mena para dar Cu_2S y después cobre metálico:



El cobre impuro se puede purificar por la técnica electrolítica. El cobre es un metal café rojizo. Junto con la plata, que es demasiado cara para uso en gran escala, el cobre tiene la más alta conductividad eléctrica. También es un buen conductor térmico. El cobre se usa en aleaciones, cables eléctricos, plomería (tuberías) y monedas.

El cobre solo reacciona con el ácido sulfúrico concentrado caliente y con el ácido nítrico. Sus estados de oxidación importantes son +1 y +2. El estado +1 es el menos estable y se desproporciona en disolución.

El Cu en cantidades de trazas es esencial para la vida, pero en cantidades grandes es tóxico, especialmente para las bacterias, algas y hongos. El compuesto de cobre más importante comercialmente es el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Además de sus aplicaciones en agricultura, el CuSO_4 se utiliza en baterías y depósitos electrolíticos, para preparar otras sales de cobre y en muchos procesos industriales.



Hierro (Fe)

Después del aluminio, el hierro es el metal más abundante en la corteza terrestre (6.2% en masa). Se encuentra en muchas menas; algunas de las importantes son: *hematita*, Fe_2O_3 ; *siderita*, FeCO_3 ; y *magnetita*, Fe_3O_4 . El hierro puro es un metal gris y no es particularmente duro. Es un elemento esencial en los sistemas vivos. La principal aplicación comercial del hierro es la obtención de acero.

El hierro reacciona con el ácido clorhídrico para dar hidrógeno gaseoso:



El ácido sulfúrico concentrado oxida el metal a Fe^{3+} , pero el ácido nítrico concentrado lo “pasiva” mediante la formación de una fina capa de Fe_3O_4 en la superficie del metal. Una de las reacciones mejor conocidas del hierro es la formación de herrumbre. Los dos

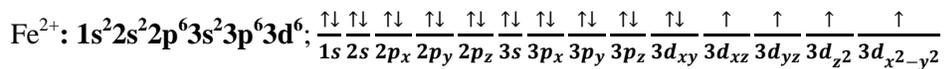
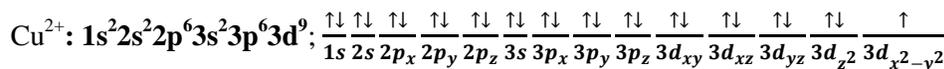
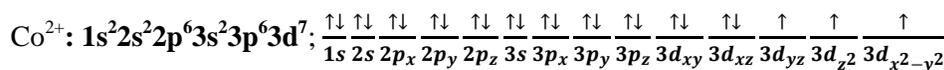
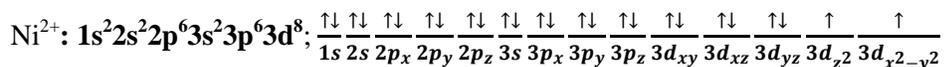
estados de oxidación del hierro son +2 y +3. Los compuestos de hierro (II) incluyen FeO (polvo negro), FeSO₄*7H₂O (verde), FeCl₂ (amarillo) y FeS (negro). En presencia de oxígeno, los iones Fe²⁺ en disolución se oxidan rápidamente a iones Fe³⁺. El óxido de hierro (III) es café rojizo y el cloruro de hierro (III) es café negruzco [9].



Las configuraciones electrónicas muestran la distribución de los electrones entre los orbitales atómicos. El número de electrones de un átomo neutro es igual a su número atómico. El orden de llenado de los subniveles atómicos en un átomo polielectrónico se empieza con el orbital 1s de acuerdo con el principio de Aufbau o principio de construcción, formulado por Niels Bohr.

Las configuraciones electrónicas de los elementos ayudan a explicar la repetición de las propiedades físicas y químicas. Es por ello que los elementos se agrupan de acuerdo con el tipo de subnivel en el cual se encuentra localizado el electrón más externo.

Las configuraciones electrónicas correspondientes para los iones de los compuestos en estudio son:



1.7. Sistemas Cristalinos.

Los cristales son arreglos regulares de átomos en tres dimensiones; estos arreglos pueden ser representados por una unidad repetida o arreglo llamado *celda unitaria*. La celda unitaria es definida como *la más pequeña unidad repetida que muestra la simetría completa de la estructura cristalina*. Los patrones de difracción pueden describirse en términos de ordenamientos tridimensionales llamados puntos de la red cristalina. La celda unitaria puede tener una de las siete formas fundamentales (los siete sistemas de cristales), que se construyen a partir de paralelepípedos con seis lados en pares paralelos. Se definen según la simetría del cristal, que conduce a ciertas relaciones entre los bordes de las celdas unitarias y ángulos para cada sistema.

Sistema	Relaciones entre los bordes y ángulos de la celda unitaria	Longitudes y ángulos que se van a especificar	Simetría característica
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	a, b, c α, β, γ	Simetría única exclusivamente (identidad o inversión)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	a, b, c β	Eje doble (2 o $\bar{2}$) únicamente en una dirección (eje y)
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c	Ejes dobles en tres direcciones mutuamente perpendiculares
Tetragonal ^a	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c	Eje cuádruple sobre el eje z únicamente
Trigonal ^a y hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ }	a, c	Eje triple o séxtuple sobre el eje z únicamente
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	Cuatro ejes triples cada uno inclinado a $54^\circ 4'$ con respecto a los ejes de la celda (es decir, paralelos a las diagonales del cuerpo de la celda unitaria)

Tabla 3. Los Siete Sistemas de Cristales.

Solo son posibles catorce redes cristalinas espaciales que se conocen como redes cristalinas de Bravais para los siete sistemas de cristales.

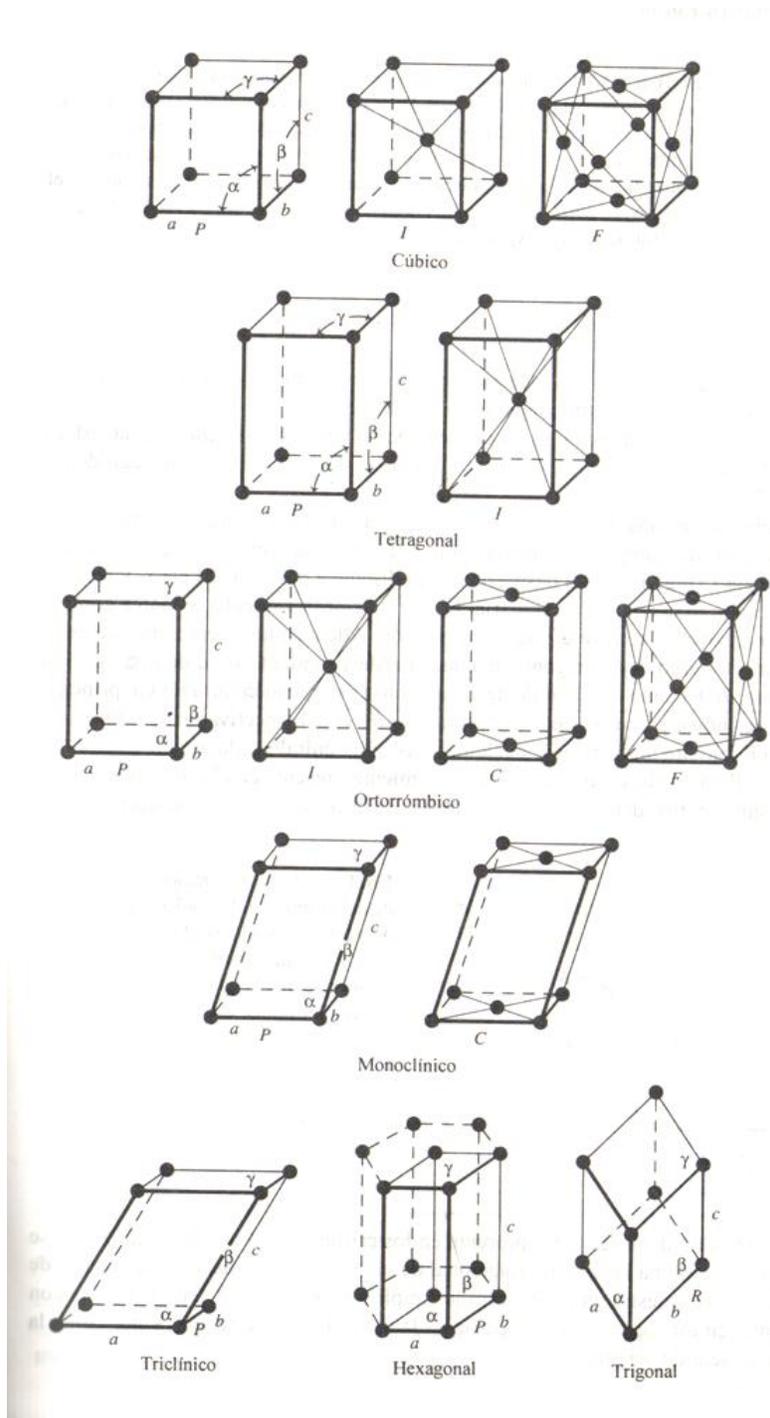


Figura 1.11. Las catorce redes cristalinas de Bravais agrupadas según los siete sistemas de cristales.

Veamos exactamente qué significa esto, primero en dos dimensiones. Una sección de la molécula de NaCl a través de la estructura se muestra en la figura 1.12 (a), se dan las unidades que es posible repetir de (b) a (e). En cada uno de ellos, la repetición de las unidades es idéntica, tal y como lo dice la definición [10].

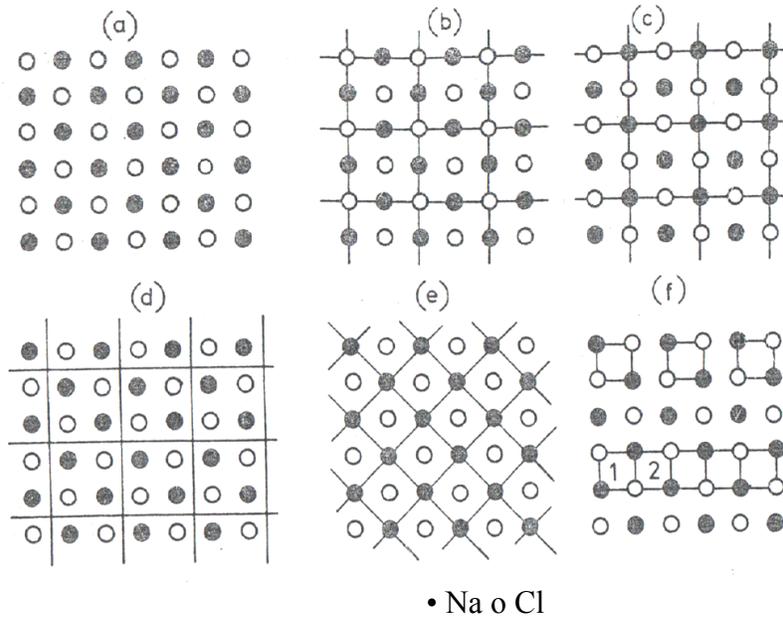


Figura. 1.12. (a) Sección a través de la estructura de NaCl, mostrado: de (b) a (e) posibles unidades repetidas, y (f) Unidades incorrectas.

Así, todos los cuadrados en (b) tienen iones Cl^- en sus esquinas y centros. Las unidades repetidas en (b), (c) y (d) son todas de las mismas medidas, de hecho, difieren únicamente en sus posiciones relativas. La elección del origen de las unidades que se repiten es, en cierta medida una cuestión de gusto personal, aun que se fija el tamaño y forma o la orientación de la celda. Las unidades repetidas de NaCl son usualmente elegidas como sigue (b) o (c) en lugar de (d) porque es más fácil de dibujar la unidad y visualizar la estructura como un entero si la unidad contiene átomos o iones en posiciones especiales como en sus esquinas, centros de filo, etc. Otra directriz es que por lo general el origen se seleccionará de forma que la simetría de la estructura es evidente.

En el hipotético caso de que dos cristales de dimensiones NaCl podrían formar, las unidades repetidas mostradas en (e), o es equivalente con cloro en las esquinas y sodio en medio, sería la unidad correcta. Comparando (e) y, por ejemplo (b), ambas unidades repetidas son cuadrados y muestran la simetría de la estructura en dos dimensiones; como las unidades en (e) son la mitad del tamaño de los de (b), (e) sería preferible de acuerdo con la definición de la celda unitaria dada anteriormente. En tres dimensiones, sin embargo, la celda unitaria del NaCl es basado en (c) en lugar de (e) porque solo (c) muestra la simetría cúbica de la estructura [11].

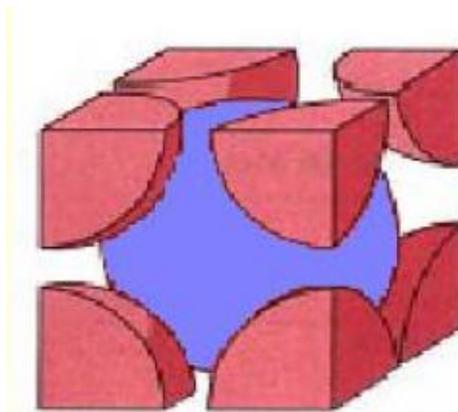


Figura 1.13. Coordinación Cúbica; Número de Coordinación igual a 8.

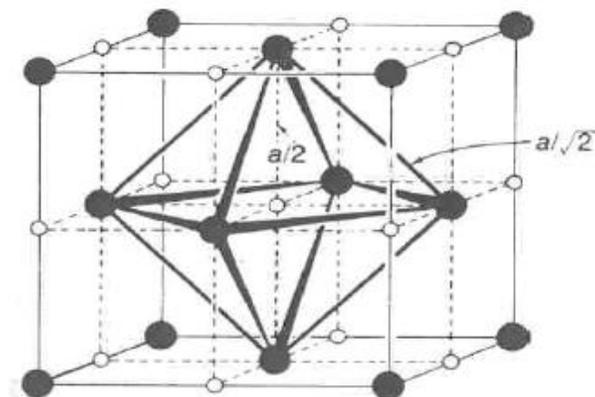


Figura 1.14. Coordinación Octaédrica; Número de Coordinación igual a 6.

1.8. Teoría del Campo Cristalino (TCC).

La teoría del campo cristalino que desarrollaron Hans Bethe (1929) y van Vleck (1935) reemplazó en gran parte a la teoría del enlace de valencia para interpretar las reacciones químicas de los compuestos de coordinación considerando ahora las interacciones electrostáticas de los ligandos (que se contemplan como cargas puntuales negativas) con los orbitales *d* de los iones metálicos. El desarrollo de las teorías del campo cristalino y el del campo ligando fue contemporáneo con el de la teoría del enlace valencia, permanecieron principalmente dentro del campo de la física del estado sólido por cerca de 20 años. Sólo en la década de 1950, los químicos comenzaron a aplicar la teoría del campo cristalino a los complejos de los metales de transición.

Suponiendo que la única interacción entre el ion metálico y los ligantes es de tipo electrostático o iónico, a pesar de esta premisa poco realista, la teoría tiene bastante éxito para interpretar muchas propiedades importantes de los complejos. Además, las consideraciones de simetría que se utilizan en la teoría del campo cristalino son idénticas a las de la teoría del orbital molecular. Por tanto, el modelo electrostático sirve como una buena introducción a las teorías modernas de la química de coordinación.

Con el objeto de comprender claramente las interacciones que dan lugar a los efectos del campo cristalino, es necesario tener un conocimiento en firme de las disposiciones o arreglos geométricos de los orbitales *d*. No existe una forma única de representar los cinco orbitales *d*, pero las representaciones más convenientes son las mostradas en la siguiente figura 1.15.

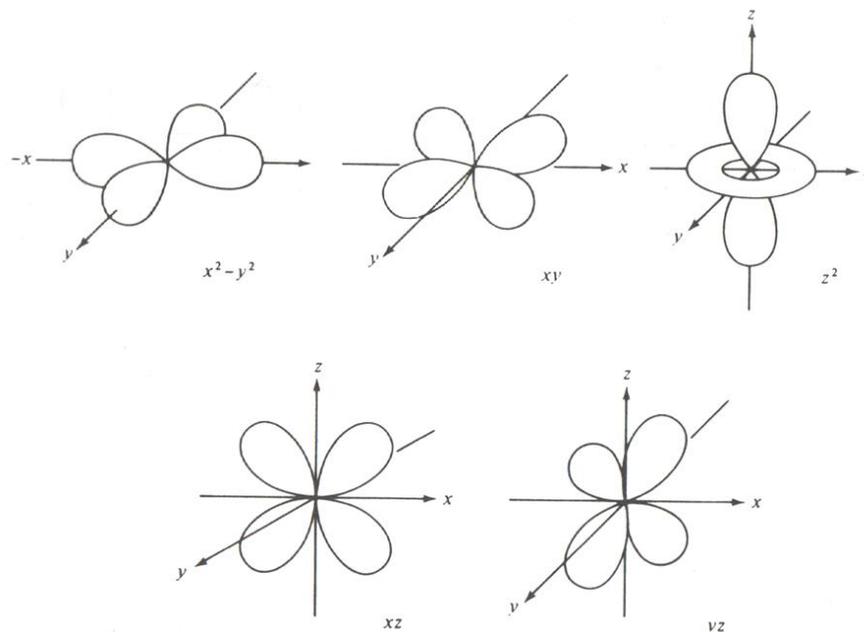


Figura 1.15. Disposición espacial de los cinco orbitales *d*.

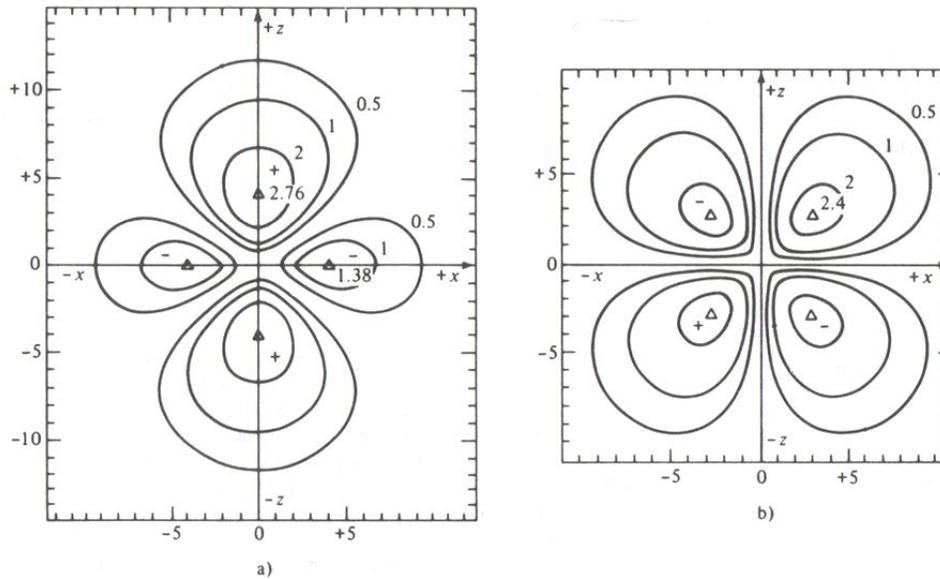


Figura. 1.16. Contornos de densidad electrónica para los orbitales a) d_{z^2} y b) d_{xz} . Los triángulos representan los puntos de máxima densidad electrónica. [Tomada de B. Perlmuter-Hayman J. Chem. Educ., 46, 428-430 (1969). Reproducción autorizada.]

En efecto, es posible plantear seis funciones de onda con respecto a orbitales cuya forma típica es de cuatro lóbulos (por ejemplo, d_{xz} y $d_{x^2-y^2}$). Como sólo puede haber cinco orbitales d que tienen existencia física.

En consecuencia es necesario considerar las relaciones geométricas o la dependencia angular de los 5 orbitales d , el quinto orbital d_{z^2} debe ser una combinación de los otros dos orbitales $d_{y^2-z^2}$ y $d_{z^2-x^2}$. De lo cual debe tener las propiedades promedio de esos dos orbitales. Puesto que ambos tienen densidad electrónica a lo largo del eje Z. Debido a que un componente de la función de onda presenta densidad electrónica a lo largo del eje X y el otro a lo largo del eje Y, el orbital d_{z^2} presenta un anillo de densidad electrónica en el plano (x, y) como se muestran en la siguiente figura 1.17.

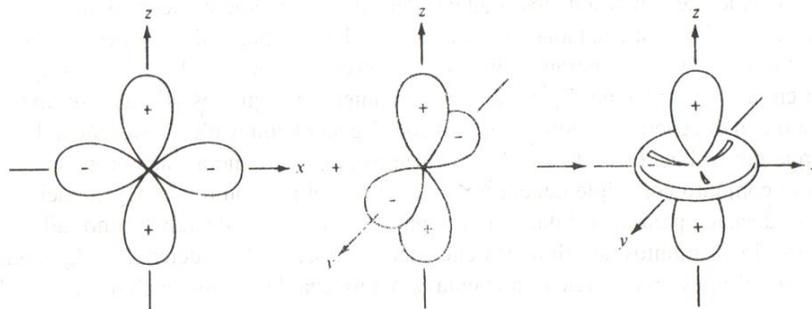


Figura. 1.17. Representación del orbital d_{z^2} como combinación de $d_{z^2-x^2}$ y $d_{z^2-y^2}$. El marcador d_{z^2} es en realidad una abreviatura para $d_{2z^2-x^2-y^2}$

En un ion metálico gaseoso y aislado, los 5 orbitales d son degenerados. La TCC centra su atención en la interacción de los ligantes negativos con los orbitales d del ion metálico.

1.8.1. Campo Octaédrico.

Considérense los 6 ligantes en un arreglo octaédrico y colocados a lo largo de los tres ejes coordenados. Se presentan interacciones fuertes con los orbitales que se encuentran a lo largo de los ejes ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) que se conocen en forma conjuntas como los orbitales, eg. Estos orbitales incrementaron en cierto grado su energía. Los restantes tres orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} denominados como los orbitales t_{2g} serán repelidos en un grado menor, puesto que ellos se encuentran situados entre las regiones de acercamiento de las cargas negativas (ligantes). El acercamiento de los ligantes se puede considerar como un proceso de dos pasos. En el primer paso se acercan los ligantes inicialmente al metal creando campo esférico tal que todos los orbitales d incrementan su energía en la misma cantidad; En el segundo paso, el campo esférico cambia a un campo octaédrico destruyendo la degeneración de los orbitales d . Puesto que el desdoblamiento no modifica la energía del sistema, el baricentro o centro de gravedad de los orbitales permanece igual. Por definición, la amplitud de la separación energética entre los orbitales t_{2g} y los eg se denomina $10 Dq$ ó Δ_0 . Por lo cual, es necesario que la energía de los orbitales eg se eleve en $6 Dq$ por encima del promedio (baricentro) mientras que los orbitales t_{2g} se estabilizan en una cantidad de $4Dq$ debido a la necesidad de la conservación de la energía de los orbitales.

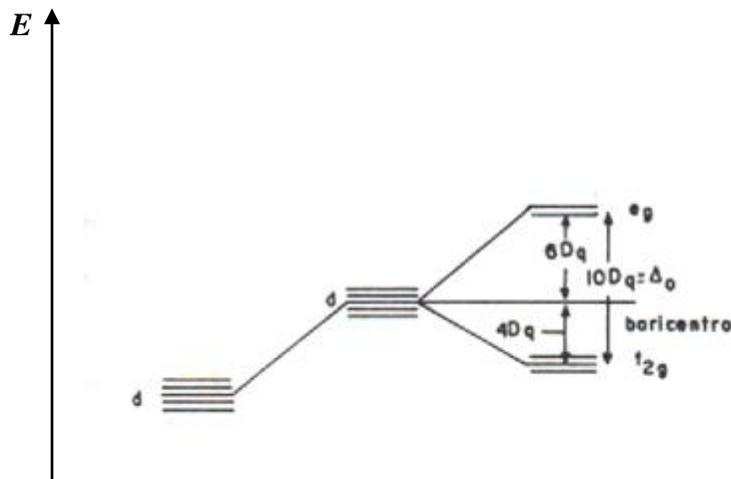


Figura 1.18. Desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico.

Puesto que el Ti (II) posee solo un electrón en d , los valores de $10Dq$ para los ligantes se pueden obtener mediante los espectros con su presencia. El electrón único que está presente en el orbital d ocupará el nivel de energía menor que esté disponible dando lugar a la configuración del estado basal t_{2g}^1 . La observación de luz con el complejo $[Ti, L_6]$ excitará el electrón al siguiente nivel de energía produciéndose la configuración del estado excitado de eg^1 , de forma tal que el electrón describe una radiación correspondiente a la diferencia en energía entre los niveles t_{2g} y eg ($=10 Dq$).

La $10 Dq$, no siempre se obtiene con facilidad a partir de los espectros de absorción de complejos, debido a:

- a) Las repulsiones interelectrónicas.
- b) La superposición de las transiciones electrónicas.

1.8.2. Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EE) para complejos octaédricos, complejos de spin alto y de spin bajo.

