



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**“REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE  
HEXACIANOMETALATOS TRATADOS CON OZONO”**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**LIC. I. Q. GLORIA ELENA DE LA HUERTA HERNÁNDEZ**

**TUTOR DR. JORGE BALAMSEDA ERA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**COMITÉ TUTOR  
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DRA. MA. DEL PILAR CARREÓN CASTRO  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

**MÉXICO D.F., FEBRERO 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Resumen

En este trabajo se estudian los cambios en los parámetros microestructurales provocados por la oxidación del metal externo en los hexacianocobaltatos de metales de transición con fórmula molecular  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Me=Mn, Cu, Co) después de ser expuestos a una atmósfera de ozono. Para ello, se refinaron las estructuras de las muestras originales y modificadas post-síntesis con ozono utilizando el método de Rietveld.

A través del refinamiento estructural, se obtuvieron los parámetros instrumentales, los de perfil, los parámetros de celda, las asimetrías, los parámetros de forma, posiciones atómicas y parámetros microestructurales. De lo anterior, se comprobó que antes y después del proceso de modificación pos-síntesis se mantiene la simetría cúbica y el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (225).

En lo correspondiente a los parámetros microestructurales, se determinó el tamaño de cristalita de los materiales de estudio, a partir del refinamiento de la estructura por difracción de rayos X de polvos. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos por microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Por su parte, los parámetros de tensión microestructurales no fueron posibles de obtener, ya que no describían correctamente los datos experimentales colectados por difracción de rayos X.

Lo anterior, en conjunto con las técnicas de análisis térmico y espectroscopia infrarroja, permiten determinar el cambio estructural pos-síntesis de las diferentes muestras debido a una exposición en atmósfera de ozono.

*Dedicada*

*A mis padres, por su apoyo infinito, sin el cual no hubiera sido posible este trabajo*

*A Sophia, por hacer cada día más bello y por ser la motivación para terminar este proyecto*

*A Iván, por estar a mi lado en todo momento, por tu comprensión, amor y apoyo.*

*A todos ustedes gracias, por acompañarme en esta  
etapa y ser parte importante de ella.*

## **Agradecimientos**

Al Dr. Jorge Balmaseda, por brindarme su apoyo, amistad y consejos, sin los cuales no habría sido posible la culminación de este proyecto.

Al Dr. Luis Felipe del Castillo y la Dra. Pilar Carreón por formar parte de mi comité tutorial y por su apoyo en este trabajo.

A los miembros del jurado, gracias a sus comentarios que ayudaron a enriquecer y mejorar este trabajo.

Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández por su apoyo y por compartir sus conocimientos de DRX y refinamiento estructural, así como su disposición en todo momento para aclarar duda y por su amistad.

A mi tía Rosa, por estar siempre presente a lo largo de este etapa.

A mis amig@s Pau, Bere y Lalo, Janeth, Vicky, y a los que me falta por mencionar, ustedes son parte importante de este trabajo, por su amistad y tiempo, les agradezco.

A la M. en C. María Laura Ríos Gómez por la síntesis de los materiales utilizados en esta tesis.

A CONACYT por la beca asignada 261826 para la realización de mis estudios de maestría.

A los proyectos CONACYT 154626, CONACYT-CNPq 174247, CONACYT-SENER/Hidrocarburos 117333 y PAPIIT IN11813 por el financiamiento parcial para el desarrollo del proyecto.

A la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino por su apoyo en la obtención de los análisis térmicos.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su apoyo en la obtención de los espectros de infrarrojo.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su apoyo en la obtención de difractogramas rayos X.