La configuración electrónica de los iones metálicos, y en consecuencia las propiedades magnéticas de los complejos se pueden comprender con facilidad a partir de los desdoblamientos de los orbitales d en los campos de los ligantes. La configuración electrónica del ion estará dada por las consideraciones siguientes:

- 1.- Los electrones ocuparan los orbitales de menor energía en el estado basal.
- 2.- En virtud de la reducción en las repulsiones interelectrónicas en los diversos orbitales, en un nivel degenerado la regla de Hund es obedecida.
- 3.- La energía de intercambio mecánico-cuántica es mayor para los espines paralelos que la que se presenta para los espines opuestos.
- 4.- Si se lleva a cabo el apareamiento de los electrones, la energía del sistema se incrementará en A, que es la energía de apareamiento para el sistema.

Así la configuración $t_{2g}^3 e_g^1$ que tiene 4 electrones no apareados (espín alto) será más estable debido a que se encuentra en una energía menor que la configuración t_{2g}^4 que posee dos electrones no apareados (espín bajo) si:

$$E - 6Dq < -16Dq + A$$

O sí,

$$10Dq < A$$

Si el $10Dq = \Delta_0$ para los ligantes es de magnitud menor que la energía de apareamiento A, entonces los ligantes que favorecen un campo débil ($<A$) darán lugar a complejos de espín alto, mientras que los ligantes que favorecen al campo fuerte ($>A$) darán lugar a complejos con espín bajo.

Los estados de espín alto se estabilizan por la disminución en las repulsiones entre los electrones y por el incremento en las energías debido al intercambio de las posiciones de los electrones con espines paralelos.

En la tabla siguiente se resumen las configuraciones, energías de estabilización del campo cristalino y número de electrones desapareados de d^1 a d^{10} , tanto en casos de campo fuerte como débil:

1.8.3. Campo débil.

d^n	Configuración	Electrones desapareados	EECC
d^1	t_{2g}^1	1	$0.4\Delta_o$
d^2	t_{2g}^2	2	$0.8\Delta_o$
d^3	t_{2g}^3	3	$1.2\Delta_o$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$0.6\Delta_o$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0.0\Delta_o$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$0.4\Delta_o$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$0.8\Delta_o$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$1.2\Delta_o$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$0.6\Delta_o$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0.0\Delta_o$

1.8.4. Campo fuerte.

d^n	Configuración	Electrones desapareados	EECC
d^1	t_{2g}^1	1	$0.4\Delta_o$
d^2	t_{2g}^2	2	$0.8\Delta_o$
d^3	t_{2g}^3	3	$1.2\Delta_o$
d^4	t_{2g}^4	2	$1.6\Delta_o$
d^5	$t_{2g}^5 e_g^2$	1	$2.0\Delta_o$
d^6	t_{2g}^6	0	$2.4\Delta_o$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$1.8\Delta_o$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$1.2\Delta_o$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$0.6\Delta_o$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0.0\Delta_o$

1.8.5. Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EE) para la simetría tetraédrica.

Un arreglo tetraédrico se puede considerar como una distribución cúbica en donde se encuentran vacíos los vértices alternados. En el caso de una simetría cúbica, los ligantes no se acercan a ninguno de los orbitales d a lo largo del eje orbital:

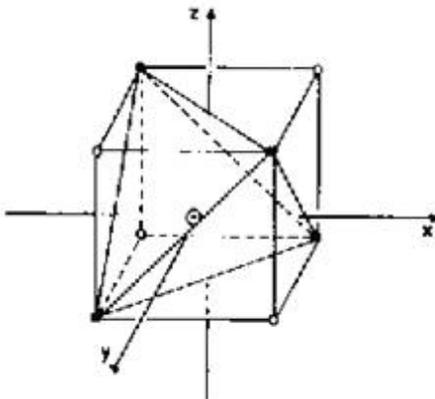


Figura. 1.19. Un arreglo cúbico y tetraédrico de los ligantes alrededor al ion metálico central.

Ellos simplemente interactúan más con los orbitales t_2 que se encuentran entre los ejes coordenados, dirigidos a las aristas del cubo, que con los orbitales e que se encuentran dirigidos hacia las caras del cubo. De esta forma, los niveles t_2 incrementan su energía (en $4Dq$), mientras que los niveles e la abaten (en $6Dq$) con el fin de mantener el baricentro. Se puede demostrar que los ocho ligantes en una simetría cúbica producirán un campo $8/9$ veces tan fuerte como el correspondiente campo octaédrico, de tal forma que:

$$(10Dq)_{\text{cúbico}} \approx 8/9 (10Dq)_{\text{octaédrico}}$$

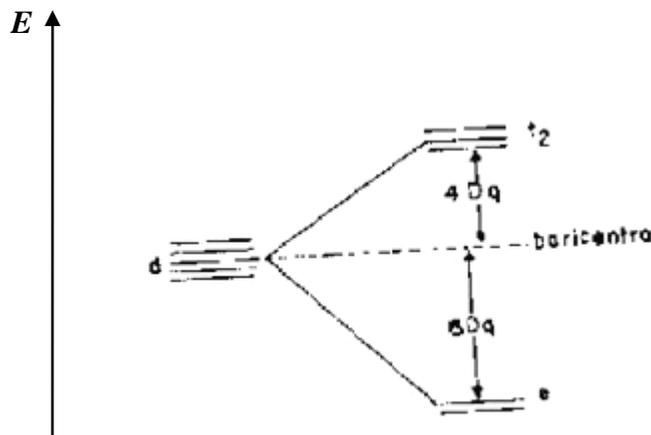


Figura 1.20. Desdoblamiento de los orbitales d en un campo tetraédrico o cúbico.

Si se eliminan cuatro ligantes de vértices alternados del cubo, los restantes cuatro ligantes forman un arreglo tetraédrico alrededor del átomo central.

Aun cuando los niveles energéticos continúan siendo semejantes, el desdoblamiento en el campo cristalino se reduce a la mitad, de tal forma que:

$$(10Dq)_{\text{tetraédrico}} = (10Dq)_{\text{cúbico}} \approx 4/9 (10Dq)_{\text{octaédrico}}$$

Los complejos tetraédricos en consecuencia son de espín alto puesto que la energía de apareamiento siempre es mayor que el desdoblamiento del campo cristalino en los complejos metálicos. La EECC se puede calcular en una forma semejante a la utilizada para los complejos octaédricos.

1.8.6. Distorsiones de Jahn-Teller.

Existe un teorema muy utilizado en la química del estado sólido llamado Jahn-Teller, el cual establece que “Para un sistema o molécula no lineal en un estado electrónicamente degenerado, deben ocurrir distorsiones para disminuir la simetría, eliminar la degeneración y abatir la energía del sistema.

Considérese un ion d^1 (Ti^{3+}) en un campo octaédrico. El único electrón en el orbital d tiene que ocupar algún orbital del metal, y en consecuencia repelerá el acercamiento de los ligantes, que tienen carga negativa, en dirección de la proyección de dicho orbital d . De esta forma se producirán en un campo octaédrico dos enlaces más largos que los

demás. Sin embargo, para fines cuantitativos, se debe considerar la siguiente figura 1.21.

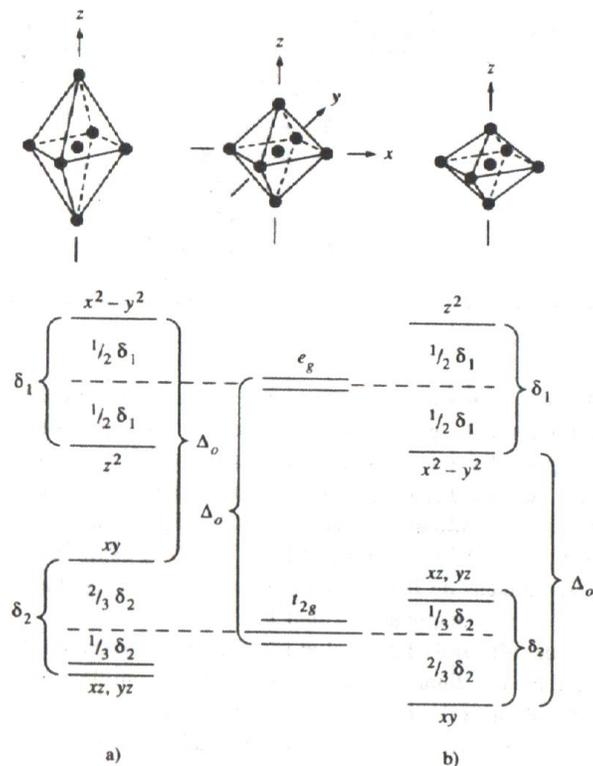


Figura 1.21. Alteración de las energías orbitales octaédricas (centro) debido a distorsión tetragonal: a) ligantes z en el exterior; b) ligantes z en el interior. El dibujo no está a escala; $\Delta_o \gg \delta_1 > \delta_2$.

El electrón d^1 estará situado en el orbital t_{2g} . En distorsiones iguales, la estabilización del electrón único para la distorsión con los ligantes alejados es $1/3 \delta_2$, pero para la distorsión con los ligantes acercándose es $2/3 \delta_2$, en consecuencia, es de esperar que los complejos octaédricos de titanio (III) estén algo comprimidos a lo largo del eje z.

Hay dos configuraciones de complejo de coordinación de interés en las que se contempla el efecto de la distorsión Jahn-Teller (JT): la configuración octaédrica de coordinación seis MX_6 (Oh) y tetraédrica de coordinación cuatro MX_4 (Td). En el primer caso, las estructuras están constituidas por unidades ML_6 con un ión de transición central ($M = Cu^{2+}, Mn^{3+}$) rodeado de diferentes ligantes ($X = F^-, Cl^-, H_2O$). En el caso de distorsiones no muy alejadas de la simetría cúbica, la geometría local alrededor del ión central se puede explicar como una perturbación de la estructura Oh (ó Td) en base a la unidad MX_6 (ó MX_4). En el caso particular de complejos de Cu^{2+} y

Mn^{3+} el efecto JT se pone de manifiesto en todos los compuestos conocidos, ya que es más fuerte que en otros iones debido a la fuerza de enlace entre el ión metálico y los ligantes M-X en las configuraciones $3d^9$ y $3d^4$, de característica σ^* antienlazante con nivel fundamental e_g .

Los complejos d^9 (Cu^{2+}) en el campo octaédrico tienen un electrón en el orbital e_g y por lo tanto es degenerado. El teorema de Jahn-Teller predice distorsiones a lo largo del eje z. En forma alternativa, el ion d^9 se puede considerar que es un sistema esférico d^{10} con una carga positiva para el décimo electrón. Esta carga positiva se comporta como un electrón, pero ocupa un nivel energético disponible más alto, es decir tiende a flotar en un nivel superior. Finalmente, el ion d^9 puede también ser considerado como un sistema d^1 invertido de acuerdo con la siguiente figura 1.22.

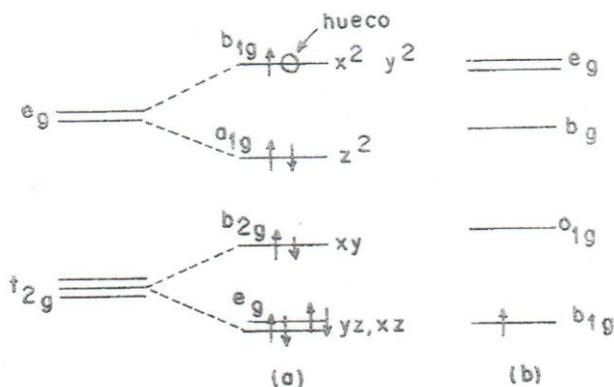


Figura 1.22. Diagrama de niveles de energía para el ion d^9 . a) Representación del hueco, b) Representación invertida del caso d^1 .

En el caso de un ion d^9 , tanto la elongación como la compresión a lo largo del eje z producen una estabilidad igual que es $\frac{1}{2} \delta_1$. En forma experimental, se observa que la elongación a lo largo del eje z sucede en el caso de los complejos de cobre (II). Los enlaces cortos muestran al radio iónico del Cu^{2+} en forma casi constante (120-130 pm), pero los enlaces largos no manifiestan constancia (150-200 pm) puesto que la distorsión puede suceder en diversos grados. Si los ligantes a lo largo del eje z se alejan totalmente, se obtiene un complejo cuadrado plano.

Cuando los orbitales t_{2g} y e_g están ocupados en forma simétrica, no es de esperar ninguna distorsión. De esta forma ni los complejos de espín alto $t_{2g}^3 e_g^2$, ni los de espín

bajo t_{2g}^6 ni tampoco los iones d^3 y d^8 se espera que muestren distorsiones. Sin embargo, debido al mayor desdoblamiento de los orbitales e_g que el de los orbitales t_{2g} , es de esperar que los complejos d^4 de campo débil (Cr^{2+} y Mn^{3+}), los complejos d^7 de campo fuerte, y los d^9 muestren distorsiones máximas. Los complejos de cobre (II) y los complejos de espín alto de Cr^{2+} y Mn^{3+} (con halogenuros, aminas) están distorsionados. Los iones d^7 (Co^{2+}) pueden formar complejo de espín bajo sólo con un ligante de campo fuerte (tal como cianuro, etc.), pero dichos complejos son inestables y pierden el séptimo electrón que está en un orbital de energía alta y son agentes reductores poderosos.

Las distorsiones de Jahn-Teller debidas a los electrones no apareados en los orbitales t_{2g} son demasiado pequeñas como para producir una modificación eficaz en las propiedades observadas.

Se conocen algunas distorsiones de las perovskitas. La distorsión puede ser pequeña, debido a esto resulta una estructura pseudocúbica, o la simetría puede reducirse drásticamente. El compuesto $KCuF_3$ es un ejemplo de una perovskita distorsionada. En este caso la distorsión es aparentemente debido al efecto de Jahn-Teller por el octaedro de iones F alrededor del ión cobre (II). Esta distorsión es evidente en los patrones de difracción del polvo como una división de líneas en un modelo de perovskitas [10].

1.8.7. Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EE) para iones d^n en un campo cúbico y tetraédrico (sólo los casos de campo débil).

d^n	Configuración	Electrones desapareados	EECC
d^1	e_g^1	1	-6Dq
d^2	e_g^2	2	-12Dq
d^3	$e_g^2 t_{2g}^1$	3	-8Dq
d^4	$e_g^2 t_{2g}^2$	4	-4Dq
d^5	$e_g^2 t_{2g}^3$	5	0
d^6	$e_g^3 t_{2g}^3$	4	-6Dq+A
d^7	$e_g^4 t_{2g}^3$	3	-12Dq+2A
d^8	$e_g^4 t_{2g}^4$	2	-8Dq+3A
d^9	$e_g^4 t_{2g}^5$	1	-4Dq+4A
d^{10}	$e_g^4 t_{2g}^6$	0	0

En virtud de la ausencia de formación de complejos de espín bajo, nunca se producen valores grandes en la EECC (de $-16Dq$ a $-24Dq$ para iones d^4-d^6 de espín bajo en simetría octaédrica y para la geometría tetraédrica [10]).

1.8.8. Explicación del color de un compuesto mediante la Teoría de Campo Cristalino.

Los compuestos de coordinación presentan una gran variedad de colores sorprendentes. Las bandas de absorción generalmente implican transiciones $d-d$ que pueden interpretarse haciendo uso del campo cristal o de los diagramas de niveles de energía del orbital molecular. Algunos complejos, para los que el enlace implica una cantidad apreciable de carácter covalente tienen bandas de transferencia de carga que se extienden hasta la región visible, además de las bandas $d-d$. Las bandas de transferencia de carga requieren un estudio por el método del orbital molecular dado que el estudio del campo cristal no tiene en cuenta el enlace covalente.

El color de un compuesto se puede explicar de la siguiente manera:

La radiación electromagnética es absorbida si la energía corresponde con la diferencia de estos orbitales. Los ligantes eliminan la degeneración de estos y los dividen en grupos de alta y baja energía. La excitación de un electrón desde un nivel d más bajo a otro más alto procede de la absorción de las componentes apropiadas de la luz blanca; la luz transmitida es coloreada. El resultado de la sustracción de un color de la luz blanca, es la obtención del color complementario (ver la tabla 4). La mayor parte de los compuestos que no contienen electrones desapareados son incoloros.

Rango de longitudes de Onda (nm)	Color absorbido	Color Transmitido (Observado)
100-190	Ultravioleta del vacío	Ninguno
190-380	Ultravioleta Cercano	Ninguno
380-435	Violeta	Amarillo-Verde
435-480	Azul	Amarillo
480-500	Verde-Azul	Naranja-Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarillo-Verde	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-650	Naranja	Verde-Azul
650-780	Rojo	Azul-Verde

Tabla. 4. Diferentes regiones del espectro Ultravioleta y Visible y sus rangos o zonas comprendidas

Los colores pueden cambiar entre diferentes iones de un mismo elemento. Por ejemplo el MnO_4^- (Mn en estado de oxidación 7+) es un compuesto violeta, mientras que Mn^{2+} es rosado pálido.

Tres razones explican el desarrollo del color en los complejos de coordinación.

- La naturaleza del ión metálico, particularmente el número de electrones en los orbitales *d*.
- El orden de los ligantes alrededor del ion metálico (por ejemplo, diferentes isómeros geométricos pueden mostrar diferentes colores).
- La naturaleza de los ligantes rodeando al ión metálico.

El complejo formado por el elemento zinc del bloque *d* (aun que no es estrictamente un elemento de transición) es incoloro, por que los orbitales $3d$ están completos y los electrones no son capaces de desplazarse al grupo superior.



Figura 1.23. De izquierda a derecha, solución acuosa de: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (rojo); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (anaranjado); K_2CrO_4 (amarillo); NiCl_2 (verde); CuSO_4 (azul); KMnO_4 (violeta).

Una disolución que contiene $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ absorbe con más intensidad en la región del amarillo del espectro (alrededor de 580 nm, ver figura 1.24). Las longitudes de onda de la luz transmitida se combinan para producir el color azul. Así, las disoluciones acuosas de compuestos de cobre (II) normalmente tienen un color azul característico. En presencia de concentraciones altas de Cl^- , el Cu (II) forma el ion complejo $(\text{CuCl}_4)^{2-}$. Esta especie absorbe con mucha intensidad en la región azul del espectro. La luz transmitida, y por tanto el color de la disolución es amarilla [9].

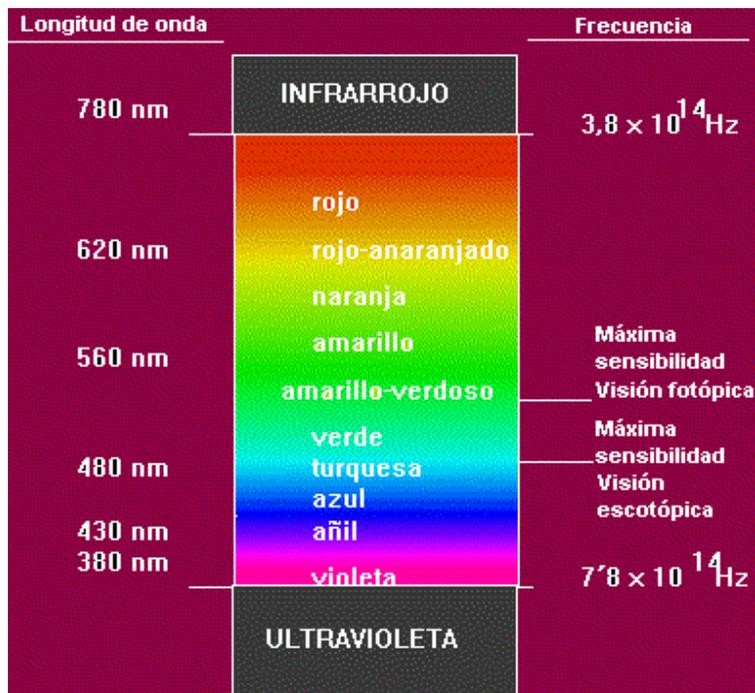


Figura 1.24. Zona Visible del espectro electromagnético

1.8.9. Serie espectroquímica.

Los ligantes como el H_2O y el F^- producen solamente un pequeño desplazamiento de campo cristalino, conduciendo a complejos de espín alto; se dice que son *ligantes de campo débil*. Cuando se presenta esta situación donde el $\Delta_0 < A$ existe un número máximo de electrones desapareados. Si $\Delta_0 > A$ se presenta un mínimo de electrones desapareados, a lo cual se le denomina espín bajo. Los ligantes como el NH_3 y el CN^- producen un desplazamiento de campo cristalino grande, conduciendo a complejos de espín bajo; se dice que son *ligantes de campo fuerte*.

Los distintos ligantes pueden clasificarse en función de su capacidad para producir un desplazamiento de los niveles de energía D. Esta clasificación se conoce como *serie espectroquímica*.

Campo fuerte

(Δ grande)



(Δ pequeño)

Campo débil

El átomo subrayado indica el átomo dador [7].

1.9. Clasificación de las perovskitas.

Las perovskitas más abundantes son del tipo ABO_3 , estos óxidos se pueden clasificar de acuerdo a las distorsiones que se presentan en la celda unitaria generando las estructuras tetragonales y ortorrómbicas.

Existen también las perovskitas de flúor: KBF_3 , $RbBF_3$, donde $B^{2+} = Ni, Co, Cu, Fe$.

Las perovskitas también se pueden clasificar de acuerdo al tipo de enlace que presentan, aunque la mayoría presentan preferentemente un enlace iónico.

1.10. Nanociencia y Nanotecnología.

La palabra nanociencia está compuesta de dos palabras: la palabra en latín "Nanus" que quiere decir enano, y la palabra Ciencia; se encarga del estudio de átomos, moléculas y objetos cuyo tamaño se mide sobre la escala nanométrica.

Se dice que un nanómetro es "un punto mágico en la escala de longitud, y que este es el punto en el que el hombre más pequeño se refiere a los productos que cumplen con los átomos y las moléculas del mundo natural"

Los materiales nanoestructurados se caracterizan porque al menos una de sus dimensiones se encuentran entre 1 – 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), sus propiedades en general, presentan cambios debido a las grandes áreas superficiales que ellas presentan así como a efectos de confinamiento cuántico [12].

Los materiales con estructura nano presentan cambios en sus propiedades físicas y químicas, como son: El color, el tamaño de partícula, áreas superficiales, punto de fusión, solubilidades entre otras.

La nanociencia es distinta a las otras ciencias porque aquellas propiedades que no se pueden ver a escala macroscópica adquieren importancia, como por ejemplo propiedades de mecánica cuántica y termodinámicas. En vez de estudiar materiales en su conjunto, los científicos investigan con átomos y moléculas individuales. Al aprender más sobre las propiedades de una molécula, es posible unirlos de forma muy bien definida para crear nuevos materiales con nuevas e increíbles características.

La nanociencia está unida en gran medida a la nanotecnología, la cual se encarga del estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala.

De hecho la “nanotecnología manía” se extiende a través de prácticamente todos los campos de la ciencia y la ingeniería “Premio Nobel, Richard Smalley”

Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas.

El interés más que en su concepto es en lo que representa potencialmente dentro del conjunto de investigaciones y aplicaciones actuales cuyo propósito es crear nuevas estructuras y productos que tendrían un gran impacto en la industria, la medicina, en la química de materiales, etc.

Se considera a Richard Feynman como el padre de la nanociencia, premio nobel de física, quien el 29 de Diciembre de 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. En 1959, el gran físico escribió un artículo que analizaba cómo los ordenadores trabajando con átomos individuales podrían consumir poquísima energía y conseguir velocidades asombrosas.

Las leyes que rigen la materia a escala nanométrica son distintas a las de la escala macroscópica. Las reglas que permiten entender el comportamiento de este “nanouniverso” están dadas por las leyes de la Mecánica Cuántica.

El carácter discreto de los estados electrónicos en un sistema que consta de pocas decenas a unos cuantos cientos de miles de átomos es un elemento clave para controlar las propiedades de los materiales. Los cambios de geometría y de tamaño en un sistema o la alteración de las posiciones de los componentes provocan cambios significativos en la distribución o en el número de dichos niveles y da lugar a que las propiedades que caracterizan un objeto se transformen. Este hecho es de suma importancia ya que determina como la materia modifica las propiedades que posee a nivel macroscópico cuando su volumen se va reduciendo.

Se pueden citar varios ejemplos que ilustran el papel de la mecánica cuántica dentro de la nanotecnología: i) los nanotubos de carbono presentan propiedades aislantes o conductoras en función de su diámetro; ii) los nanocristales de material semiconductor emiten luz de color distinto en función del tamaño de dichos cristales, etc.

Hay una cantidad enorme de investigaciones en el mundo para perfeccionar, afinar y descubrir técnicas experimentales que produzcan nanoestructuras.

Para generar materiales nanoestructurados existen dos alternativas:

- 1) Top-Down o de arriba a abajo: técnica que genera las nanoestructuras “grabando” un bloque de material.
- 2) Bottom-up o de abajo a arriba: Técnica en la que los materiales nanoestructurados se producen a partir de “nanobloques” de átomos o moléculas.

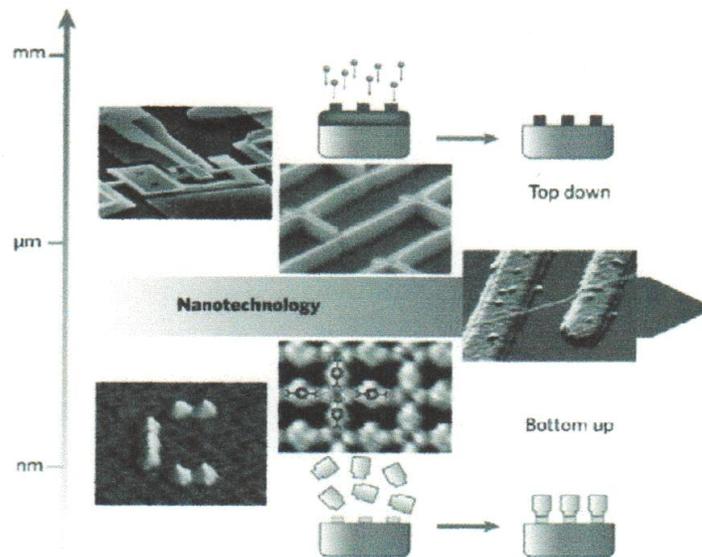


Figura 1.25. Formas para producir materiales nanoestructurados de arriba-abajo y de abajo-arriba.

Los métodos de fabricación de nanopartículas son dos: el de Arriba-abajo y el de Abajo arriba. Bottom-up usan procesos de autoensamble para obtener arquitecturas supramoleculares ordenadas o en estado sólido, a partir de la escala atómica hacia la escala mesoscópica.

En el Top –Down se inicia con una pieza grande de material y a través de grabado o molienda se obtiene de ella una nanoestructura mediante la remoción del material; esto puede hacerse mediante técnicas de alta precisión como las litográficas. Esta técnica tiene la desventaja de requerir mucha energía y generar desperdicios, aún así con ella se pueden fabricar chips para computadora, láseres, espejos de alta calidad óptica, etc.

Las técnicas del Bottom-up se refieren a la construcción de estructuras átomo por átomo o molécula por molécula, mismas que, para una mejor revisión se pueden separar en tres partes:

- 1) Síntesis Química: método para producir materias primas como moléculas o partículas, que se puedan utilizar directamente como productos o bien, para fabricar materiales más complejos.
- 2) Autoensamble: técnica en la que, los átomos o moléculas se ordenan así mismas dentro de nanoestructuras mediante interacciones físicas y/o químicas entre las unidades básicas. El autoensamble ha ocurrido en la naturaleza durante todo el tiempo, pues es la base de formación todo organismo vivo, de los cristales de la sal y de los copos de nieve. Su uso en la industria es relativamente nuevo, produce pocos desperdicios y utiliza poca energía.
- 3) Ensamble posicional. Los átomos, moléculas o sus agregados son manipulados deliberadamente y posicionados uno por uno. Este método es extremadamente laborioso y no es conveniente como proceso industrial.

Las técnicas del bottom-up habría que señalar también, se utilizan para obtener productos que sirven como aditivos para cosméticos y combustibles.

En el siglo XXI las nanotecnologías tendrán un fuerte impacto en la vida humana, al menos tan importante como el que obtuvieron en el siglo XX los antibióticos, los circuitos integrados, la microelectrónica y los polímeros hechos por el hombre.

Puesto que en la nanotecnología convergen varias disciplinas, es previsible que su efecto se perciba en muchos y variados campos, desde la ciencia de materiales (el acero y los plásticos) hasta la electrónica, desde la computación hasta la medicina.

La importancia de las nanotecnologías en el campo de la ciencia de los materiales se da fundamentalmente por dos aspectos:

- Porque permite modificar radicalmente las propiedades de los materiales conocidos e incluso crear otros nuevos.
- Porque hace posible maquilar con extrema precisión ciertos materiales.

Las causas de que las propiedades de los nanomateriales difieran de las de otros son el incremento del área superficial y los efectos cuánticos.

Los metales nanoestructurados ofrecen una resistencia mecánica cuatro o cinco veces mayor que los metales normales. Actualmente ya se utilizan algunos materiales nanoestructurados en cosméticos, arcillas, recubrimientos, pinturas y herramientas de corte.

Los procesos de catálisis, en particular, están fuertemente favorecidos por las nanotecnologías. Los nanocatalizadores ya se usan ampliamente en la industria química, petroquímica, farmacéutica, etc.

Los catalizadores nanoestructurados obtienen mayor reactividad (actividad química, que los normales. Se prevé que en los próximos cinco años estén presentes también en celdas de combustibles, baterías, aditivos para combustibles y un amplio campo de aplicaciones en el ramo de los catalizadores. Los convertidores catalíticos de tres vías de los automóviles modernos constan de un catalizador de oxidación y otro de reducción el de reducción está hecho de rodio y platino, mientras que el de oxidación está compuesto de platino y paladio. Hoy en día se investigan los agregados atómicos de estos metales y en algunos años más podrían utilizarse ya catalizadores nanoestructurados.

Recientemente en Alemania se experimenta comercialmente un dispositivo a escala nanométrica que realiza análisis clínicos que utiliza cantidades de muestra muy pequeñas y que suministra resultados en breve tiempo. Este dispositivo es conocido como *lab on a chip*.

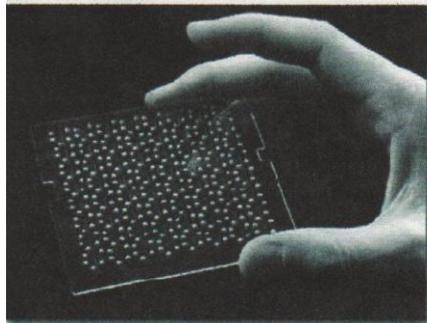


Figura 1.26. Laboratorio en un Chip.

Estas y muchas aplicaciones más se pueden prever de la nanociencia que se encuentran ya en muchas de las áreas que se investigan a diario y que se presentan en la vida cotidiana.

Existe un gran consenso en que la nanotecnología nos llevará a una segunda revolución industrial en el siglo XXI [13].

1.11. Propiedades físicas y químicas que presentan los compuestos con estructura tipo perovskita (ABO_3).

Entre las propiedades físicas de las perovskitas que son de mayor interés, hay que incluir la superconductividad, la magnetorresistencia colosal, conductividad iónica y una multitud de propiedades dieléctricas, que son de gran importancia en la microelectrónica y las telecomunicaciones. Debido a la gran flexibilidad inherente a la estructura tipo perovskita hay muchos y diferentes tipos de distorsiones que pueden producirse a partir de la estructura ideal. Estas incluyen la inclinación de la octahedra, el desplazamiento de los cationes de los centros de los poliedros de coordinación, y las distorsiones de la octahedra electrónico impulsado por los factores (es decir, las distorsiones de Jahn – Teller). Muchas de las propiedades físicas de estas perovskitas dependerán fundamentalmente de los detalles de estas distorsiones, en particular los electrónicos, magnéticos y propiedades dieléctricas que son tan importantes para

muchas de las aplicaciones de los materiales perovskita. La familia de los óxidos de perovskita incluye una amplia gama de aisladores, metales y semiconductores. Un intenso interés científico se deriva actualmente de la gran cantidad de diversos fenómenos expuestos por estos materiales, incluida la pseudo banda bidimensional de energía electrónica, la superconductividad de alta temperatura, las transiciones metal – aislante, piezoelectricidad, magnetismo, fotosensibilidad y actividad catalítica

Las perovskitas cúbicas son importantes estructuras cristalinas debido a sus diversas propiedades físico-químicas sobre un amplio rango de temperatura. Por ejemplo: BaCeO_3 , SrZrO_3 como se sabe son conductores protónicos; SrSnO_3 y BaSnO_3 son sensibles a la humedad y al gas oxígeno, entonces estos pueden ser usados como sensores de humedad y de oxígeno. Además, algunas perovskitas cúbicas exhiben propiedades ferromagnéticas (como es SrCoO_3), ferroeléctricas y dieléctricas, también existen las superconductoras como $\text{YBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Sus más importantes características son su alta constante dieléctrica y su larga y positiva temperatura de frecuencia de resonancia, pero también la constante dieléctrica disminuye, esta puede ser disminuida por substitución del sitio A con iones trivalentes. Este es un material prometedor para planear cambios para microondas y es también usado para modificaciones de perovskitas ferroeléctricas, como son PbTiO_3 o BaTiO_3 , para varias aplicaciones [14].

1.12. Aplicaciones de compuestos con estructura tipo perovskita.

Prediciendo un criterio para la formación de perovskitas con estructuras cúbicas podremos extraer algunas aplicaciones que pueden ser empleadas para diseñar nuevos sustratos o materiales buffer, así como compuestos semiconductores.

Existen compuestos con estructura tipo perovskita que debido a las desviaciones simétricas de sus estructuras presentan propiedades dieléctricas y magnéticas, lo que origina también que su estudio sea de gran interés para los investigadores. Por ejemplo algunos son ferroeléctricos como el BaTiO_3 , otros son antiferroeléctricos, como PbZrO_3 y NaNbO_3 , ferromagnéticos y antiferromagnéticos (GdFeO_3 , LaFeO_3).



Figura 1.27. Materiales ferroeléctricos tipo perovskita para dispositivos electrónicos.

Las perovskitas se encuentran en varios cerámicos eléctricos importantes, como el BaTiO_3 , y el SrTiO_3 . En este tipo de celda están presentes tres clases de iones. Si en las esquinas de un cubo están los iones de bario, los iones de oxígeno llenarán los sitios centrados en las caras y los iones de titanio ocuparán los sitios centrados en el cuerpo. La distorsión de la celda unitaria produce una señal eléctrica, lo que permite que ciertos titanatos sirvan como transductores.

Las perovskitas también se pueden emplear como sustratos en la producción de películas de óxidos superconductores de alta temperatura crítica.

Las láminas delgadas basadas en perovskitas de PbTiO_3 , se presentan como materiales adecuados para su uso en microsensores de infrarrojo, debido a la alta polarización espontánea del PbTiO_3 y a su relativamente baja constante dieléctrica.

Por otra parte, existen perovskitas que poseen un potencial uso como catalizadores anticontaminantes, soportadas sobre un material cerámico inerte como la *cordierita* ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$), que había sido utilizada anteriormente para catalizadores metálicos en el tratamiento de los gases de escape de los automóviles [15].

También son utilizados como conductores protónicos en estado sólido, además de una gama de usos electroquímicos prometedores. Otras de las aplicaciones están relacionadas con requisitos ambientales, cada vez más rigurosos, que están forzando al desarrollo de celdas de combustible que utilizan hidrógeno para producir energía. Estas celdas utilizan cerámicos conductores de protones como electrolito.

1.13. Perovskitas de flúor.

Las perovskitas de flúor con simetrías simples como (ABF_3) por lo regular adoptan la estructura ideal cúbica o una variante de menor simetría junto con algunos complejos óxidos (ABO_3) .

Por otro lado, existen varias perovskitas de flúor que presentan diferentes simetrías y diversas redes cristalinas [16]. Por ejemplo la estructura perovskita de $RbCaF_3$ mostrada en la siguiente figura:

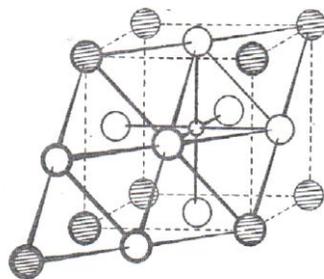


Figura 1.28. Muestra un ion Ca^{2+} (círculo pequeño) rodeado por seis iones F^- y una capa de iones Rb^+ y F^- estrechamente empaquetada (círculos grandes de arriba y círculos abiertos de abajo respectivamente).

La estructura K_2MnF_6 es adoptada por numerosos hexafluoruros, muchos de los cuales son polimorfos. A continuación se muestra una tabla con los diferentes compuestos que presentan estructuras cristalinas de fluorocomplejos A_2BX_6 .

Tabla.5. Estructuras cristalinas de complejos fluorados A_2BX_6

	K_2	Rb_2	Cs_2	$(NH_4)_2$	Tl_2
SiF_6	T C	C	C	T C	C
GeF_6	T H	T H	C	T	-
TiF_6	T H C	T H C	T C	T	T C
MnF_6	T H C	H C	C	-	-
$CrF_6^{(a)}$	H C	H C	C	-	-
$ReF_6^{(b)}$	T	T	T	-	-
$NiF_6^{(a)}$	C	C	C	-	-
PdF_6	H	H C	C	-	-
PtF_6	T	T	T	-	-

T = K_2GeF_6 , H = K_2MnF_6 , C = K_2PtCl_6 structure

Son de especial interés las sales rojas de $M_2Ni^{IV}F_6$ (Ni-F, 1.70 Å) y los colores rosas de $M_2Cr^{IV}F_6$ (Cr-F, 1.72 Å). Dado que la característica común a las tres estructuras, K_2PtCl_6 , K_2GeF_6 , K_2MnF_6 , es el empaquetamiento de los iones A y X, no existe una conexión simple entre los tamaños relativos de los iones A y BX_6 , como en las que presentan las estructuras con ABX_6 y que representan otros compuestos con estructura tipo perovskita formadas con el ion F [17].

1.14. Métodos de preparación de perovskitas.

Se conocen algunos métodos de síntesis tales como el de síntesis mecanoquímica [18], el de reacción en estado sólido, y el de precipitación de soluciones acuosas.

Existen en la actualidad varios métodos para llevar a cabo la síntesis de compuestos de tipo perovskita, la preparación de estos cerámicos por el método convencional (reacción en estado sólido), y por el método químico; entre estos existen diferentes técnicas (sol-gel, coprecipitación y química suave). El procesamiento por el método químico ofrece varias ventajas muy importantes sobre el método convencional: pureza, homogeneidad química, control del tamaño de partícula y además debido a que la mezcla se realiza a nivel de átomos, la temperatura de síntesis se reduce significativamente. De manera que estos métodos combinan de forma única una serie de características que hacen que sean utilizados ampliamente en la preparación de materiales cerámicos con características y requisitos específicos.

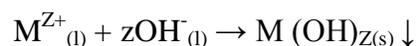
A continuación se describirán brevemente los métodos de síntesis que son más usados en la elaboración de compuestos cerámicos: estado sólido, coprecipitación y sol-gel.

1.- Estado Sólido: Tradicionalmente los compuestos cerámicos son sintetizados por reacciones en estado sólido a altas temperaturas. En este método, los óxidos y/o carbonatos se mezclan mecánicamente, seguidos de calcinación y molienda (molino de bolas). Los problemas asociados a este método son: mala sinterización (a menudo como resultado de grandes aglomerados fuertemente ligados), baja homogeneidad (fases indeseables, crecimiento anormal del grano, poca reproducibilidad), áreas superficiales muy pequeñas y, además, introducción durante la molienda de cierto grado de contaminación, además de requerir de altas temperaturas y tiempos prolongados de calentamiento.

2.- El método de sol-gel: Aplicado tanto a materiales cerámicos como vítreos, ha experimentado un notable avance en los últimos años y es objeto de estudio para resolver muchas de las cuestiones que todavía permanecen sin aclarar, especialmente relativas al gran número de variables que afectan al proceso, así como los mecanismos utilizados. Este método consiste en una solución de alcóxidos metálicos que es transformada en una masa semirígida (gel), a través de reacciones de hidrólisis y condensación (geles poliméricos). Otra alternativa consiste en separar suspensiones estables de partículas muy finas precedentes de la hidrólisis del precursor.

El gel, denominado coloidal, se obtiene por evaporación del disolvente. Las principales ventajas y aplicaciones de este método son: la pureza del producto final, permite la preparación de cerámicos de nuevas composiciones, facilita la obtención de fibras o películas. Sin embargo tiene como desventajas: el elevado costo de materiales de partida, la enorme contracción durante el proceso de secado del gel y su limitación a la fabricación de piezas pequeñas.

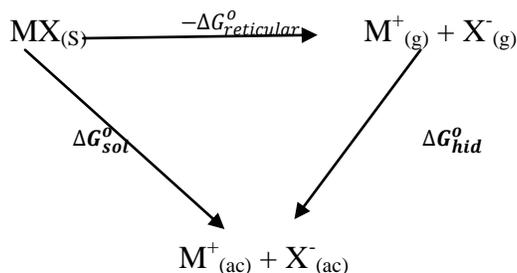
3.- El método de coprecipitación: Se trata de un método de síntesis de polvos cerámicos a partir de una solución. El proceso de precipitación de los correspondientes precursores en la solución líquida se realiza mediante la adición de un compuesto químico (agente precipitante) que reacciona con la solución o también por la evaporación del disolvente. La otra alternativa es que la solución precursora sea añadida sobre la solución que tiene el agente precipitante, en exceso. En ambos casos se produce una disminución de la solubilidad que conduce a la precipitación del metal, generalmente en forma de hidróxido u óxido.



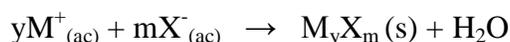
El método permite preparar una amplia variedad de composiciones químicas: óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos y sulfuros. Sin embargo, como los anteriores métodos presenta algunas desventajas: los materiales obtenidos mediante rutas de coprecipitación, pueden presentar impurezas debidas a los agentes precipitantes, por una incompleta o no uniforme precipitación, o por una incorrecta operación de lavado que puede provocar además, si no se realiza de forma adecuada, pérdidas del material con las consecuentes desviaciones estequiométricas [19].

1.15. Proceso de disolución de una sal iónica.

Se puede considerar el equilibrio entre una sal sólida MX y sus iones en disolución acuosa saturada en términos del ciclo termodinámico mostrado a continuación:



En el proceso inverso de este ciclo para obtener una sal iónica en estado sólido se puede observar la siguiente reacción:



La precipitación del sólido en la reacción anterior, depende del cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG° dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Para muchas reacciones a temperatura ambiente el término $T\Delta S^{\circ}$ es muy pequeño comparado con el ΔH° y puede despreciarse.

El ΔH° de precipitación de una sal iónica está relacionado con:

- 1.- Cation hidratado es deshidratado.
- 2.- Anión hidratado es deshidratado.
- 3.- Cation + anión → sal iónica.

Para 1 y 2, se habla de entalpía de hidratación y para el caso 3 de entalpía = energía de red.

La manera en que se desarrolla el color en los compuestos preparados en este trabajo, se puede entender mediante la teoría de campo cristalino [11].

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización.

Una de las preguntas más obvias y simples que hacemos a cerca de una sustancia inorgánica es: ¿Qué es esto? Los métodos que son usados para responder esto vienen en dos categorías principales, dependen de si la sustancia es molecular o no molecular. Si la sustancia es molecular, si esta es sólida, líquida o gaseosa, identificarlas es usualmente obtenido por una combinación de métodos espectroscópicos y análisis químicos. Si la sustancia no es molecular, es cristalina, la identificación es usualmente obtenida por una difracción de rayos X por el método de polvos, cuando se necesita, por análisis químico. Cada sólido cristalino tiene sus propias características y patrones de difracción de rayos X, como si pudiéramos usar un detector de huellas digitales para su identificación.

Para materiales moleculares, que generalmente son amorfos, detalles de la geometría molecular pueden ser obtenidas por técnicas espectroscópicas.

Las técnicas de caracterización en este trabajo serán: difracción de rayos X por el método de polvos, espectroscopia UV-Visible, y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

2.1. Difracción de rayos X

La identificación cristalina de los compuestos se realizó con la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, las ventajas principales que se tienen al utilizar este método son:

- 1.- La identificación de un compuesto cristalino puro o los componentes de una mezcla.
- 2.- No hay destrucción del espécimen.
- 3.- Facilidad de identificación de polimorfos.
- 4.- Estudio de compuestos no estequiométricos.
- 5.- Cuantificación de fases cristalinas como tales.

Además esta técnica es la única que acepta cualquier tipo de material cristalino para su análisis. Con esta técnica se obtienen los parámetros de difracción de los compuestos, los parámetros de red a , b y c y los valores de Z (unidades de celda unitaria).

La difracción de rayos X ha estado en uso desde la primera parte de este siglo en dos áreas principales, para la caracterización de materiales cristalinos y para la determinación de sus estructuras. Esta es una de las principales técnicas de la química del estado sólido.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que se dan entre la interacción de un vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa, dando lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, dan lugar a interferencias (constructivas y destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, se obtiene como resultado la difracción de los rayos X [20].

2.1.1. Ley de Bragg.

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa como se muestra en la figura 2.1.

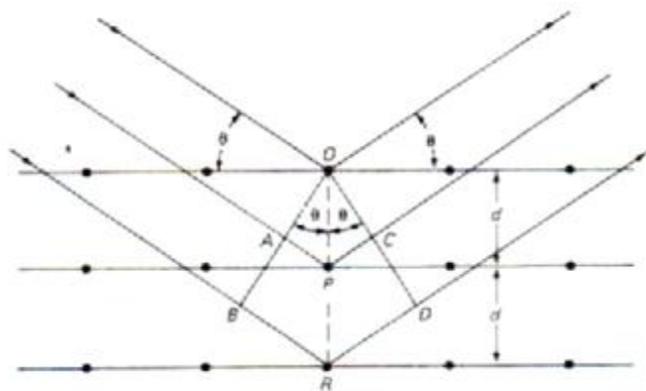


Figura 2.1. Difracción de rayos X por un cristal.

El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. En 1912, L. Bragg estudió la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la figura anterior. Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

Donde n es un entero, la radiación dispersada estará en fase OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero en realidad se ve que:

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Así se puede escribir que las condiciones para una interferencia constructiva del haz con ángulo θ son

$$n\lambda = 2d \text{ seno } \theta$$

La ecuación anterior se llama ecuación de Bragg y es de fundamental importancia. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

A los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

La difracción de rayos X por los cristales es un fenómeno importante porque puede emplearse para que nos revele las ubicaciones relativas de los átomos en un sólido. Los resultados de los estudios de la difracción de rayos X, por tanto contribuyen a mejorar nuestra comprensión general de la estructura molecular y de cómo ella está relacionada con las propiedades químicas y físicas. El fenómeno de difracción de rayos X está basado en el principio de las ondas electromagnéticas por medio de movimientos ondulatorios electromagnéticos. De acuerdo con esta representación, se considera que la luz es producida por el movimiento oscilante de una carga eléctrica. Esta oscilación hace que el campo eléctrico que rodea a la carga cambie periódicamente y que también produzca un campo magnético oscilante. Estas perturbaciones eléctrica y magnética oscilantes son radiadas o propagadas a través del espacio, de ahí el nombre de “*radiación electromagnética*”. La radiación electromagnética incluye la luz visible, la infrarroja y la ultravioleta, lo mismo que las ondas de radio y los rayos X. Estos diferentes tipos de radiación electromagnética, tienen efectos diferentes sobre la materia, se propagan todos en el vacío a una velocidad $c = 2,98 \times 10^{10}$ cm/s. Sólo se diferencian en la longitud de onda o de manera equivalente en su frecuencia. Mientras las ondas radiales tienen longitudes de onda que van desde un centímetro hasta varios metros y las radiaciones visibles se encuentran entre los límites de 4 a 7×10^{-5} cm, los rayos X poseen longitudes de onda de aproximadamente 10^{-8} cm [21].

2.1.2 Interferencia de Ondas.

La intensidad de la radiación electromagnética es proporcional al cuadrado de su amplitud de onda. Si dos ondas se acercan de tal manera que ambas alcanzan su máxima amplitud en el mismo punto y al mismo tiempo, se dice que ambas están en fase. En esta situación, se adicionan los campos electromagnéticos creados por las ondas, produciendo un campo electromagnético aún más fuerte, el cual podríamos sentir como un aumento en la intensidad de la radiación. Este fenómeno se llama “*Interferencia constructiva*”.

Por otra parte, si las dos ondas se superponen, de tal manera que una onda alcanza su amplitud máxima positiva exactamente cuando la otra alcanza su amplitud máxima negativa, se dice que las dos ondas están fuera de fase. En este caso, los campos eléctrico y magnético de las dos ondas se anulan mutuamente y la intensidad de la radiación se hace cero. Esto se conoce como *“interferencia destructiva”*. Cuando las dos ondas no están exactamente fuera de fase, pero si existe una diferencia al momento de alcanzar sus amplitudes de onda una de la otra, también ocurre cierta interferencia destructiva. Hay anulación parcial de los campos eléctrico y magnético y la intensidad de la radiación disminuye. Estos tres fenómenos se pueden observar en la figura 2.2. que se muestra a continuación.

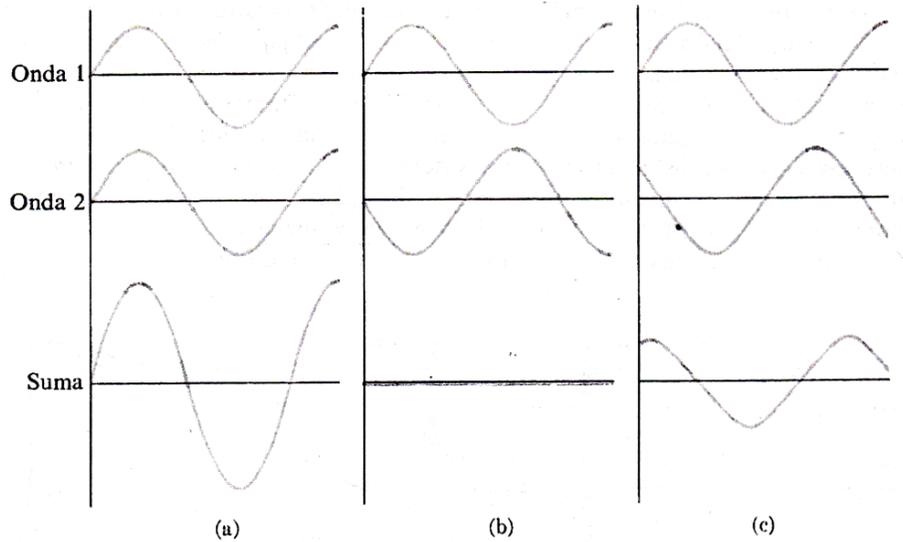


Figura 2.2. Superposición de ondas; (a) en fase; (b) fuera de fase; (c) pequeña diferencia de fase.