Al I.Q. Carlos Flores Morales por su apoyo en la obtención de imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

# Índice

Introducción.....	10
Capítulo 1. Estado del arte .....	13
1.1 Materiales microporosos .....	13
1.2 Hexacianometalatos de metales de transición.....	14
1.2.1 Hexacianocobaltatos de metales de transición .....	15
1.3 Ozono y procesos de ozonización .....	16
1.4 Método Rietveld .....	18
1.4.1 Determinación de parámetros estructurales.....	20
1.4.2 Determinación del tamaño y microdeformaciones en una muestra policristalina. ....	21
1.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión y cálculo del tamaño de cristalita .....	26
Capítulo 2. Materiales y Métodos .....	27
2.1 Método de Síntesis .....	27
2.2 Caracterización de los hexacianocobaltatos de metales de transición .....	28
2.2.1 Espectroscopia en el Infrarrojo .....	28
2.2.2 Difracción de Rayos X.....	28
2.2.3 Análisis Termogravimétrico .....	29
2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido .....	30
2.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión .....	30
2.3 Modificación pos-síntesis de las muestras con Ozono .....	30
Capítulo 3. Resultados.....	32
3.1 Espectroscopia en el infrarrojo .....	32
3.1.1 Bandas de agua: $\nu_s(\text{OH})$ , $\nu_{as}(\text{OH})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{M-OH}_2)$ .....	32
3.1.2 Bandas M-CN y M-C: $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , $\nu(\text{M-C}\equiv\text{N})$ , $\delta(\text{M-C}\equiv\text{N})$ .....	33
3.2 Análisis termogravimétrico .....	35
3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	37
3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	39
3.5 Difracción de rayos X.....	41
3.5.1 Refinamiento estructural de $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .....	42
3.5.2 Refinamiento estructural de $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....	47

3.5.3	Refinamiento estructural de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .....	53
3.5.4	Efecto del Ozono en los Hexacianocobaltatos objeto de estudio .....	59
Conclusiones .....		60
Recomendaciones .....		61
Bibliografía .....		62
Anexo I Método Rietveld.....		66
Anexo II Tablas Cristalográficas del grupo espacial Fm-3m .....		69
Anexo III Determinación de la función de perfil .....		73
Anexo IV Información Cristalográfica de las fases Estudiadas.....		77

## Índice de figuras

Figura 1. Representación esquemática de un material microporoso. ....	13
Figura 2. Representación esquemática del enrejado poroso tridimensional del $Mn_3[Co(CN)_6]_2$ donde se observa el espacio accesible de la molécula. ....	14
Figura 3. Representación esquemática de FWHM (ancho medio de la altura máxima de un pico) usada para el cálculo de tamaño de cristalita.....	22
Figura 4. Representación esquemática de la obtención del ancho integral de un máximo de difracción .....	23
Figura 5. Tipos de microdeformaciones en una red cristalina y sus efectos en el perfil de línea a) Red cristalina sin tensiones b) Red cristalina con tensiones uniformes c) Efectos de la microdeformación.....	24
Figura 6. Representación esquemática del equipo utilizado para el proceso de ozonización ....	31
Figura 7. Espectros en el IR para las muestras de hexacianocobaltatos $M_e = Mn, Cu, Co$ hidratados. ....	34
Figura 8. Espectros en el IR para las muestras de hexacianocobaltatos $M_e = Mn, Cu, Co$ deshidratados. ....	34
Figura 9. Espectros en el IR para las muestras de hexacianocobaltatos $M_e = Mn, Cu, Co$ ozonizados.....	35
Figura 10. Curvas termogravimétricas de los hexacianocobaltatos de metales de transición $Me = Mn, Cu, Co$ .....	36
Figura 11. a Micrografía de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ con simetría cúbica medida a $5.8\mu m$ 13. b a Micrografía de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ con simetría cúbica medida a $10.7\mu m$ utilizadas para la obtención del tamaño promedio de cristalita.....	38
Figura 12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ .....	39
Figura 13 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de $Cu_3[Co(CN)_6] \cdot 9H_2O$ .....	40
Figura 14. Refinamiento Rietveld de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ . Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos .....	43
Figura 15. Refinamiento Rietveld de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos.....	45
Figura 16. Refinamiento Rietveld de $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$ . Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos .....	48

Figura 17. Refinamiento Rietveld de $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos.....	51
Figura 18. Comparación del difractograma (parcial), de las muestras $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales de $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . . Los puntos azules representan los datos experimentales de $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ozonizado.....	52
Figura 19. Refinamiento Rietveld de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos.....	54
Figura 20. Comparación del difractograma (parcial), de las muestras $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales de $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . . Los puntos azules representan los datos experimentales de $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ozonizado.....	56
Figura 21. Refinamiento Rietveld de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos.....	57

## Índice de tablas

Tabla 1 Precursores de síntesis .....	27
Tabla 2. Condiciones de medición de los patrones de difracción de rayos X de polvos .....	29
Tabla 3. Masas iniciales para la obtención de termogramas .....	29
Tabla 4. Resultados del análisis termogravimétrico de los hexacianocobaltatos de metales de transición Me=Mn, Cu, Co.....	36
Tabla 5. Valores promedio de tamaño de los cristallitos de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ .....	38
Tabla 6 Valores promedio de los cristallitos de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ .....	39
Tabla 7 Valores promedio de los cristallitos de $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$ .....	41
Tabla 8. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento estructural por el método de Rietveld de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ y $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ozonizado. ....	43
Tabla 9. Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones obtenidos para $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ .....	44
Tabla 10. Cálculo de tamaño de cristallita de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ y $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ozonizado .....	44
Tabla 11. Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones obtenidos para $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O + O_3$ .....	46
Tabla 12. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento estructural por el método de Rietveld de $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$ y $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ozonizado. ....	48
Tabla 13. Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones de $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$ .....	49
Tabla 14. Cálculo de tamaño de cristallita y por ciento de deformación para $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$ y $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O + O_3$ .....	50
Tabla 15. Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones de $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O + O_3$ ..	52
Tabla 16. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento estructural por el método de Rietveld de $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 11H_2O$ y $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ozonizado. ....	54
Tabla 17. Posiciones atómicas y ocupaciones de $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 11H_2O$ .....	55
Tabla 18. Cálculo de tamaño de cristallita y % de deformación para $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 11H_2O$ y $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ozonizado .....	56
Tabla 19. Posiciones atómicas y ocupaciones de $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O + O_3$ .....	58

## Introducción

Los hexacianometalatos son materiales microporosos pertenecientes a la familia de los análogos del azul de Prusia, cuya base es una cadena del tipo  $M_i-C\equiv N-M_e$ , donde  $M_i$  y  $M_e$  son metales de transición. En estos materiales  $M_i$  se conoce como metal interno y se coordina octaédricamente a la cadena a través del enlace con C, este enlace es covalente coordinado. Por su parte el elemento  $M_e$ , al cual se hará referencia como metal externo, tiene una coordinación pseudo-octaédrica mixta a los átomos de nitrógeno de los aniones  $C\equiv N$  y a moléculas de agua<sup>1,2</sup>. Este enlace se da entre el  $M_e$  y el nitrógeno presentando un carácter principalmente iónico dando lugar a centros polares en la estructura cristalina<sup>3</sup>.

En estas estructuras, la cadena del tipo  $M_i-C\equiv N-M_e$  se repite en las tres direcciones cristalográficas para formar un enrejado microporoso, en el cual, los poros se unen para formar canales que se extienden en las tres direcciones del enrejado. Estas cavidades dan como resultado una amplia variedad de aplicaciones que van desde adsorción de moléculas pequeñas como el hidrógeno, hasta tamices y magnetos moleculares, por mencionar algunas<sup>1,4,12</sup>.

Entre los hexacianometalatos, son de gran interés los hexacianocobaltatos con  $M_e = Mn, Cu$  y  $Co$ , que en su papel de metal externo, y en estado divalente permiten la formación de estructuras estables<sup>34</sup>. Estos materiales preservan sus características porosas hasta los  $250^\circ C$  aproximadamente<sup>3</sup>; las cuales al combinarse con el ion  $Co^{3+}$  (como metal interno), que presenta una configuración de bajo espín dentro del complejo cianocobaltato ( $Co^{3+}[CN]_6$ ) dan como resultado una familia de hexacianocobaltatos de gran estabilidad química y térmica<sup>5</sup>.