Las interferencias destructiva y constructiva se pueden observar en el experimento de difracción por una rendija doble. Las dos rendijas actúan como fuentes de irradiación separadas, cada una emitiendo ondas circulares características, y la posición instantánea de los máximos de onda sucesivos es indicada por las dos series de círculos concéntricos. Los dos conjuntos de ondas, de características diferentes, llegan a superponerse, y en la siguiente figura se muestra que hay rayos, a lo largo de los cuales los máximos de las ondas provenientes de las dos rendijas están siempre en fase.

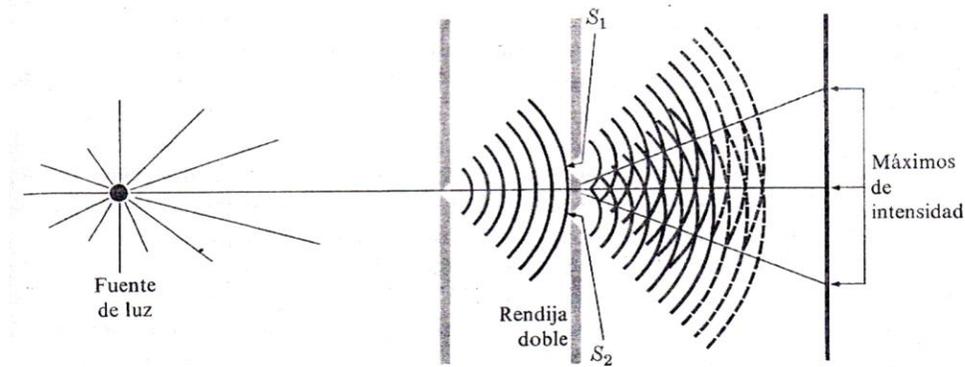


Figura 2.3. Experimento de difracción por una rendija doble. Una interferencia constructiva ocurre a lo largo de los rayos indicados y produce máximos de intensidad.

Cuando la radiación incide sobre una pantalla, se observa una intensidad máxima en los puntos en donde la pantalla intercepta a los rayos. En las otras zonas, la intensidad de la radiación es pequeña o es cero, ya que estas regiones caen a lo largo de los trayectos donde las dos ondas están fuera de fase y se interfieren destructivamente.

Para ver más claramente porque ocurre el fenómeno de interferencia por la rendija doble, haremos un análisis en la siguiente figura.

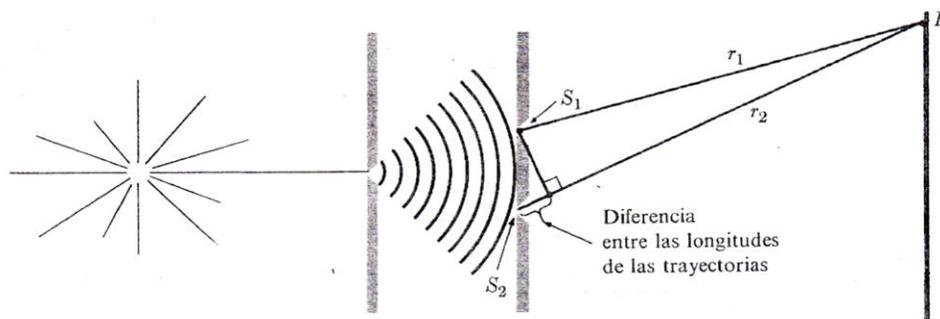


Figura 2.4. Experimento de difracción por doble rendija. Si la diferencia entre la longitud de las trayectorias r_1 y r_2 es un número entero de longitudes de onda, ocurre una interferencia constructiva y la intensidad es un máximo en P.

Podemos ver que las ondas que salen de las dos rendijas viajan distancias diferentes para alcanzar el punto P. Las dos ondas están exactamente en fase cuando salen de las rendijas y, para que puedan estar en fase cuando alcanzan el punto P, la diferencia entre las distancias recorridas debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. El examen de la figura sugiere que se puede conseguir esta condición solo en ciertos puntos de la pantalla y que estos son los puntos en donde se observa la intensidad máxima en el diagrama de difracción.

Difracción de rayos X. Los diagramas de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. El aparato de dos rendijas de la figura anterior, es la más simple de las estructuras periódicas. Para que el diagrama de difracción resulte observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente 10^{-8} cm, distancia que hay entre los átomos. Así pues, debemos esperar, y ciertamente se encuentran, diagramas de difracción que se producen cuando los rayos X de 10^{-8} cm de longitud de onda, aproximadamente, pasan a través de cristales.

Analicemos que ocurre cuando rayos X de longitud de onda λ inciden en un solo plano de átomos, como en la siguiente figura, y son difractados a un ángulo β . En este caso, las ondas difractadas producirán una intensidad máxima en el detector si la diferencia entre las trayectorias de los rayos adyacentes es un número entero de longitudes de onda.

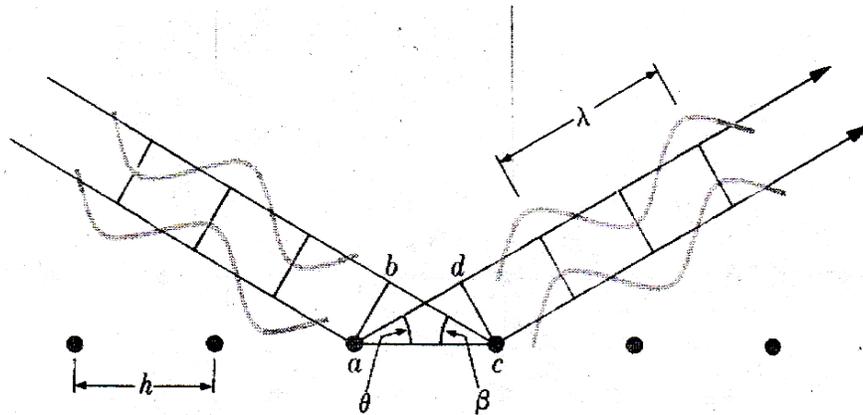


Figura 2.5. Difracción por una fila de átomos igualmente espaciados.

Si se satisface esta condición, las ondas alcanzarán en fase al detector. En la figura anterior vemos que la diferencia entre las trayectorias seguidas por los rayos adyacentes es $ad - bc$, y esto debe sea igual a $m\lambda$, donde m es un número entero. Por tanto, tenemos.

$$ad - bc = m\lambda \quad m = 0,1,2, \dots$$

$$h(\cos\theta - \cos\beta) = m\lambda$$

Para $m = 0$, esto da $\beta = \theta$. Por tanto, cuando el ángulo del rayo incidente es igual al ángulo del rayo difractado hay un máximo de intensidad en el detector. Esto nos dice, que debido a la repetición periódica regular de los puntos de la red, un plano de átomos “refleja” por lo menos parcialmente un haz de rayos X, de un modo muy similar al de un espejo que refleja la luz ordinaria.

Sin embargo, como un solo plano de átomos refleja solamente una parte de la intensidad de los rayos X incidentes, existe todavía otra condición que se debe satisfacer para que sea observable un diagrama de difracción de intensidad apreciable. Las ondas reflejadas por los planos paralelos sucesivos de átomos deben alcanzar en fase al detector para que se pueda producir un máximo de intensidad. La siguiente figura ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. Para que las ondas alcancen en fase al detector, la diferencia entre las distancias que ellos recorren debe ser igual a un número entero de longitudes de onda ($n\lambda$), en donde n es un número entero.

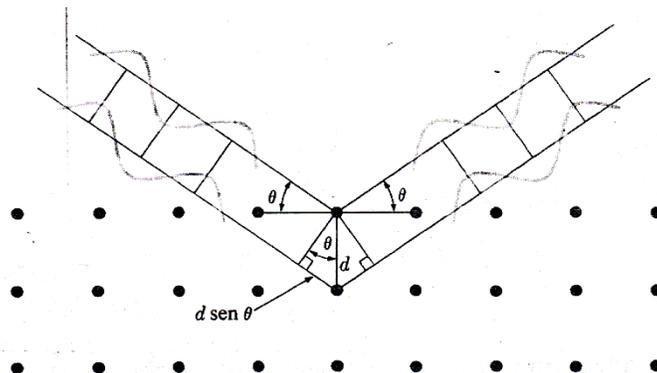


Figura 2.6. Difracción por planos sucesivos de átomos. Las ondas difractadas están en fase si $n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$.

En la figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2d \text{ sen } \theta$, donde d es la distancia entre los dos planos. Así tenemos, para la condición que debe cumplirse a fin de obtener un máximo de intensidad difractada.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad n = 1,2,3, \dots$$

A esta ecuación se le llama ecuación de difracción de Bragg, en honor de W. L. Bragg, quien fue el primero que la dedujo y empleó para analizar la estructura de los cristales. La ecuación de Bragg tiene dos aplicaciones importantes. Si se conoce la distancia “d” entre dos planos de la red cristalina, entonces puede calcularse la longitud de onda de los rayos X por la medida del ángulo de difracción θ . Este es el procedimiento que Moseley utilizó para determinar las longitudes de onda de los rayos X característicos emitidos por cada uno de los elementos en sus investigaciones que condujeron a la determinación de los números atómicos. Si en cambio, se conoce la longitud de onda λ de los rayos X, pueden computarse los espacios interplanares característicos de un cristal, a partir de las medidas de los ángulos de difracción θ . De este modo, se puede obtener una representación completa de la estructura de la red cristalina.

El factor más importante que interviene en la deducción de la ecuación de Bragg es la distancia regular que hay entre los planos de la red. La razón por la cual un único plano de átomos refleja a los rayos X del modo más eficiente cuando el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, es consecuencia de los espaciamientos regulares de los átomos en el plano. La derivación de la ecuación de Bragg demuestra que el hecho de que las reflexiones de los planos paralelos de las redes se refuercen unas a otras es una consecuencia de la distancia interplanar uniforme. Si la distribución de los átomos en los planos o la distancia entre los planos paralelos llega a ser irregular, como es el caso de los líquidos y en los sólidos amorfos, no se observan diagramas nítidos de difracción de rayos X.

En la siguiente figura se muestra el tipo más sencillo de aparato para observar la difracción de los rayos X.

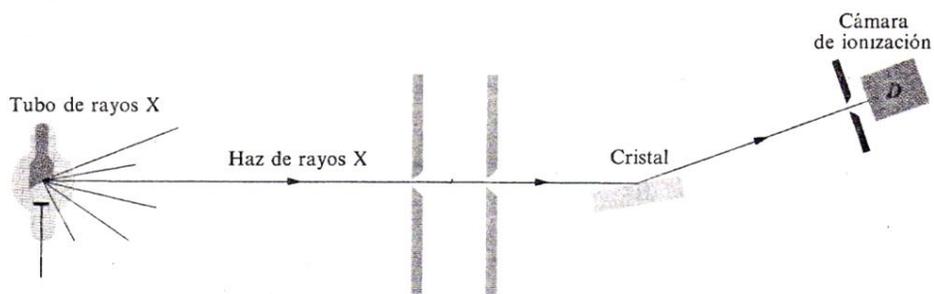


Figura 2.7. Representación esquemática del aparato de difracción de rayos X de Bragg.

Los rayos X de una sola longitud de onda chocan con un cristal que está montado en una plataforma giratoria. Se detecta la radiación difractada por la ionización que ella produce en la cámara D. Cuando se coloca el cristal a un ángulo arbitrario con respecto al rayo X incidente, muy poca radiación difractada alcanza al detector, ya que es posible que a este ángulo no haya plano de la red cristalográfica que satisfaga a la ecuación de Bragg para que haya una intensidad difractada máxima. Sin embargo, a medida que se hace rotar el cristal, algunos grupos de planos eventualmente llegan a estar alineados a un ángulo θ que satisface la ecuación de difracción de Bragg, y una señal fuerte aparece en el detector. A medida que se va rotando el cristal, esta señal desaparece, pero a otro ángulo θ puede aparecer otra señal de difracción cuando una nueva serie de planos de la red satisfaga a la ecuación de Bragg. Como muestra la red bidimensional de la figura 2.6 hay muchas series de planos paralelos en una malla, y así la radiación difractada se observa desde muchos ángulos. Sin embargo, sólo los planos de la red que contienen un gran número de átomos reflejarán los rayos X apreciablemente, por lo cual en la práctica se observa solamente la difracción de los planos reticulares más importantes.

2.1.3. Los rayos X y la densidad electrónica.

La medida de los ángulos de difracción y el empleo de la ecuación de Bragg conducen a la determinación de las distancias que hay entre los planos de una red cristalina. Hasta ahora se ha supuesto que los planos reticulares están formados por puntos sin estructura, cuya única característica es la capacidad de dispersar los rayos X. En realidad, los ocupantes de las posiciones de la red pueden ser átomos individuales o lo que es más probable, moléculas o grupos de moléculas de estructura algo complejas. Son los electrones de estas moléculas lo que causan la dispersión de los rayos X, y la eficiencia de esta dispersión y, por consiguiente la intensidad del diagrama de difracción depende del número y de la distribución de los electrones en los puntos de la red. La distribución electrónica está, por cierto determinada por la estructura de las moléculas que ocupan los puntos de la red. De modo que estudiando no solamente los ángulos en donde se difractan los rayos X, sino también la intensidad de la radiación difractada, es posible determinar la estructura de las moléculas que están en los puntos de la red.

En las aplicaciones más elegantes de esta técnica es posible obtener mapas de contorno de la densidad electrónica de moléculas muy complejas. La siguiente figura muestra la estructura de la molécula del naftaleno, $C_{10}H_8$, tal como ha sido determinada por los estudios de la intensidad de la difracción de los rayos X.

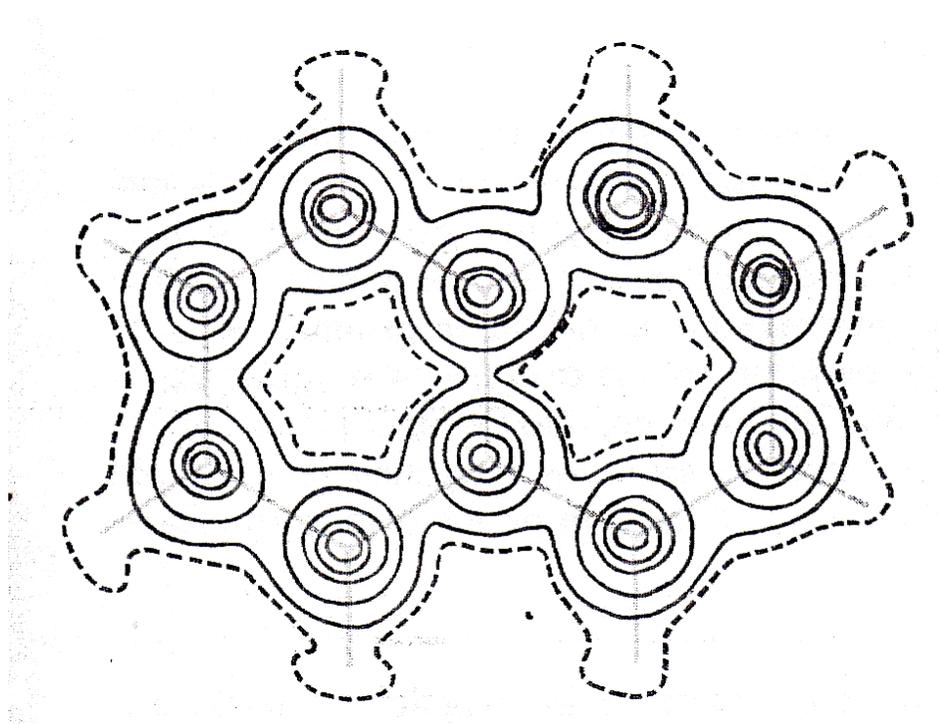


Figura 2.8. Mapa de la densidad electrónica del naftaleno. Las líneas punteadas corresponden a una carga electrónica de 0.5 por angstrom cúbico.

Los contornos representan líneas de densidad electrónica promedio constante, y muestran concluyentemente que la estructura geométrica del naftaleno es donde todos los átomos están situados en el mismo plano. Los mapas de contorno proporcionan valores muy precisos de las distancias que hay entre los núcleos y de los ángulos entre los enlaces. En consecuencia, la mayor parte de nuestro conocimiento de la estructura molecular se obtiene de los estudios con rayos X [20].

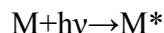
2.1.4. Análisis químico por rayos X.

Se ha visto que la distancia entre los planos de una red cristalina determina los ángulos a los cuales ocurren las difracciones fuertes de rayos X. Estas distancias interplanares son unas de las características más íntimas del cristal, porque están determinadas por el tamaño y la disposición de sus átomos. Cada compuesto cristalino posee su propia serie de distancias interplanares y, por tanto, su propia serie de ángulos de difracción de rayos X que, como una huella digital, puede ser utilizada para identificar a la sustancia.

Una de las aplicaciones más sencillas de identificación por rayos X es el comprobar o el desechar la existencia de un compuesto nuevo [22].

2.2. Espectroscopia UV-Visible.

La absorción de UV-Visible es un proceso en dos etapas, la primera implica una excitación electrónica:



El producto de la reacción entre M y el fotón $h\nu$, es una especie electrónicamente excitada que se representa por M^* . El tiempo de vida de la especie excitada es breve, su existencia acaba por algunos de los diversos procesos de relajación, como la conversión de la energía de excitación en calor o también se puede dar lugar a una nueva especie, este tipo de proceso se llama reacción fotoquímica.

2.2.1. Ley de Beer-Lambert.

La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. La espectrometría UV-Vis se utiliza con mayor frecuencia en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, usando la Ley de Beer-Lambert:

$$A = -\text{Log}_{10}(I/I_0) = \epsilon * c * L$$

Donde A es la absorbancia medida, I_0 es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, I es la intensidad de transmisión, L la longitud de ruta a través de la muestra, y c la concentración de las especies absorbentes. Para cada especie y longitud de onda, ϵ es una constante conocida como absorptividad molar. Esta constante es una propiedad fundamental molecular en un disolvente dado, a una temperatura y presión particular, y tiene como unidades $l/M \cdot cm$.

La ley de Beer-Lambert es útil para la caracterización de muchos compuestos, pero no sirve como relación universal para la concentración y absorción de todas las sustancias.

2.2.2. Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible.

El instrumento utilizado en la espectroscopia ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). La relación I / I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T).

La absorbancia (A) se basa en la transmisión:

$$A = -\log_{10}(\%T)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz (como el Spectronic 20), se opera en el intervalo de 190 a 800 nm. Como ventajas tiene un rendimiento energético mayor y compartimentos de muestra menos repletos:

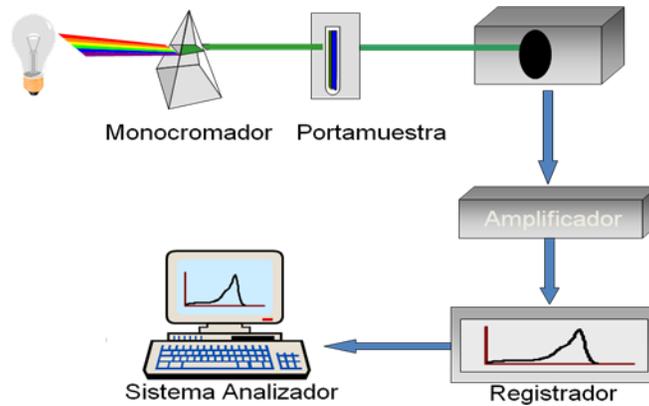


Figura 2.9. Partes básicas que componen a un espectrofotómetro de UV-visible.

En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Tiene un intervalo de longitud de onda de 195 a 850 nm. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia. A continuación se muestra un esquema de un espectrofotómetro de doble haz:

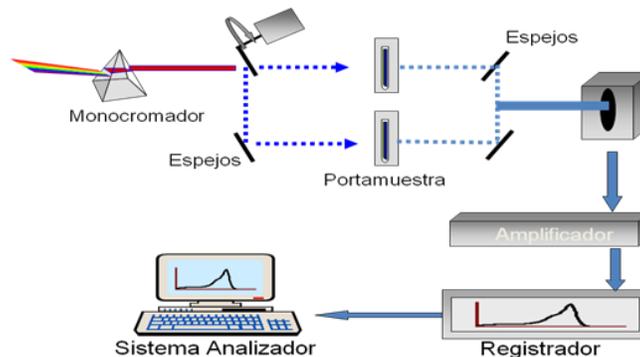


Figura 2.10. Espectrofotómetro de UV-visible con doble haz.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una celda transparente, conocida como cubeta. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta, L , en la Ley de Beer-Lambert. También se pueden usar tubos de ensayo como

cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles.

2.2.3. Espectro UV-Visible.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible, como se muestra en la figura 2.11.

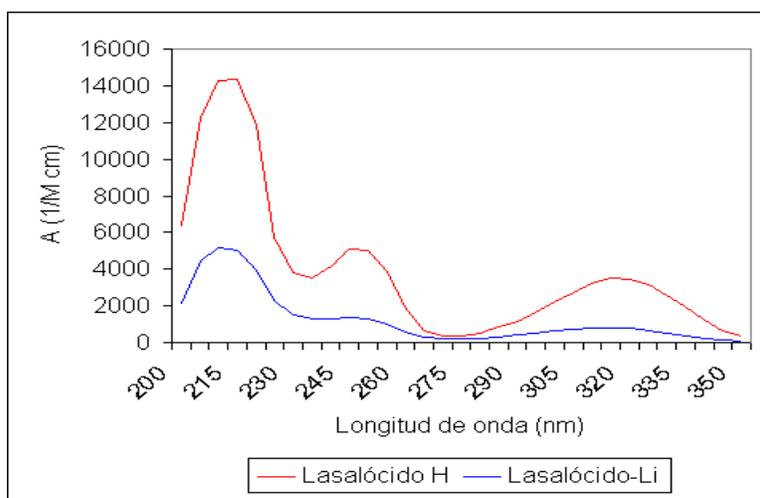


Figura 2.11. Espectro de UV-visible de Absorbancia frente a Longitud de Onda.

La longitud de onda se representa con el símbolo λ . Del mismo modo, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de absorción (ϵ) frente a la longitud de onda (λ). Este gráfico estándar sería efectivamente "la concentración corregida" y, por tanto, independiente de la concentración. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorción en el espectro se llama λ_{max} .

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones en la anchura de la hendidura (ancho de banda efectivo) en el espectrofotómetro [23].

2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución por sus siglas en inglés High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), es una modalidad de imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM), que permite la proyección de la imagen de las estructuras cristalográficas de una muestra en una escala atómica o muy fina, mediante un rayo de electrones altamente energéticos.

Debido a su alta resolución, es una valiosa herramienta para estudiar las propiedades de los materiales a nanoescala cristalina, como semiconductores y los metales. Con esta técnica también es posible observar la estructura de los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos, observando directamente las variaciones en la estructura local como sitios ocupados y vacantes, por lo tanto, esto complementa los resultados obtenidos por cristalografía de rayos X convencional que produce una estructura promedio.

En la actualidad la más alta resolución realizada es de 0.8 Å (0.08 nm). Con este tipo de microscopio se pueden observar muestras metálicas, cerámicas, poliméricas, biológicas, mineralógicas y geológicas (amorphas y cristalinas) en modos TEM convencional, TEM de alta resolución (HRTEM). Permite además de la obtención de imágenes con resolución atómica e información cristalográfica la obtención de la composición química de regiones tan pequeñas como 1 nm que hacen de esta técnica una poderosa herramienta de nanoanálisis, indispensable a la hora de resolver problemas de punta tanto en el ámbito de la investigación como la industria.

Para el nanoanálisis, se hace un análisis químico puntual, esto quiere decir que solo se realiza el estudio en un solo punto de la muestra; también se realizan perfiles de composición química y mapeo elemental cuantitativo en el rango nanométrico.

Las muestras analizadas deben tener características especiales. Deben ser transparentes al haz de electrones, para esto su espesor debe tener un orden de magnitud del orden de los nanómetros Pueden ser láminas delgadas que mediante un tratamiento de rebaje mecánico o iónico, se obtiene un espesor nanométrico o micro.

Los microscopios de electrones fueron desarrollados debido a las limitaciones de los microscopios de luz que están limitados por la física de la luz con una magnificación de 500x a 1000x y una resolución de 0.2 micrómetros. A principios de 1930, esta limitante teórica ha sido alcanzada y el deseo científico para ver los detalles finos de la estructura interior de células orgánicas. Esto requería una magnificación de 10,000x que no era posible con los microscopios de luz.

Los microscopios de transmisión electrónica (TEM) fueron los primeros microscopios electrónicos en ser desarrollados y su funcionamiento es exactamente igual que los microscopios de transmisión de luz, excepto que un rayo incidente de electrones es utilizado para ver a través de la muestra. Fueron desarrollados por Max Knoll y Ernst Ruska en Alemania en 1931.

2.3.1. Fundamento de la Técnica.

Consiste fundamentalmente en un cañón de electrones, lentes condensadores, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio; las demás son lentes electromagnéticas.

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la imagen intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales. Estas son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistencia del material.

Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

Los electrones que atraviesan la muestra podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que utiliza la lente objetiva para formar la imagen de la muestra. Si en lugar de enfocar el plano-imagen enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos; este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción. La relación entre el experimento de difracción (espacio recíproco) y la estructura del cristal esta medida por una función del tipo transformada de Fourier.

Existe un microscopio electrónico cuya característica principal es la alta calidad de su lente objetiva y la inclusión de una pequeña lente auxiliar que permite disminuir la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución. Por lo tanto a este se le llama de alta resolución. Para obtener las imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido. Mientras más grande es el número de haces difractados que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra [24].

Capítulo 3 Método Experimental

Las perovskitas se prepararon mediante el método de coprecipitación de soluciones acuosas.

Los reactivos que se utilizaron fueron: KF (fluoruro de potasio, marca Sigma-Aldrich, P.M. 58.10, ensayo 99.3%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Cobalto, Sigma-Aldrich, P.M. 237.93, ensayo 99.2%), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro Cúprico, Sigma-Aldrich, P.M. 170.48), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Níquel, Sigma-Aldrich, P.M.237.71, ensayo 97.7%). Todos los reactivos se encuentran en el laboratorio de Química de los Materiales cerámicos, en donde se realizaron las síntesis.

3.1. Procedimiento experimental.

En las 4 síntesis realizadas se pesaron cantidades estequiométricas respectivamente.

- 1.- Se pesaron en todos los casos 11 g de KF, se disolvieron en 20 mL de agua destilada y se les agregaron unas gotas de ácido nítrico concentrado.
- 2.- Esta solución se calentó en una parrilla para facilitar la disolución del KF.
- 3.- Por otro lado se pesaron 6.12 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4.27 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7.85 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 5.5 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y se disolvieron cada uno en 20 mL de agua destilada.
- 4.- Posteriormente cuando la solución de KF empezó a vaporizar, se le agregó la solución del cloruro metálico.
- 5.- La mezcla de las dos soluciones se dejó precipitar hasta que se observaron dos fases y se halla sedimentado por completo el precipitado para poder decantar el exceso de agua.
- 6.- Se hicieron de uno a dos lavados con etanol o con acetona, para eliminar el KCl remanente en el precipitado, ya que este se considera un producto no deseado para nuestra reacción y en nuestra síntesis.
- 7.- El lavado se removió por decantación.
- 8.- El precipitado fue secado a temperatura ambiente [14].

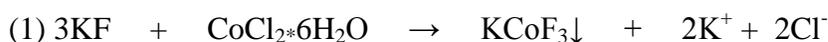
3.2. Preparación de las perovskitas de flúor nanoestructuradas, mediante el método de coprecipitación de soluciones acuosas.

El método de síntesis empleado fue el de coprecipitación de soluciones acuosas partiendo de fluoruro de potasio y cloruros metálicos. Los precipitados obtenidos se lavaron con agua y acetona para eliminar residuos de iones cloruro y potasio. Los precipitados se secaron a temperatura ambiente.

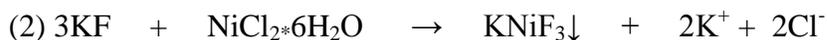
3.3. Reacciones y estequiometría.

Las reacciones químicas de las 4 síntesis son:

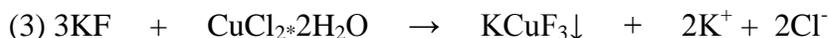
Rosa



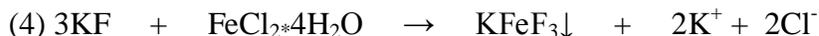
Verde



Azul



Café - rojizo



3.4. Obtención de patrones de difracción de rayos X por el método de polvos.

Los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000, utilizando la base de datos PDF2 Data Base 97 y el software EVA MFC Application versión 3,00. Las muestras se prepararon a través del método de la cámara de polvo, que consiste en triturar finamente el sólido (50-100mg) y colocarlo en un porta muestra para ser irradiado con la línea $K\alpha$ del $\text{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$; operado a 30 kV y 20 mA. Para garantizar un tamaño homogéneo y abundante de granos se pulverizaron las muestras; este procedimiento promueve la formación de todos los planos de simetría, que se exponen a los rayos X aumentando la sensibilidad de cada señal, ya que se mejora la relación señal/ruido.

Con la base de datos se identificaron los compuestos a los cuales se les asigna un número de tarjeta y de éstas se obtiene la información cristalográfica de cada compuesto.

Y por último, con esta información se obtuvieron los tamaños de partículas de las diferentes muestras mediante la ecuación de Scherrer [25].

3.5. Obtención de espectros UV-Visible por el método de reflectancia difusa.

Los espectros UV-Visible, se obtuvieron de un espectrofotómetro HR400 marca OCEAN OPTICS, por el método de reflectancia difusa, en el laboratorio de bajas temperaturas (FES – Cuautitlán).

3.6 Obtención de micrografías HRTEM.

Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), se obtuvieron de un microscopio electrónico marca JEOL modelo FASTEM 2010 en el Laboratorio Central de Microscopía (UNAM).

Capítulo 4 Resultados y Discusión.

4.1. Patrón de difracción de rayos X y factor de tolerancia de Goldschmidt para la perovskita KCoF_3 .

La figura 4.1 muestra el patrón de difracción de rayos X del precipitado seco de la muestra obtenida mediante la reacción química 1.

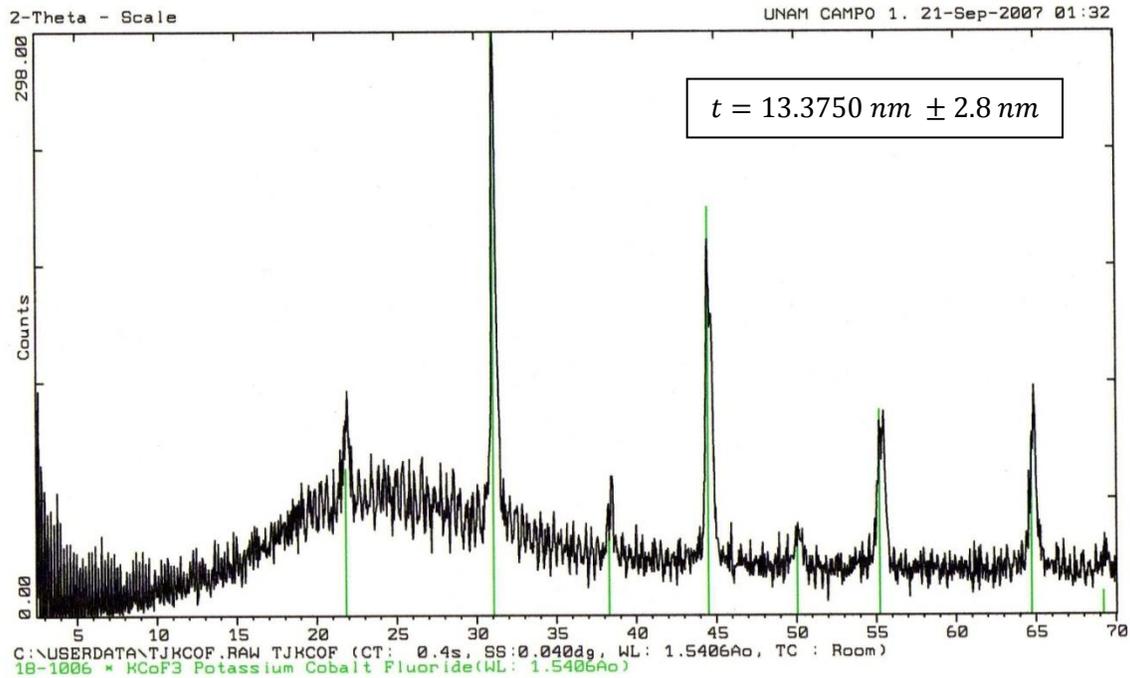


Figura 4.1 Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la perovskita cobalto (KCoF_3).

Se identifica como fase única de KCoF_3 con No. de tarjeta 18-1006 de JCPDS-ICDD corresponde a una estructura cúbica primitiva, con un grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ y parámetro de red $a = 4.0708 \text{ \AA}$; es de color púrpura medio o rosa.

Con los datos del patrón de difracción de rayos X se calculó el tamaño de partícula usando la ecuación de Scherrer, para todas las reflexiones, de la siguiente manera:

1)

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. de Scherrer}$$

Donde:

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

Por lo tanto tenemos que:

$$\beta = \frac{1}{2}(22.5 - 21.4) = 0.55^\circ$$

$$1 \text{ rad} - 53.7^\circ$$

$$x - 0.55^\circ$$

$$x = 0.0102 \text{ rad}$$

$$2\theta = 22$$

$$\theta = \frac{22.1}{2} = 11^\circ$$

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0102 \text{ rad} \times \cos 11^\circ} = 137.9386 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$137.9386 \text{ \AA} - x$$

$$x = 1.3793 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$x - 1.3793 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$t_1 = 13.7938 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

De esta forma se realizó el cálculo para cada uno de los picos que se observan en el patrón de difracción de rayos X de la perovskita de Co^{2+} (Ver apéndice B), dando tamaños de partícula de:

$$2) t_2 = 11.0682 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$3) t_3 = 15.7702 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$4) t_4 = 10.7312 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$5) t_5 = 15.3001 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$6) t_6 = 13.5868 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

Por último se sacó un promedio de todos estos resultados, dando un valor de **13.3750 ± 2.8 nm**.

Por otro lado, para determinar la estabilidad de la perovskita de Cobalto se realizó el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{(r_{K^+} + r_{F^-})}{\sqrt{2}(r_{Co^{2+}} + r_{F^-})}$$

Donde r_{K^+} , r_{F^-} y $r_{Co^{2+}}$ son los radios iónicos de cada elemento en unidades de Angstroms (Å), obtenidos de las tablas A1, A2 y A3 [6] y los valores son los siguientes:

$$r_{K^+} = 1.52 \text{ \AA}$$

$$r_{F^-} = 1.19 \text{ \AA}$$

$$r_{Co^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación tenemos que:

$$\tau = \frac{(1.52 + 1.19)}{[\sqrt{2}(0.72 + 1.19)]}$$
$$\tau = 1.00$$

Por lo tanto, de acuerdo con el rango que se tiene para predecir si una estructura es cúbica o no (0.8-1.0), podemos inferir que efectivamente se trata de una estructura cúbica de acuerdo con este criterio.

4.2. Patrón de difracción de rayos X y factor de tolerancia de Goldschmidt para la perovskita KNiF₃.

La figura 4.2 muestra el patrón de difracción de rayos X del precipitado seco de la muestra obtenida mediante la reacción química 2.

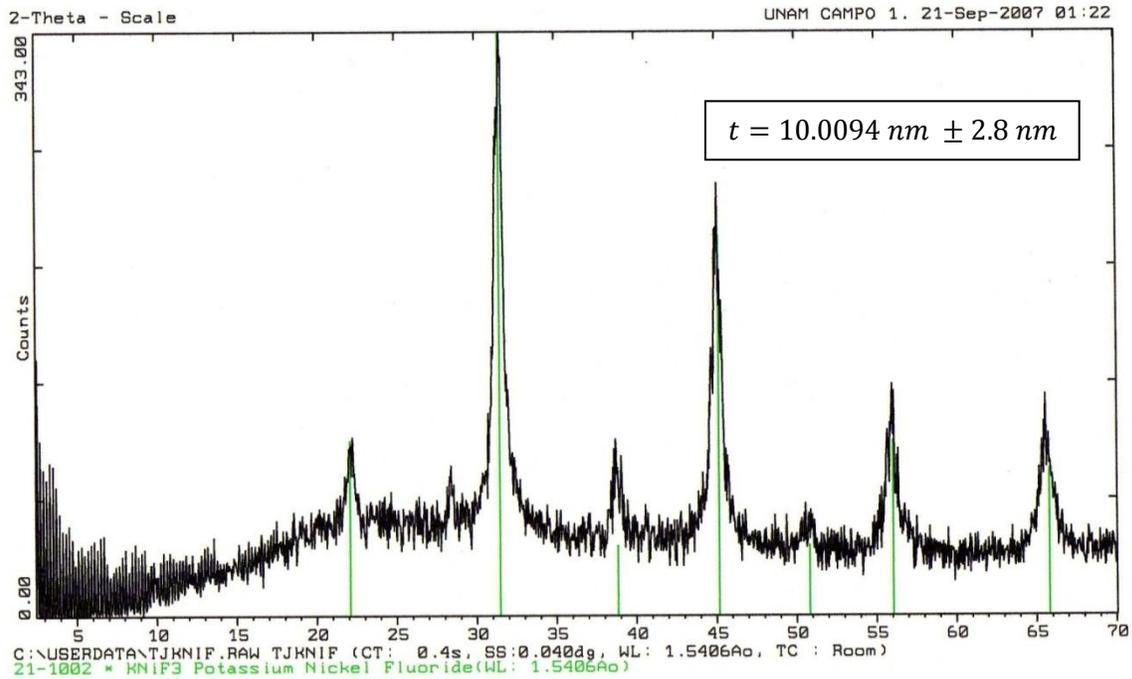


Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la perovskita de níquel (KNiF₃).

La figura 4.2 muestra el patrón de difracción de rayos X del precipitado seco de níquel (KNiF₃). Se identifica como fase única de KNiF₃ con No. de tarjeta 21-1002 de JCPDS – ICDD © Copyright 1989. Corresponde a una estructura cúbica primitiva con grupo espacial Pm3m y parámetro de red $a = 4.0127 \text{ \AA}$. Es de color amarillo – verde pálido y con los datos del patrón de difracción se calculo el tamaño de partícula con la ecuación de Scherrer, de la siguiente manera:

1)

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. de Scherrer}$$

Donde:

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

Por lo tanto tenemos que:

$$\beta = \frac{1}{2}(23 - 21.5) = 0.75^\circ$$

$$1 \text{ rad} - 53.7^\circ$$

$$x - 0.75^\circ$$

$$x = 0.0139 \text{ rad}$$

$$2\theta = 22.1$$

$$\theta = \frac{22.1}{2} = 11.05$$

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0139 \text{ rad} \times \cos 11.05^\circ} = 101.6353 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$101.6353 \text{ \AA} - x$$

$$x = 1.0163 \times 10^{-8}$$

$$1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$x - 1.0163 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$t_1 = 10.1635 \text{ nm}$$

De esta forma se realiza el cálculo para cada uno de los picos que se observan en el patrón de difracción de rayos X para la perovskita de Ni^{2+} (Ver apéndice B), dando tamaños de partícula de:

$$2) t_2 = 9.1178 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$3) t_3 = 10.0794 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$4) t_4 = 8.8770 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$5) t_5 = 11.8094 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

Por último se sacó un promedio de todos estos resultados, dando un valor de **10.0094 nm ± 2.8 nm** para el tamaño de partícula de la perovskita de KNiF₃.

Por otro lado, para determinar la estabilidad de la perovskita de Níquel se realizó el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{(r_{K^+} + r_{F^-})}{\sqrt{2}(r_{Ni^{2+}} + r_{F^-})}$$

Donde r_{K^+} , r_{F^-} y $r_{Ni^{2+}}$ son los radios iónicos de cada elemento en unidades de Angstroms (Å), obtenidos de las tablas A1, A2 y A3 del apéndice A [6] y los valores son los siguientes:

$$r_{K^+} = 1.52 \text{ \AA}$$

$$r_{F^-} = 1.19 \text{ \AA}$$

$$r_{Ni^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación tenemos que:

$$\tau = \frac{(1.52 + 1.19)}{[\sqrt{2}(0.69 + 1.19)]}$$

$$\tau = 1.02$$

Por lo tanto, de acuerdo con el rango que se tiene para predecir si una estructura es cúbica o no (0.8-1.0), podemos inferir que efectivamente se trata de una estructura cúbica de acuerdo con este criterio.

La figura 4.3 muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la nanoestructura tipo perovskita para níquel (KNiF₃), en la cual se observa una disminución en la altura de los picos y una mayor definición de estos.

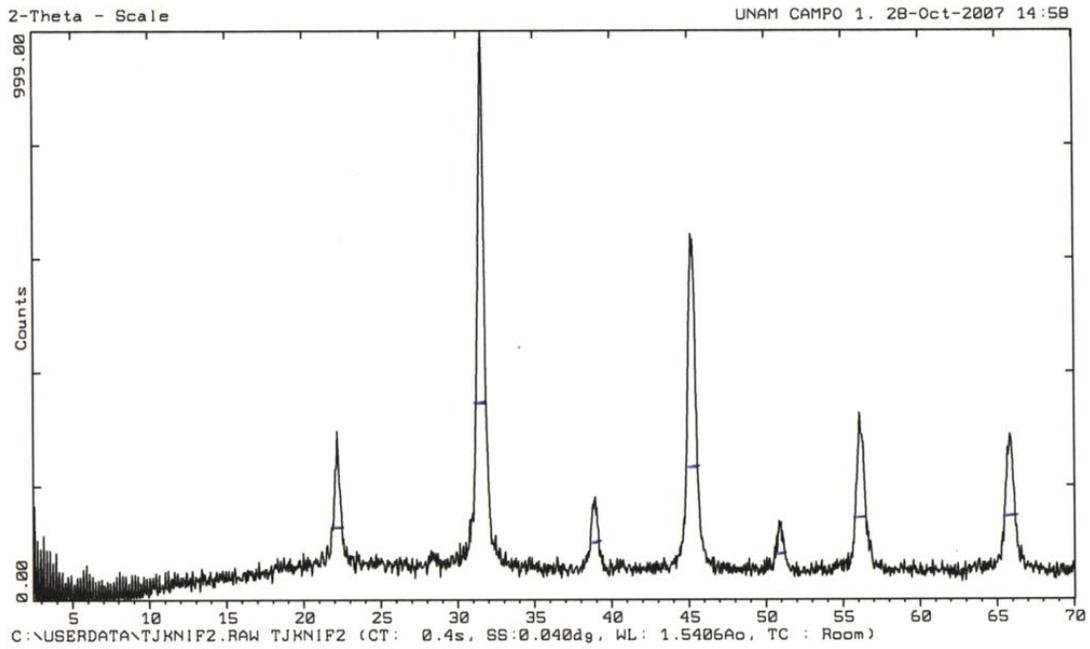


Figura 4.3. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la perovskita de KNiF_3

4.3. Patrón de difracción de rayos X y factor de tolerancia de Goldschmidt para la perovskita KCuF_3 .

La figura 4.4 muestra el patrón de difracción de rayos X del precipitado seco de la muestra obtenida mediante la reacción química 3.

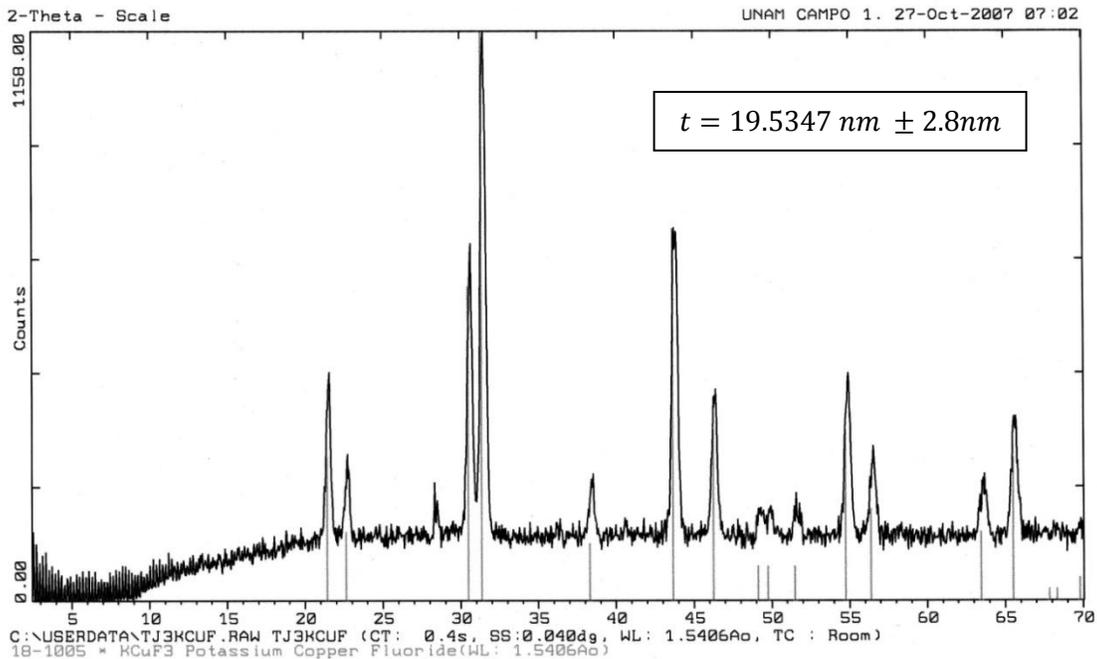


Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la perovskita de cobre (KCuF_3).

La figura 4.4 muestra el patrón de difracción de rayos X del precipitado seco de cobre (KCuF_3). Se identifica como fase única de KCuF_3 con No. de tarjeta 18-1005 de JCPDS – ICDD © Copyright 1989. Corresponde a una estructura tetragonal con grupo espacial $P4mm$ y parámetro de red $a = 4.1429 \text{ \AA}$, $c = 3.9260 \text{ \AA}$. Es de color azul pálido y con los datos del patrón de difracción de rayos X se calculó el tamaño de partícula con la ecuación de Scherrer, de la siguiente manera:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

t = Tamaño de partícula.

$k = 0.9$ Constante de Scherrer

$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ Longitud de onda impuesta en el equipo para la obtención de los patrones de difracción de rayos X.

θ = Ángulo de difracción de rayos X originado por el rayo incidente y el rayo refractado en cada una de las muestras.

β = Diferencia de longitudes de onda que ocasionan la señal en el equipo para determinado elemento presente en la perovskita y se calcula de la siguiente manera:

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

Donde:

$2\theta_2$ y $2\theta_1$ = Son valores obtenidos de los patrones de difracción de rayos X para cada una de las perovskitas.

El cálculo procede como sigue:

1)

$$\beta = \frac{1}{2}(21.8 - 21.1) = 0.35^\circ$$

$$1 \text{ rad} - 53.7^\circ$$

$$x = 0.35^\circ$$

$$x = 0.00652 \text{ rad}$$

$$2\theta = 21.4^\circ$$

$$\theta = \frac{22.4^\circ}{2} = 10.7^\circ$$

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.00652 \text{ rad} \times \cos 10.7^\circ} = 216.5021 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$216.5021 \text{ \AA} - x$$

$$x = 2.1650 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$x = 2.1650 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$t_1 = 21.6502 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

Y de esta manera se realiza el cálculo para cada uno de los picos que se observan en el patrón de difracción de rayos X para la perovskita de Cu^{2+} (Ver apéndice B), dando tamaños de partícula de:

$$2) t_2 = 22.0502 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$3) t_3 = 17.1832 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$4) t_4 = 17.8268 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$5) t_5 = 17.9952 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$6) t_6 = 18.6370 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$7) t_7 = 21.1117 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

$$8) t_8 = 19.8234 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$$

Por último se obtiene un promedio de todos estos dando un valor de $\bar{t} = 19.5347$ para la perovskita de KCuF_3 .

Para determinar la estabilidad de la perovskita de cobre se realizó el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt de la siguiente manera:

$$t = \frac{(r_{K^+} + r_{F^-})}{\sqrt{2}(r_{Cu^{2+}} + r_{F^-})}$$

Donde r_{K^+} , r_{F^-} y $r_{Cu^{2+}}$ son los radios iónicos de cada elemento en unidades de Angstroms (Å), obtenidos de las tablas A1, A2 y A3 del apéndice A [6] y los valores son los siguientes:

$$r_{K^+} = 1.52 \text{ \AA}$$

$$r_{F^-} = 1.19 \text{ \AA}$$

$$r_{Cu^{2+}} = 0.71 \text{ \AA}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación tenemos que:

$$\tau = \frac{(1.52 + 1.19)}{[\sqrt{2}(0.71 + 1.19)]}$$

$$\tau = 1.01$$

Por lo tanto, de acuerdo con el rango que se tiene para predecir si una estructura es cúbica o no (0.8-1.0), podemos inferir que efectivamente se trata de una estructura cúbica de acuerdo con este criterio.

4.4. Patrón de difracción de rayos X para los compuestos de KFeF_3 y KFe_2F_6 .

La figura 4.5 muestra el patrón de difracción de rayos X del precipitado seco de la muestra obtenida mediante la reacción química número 4.