Los hexacianocobaltatos de metales de transición ha sido utilizados en procesos de adsorción, estos procesos incluyen la eliminación ozono como contaminante, como una forma complementaria al uso de otros métodos similares<sup>6</sup>. Este mecanismo se da a través de una reacción de oxidación y se ha observado en algunos complejos de metales de transición<sup>7</sup>. En materiales similares a los análogos del azul de Prusia, al someter los ferrocianuros a la acción del ozono, pueden oxidarse a ferricianuros. Ejemplo de dichos procesos, son los que se llevan a cabo en fase sólida con materiales como:  $Mn_2[Fe^{II}(CN)_6]\cdot 8H_2O$ ,  $Mn_3[Fe^{II}(CN)_6]_2\cdot 14H_2O$  y  $K_2Mn[Fe^{II}(CN)_6]_2\cdot 4H_2O$  en donde se ha observado a través de la difracción de rayos X, combinada con otras técnicas de caracterización como espectroscopia IR, que la ozonización produce la formación de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ <sup>8,34</sup>.

Algunos de los cambios que presentan las enrejados microporosos al someterse a estos procesos de ozonización es la contracción de tamaño de celda unitaria y una

disminución en su cristalinidad<sup>8</sup>, por lo que es importante realizar un estudio de los parámetros microestructurales para determinar el efecto que estos cambios puedan tener en su estructura.

Dentro de los hexacianocobaltatos de metales de transición, este tipo de efectos estructurales no ha sido estudiado anteriormente, por ello, al determinar los cambios estructurales que estos presentan como resultado de una ozonización, es posible establecer un referente para la determinación de propiedades termodinámicas, interacciones adsorbato-adsorbente, entre otras, a través de simulaciones como el método de Montecarlo, por ejemplo<sup>8</sup>.

Esta familia de compuestos ha sido ampliamente estudiada, por lo que se seleccionaron los hexacianocobaltatos con Me=Mn, Cu, Co, como objeto de estudio de esta tesis, basados en sus propiedades químicas, los estados de oxidación que presentan y su estabilidad como cationes (2+)<sup>9,10</sup>. Fueron sintetizados por el método de precipitación, y caracterizados por las técnicas de espectroscopia IR, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

Dentro de la difracción de rayos X, se considera que las tensiones microestructurales son provocadas por haber sometido a nuestro material a un esfuerzo externo, ya sea de compresión o tensión<sup>37</sup>. Mientras que el tamaño de cristalita en un refinamiento estructural causa ensanchamientos en los máximos de difracción, y presenta una correlación con la forma en que cambia el tamaño de la celda unidad<sup>41</sup>.

Para llevar a cabo el estudio estructural de los hexacianocobaltatos de metales de transición, es necesario conocer las estructuras hidratadas, posteriormente deshidratarlas para que las moléculas de agua ocluidas en los poros sean removidas y poder llevar a cabo la ozonización de los materiales. Esto, es debido a que la ozonización no afecta la base de la estructura de los compuestos, debido a que el ozono viaja a través de los canales del material<sup>11</sup>. Generando con esta modificación la oxidación del metal externo; también las tensiones dentro del enrejado microporoso aumentaran y se verá reflejado en los difractogramas correspondientes así como los espectros de IR.

Es en base a lo anterior que se plantea la siguiente hipótesis:

La oxidación de los cationes manganeso, cobre y cobalto del compuesto de fórmula molecular  $M_{e3}[Co(CN)_6]_2$  provoca cambios en la red que pueden ser estudiadas a partir de la difracción de rayos X en polvos.

En base a esta hipótesis y los antecedentes expuestos, se propone el siguiente objetivo general:

- Determinar los parámetros de tamaño de cristal y microdeformaciones del cristal de los hexacianocobaltatos de metales de transición hidratados ( $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Me}=\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ; después de la deshidratación y de la exposición a una atmósfera de ozono.