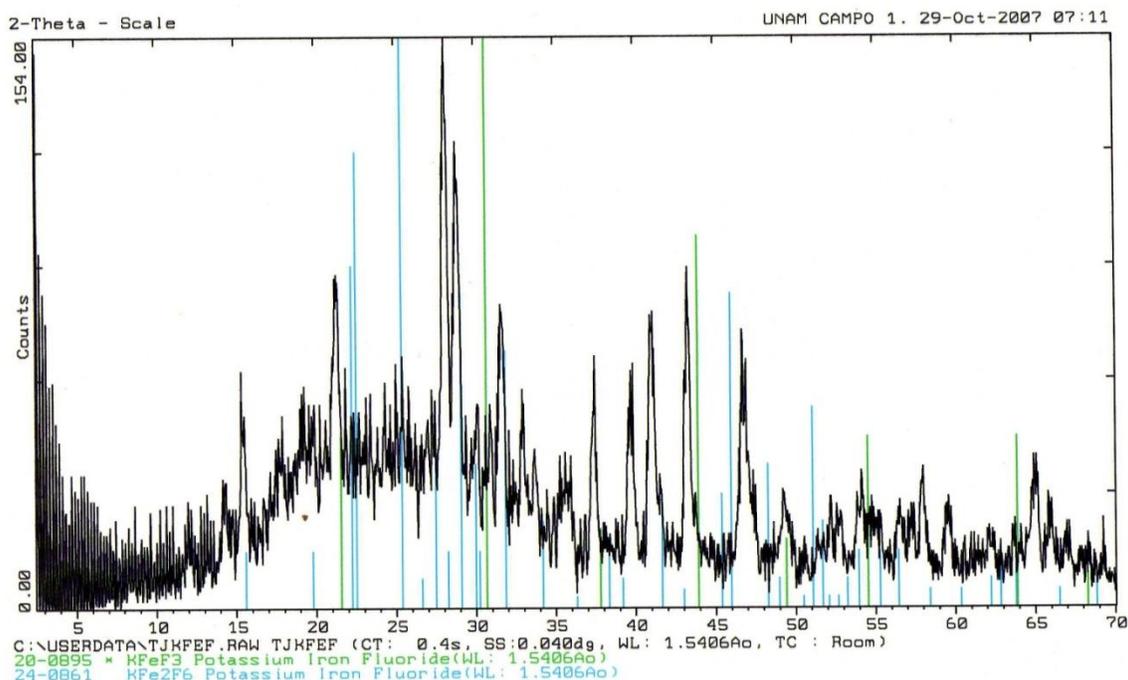


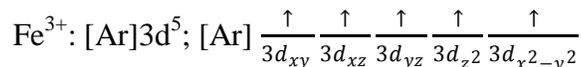
Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X del precipitado seco obtenido de la reacción 4.

Este precipitado se esperaba identificar como KFeF_3 sin embargo se identificaron dos fases cristalinas que son: KFeF_3 y KFe_2F_6

No fue posible obtener la perovskita de KFeF_3 debido a la inestabilidad que presenta el ion Fe^{2+} en soluciones acuosas.

El resultado anterior se puede explicar en base a lo siguiente:

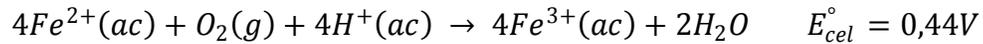
Los estados de oxidación más estables ó que se encuentran más frecuentemente en la naturaleza para el cobalto, el níquel y el cobre son +2 y +3, a diferencia del hierro que solo es más estable el estado de oxidación +3.



La configuración electrónica Fe^{3+} con una subcapa d semillena con todos sus electrones desapareados tiene una estabilidad especial en relación con las de Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , ya

que ninguno de ellos puede perder un electrón y tener una subcapa $3d$ semillenas. El Co^{3+} y Ni^{3+} no se forman fácilmente y el Cu^{1+} se desproporciona en disolución.

- El $\text{Fe}^{2+}_{(ac)}$ es oxidado espontáneamente a $\text{Fe}^{3+}_{(ac)}$ por el $\text{O}_{2(g)}$ a 1 atm en una disolución con $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.



Esta reacción sigue siendo espontánea incluso con presiones parciales del O_2 inferiores y en medios menos ácidos.

4.5. Espectro UV-Visible para la perovskita KCoF_3 .

La figura 4.6 muestra el espectro de reflectancia para la perovskita de KCoF_3 .

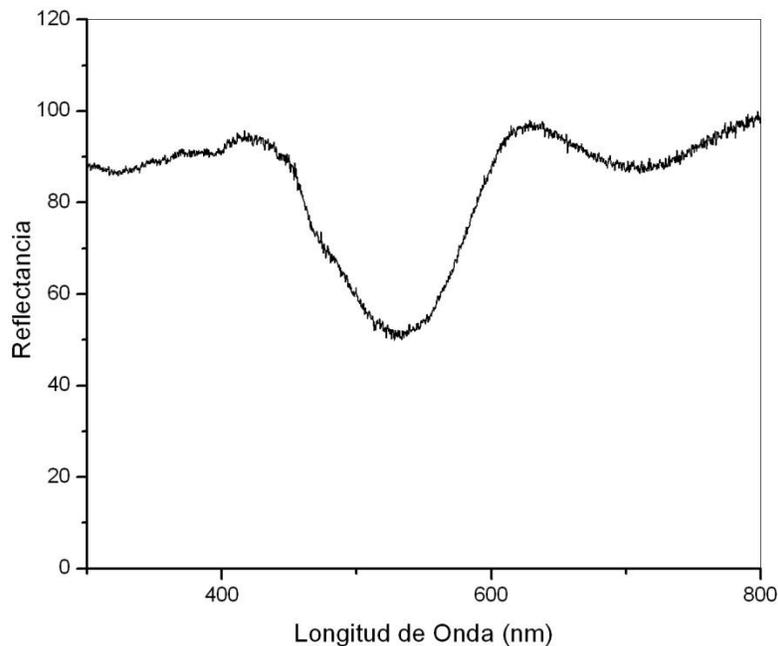


Figura 4.6. Espectro UV-visible de KCoF_3

Se observa una banda de absorción ubicada en 521 nm que corresponde a una transición electrónica: ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ del Co^{2+} en coordinación octaédrica. El color absorbido a esa longitud de onda es, de acuerdo a la tabla 4, verde y el color transmitido que es el que el ojo humano observa es el color púrpura, que corresponde con el color obtenido para esta perovskita.

4.6. Espectro UV-Visible para la perovskita KNiF₃.

La figura 4.7 muestra el espectro de reflectancia para la perovskita de KNiF₃.

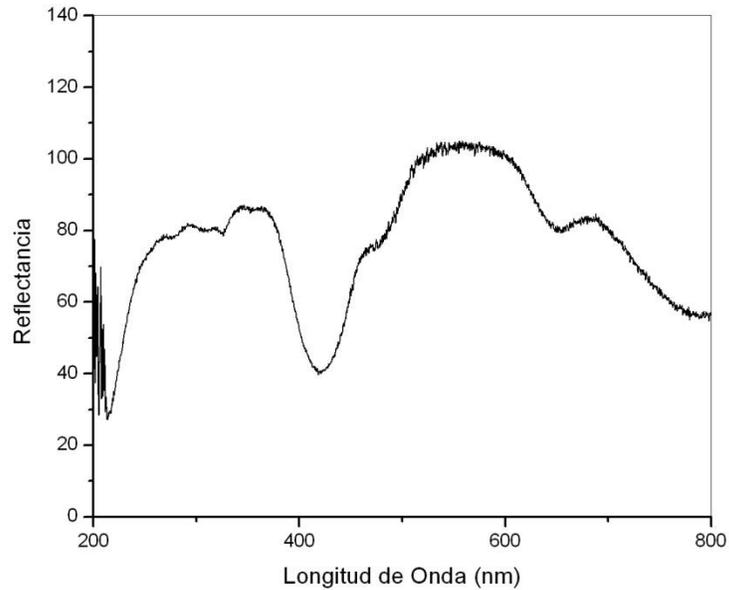


Figura. 4.7. Espectro UV-Visible correspondiente a la perovskita de KNiF₃

Se observa una banda de absorción ubicada en 417 nm que corresponde a la transición electrónica: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ del Ni²⁺ en coordinación octaédrica. El color absorbido a esa longitud de onda es, de acuerdo a la tabla 4, violeta y el color transmitido que es el que el ojo humano observa es el color amarillo-verde, que corresponde con el color obtenido para esta perovskita.

4.7. Espectro UV-Visible para la perovskita KCuF_3 .

La figura 4.8 muestra el espectro de reflectancia para la perovskita de KCuF_3 .

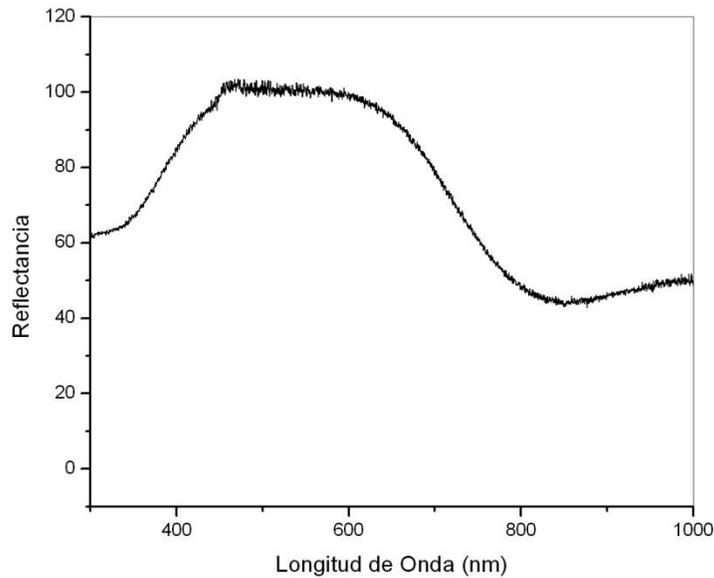


Figura 4.8. Espectro UV-Visible correspondiente a la perovskita de KCuF_3

Se observa una banda de absorción ubicada en 710 nm que se atribuye a la transición electrónica: ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ del Cu^{2+} en coordinación octaédrica. El color absorbido a esa longitud de onda es, de acuerdo a la tabla 4, rojo y el color transmitido que es el que el ojo humano observa es el color azul-verde, que corresponde con el color obtenido para esta perovskita. Esta estructura presenta dos enlaces cortos de Cu – F de 1.89, dos enlaces cortos de Cu – F de 1.96 Å y dos enlaces largos de Cu – F de 2.25 Å.

4.8. Micrografías HRTEM para las perovskitas KCoF_3 , KNiF_3 y KCuF_3 .

Las figuras 4.9., 4.10., 4.11. y 4.12. muestran las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las perovskitas KCoF_3 , KNiF_3 y KCuF_3 respectivamente.

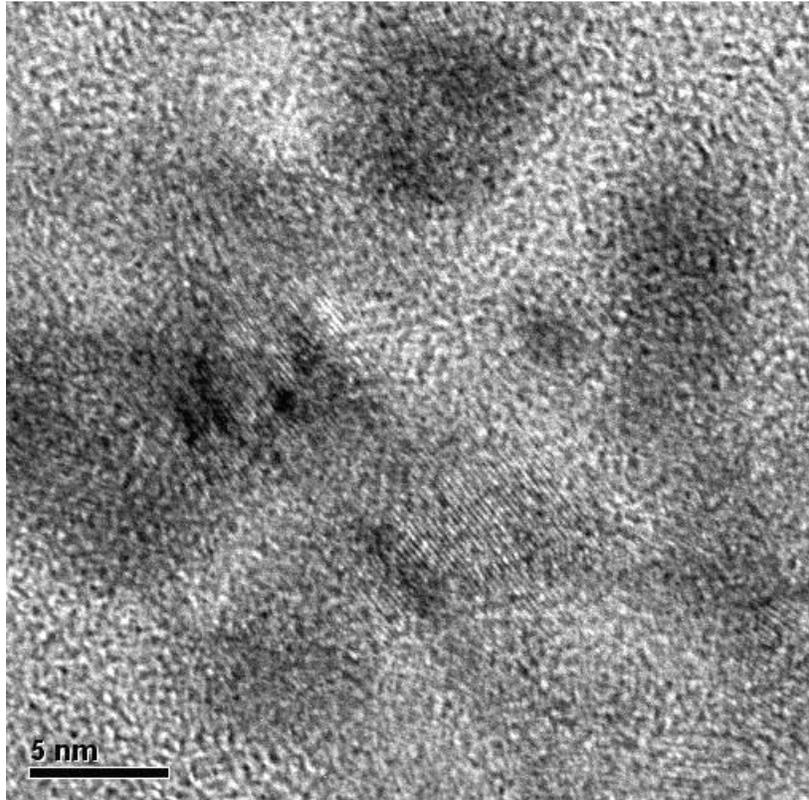


Fig. 4.9. Micrografía HRTEM de KCoF_3 .

Se observan nanopartículas de forma esférica de tamaños entre 6.43 y 13.47 nm muy similares a los obtenidos mediante datos de difracción.

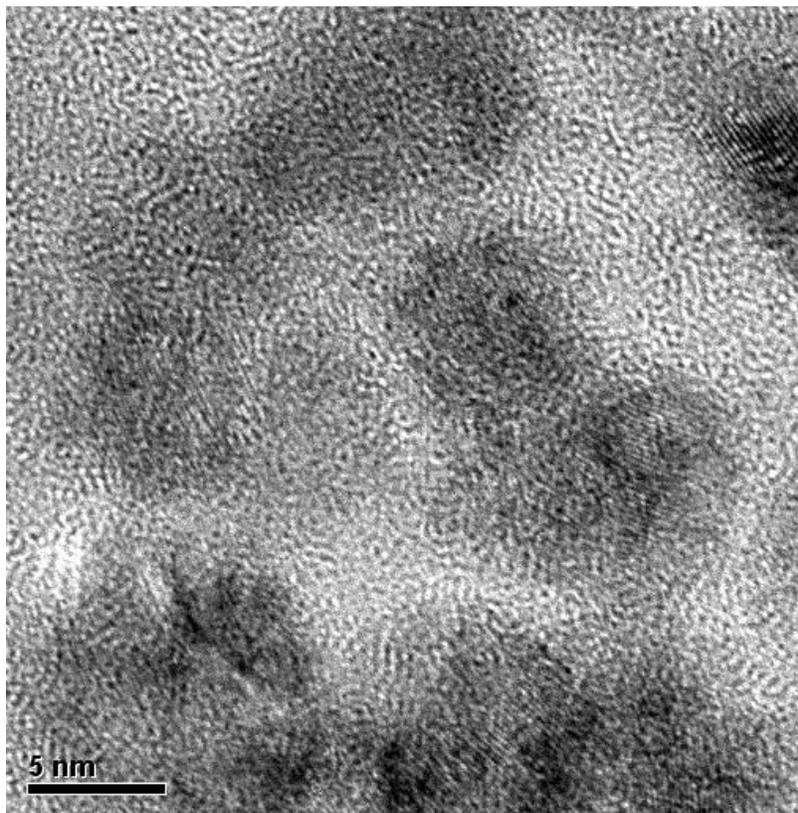


Fig. 4.10. Micrografía HRTEM de KNiF₃.

Se observan nanopartículas de forma esférica de tamaños entre 6.08 y 10.14 nm muy similares a los obtenidos mediante datos de difracción para esta perovskita que fue la más pequeña de todas.

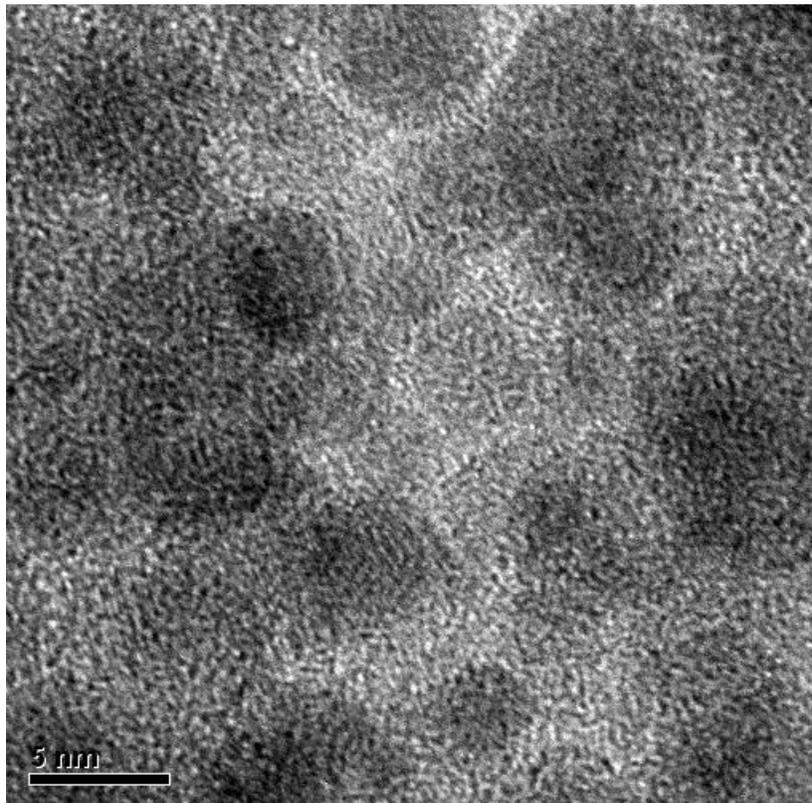


Fig. 4.11. Micrografía HRTEM de KNiF₃.

Esta figura muestra la micrografía de la perovskita de níquel en donde se pueden observar partículas esféricas aún más pequeñas a las mencionadas anteriormente, incluso por debajo de los 5 nm y se ven más definidas.

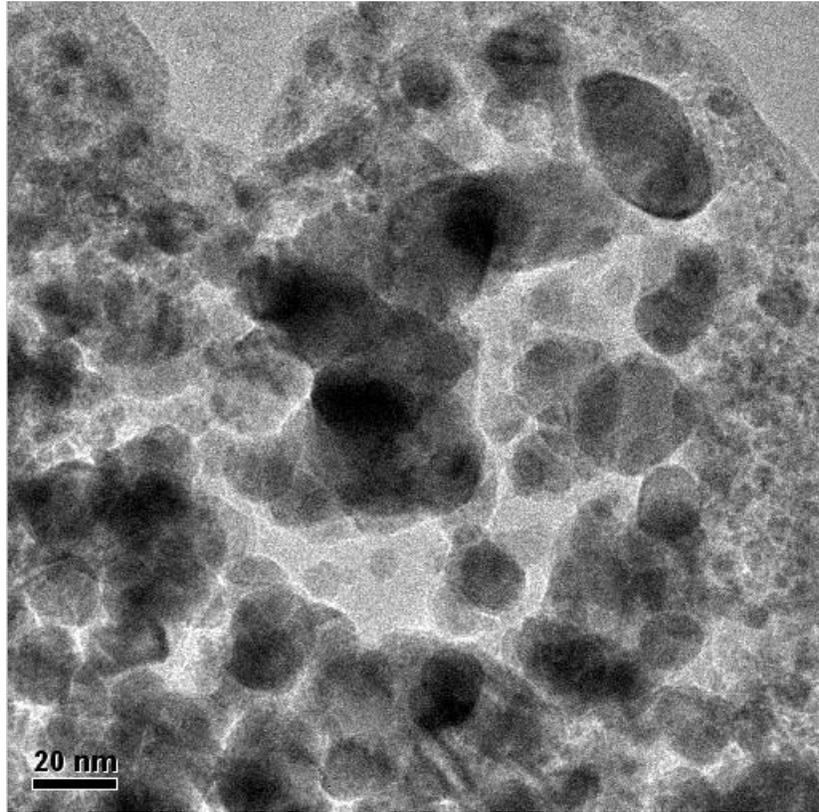


Fig. 4.12. Micrografía HRTEM de KCuF_3 .

La figura 4.12. muestra la micrografía de la perovskita de cobre, en donde se puede observar partículas de formas muy variadas (esféricas, ovaladas, amorfas), y tamaños de partícula que van desde los 10 hasta los 35 nm, lo que nos indica que presenta la distorsión de Jahn-Teller y el dato obtenido por difracción es más confiable para determinar el tamaño de partícula.

La Figura 4.13. muestra imágenes de una fotografía normal de las tres perovskitas obtenidas

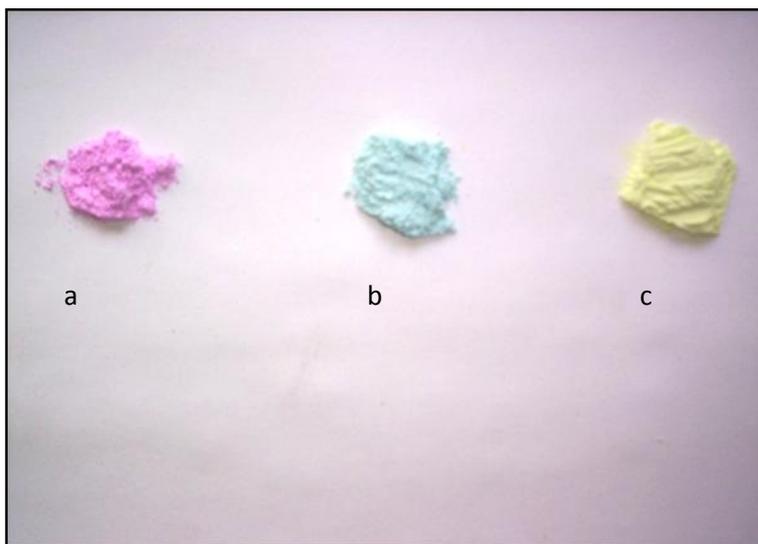


Figura 4.13. Fotografía normal de las tres muestras obtenidas. a) Perovskita de KCoF_3 ; b) Perovskita KCuF_3 ; c) Perovskita KNiF_3 .

La figura 4.13. muestra físicamente los colores que presentan los compuestos de las perovskitas obtenidas en el laboratorio de química de los materiales cerámicos, con el método de síntesis descrito anteriormente y con las que se desarrolló este trabajo de investigación. Como se puede observar la perovskita de cobalto es de un color rosa o púrpura claro, la perovskita de cobre presenta un color azul pálido y la perovskita de níquel presenta un color verde pálido o amarillo claro.

4.9. Tabla final de resultados.

Compuesto	Estructura cristalina	Tamaño de partícula (nm) Scherrer	Tamaños de partícula HRTEM (nm)	λ máxima de absorción (nm)	Color Absorbido	Color Transmitido (Observado)
KCoF_3	Cúbica (P)	13.3750 ± 2.8	8.75	521	Verde	Púrpura
KNiF_3	Cúbica (P)	10.0094 ± 2.8	6.81	417	Violeta	Amarillo-Verde
KCuF_3	Tetragonal	19.5347 ± 2.8	18.10	710	Rojo	Azul-Verde

Conclusiones.

El método de síntesis de coprecipitación de soluciones acuosas es efectivo para preparar las perovskitas de flúor nanoestructuradas y es un proceso bastante económico por que la síntesis se lleva a cabo a temperatura ambiente. Además tres de las cuatro perovskitas sintetizadas se obtuvieron en fase única, a excepción de la perovskita de hierro.

La perovskita de KNiF_3 es la que se obtuvo en tamaño de partícula más pequeño que fue de 10.0094 ± 2.8 nm. Las perovskitas de KCoF_3 y KCuF_3 , presentan tamaños de partícula de 13.3750 ± 2.8 y 19.5347 ± 2.8 respectivamente.

Las perovskitas KCoF_3 y KNiF_3 presentan estructura cúbica primitiva y el grupo espacial que las representa es el $\text{Pm}3\text{m}$. En cuanto a la perovskita de KCuF_3 , presenta estructura tetragonal y el grupo espacial que la representa es el $\text{P}4\text{mm}$. Esta perovskita presenta el efecto de distorsión de Jahn-Teller.

Con la obtención del factor de tolerancia de Goldschmidt para las tres perovskitas estudiadas, logramos comprobar la estabilidad de dichas perovskitas y qué tipo de estructura cristalina presentan, generalmente el factor de tolerancia de Goldschmidt se aplica a óxidos, sin embargo en esta ocasión se aplicó a fluoruros.

La técnica de difracción de rayos X es buena para determinar las estructuras cristalinas, ya que esta realiza un análisis extensivo de la muestra que se está estudiando a diferencia de la técnica de HRTEM que hace un análisis puntual de la misma.

La técnica de espectroscopia UV-Visible es adecuada para determinar los ambientes de coordinación de los iones divalentes: Co, Ni y Cu.

Con la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM se logró comprobar la existencia de las nanopartículas obtenidas.

Se logró realizar un buen análisis cualitativo mediante las técnicas antes mencionadas a los productos obtenidos, lo que nos permitió determinar sus estructuras cristalinas, su tamaño de partícula y su color, que son propiedades que definirán en estudios posteriores sus posibles usos o aplicaciones.

Referencias.

1. WYCKOFF, R. W. L., *"The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds"*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1970.
2. TSUKUDA, Noboru and Atsushi Okazaki; *"Stacking Disorder in $KCuF_3$ "*; Journal of the Physical Society of Japan, Volumen 33, No. 4; Octubre 1972; P. 1088-1099.
3. GOLDSCHMIDT, V. M., Barth, T., Lunde, G. & Zachariasen, W. H. (1926). Skr. Norske Vidensk. Akad. 1, Mat.-Nat. Kl. No. 2.
4. COTTON, F. Albert; Wilkinson, G.; Murillo, C. A. *"Advanced Inorganic Chemistry"* (6th ed.). New York: Wiley. (1999).
5. HUHEEY, James E., Ellen A. Keiter y Richard L. Keiter *"Química Inorgánica (Principios de estructura y reactividad)"*; ed. Alfaomega; Traducido de la Cuarta Edición, Julio de 2007.
6. GLENE, Roddgers. *"Química inorgánica"*, Editorial Mc Graw Hill, México, 1995.
7. PETRUCCI, Ralph H. *"Química General"*, 8ª ed., Editorial Prentice Hall, México, 2003.
8. [DEFINICIÓN DE LA IUPAC](#) COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICIÓN.
9. CHANG, Raymond, *"Química"*, Cuarta edición, Ed. McGraw-Hill, México 1995.
10. MANKU G.S.; *"Principios de Química Inorgánica"*; ed. McGraw-Hill; México, 1980.
11. WEST, R. Anthony; *"Basic Solid State Chemistry"*; 1984. Ed. Hardcover.
12. KLABUNDE, J; *"Nanoscale materials in Chemistry"*; ed. J. Wiley; New York; 2001.
13. MENDOZA, Uribe Guadalupe, Rodríguez, López José Luis. *"La nanociencia y la nanotecnología: Una revolución en curso"*, pp. 161-186, Perfiles Latinoamericanos, Enero-Junio, número 029, México 2007.
14. FENG, L. M. Jiang, M. Zhu, H. B. Liu, X. and Zhou, C. H. Li; *"Formability of ABO_3 cubic perovskites"*; Journal of Physics and Chemistry of Solids; doi: 10.1016/j.jpcs.2007.11.007; © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved; P. 1-8.