Para poder cumplirlo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Determinar los parámetros microestructurales de las estructuras con fórmula molecular  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{Me}=\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ), de acuerdo al método de síntesis por el que se obtuvo.
2. Determinar la distribución de tamaño de cristalita de las estructuras  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{Me}=\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ).
3. Determinar el efecto de la deshidratación en los parámetros microestructurales de las estructuras con fórmula molecular  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ , ( $\text{Me}=\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ).
4. Determinar el efecto del ozono en los parámetros microestructurales de las estructuras  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizadas, ( $\text{Me}=\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ).

## Capítulo 1. Estado del arte

### 1.1 Materiales microporosos

De acuerdo a la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los materiales porosos se definen de acuerdo al tamaño de la dimensión transversal del poro que presentan<sup>12</sup>.

Un material microporoso es aquel que posee poros con diámetros libres menores a 2nm; cuando estos poros se extienden en una dirección de manera infinita, se les llaman canales. Este par de características en los materiales microporosos, es decir, los poros y canales, hacen que dichos materiales lleguen a tener superficies mayores a 1500m<sup>2</sup> por cada gramo de superficie<sup>13</sup>, tal y como se muestra en la figura 1.

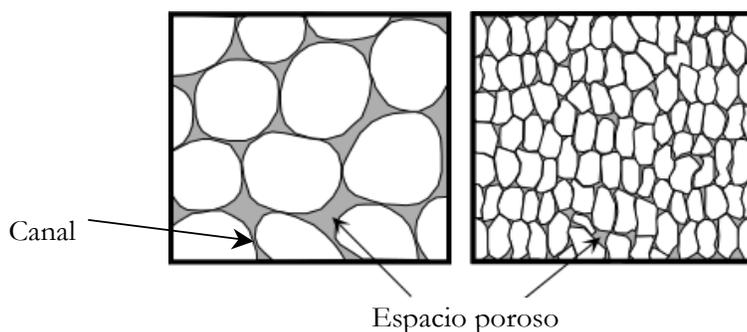


Figura 1. Representación esquemática de un material microporoso.

Entre sus principales aplicaciones se encuentran: separación de gases, catálisis y retención de gases; en esta última aplicación destaca la retención de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Tan variadas aplicaciones se deben a la combinación de características superficiales con la topología de los canales<sup>2,14</sup>.

Dentro de los materiales microporosos se encuentra la familia de los análogos del azul de Prusia; a estos materiales los podemos imaginar como un conjunto de bloques moleculares que se ensamblan de manera bidimensional o tridimensional. En cada bloque encontramos uno o más iones metálicos, además de un ligante molecular, el cual tiene la finalidad de favorecer la porosidad y reactividad del material<sup>16</sup>.

## 1.2 Hexacianometalatos de metales de transición

Los hexacianometalatos de los metales de transición, son materiales microporosos. Estos materiales se caracterizan por ser sólidos cristalinos, tener un volumen de poro adecuado para la separación y almacenamiento de moléculas pequeñas, y con entalpías de adsorción de bajas a intermedias<sup>3</sup>. Estos materiales contienen centros polares en su estructura, lo que los provee de una alta estabilidad para la adsorción de moléculas.

Estructuralmente, los hexacianometalatos pueden ser considerados como un ensamble molecular tridimensional del anión hexacianometalato,  $[\text{M}_i^{n+}(\text{CN})_6]^{6-n}$ , con un catión metálico,  $\text{M}_e^+$ , donde  $\text{M}_i$  y  $\text{M}_e$  son metales de transición. El metal interno,  $\text{M}_i$ , se coordina en forma pseudo-octaédrica al grupo  $\text{CN}^-$  a través de un enlace covalente coordinado con el carbono. Por su parte, el metal externo,  $\text{M}_e$ , presenta un número de coordinación mixto de forma pseudo-octaédrica que se da entre el nitrógeno de los grupos  $\text{CN}^-$  y el agua presente en la molécula; dicho enlace presenta un carácter predominantemente iónico<sup>2,3,15,16,17</sup>.

Estos materiales presentan cadenas base de la forma  $\text{M}_i\text{-C}\equiv\text{N-M}_e$ , donde al repetirse la cadena, se forma el enrejado tridimensional (esta representación se muestra en la figura 2), el cual cristaliza principalmente en una celda unitaria cúbica o pseudocúbica, usualmente con un grupo espacial altamente simétrico,  $Fm\bar{3}m^2$ .

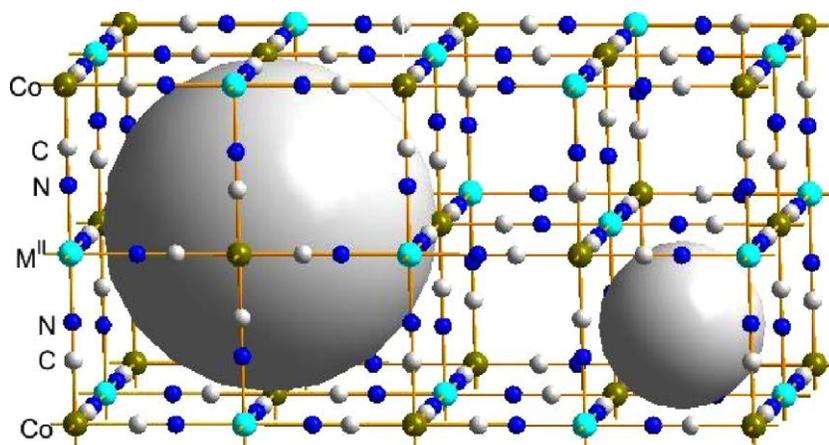


Figura 2. Representación esquemática del enrejado poroso tridimensional del  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  donde se observa el espacio accesible de la molécula.

Los ligantes  $\text{CN}^-$ , forman puentes entre los dos metales de transición  $M_i$  y  $M_e$ , disminuyendo la carga del metal interno ( $M_i$ ) unido al carbono e incrementa la carga del nitrógeno con el fin de balancearla para posteriormente donarla parcialmente al metal externo ( $M_e$ ) enlazado al nitrógeno, dando como resultado las cadenas bases que forman el enrejado tridimensional de los hexacianometalatos<sup>2,18,19</sup>.

En estas estructuras, la microporosidad proviene de la existencia de vacancias sistemáticas de los grupos  $([M_i^{n+}(\text{CN})_6])^{6-n}$ , ya que por razones estequiométricas, si el metal interno,  $M_i$ , excede a la unidad, en la estructura existirán igual número de vacancias de los grupos  $([M_i^{n+}(\text{CN})_6])^{6-n}$ <sup>3,20,21</sup>. Particularmente cuando el metal externo,  $M_e$ , está coordinado tetraédricamente los poros pueden llegar a ser de un tamaño considerable dentro del arreglo tridimensional<sup>22</sup>. En dichas cavidades se pueden acomodar iones con el fin de balancear la carga, sin embargo, también pueden existir otro tipo de especies adsorbidas, por ejemplo moléculas de agua<sup>16,23</sup>.

### **1.2.1 Hexacianocobaltatos de metales de transición**

Históricamente los hexacianocobaltatos de metales de transición empezaron a estudiarse como magnetos con base molecular en los años 50's y 60's, pero fue hasta los años 70's que se obtuvieron las estructuras cristalinas mediante técnicas de difracción de rayos X de polvos; posteriormente aparecen aplicaciones como tamices moleculares, adsorbentes, entre otras aplicaciones<sup>6,24</sup>.

Dentro de los hexacianometalatos de metales de transición, los hexacianocobaltatos de cationes metálicos divalentes ( $\text{Me}^{2+}$ ), y con parte aniónica de la forma  $M_i_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , son particularmente atractivos como materiales microporosos. La estructura cristalina de esta familia de materiales ha sido usualmente resuelta con una celda unitaria cúbica en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m^4$ . Sin embargo, un estudio en los patrones de difracción de rayos X muestra relevantes variaciones de tal modelo estructural, por ejemplo, para las estructuras cristalinas para los hexacianometalatos de Fe(III), Co(III) e Ir(III) fueron determinadas como cúbicas en el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ <sup>23,25</sup>.