15. ELEY, D. D. **“Advances in Catalysis”**, Contributors. TEJUCA, Luis G. et al, **“Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides”**, Pag. 237-319. Volume 36, Ed. ELSEVIER, in San Diego California by ACADEMIC PRESS, INC, 1989.
16. LANGLEY, Richard H. Colleen K. Schmitz and Maureen B. Langley; **“The Synthesis and Characterization of Some Fluoride Perovskites”**; Volumen 61; No. 7; Julio 1984; P. 643-645.
17. WELLS, A. F. **Structural Inorganic Chemistry**, 4ª Edición, Editorial Oxford University, Inglaterra 1975.
18. BRANKOVIC', G. V. Vukotic', Z. Brankovic', J. A. Varela; **“Investigation on possibility of mechanochemical synthesis of CaTiO₃ from different precursors”**; Journal of the European Ceramic Society; Volumen 27; doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.051; © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved; P. 729-732.
19. CALLISTER, William D. Jr. **“Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”**; Ed. Reverté.
20. MAHAN, H. Bruce, **“Química Curso Universitario”**, Ed. Fondo Educativo Interamericano, E.U.A. 1977.
21. BERTIN, E.P., **“Principles and practice of X-Ray Spectrometric Analysis”**, 2a ed., pags.972-976, New York, 1975.
22. RICHARD A. Flinn y PAUL K. Trojan. **“Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones”** Editorial McGraw-Hill. 3ª Edición 1989.
23. SKOOG, Douglas A.; **“Análisis Instrumental”**; ed. McGraw-Hill; Cuarta Edición; Diciembre, 1991.
24. YACAMAN, José Miguel, Reyes José, Microscopia Electrónica **“Una visión del microcosmos”**, Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, México, 1995.
25. CULLITY, B. D., **“Elements of X-ray diffraction”**, Editorial Addison-Wesley ERS B. V., 2001. Inglaterra.
26. DANIEL , Ph. J. Toulouse, J.Y. Gesland and M. Rosseau; **“Raman-scattering investigation of the hexagonal perovskite RbZnF₃”**; Volumen 52; No. 13; Octubre 1995; © 1995 The American Physical Society; P. 9129-9132.

27. ZHANG, Meng, Zhenghua, Wang, Maosong, Mo, Xiangying, Chen, Riu Zhang, Weichao, Yu and Yitai, Qian; "*A simple approach to synthesize KNiF₃ hollow spheres by solvothermal method*"; Materials Chemistry and Physics; Volumen 89; doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.09.016; © 2004 Elsevier B. V. All rights reserved; P. 373-378.
28. HYDE, B. G. "*Inorganic Crystal Structures*"; Research School of Chemistry; The Australian National University; ed. John Wiley and sons; 1989.
29. SMART, Lesley and Elaine, MOORE; "*An Introduction Solid State Chemistry*"; Department of Chemistry; The open University, UK; ed. Chapman & Hall; University and professional division, 1992.
30. MARK, J. Schulz, D. Kelkar Ajit and J. Sundaresan Mannur; "*Nanoengineering of structural, functional, and smart materials*"; ed. Taylor & Francis group; Published by CRC press, 2006.
31. PAUL, Matsumoto S. "*Trends in Ionization Energy of Transition-Metal Elements*" *J. Chem. Educ.* **2005** 82, 1660.
32. WILLIAM D., Callister. "*Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales*". Editorial Reverté, S.A. España 1995.
33. WILLIAM F., Smith. "*Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*". Editorial Mcgraw-Hill. España. 1999.
34. SHACKERLFORD, "*Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*"; Cuarta edición; Ed. Prentice Hall, 1998.
35. SPENCE, John C. H. "*Experimental high-resolution electron microscopy*", New York: Oxford U. Press. (1988).
36. KAR, J. K. et al. / "*Journal of Alloys and Compounds*" 461 (2008) 77-84.

Apéndices.

Apéndice A. Tablas de radios iónicos de Shannon-Prewitt [6].

La tabla A1 muestra los radios iónicos de Shannon-Prewitt para cationes en unidades de Angstrom (Å). La carga de los cationes es la misma que el número de grupo excepto como se observa en los actínidos.

N.C.	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	
3	Li	Be								B	C	N			
4	—	0,30								0,15	0,06	0,044			
6	0,73	0,41								0,25	0,29	—			
8	0,90	0,59								0,41	0,30	0,27			
4	Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl	
6	1,13	0,71								0,53	0,40	0,31	0,26	0,22	
8	1,16	0,86								0,675	0,540	0,52	0,43	0,41	
8	1,32	1,03								—	—	—	—	—	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
6	1,51	—	—	0,56	0,495	0,40	0,39	0,74	0,74	0,61	0,530	0,475	0,42	0,39	
8	1,52	1,14	0,885	0,745	0,68	0,58	0,60	0,91	0,880	0,760	0,670	0,60	0,56	0,53	
8	1,65	1,26	1,010	0,88	—	—	—	—	1,040	—	—	—	—	—	
2	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
4	—	—	—	—	—	—	—	0,81	—	—	—	—	—	—	
6	—	—	—	0,73	0,62	0,55	0,51	1,14	0,92	0,76	0,69	—	0,57	0,56	
8	1,66	1,32	1,040	0,86	0,78	0,73	0,70	1,16	1,09	0,940	0,830	0,74	0,70	0,67	
8	1,75	1,40	1,159	0,98	0,88	—	—	1,29	1,24	1,06	0,95	—	—	—	
4	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
6	—	—	—	0,72	—	0,56	0,52	—	1,10	0,89	—	—	—	—	
8	1,81	1,49	1,172	0,85	0,78	0,74	0,67	1,51	1,16	1,025	0,79	0,90	0,81	0,76	
8	1,88	1,56	1,300	0,97	0,88	—	—	—	1,28	1,12	0,915	—	—	—	
6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
7	1,172	1,15	1,13	1,123	1,11	1,098	1,087	1,078	1,063	1,052	1,041	1,030	1,020	1,008	1,001
8	1,24	1,21	—	—	—	1,16	1,15	1,14	1,12	1,11	—	1,085	—	1,065	—
8	1,300	1,283	1,266	1,249	1,233	1,219	1,209	1,193	1,180	1,167	1,155	1,144	1,134	1,125	1,117
6	Ac ^{III}	Th ^{IV}	Pa ^V	U ^{VI}	Np ^{IV}	Pu ^{IV}	Am ^{IV}	Cm ^{IV}	Bk ^{IV}	Cf ^{IV}				No ^{II}	
8	1,26	1,08	0,92	0,87	1,01	1,00	0,99	0,99	0,97	0,961				1,24	
8	—	1,19	1,05	1,00	1,12	1,10	1,09	1,09	1,07	1,06					

Tabla A1. Valores de radios iónicos de Shannon-Prewitt de acuerdo con su número de oxidación y números de coordinación.

La tabla A2 muestra los radios iónicos de Shannon-Prewitt de cationes con estados de oxidación variables, en unidades de Angstroms (Å) y N.C. = 6 a no ser que se indique lo contrario.

Número de oxidación													
2	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
	1,00	0,93	0,94 0,87 ^{BE}	0,970 0,81 ^{BE}	0,77(4) 0,92 0,75 ^{BE}	0,72(4) 0,88 0,79 ^{BE}	0,69(4) 0,63(4) ^{Pc} 0,83	0,71(4) 0,71(4) ^{Pc} 0,87	0,74(4) 0,88				
	0,810	0,780	0,755	0,785 0,72 ^{BE}	0,785 0,69 ^{BE} 0,63(4) 0,725	0,75 0,68 ^{BE} 0,67	0,74 0,70 ^{BE} 0,62 ^{BE}	0,68 ^{BE}		0,76		0,72	
4	0,745	0,72	0,69	0,67							0,67		0,64
2	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
	—	—	—	—	—	—	0,78(4) ^{Pc}	0,93(4) ^{Pc}	1,09	—	1,22 ⁽⁸⁾	—	—
	—	0,86	0,83	—	0,82	0,805	0,90	0,81(4) ^{Pc}	—	0,94	—	0,94(5)	—
4	0,86	0,82	0,79	0,785	0,76	0,74	0,755	—	—	—	0,83	—	1,11
1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
	—	—	—	—	—	—	—	1,51	1,33 1,11(3)	1,64	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	0,74(4) ^{Pc}	—	1,16	—	1,33	—	—
3	—	0,86	—	—	—	0,82	—	0,82(4) ^{Pc}	—	1,025	—	1,17	—
4	0,85	0,82	0,80	0,77	0,770	0,765	0,765	—	—	—	0,915	—	1,08
	Ce ^{IV}	Pu ^{IV}	Sm ^{II}	Eu ^{II}	Tb ^{IV}	Tm ^{II}	Yb ^{II}						
	1,01	0,99	1,41(8)	1,31	0,90	1,17	1,16						
	Pa ^{IV}	U ^{IV}	Np ^{VI}	Pu ^{VI}	Am ^{III}	Cm ^{III}	Bk ^{III}	Cf ^{III}					
	1,04	1,03	0,86	0,85	1,115	1,11	1,10	1,09					

Tabla A2. Valores de radios iónicos de Shannon-Prewitt. Los valores de bajo espín (BE) y para coordinación plano cuadrado (Pc) se designan por superíndices.

La tabla A3. Muestra los radios iónicos de Shannon-Prewitt para aniones comunes en unidades Angstroms (Å). N.C. = 6 a no ser que se indique lo contrario.

	OH ⁻	H ⁻
	1,23	1,53 [†]
N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
1,32	1,26	1,19
(N.C. 4)	S ²⁻	Cl ⁻
	1,70	1,67
	Se ²⁻	Br
	1,84	1,82
	Te ²⁻	I ⁻
	2,07	2,06

Tabla A3. Radios iónicos de Shannon-Prewitt de aniones comunes.

Apéndice B. Cálculos del tamaño de partícula por difracción de rayos X con la ecuación de Scherrer para las perovskitas KCoF_3 , KNiF_3 y KCuF_3 .

Para efectuar los cálculos se ocuparon las siguientes conversiones de unidades:

$$1 \text{ radian} - 57.3^\circ$$

$$1 \text{ \AA} - 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} - 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} - 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots (\text{Ec. Scherrer})$$

Donde:

$$k = 0.9$$

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

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

$$\theta = \text{Ángulo de difracción}$$

Nota: Los valores de $2\theta_2$, $2\theta_1$ y θ , se leen directamente de los patrones de difracción de rayos X obtenidos para cada una de las perovskitas.

Por lo tanto tenemos que:

- Para $\text{KNiF}_3 \downarrow$

$$1) \beta = \frac{1}{2}(23 - 21.5) = 0.75^\circ$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ rad} - 53.7^\circ \\ x - 0.75^\circ \end{array}$$

$$x = 0.0139 \text{ rad}$$

$$\begin{array}{l} 2\theta = 22.1 \\ \theta = \frac{22.1}{2} = 11.05^\circ \end{array}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0139 \text{ rad} \times \cos(11.05^\circ)} = 101.6353 \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 101.6353 \text{ \AA} - x \\ x = 1.0163 \times 10^{-8} \text{ m} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x - 1.0163 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_1 = 10.1635 \text{ nm} \end{array}$$

$$2) \beta = \frac{1}{2}(32.5 - 30.8) = 0.85^\circ$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ rad} - 53.7^\circ \\ x - 0.85^\circ \end{array}$$

$$x = 0.0158 \text{ rad}$$

$$\begin{array}{l} 2\theta = 31.5 \\ \theta = \frac{31.5}{2} = 15.75^\circ \end{array}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0158 \text{ rad} \times \cos(15.75^\circ)} = 91.1789 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 91.6353 \text{ \AA} &= x \\ x &= 9.1178 \times 10^{-9} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 9.1178 \times 10^{-9} \text{ m} \\ t_2 &= 9.1178 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$3) \beta = \frac{1}{2}(46 - 44.4) = 0.8^\circ$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ rad} &= 53.7^\circ \\ x &= 0.8^\circ \end{aligned}$$

$$x = 0.0149 \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} 2\theta &= 45 \\ \theta &= \frac{45}{2} = 22.5^\circ \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0149 \text{ rad} \times \cos(22.5^\circ)} = 100.7911 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 100.7911 \text{ \AA} &= x \\ x &= 1.0079 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 1.0079 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_3 &= 10.0794 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$4) \beta = \frac{1}{2}(57 - 55.1) = 0.95^\circ$$

$$\begin{array}{l} 1rad - 53.7^\circ \\ x - 0.95^\circ \end{array}$$

$$x = 0.0177 rad$$

$$\begin{array}{l} 2\theta = 56 \\ \theta = \frac{56}{2} = 28^\circ \end{array}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0177 rad \times \cos(28^\circ)} = 88.7706 \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} m \\ 88.7706 \text{ \AA} - x \\ x = 8.8771 \times 10^{-9} m \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 nm - 1 \times 10^{-9} m \\ x - 8.8771 \times 10^{-9} m \\ t_4 = 8.8771 nm \end{array}$$

$$5) \beta = \frac{1}{2}(66.5 - 65) = 0.75^\circ$$

$$\begin{array}{l} 1rad - 53.7^\circ \\ x - 0.75^\circ \end{array}$$

$$x = 0.0139 rad$$

$$\begin{array}{l} 2\theta = 65.5 \\ \theta = \frac{65.5}{2} = 32.75^\circ \end{array}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0139 rad \times \cos(32.75^\circ)} = 118.0948 \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} m \\ 118.0948 \text{ \AA} - x \\ x = 1.1809 \times 10^{-8} m \end{array}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 1.1809 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_5 &= 11.8094 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5}$$

$$\bar{t} = \frac{10.1635 + 9.1178 + 10.0794 + 8.8771 + 11.8094}{5}$$

$$\bar{t} = 10.0094 \text{ nm}$$

- Para $\text{KCoF}_3 \downarrow$

$$\begin{aligned} 1) \beta &= \frac{1}{2}(22.5 - 21.4) = 0.55^\circ \\ &1 \text{ rad} = 57.3^\circ \\ &x = 0.55^\circ \end{aligned}$$

$$x = 0.0102 \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} 2\theta &= 22 \\ \theta &= \frac{22}{2} = 11^\circ \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0102 \text{ rad} \times \cos(11^\circ)} = 137.9386 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 137.9386 \text{ \AA} &= x \\ x &= 1.3793 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 1.3793 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_1 &= 13.7938 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \beta &= \frac{1}{2}(31.9 - 30.5) = 0.7^\circ \\ &1 \text{ rad} = 57.3^\circ \\ &x = 0.7^\circ \end{aligned}$$

$$x = 0.0130 \text{ rad}$$

$$2\theta = 31$$

$$\theta = \frac{31}{2} = 15.5^\circ$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0130 \text{ rad} \times \text{Cos}(15.5^\circ)} = 110.6823 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$110.6823 \text{ \AA} - x$$

$$x = 1.1068 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$x - 1.1068 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$t_2 = 11.0682 \text{ nm}$$

$$1) \beta = \frac{1}{2}(38.9 - 37.9) = 0.5^\circ$$

$$1 \text{ rad} - 53.7^\circ$$

$$x - 0.5^\circ$$

$$x = 0.00931 \text{ rad}$$

$$2\theta = 38.4$$

$$\theta = \frac{38.4}{2} = 19.2^\circ$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.00931 \text{ rad} \times \text{Cos}(19.2^\circ)} = 157.7021 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$157.7021 \text{ \AA} - x$$

$$x = 1.5770 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$x - 1.5770 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$t_3 = 15.7702 \text{ nm}$$

$$2) \beta = \frac{1}{2}(45.5 - 44) = 0.75^\circ$$

$$\frac{1 \text{ rad} - 53.7^\circ}{x} = 0.75^\circ$$

$$x = 0.0139 \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} 2\theta &= 44.5 \\ \theta &= \frac{44.5}{2} = 22.25^\circ \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0139 \text{ rad} \times \cos(22.25^\circ)} = 107.3128 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} \frac{1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}}{107.3128 \text{ \AA} - x} \\ x = 1.0731 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}}{x - 1.0731 \times 10^{-8} \text{ m}} \\ t_4 = 10.7312 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$3) \beta = \frac{1}{2}(56 - 54.9) = 0.55^\circ$$

$$\frac{1 \text{ rad} - 53.7^\circ}{x} = 0.55^\circ$$

$$x = 0.0102 \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} 2\theta &= 55.5 \\ \theta &= \frac{55.5}{2} = 27.75^\circ \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0102 \text{ rad} \times \cos(27.75^\circ)} = 153.0013 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 153.0013 \text{ \AA} &= x \\ x &= 1.5300 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 1.5300 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_5 &= 15.3001 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$4) \beta = \frac{1}{2}(66.5 - 64.2) = 0.65^\circ$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ rad} &= 57.3^\circ \\ x &= 0.65^\circ \end{aligned}$$

$$x = 0.0121 \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} 2\theta &= 65^\circ \\ \theta &= \frac{65}{2} = 32.5^\circ \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0121 \text{ rad} \times \cos(32.5^\circ)} = 135.8682 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 135.8682 \text{ \AA} &= x \\ x &= 1.3586 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 1.3586 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_6 &= 13.5868 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6}{6}$$

$$\bar{t} = \frac{13.7938 + 11.0682 + 15.7702 + 10.7312 + 15.3001 + 13.5868}{6}$$

$$\bar{t} = 13.3750 \text{ nm}$$

- Para $\text{KCuF}_3 \downarrow$

$$1) \beta = \frac{1}{2}(21.8 - 21.1) = 0.35^\circ$$

$$\frac{1 \text{ rad} - 53.7^\circ}{x} = 0.35^\circ$$

$$x = 0.0065 \text{ rad}$$

$$2\theta = 21.4$$

$$\theta = \frac{21.4}{2} = 10.7^\circ$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0065 \text{ rad} \times \cos(10.7^\circ)} = 216.5021 \text{ \AA}$$

$$\frac{1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}}{216.5021 \text{ \AA} - x} = 2.1650 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\frac{1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}}{x - 2.1650 \times 10^{-8} \text{ m}} = 2.1650 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$t_1 = 21.6502 \text{ nm}$$

$$2) \beta = \frac{1}{2}(30.9 - 30.2) = 0.35^\circ$$

$$\frac{1 \text{ rad} - 53.7^\circ}{x} = 0.35^\circ$$

$$x = 0.0065 \text{ rad}$$

$$2\theta = 30.5^\circ$$

$$\theta = \frac{30.5^\circ}{2} = 15.25^\circ$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0065 \text{ rad} \times \cos(15.25^\circ)} = 220.5022 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$220.5022 \text{ \AA} - x$$

$$x = 2.2050 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$x - 2.2050 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$t_2 = 22.0502 \text{ nm}$$

$$3) \beta = \frac{1}{2}(31.9 - 31) = 0.45^\circ$$

$$1 \text{ rad} - 53.7^\circ$$

$$x - 0.45^\circ$$

$$x = 0.0083 \text{ rad}$$

$$2\theta = 31.3^\circ$$

$$\theta = \frac{31.3^\circ}{2} = 15.65^\circ$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0083 \text{ rad} \times \cos(15.65^\circ)} = 171.8324 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$171.8324 \text{ \AA} - x$$

$$x = 1.7183 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$x - 1.7183 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$t_3 = 17.1832 \text{ nm}$$

$$4) \beta = \frac{1}{2} (44.1 - 43.2) = 0.45^\circ$$

$$\begin{array}{l} 1rad - 53.7^\circ \\ x - 0.45^\circ \end{array}$$

$$x = 0.0083 \text{ rad}$$

$$2\theta = 43.7$$

$$\theta = \frac{43.7}{2} = 21.85^\circ$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0083 \text{ rad} \times \cos(21.85^\circ)} = 178.2687 \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 178.2687 \text{ \AA} - x \\ x = 1.7826 \times 10^{-8} \text{ m} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ nm} - 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x - 1.7826 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_4 = 17.8268 \text{ nm} \end{array}$$

$$5) \beta = \frac{1}{2} (46.8 - 45.9) = 0.45^\circ$$

$$\begin{array}{l} 1rad - 53.7^\circ \\ x - 0.45^\circ \end{array}$$

$$x = 0.0083 \text{ rad}$$

$$2\theta = 46.3^\circ$$

$$\theta = \frac{46.3^\circ}{2} = 23.15^\circ$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0083 \text{ rad} \times \cos(23.15^\circ)} = 179.9521 \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ \AA} - 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 179.9521 \text{ \AA} - x \end{array}$$

$$x = 1.7995 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 1.7995 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_5 &= 17.9952 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$6) \beta = \frac{1}{2}(55.3 - 54.4) = 0.45^\circ$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ rad} &= 57.3^\circ \\ x &= 0.45^\circ \end{aligned}$$

$$x = 0.0083 \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} 2\theta &= 54.8^\circ \\ \theta &= \frac{54.8^\circ}{2} = 27.4^\circ \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0083 \text{ rad} \times \cos(27.4^\circ)} = 186.3700 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 186.3700 \text{ \AA} &= x \\ x &= 1.8637 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 1.8637 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_6 &= 18.6370 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$7) \beta = \frac{1}{2}(57 - 56.2) = 0.4^\circ$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ rad} &= 57.3^\circ \\ x &= 0.4^\circ \end{aligned}$$

$$x = 0.0074 \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} 2\theta &= 56.3^\circ \\ \theta &= \frac{56.3^\circ}{2} = 28.15^\circ \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0074 \text{ rad} \times \cos(28.15^\circ)} = 211.1171 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 211.1171 \text{ \AA} - x \\ x &= 2.1111 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 2.1111 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_7 &= 21.1117 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$8) \beta = \frac{1}{2}(66 - 65.2) = 0.4^\circ$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ rad} &= 57.3^\circ \\ x &= 0.4^\circ \end{aligned}$$

$$x = 0.0074 \text{ rad}$$

$$2\theta = 65.5^\circ$$

$$\theta = \frac{65.5^\circ}{2} = 32.75^\circ$$

Sustituyendo en la Ec. de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ \AA}}{0.0074 \text{ rad} \times \cos(32.75^\circ)} = 221.3277 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 221.3277 \text{ \AA} - x \\ x &= 2.2132 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ nm} &= 1 \times 10^{-9} \text{ m} \\ x &= 2.2132 \times 10^{-8} \text{ m} \\ t_8 &= 22.1327 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6 + t_7 + t_8}{8}$$

$$\begin{aligned} \bar{t} &= \frac{21.6502 + 22.0502 + 17.1832 + 17.8268 + 17.9952 + 18.6370 + 21.1117 + 22.1327}{8} \\ \bar{t} &= 19.8234 \text{ nm} \end{aligned}$$

Apéndice C. Materiales y Reactivos.

Materiales

3 Vasos de Precipitados de 100mL.
1 Matraz Erlenmeyer 50mL.
1 Barra magnética.
1 Parrilla eléctrica con agitación.
1 Crisol
1 Vidrio de Reloj.
2 Espátulas.
2 Pipetas de 10mL.
1 Pizeta con agua destilada.
1 Mufla.
1 Balanza analítica.
Papel filtro.
3 Cristalizadores.
Etiquetas.
Mortero con pistilo de mano (Cuarzo).
1 Porta objetos.
1 Termómetro.
1 Franela.
1 Porta muestras.

Reactivos

Fluoruro de Potasio (KF).
Cloruro de Cobalto Hexa-hidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
Cloruro Cúprico Di-hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
Cloruro de Níquel Hexa-hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
Cloruro de Hierro Tetra-Hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
Agua Destilada.
Ácido Nítrico concentrado (HNO_3).

Apéndice D. Tarjetas de identificación de parámetros de red de las perovskitas obtenidas por el equipo de difracción de rayos X.

La figura D1 muestra la información cristalográfica (parámetros de red, índices de Miller, simetría, color, etc.) de la perovskita de Co^{2+} .

18-1006		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989		Quality: *		
		d Å	Int.	h k l		
KCoF ₃		4.071	25	1	0 0	
Potassium Cobalt Fluoride		2.879	100	1	1 0	
		2.349	14	1	1 1	
		2.0351	70	2	0 0	
		1.8202	12	2	1 0	
Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:	1.6623	35	2 1 1
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 3.40		1.4393	30	2 2 0
Ref: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 6 37 (1968)				1.3564	4	3 0 0
				1.2869	12	3 1 0
				1.2278	<2	3 1 1
Sys: Cubic	S.G.: Pm3m (221)			1.1750	8	2 2 2
a: 4.0708	b:	C:	A:	1.1290	<2	3 2 0
A:	B:	C:	Z: 1	1.0879	10	3 2 1
Ref: Ibid.			C:	1.0177	4	4 0 0
			mp:	0.9874	2	4 1 0
Dx: 3.816	Dm:	SS/FOM: F23=68(.015,23)		0.9596	6	3 3 0
ea:	nwB: 1.468	ey:	Sign:	0.9340	<2	3 3 1
Ref: Ibid.			2V:	0.9103	8	4 2 0
				0.8884	2	4 2 1
				0.8678	4	3 3 2
Color: Medium purplish pink				0.8309	6	4 2 2
Pattern made at 25 C. Prepared at NBS by reaction of CoCl ₂ solution with KF solution. Spectroscopic analysis 0.001-0.01% each: Ca, Cs, Cu, Fe, Na, Pb and Rb; 0.01-0.1% each: Al, Mn, Ni and Sr. Perovskite type. Tungsten used as internal standard. PSC: cP5. Mwt: 155.03. Volume[CD]: 67.46.				0.8141	<2	4 3 0
				0.7983	8	5 1 0

Strong lines: 2.88/X 2.04/7 1.66/4 1.44/3 4.07/3 2.35/1 1.82/1 1.29/1

Figura D.1. Tarjeta de identificación de parámetros de red para la perovskita de KCoF_3

La figura D2 muestra la información cristalográfica (parámetros de red, índices de Miller, simetría, color, etc.) de la perovskita de Ni²⁺.

21-1002 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: *

	d Å	Int.	h	k	l
KNiF ₃					
Potassium Nickel Fluoride	4.02	30	1	0	0
	2.84	100	1	1	0
	2.317	12	1	1	1
	2.006	65	2	0	0
	1.795	12	2	1	0
Rad: CuKα1	Lambda: 1.54056	Filter: Mono.	d-sp:		
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 3.00			
Ref: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7 42 (1969)	1.639	30	2	1	1
	1.418	25	2	2	0
	1.3376	4	3	0	0
	1.2686	10	3	1	0
	1.2096	2	3	1	1
Sys: Cubic	S.G.: Pm3m (221)				
a: 4.0127	b:	c:	A:	C:	
A:	B:	C:	Z: 1	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 3.978	Dm:	SS/POM: F22=53(.018,23)			
			1.1581	8	2 2 2
			1.1129	2	3 2 0
			1.0726	10	3 2 1
			1.0032	4	4 0 0
			0.9732	2	4 1 0
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:					
			0.9457	6	3 3 0
			0.9206	2	3 3 1
			0.8973	8	4 2 0
			0.8757	2	4 2 1
			0.8554	4	3 3 2
Color: Pale yellow-green					
Pattern made at 25 C. The sample was prepared by adding hydrofluoric acid to a mixture of K ₂ CO ₃ and NiCO ₃ . The material was then heated to about 200 C.					
Perovskite type. Tungsten used as internal standard. PSC: cP5. Mwt: 154.79.			0.8190	6	4 2 2
Volume[CD]: 64.61.			0.7870	4	5 1 0

Strong lines: 2.84/X 2.01/7 4.02/3 1.64/3 1.42/3 2.32/1 1.80/1 1.27/1

Figura D.2. Tarjeta de identificación de parámetros de red para la perovskita de KNiF₃.

La figura D3 muestra la información cristalográfica (parámetros de red, índices de Miller, simetría, color, etc.) de la perovskita de Cu^{2+} .

18-1005 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: *

		d Å	Int.	h k l				
KCuF ₃								
Potassium Copper Fluoride								
		4.15	25	1 0 0				
		3.93	12	0 0 1				
		2.933	55	1 1 0				
		2.853	100	1 0 1				
		2.349	10	1 1 1				

Rad:	CuKα1	Lambda:	1.5405	Filter: Ni				
Cutoff:		Int:	Diffraction	I/Icor: 2.80				
Ref: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 25 38 (1968)								

Sys:	Tetragonal	S.G.:	P4mm (99)	d-sp:				
a:	4.1429	b:		c:				
A:		B:		C:				
Ref:	Ibid.			mp:				
		2.073	65	2 0 0				
		1.963	30	0 0 2				
		1.854	6	2 1 0				
		1.832	6	2 0 1				
		1.775	6	1 0 2				

Dx:	3.934	Dm:	SS/FOM: F26=45(.019,31)					
		1.676	30	2 1 1				
		1.631	16	1 1 2				
		1.465	12	2 2 0				
		1.424	25	2 0 2				
		1.381	2	3 0 0				

ea:	nwB: 1.516	ey:		Sign: 2V:				
Ref: Ibid.								
		1.372	2	2 2 1				
		1.347	4	2 1 2				
		1.3101	8	3 1 0				
		1.3028	8	3 0 1				
		1.2477	6	1 0 3				

Color: Very pale blue								
Pattern made at 25 C. Prepared by NBS by reaction of CuCl ₂ solution with								
excess KF solution. Spectroscopic analysis: 0.001-0.01% each: Ca, Co, Cs, Fe,								
Mg, Pb, Rb, Sn and Sr. 0.01-0.1% each: Al, Na, Si and V. Distorted perovskite								
type. Tungsten used as internal standard. PSC: tP5. Mwt: 159.64.								
Volume(CD): 67.38.								

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.0357	4	4 0 0						

Strong lines: 2.85/X 2.07/7 2.93/6 1.96/3 1.68/3 4.15/3 1.42/3 1.63/2

Figura D.3. Tarjeta de identificación de parámetros de red correspondiente a la perovskita KCuF_3 .

Apéndice E. Formación de compuestos con estructura tipo perovskita para diferentes óxidos y estados de oxidación.

Las tablas E1, E2, E3 y E4 muestran la formación, radios iónicos, factor de tolerancia y factor octaédrico de 223 sistemas de óxidos binarios [14].

No.	Systems	Formability ^a	r_A (Å)	r_B (Å)	t	r_B/r_O	Ref.
1	Cs ₂ O-I ₂ O ₅	y	1.67	0.95	0.924	0.679	[3,5]
2	K ₂ O-Ta ₂ O ₅	y	1.38	0.64	0.964	0.457	[3,5]
3	BaO-MoO ₂	y	1.35	0.65	0.949	0.464	[3,5]
4	BaO-SnO ₂	y	1.35	0.69	0.93	0.493	[3,5]
5	CaO-CeO ₂	y	1.00	0.87	0.748	0.621	[3]
6	BaO-ZrO ₂	y	1.35	0.72	0.917	0.514	[3,5]
7	SrO-TiO ₂	y	1.18	0.61	0.908	0.436	[3,5]
8	SrO-SnO ₂	y	1.18	0.69	0.873	0.493	[3,5]
9	BaO-PbO ₂	y	1.35	0.78	0.892	0.557	[3,5]
10	BaO-PuO ₂	y	1.35	0.86	0.86	0.614	[3,5]
11	BaO-PrO ₂	y	1.35	0.85	0.864	0.607	[3,5]
12	BaO-CeO ₂	y	1.35	0.87	0.857	0.621	[3,5]
13	Rb ₂ O-I ₂ O ₅	y	1.52	0.95	0.879	0.679	[5]
14	K ₂ O-I ₂ O ₅	y	1.38	0.95	0.836	0.679	[5]
15	SrO-ZrO ₂	y	1.18	0.72	0.861	0.514	[5]
16	SrO-RuO ₂	y	1.18	0.62	0.903	0.443	[5]
17	Rb ₂ O-U ₂ O ₅	y	1.52	0.76	0.956	0.543	[5]
18	K ₂ O-U ₂ O ₅	y	1.38	0.76	0.91	0.543	[5]
19	Rb ₂ O-Pa ₂ O ₅	y	1.52	0.78	0.947	0.557	[5]
20	K ₂ O-Pa ₂ O ₅	y	1.38	0.78	0.902	0.557	[5]
21	BaO-NbO ₂	y	1.35	0.68	0.935	0.486	[5]
22	BaO-HfO ₂	y	1.35	0.71	0.922	0.507	[5]
23	SrO-VO ₂	y	1.18	0.58	0.921	0.414	[5]
24	SrO-NbO ₂	y	1.18	0.68	0.877	0.486	[5]
25	BaO-TbO ₂	y	1.35	0.76	0.9	0.543	[5]
26	BaO-AmO ₂	y	1.35	0.85	0.864	0.607	[5]
27	BaO-NpO ₂	y	1.35	0.87	0.857	0.621	[5]
28	BaO-PaO ₂	y	1.35	0.9	0.845	0.643	[5]
29	SrO-MoO ₂	y	1.18	0.65	0.89	0.464	[5]
30	SrO-CoO ₂	y	1.18	0.65	0.89	0.464	[5]
31	SrO-FeO ₂	y	1.18	0.59	0.917	0.421	[5]
32	SrO-HfO ₂	y	1.18	0.71	0.865	0.507	[5]
33	BaO-ThO ₂	y	1.35	0.94	0.831	0.671	[5]
34	EuO-TiO ₂	y	1.17	0.61	0.904	0.436	[5]
35	CaO-VO ₂	n	1.00	0.58	0.857	0.414	[15]
36	BaO-FeO ₂	n	1.35	0.59	0.977	0.421	[16]
37	CaO-ZrO ₂	n	1.00	0.72	0.8	0.514	[17]
38	La ₂ O ₃ -V ₂ O ₃	n	1.03	0.64	0.842	0.457	[18]
39	Dy ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃	n	0.91	0.58	0.825	0.414	[19]
40	CaO-ThO ₂	n	1.00	0.94	0.725	0.671	[3]
41	CdO-ThO ₂	n	0.74	0.94	0.647	0.671	[3]
42	CdO-CeO ₂	n	0.74	0.87	0.667	0.621	[3]
43	MgO-CeO ₂	n	0.72	0.87	0.66	0.621	[3]
44	SrO-ThO ₂	n	1.18	0.94	0.78	0.671	[3]
45	Ce ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	n	1.01	0.62	0.844	0.443	[3]
46	Ce ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	1.01	0.55	0.874	0.393	[3]
47	Gd ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃	n	0.94	0.58	0.836	0.414	[3]
48	BaO-UO ₂	n	1.35	0.89	0.849	0.636	[3]
49	Eu ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.95	0.62	0.823	0.443	[3]
50	La ₂ O ₃ -Rh ₂ O ₃	n	1.03	0.67	0.83	0.479	[3]
51	La ₂ O ₃ -Ti ₂ O ₃	n	1.03	0.67	0.83	0.479	[3]
52	Nd ₂ O ₃ -Co ₂ O ₃	n	0.98	0.55	0.863	0.393	[3]
53	Nd ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃	n	0.98	0.58	0.85	0.414	[3]
54	Sm ₂ O ₃ -V ₂ O ₃	n	0.96	0.64	0.818	0.457	[3]
55	PbO-ZrO ₂	n	1.19	0.72	0.864	0.514	[3]
56	Ce ₂ O ₃ -V ₂ O ₃	n	1.01	0.64	0.835	0.457	[3]
57	Ce ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	1.01	0.62	0.844	0.443	[3]
58	Pu ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃	n	1.00	0.58	0.857	0.414	[2]
59	Pr ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃	n	0.99	0.58	0.854	0.414	[2,3]
60	BaO-TiO ₂	n	1.35	0.61	0.967	0.436	[2,3]
61	CaO-TiO ₂	n	1.00	0.61	0.844	0.436	[2,3]
62	Ce ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	1.01	0.54	0.878	0.386	[2,3]
63	Eu ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.95	0.54	0.857	0.386	[2,3]

Tabla E1. L.M. Feng, et al., J. Phys. Chem. Solids.

No.	Systems	Formability ^a	r_A (Å)	r_B (Å)	t	r_B/r_O	Ref.
64	Eu ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.95	0.55	0.852	0.393	[2,3]
65	Gd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.94	0.54	0.853	0.386	[2,3]
66	Gd ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.94	0.62	0.819	0.443	[2,3]
67	Gd ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.94	0.55	0.849	0.393	[2,3]
68	K ₂ O-Nb ₂ O ₅	n	1.38	0.64	0.964	0.457	[2,3]
69	La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	1.03	0.54	0.886	0.386	[2,3]
70	La ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	1.03	0.62	0.851	0.443	[2,3]
71	La ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	1.03	0.55	0.881	0.393	[2,3]
72	La ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	n	1.03	0.62	0.851	0.443	[2,3]
73	Na ₂ O-Ta ₂ O ₅	n	1.02	0.64	0.839	0.457	[2,3]
74	Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.98	0.54	0.867	0.386	[2,3]
75	Nd ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.98	0.62	0.833	0.443	[2,3]
76	Nd ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.98	0.55	0.863	0.393	[2,3]
77	Pr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.99	0.54	0.871	0.386	[2,3]
78	Pr ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.99	0.62	0.837	0.443	[2,3]
79	Pr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.99	0.55	0.867	0.393	[2,3]
80	Pr ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	n	0.99	0.62	0.837	0.443	[2,3]
81	Pr ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	n	0.99	0.64	0.828	0.457	[2,3]
82	Sm ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.96	0.54	0.86	0.386	[2,3]
83	Sm ₂ O ₃ -Co ₂ O ₃	n	0.96	0.55	0.856	0.393	[2,3]
84	Sm ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.96	0.55	0.856	0.393	[2,3]
85	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.90	0.54	0.838	0.386	[2,3]
86	Y ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.90	0.62	0.805	0.443	[2,3]
87	Y ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.90	0.55	0.834	0.393	[2,3]
88	Na ₂ O-Nb ₂ O ₅	n	1.02	0.64	0.839	0.457	[14]
89	Na ₂ O-U ₂ O ₅	n	1.02	0.76	0.792	0.543	[14]
90	Na ₂ O-V ₂ O ₅	n	1.02	0.54	0.882	0.386	[14]
91	Ag ₂ O-V ₂ O ₅	n	1.15	0.54	0.929	0.386	[14]
92	Ag ₂ O-Ta ₂ O ₅	n	1.15	0.64	0.884	0.457	[14]
93	Ag ₂ O-Nb ₂ O ₅	n	1.15	0.64	0.884	0.457	[14]
94	Ag ₂ O-Sb ₂ O ₅	n	1.15	0.6	0.902	0.429	[14]
95	Tl ₂ O-I ₂ O ₅	n	1.50	0.95	0.873	0.679	[14]
96	CaO-MoO ₂	n	1.00	0.65	0.828	0.464	[14]
97	CaO-RuO ₂	n	1.00	0.62	0.84	0.443	[14]
98	CaO-SnO ₂	n	1.00	0.69	0.812	0.493	[14]
99	SrO-CeO ₂	n	1.18	0.87	0.804	0.621	[14]
100	SrO-PbO ₂	n	1.18	0.78	0.837	0.557	[14]
101	CaO-UO ₂	n	1.00	0.89	0.741	0.636	[14]
102	CaO-HfO ₂	n	1.00	0.71	0.804	0.507	[14]
103	PbO-CeO ₂	n	1.19	0.87	0.807	0.621	[14]
104	PbO-TiO ₂	n	1.19	0.61	0.911	0.436	[14]
105	CaO-PbO ₂	n	1.00	0.78	0.778	0.557	[14]
106	CaO-MnO ₂	n	1.00	0.53	0.879	0.379	[14]
107	Sm ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.96	0.62	0.826	0.443	[14]
108	Er ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.89	0.55	0.83	0.393	[14]
109	Er ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	n	0.89	0.64	0.794	0.457	[14]
110	Ho ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.89	0.55	0.83	0.393	[14]
111	La ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃	n	1.03	0.58	0.868	0.414	[14]
112	Nd ₂ O ₃ -Ni ₂ O ₃	n	0.98	0.56	0.859	0.4	[14]
113	Nd ₂ O ₃ -Ti ₂ O ₃	n	0.98	0.67	0.813	0.479	[14]
114	Nd ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	n	0.98	0.64	0.825	0.457	[14]
115	Pr ₂ O ₃ -Ni ₂ O ₃	n	0.99	0.56	0.862	0.4	[14]
116	Sm ₂ O ₃ -Ni ₂ O ₃	n	0.96	0.56	0.851	0.4	[14]
117	Sm ₂ O ₃ -Ti ₂ O ₃	n	0.96	0.67	0.806	0.479	[14]
118	Tb ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.92	0.55	0.841	0.393	[14]
119	Tb ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	n	0.92	0.64	0.804	0.457	[14]
120	Tm ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.88	0.55	0.827	0.393	[14]
121	Tm ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	n	0.88	0.64	0.79	0.457	[14]
122	Yb ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.86	0.55	0.82	0.393	[14]
123	Yb ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	n	0.86	0.64	0.783	0.457	[14]
124	Lu ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.86	0.54	0.824	0.386	[14]
125	Y ₂ O ₃ -Ti ₂ O ₃	n	0.90	0.67	0.786	0.479	[14]
126	Gd ₂ O ₃ -Ti ₂ O ₃	n	0.94	0.67	0.799	0.479	[14]
127	Yb ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.86	0.54	0.824	0.386	[14]

Tabla E2. L.M. Feng, et al., J. Phys. Chem. Solids.

No.	Systems	Formability ^a	r_A (Å)	r_B (Å)	t	r_B/r_O	Ref.
128	Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	1.03	0.55	0.881	0.393	[14]
129	La ₂ O ₃ -Co ₂ O ₃	n	1.03	0.55	0.881	0.393	[14]
130	La ₂ O ₃ -Cu ₂ O ₃	n	1.03	0.73	0.807	0.521	[14]
131	La ₂ O ₃ -Ni ₂ O ₃	n	1.03	0.56	0.877	0.4	[14]
132	Dy ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.91	0.55	0.838	0.393	[14]
133	Lu ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.86	0.55	0.82	0.393	[14]
134	Bi ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	1.03	0.54	0.886	0.386	[14]
135	Dy ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.91	0.62	0.809	0.443	[14]
136	Er ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.89	0.62	0.802	0.443	[14]
137	Yb ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.86	0.62	0.791	0.443	[14]
138	Ho ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.89	0.62	0.802	0.443	[14]
139	Tm ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.88	0.54	0.831	0.386	[14]
140	La ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	n	1.03	0.9	0.747	0.643	[14]
141	Tm ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.88	0.62	0.798	0.443	[14]
142	Lu ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.86	0.62	0.791	0.443	[14]
143	Er ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.89	0.54	0.835	0.386	[14]
144	Dy ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.91	0.54	0.842	0.386	[14]
145	Nd ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	n	0.98	0.62	0.833	0.443	[14]
146	Gd ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	n	0.94	0.62	0.819	0.443	[14]
147	Eu ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	n	0.95	0.62	0.823	0.443	[14]
148	Ho ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.89	0.54	0.835	0.386	[14]
149	Li ₂ O-Nb ₂ O ₅	n	0.76	0.64	0.749	0.457	[14]
150	Li ₂ O-Ta ₂ O ₅	n	0.76	0.64	0.749	0.457	[14]
151	Li ₂ O-V ₂ O ₅	n	0.76	0.54	0.787	0.386	[14]
152	Rb ₂ O-Nb ₂ O ₅	n	1.52	0.64	1.012	0.457	[14]
153	Li ₂ O-As ₂ O ₅	n	0.76	0.46	0.821	0.329	[14]
154	Rb ₂ O-Ta ₂ O ₅	n	1.52	0.64	1.012	0.457	[14]
155	Cs ₂ O-Nb ₂ O ₅	n	1.67	0.64	1.064	0.457	[14]
156	K ₂ O-As ₂ O ₅	n	1.38	0.46	1.057	0.329	[14]
157	K ₂ O-V ₂ O ₅	n	1.38	0.54	1.013	0.386	[14]
158	Na ₂ O-As ₂ O ₅	n	1.02	0.46	0.92	0.329	[14]
159	Na ₂ O-P ₂ O ₅	n	1.02	0.38	0.961	0.271	[14]
160	Cs ₂ O-V ₂ O ₅	n	1.67	0.54	1.119	0.386	[14]
161	Cu ₂ O-P ₂ O ₅	n	0.77	0.38	0.862	0.271	[14]
162	K ₂ O-P ₂ O ₅	n	1.38	0.38	1.104	0.271	[14]
163	Li ₂ O-P ₂ O ₅	n	0.76	0.38	0.858	0.271	[14]
164	Tl ₂ O-Sb ₂ O ₅	n	1.5	0.6	1.025	0.429	[14]
165	Na ₂ O-Sb ₂ O ₅	n	1.02	0.6	0.856	0.429	[14]
166	Li ₂ O-Sb ₂ O ₅	n	0.76	0.6	0.764	0.429	[14]
167	K ₂ O-Sb ₂ O ₅	n	1.38	0.6	0.983	0.429	[14]
168	Na ₂ O-Bi ₂ O ₅	n	1.02	0.76	0.792	0.543	[14]
169	Li ₂ O-Bi ₂ O ₅	n	0.76	0.76	0.707	0.543	[14]
170	Ag ₂ O-Bi ₂ O ₅	n	1.15	0.76	0.835	0.543	[14]
171	BaO-GeO ₂	n	1.35	0.53	1.008	0.379	[14]
172	CuO-SiO ₂	n	1.00	0.4	0.943	0.286	[14]
173	CoO-TiO ₂	n	0.65	0.61	0.721	0.436	[14]
174	MgO-GeO ₂	n	0.72	0.53	0.777	0.379	[14]
175	MgO-TiO ₂	n	0.72	0.61	0.746	0.436	[14]
176	MnO-TiO ₂	n	0.83	0.61	0.785	0.436	[14]
177	ZnO-TiO ₂	n	0.74	0.61	0.753	0.436	[14]
178	FeO-TiO ₂	n	0.61	0.61	0.707	0.436	[14]
179	NiO-TiO ₂	n	0.69	0.61	0.735	0.436	[14]
180	FeO-SiO ₂	n	0.61	0.4	0.79	0.286	[14]
181	ZnO-SiO ₂	n	0.74	0.4	0.841	0.286	[14]
182	MnO-GeO ₂	n	0.83	0.53	0.817	0.379	[14]
183	MgO-SnO ₂	n	0.72	0.69	0.717	0.493	[14]
184	SrO-SiO ₂	n	1.18	0.4	1.014	0.286	[14]
185	EuO-SiO ₂	n	1.17	0.4	1.01	0.286	[14]
186	SmO-SiO ₂	n	1.19	0.4	1.017	0.286	[14]
187	BaO-SiO ₂	n	1.35	0.4	1.08	0.286	[14]
188	CoO-SiO ₂	n	0.65	0.4	0.805	0.286	[14]
189	SnO-PbO ₂	n	0.93	0.78	0.756	0.557	[14]
190	NiO-SiO ₂	n	0.69	0.4	0.821	0.286	[14]
191	PbO-SiO ₂	n	1.19	0.4	1.017	0.286	[14]

Tabla E3. L.M. Feng, et al., J. Phys. Chem. Solids.

No.	Systems	Formability ^a	r_A (Å)	r_B (Å)	t	r_B/r_O	Ref.
192	MgO-SiO ₂	n	0.72	0.4	0.833	0.286	[14]
193	SrO-GeO ₂	n	1.18	0.53	0.945	0.379	[14]
194	PbO-GeO ₂	n	1.19	0.53	0.949	0.379	[14]
195	CdO-GeO ₂	n	1.10	0.53	0.916	0.379	[14]
196	CaO-GeO ₂	n	1.00	0.53	0.879	0.379	[14]
197	BaO-MnO ₂	n	1.35	0.53	1.008	0.379	[14]
198	CoO-MnO ₂	n	0.65	0.53	0.751	0.379	[14]
199	NiO-MnO ₂	n	0.69	0.53	0.766	0.379	[14]
200	La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	1.03	0.23	1.054	0.164	[14]
201	Sc ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.75	0.23	0.933	0.164	[14]
202	Sm ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.96	0.23	1.024	0.164	[14]
203	Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.54	0.23	0.842	0.164	[14]
204	Ga ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.62	0.54	0.736	0.386	[14]
205	Eu ₂ O ₃ -Ln ₂ O ₃	n	0.95	0.8	0.755	0.571	[14]
206	Dy ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.91	0.23	1.002	0.164	[14]
207	Er ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.89	0.23	0.993	0.164	[14]
208	Eu ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.95	0.23	1.019	0.164	[14]
209	Gd ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.94	0.23	1.015	0.164	[14]
210	Ho ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.89	0.23	0.993	0.164	[14]
211	Y ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.90	0.23	0.998	0.164	[14]
212	Yb ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.86	0.23	0.98	0.164	[14]
213	Bi ₂ O ₃ -Sm ₂ O ₃	n	1.03	0.96	0.728	0.686	[14]
214	V ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.64	0.62	0.714	0.443	[14]
215	V ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.64	0.54	0.744	0.386	[14]
216	As ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.58	0.23	0.859	0.164	[14]
217	Gd ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	n	0.94	0.9	0.719	0.643	[14]
218	Sm ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	n	0.96	0.9	0.726	0.643	[14]
219	Tm ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	n	0.88	0.23	0.989	0.164	[14]
220	In ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	n	0.80	0.62	0.77	0.443	[14]
221	In ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	n	0.80	0.55	0.798	0.393	[14]
222	K ₂ O-Bi ₂ O ₅	n	1.38	0.76	0.91	0.543	[21]
223	Sc ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	n	0.75	0.54	0.784	0.386	[14]

Tabla E4. L.M. Feng, et al., J. Phys. Chem. Solids.