En los hexacianocobaltatos, el ion Co (III), este se encuentra en estado de bajo espín<sup>26</sup> y se observa una coordinación a través del enlace con el C del grupo ciano en forma octaédrica, lo cual proporciona una gran estabilidad en la estructura molecular  $([M_i^{n+}(\text{CN})_6])^{6-n}$ . Por su parte, el metal externo puede presentar esferas de coordinación incompletas que dan lugar a cavidades en las paredes del enrejado y adicional a esto, si consideramos que dependiendo del metal externo utilizado, es posible modificar la

configuración electrónica del material y con ello sus propiedades físicas obtenemos materiales de gran interés de estudio<sup>24,1</sup>.

En esta tesis, se trabajó con tres diferentes hexacianocobaltatos de metales de transición, en los cuales el metal externo,  $M_e$ , corresponde a Mn(II), Cu(II) y Co(II). El hexacianocobaltato de manganeso, fue reportado por primera vez con una fórmula molecular  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$  y grupo espacial  $Fm\bar{3}m(225)^{10}$ , en estudios más recientes se confirmó el grupo espacial y con fórmula molecular  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 14H_2O^3$ . En este trabajo se utilizó la estructura reportada en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) con número 00-10260<sup>27</sup>

Por su parte, la estructura utilizada en el hexacianocobaltato de cobre, es la reportada en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) con número 00-051-1895, con una fórmula molecular  $Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$ , simetría cúbica y grupo espacial  $Fm\bar{3}m(225)^3$ ; sin embargo también ha sido reportada con grupo espacial  $Pm\bar{3}m(221)^{1,2,28}$ , en dicha simetría no se relaciona a una forma aleatoria en la distribución de vacancias<sup>1</sup>. En el caso del hexacianocobaltato de cobalto, se recurrió a la información cristalográfica de la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) con número 01-071-0807, de la cual se sabe su fórmula molecular  $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ , simetría cúbica y grupo espacial  $Fm\bar{3}m(225)^2$ .

### 1.3 Ozono y procesos de ozonización

Actualmente el ozono es una especie química bien definida, con fórmula molecular,  $O_3$  y peso molecular 48g/mol. La descripción de las características fisico-químicas del ozono se deben al investigador alemán H. P. Otto, que determinó, el peso molecular, la densidad, etc., logrando además, producirlo de forma controlada en el laboratorio. Actualmente sus principales aplicaciones son para potabilización y tratamientos de agua, así como agente oxidante y bactericida<sup>29,30</sup>.

Dentro de estas aplicaciones, nos enfocaremos en su poder como agente oxidante, el cual podemos resumir en los siguientes puntos:

- 1.- Oxidación por pérdida de un átomo de oxígeno: Produce reacciones más energéticas (con un potencial redox de 1.24V en soluciones alcalinas)<sup>31</sup>, comparables a otros oxidantes.

2.- Oxidación directa por la adición de ozono en el cuerpo oxidado: Se producen unos compuestos denominados ozónidos. Estos compuestos son muy inestables y producen un desdoblamiento químico en moléculas orgánicas.

3.- Oxidación actuando como catalizador que favorece la función oxidante del oxígeno que le acompaña en el aire ozonizado. En esta acción catalítica el oxígeno es el oxidante principal y la reacción se produce a temperaturas más bajas y a una velocidad mayor que en presencia del oxígeno del aire únicamente<sup>32</sup>.

El ozono puede oxidar ligaduras múltiples de carbono olefínico y carbono acetilénico, moléculas aromáticas, carbocíclicas, heterocíclicas, ligaduras carbono-hidrógeno en alcoholes, éteres, aldehídos, aminas, e hidrocarburos, ligaduras silicio-carbono, silicio-silicio, silicio hidrógeno y varios tipos de ligaduras carbono-metal<sup>33</sup>.

En base a la oxidación de ligaduras carbono-metal, se sabe que los procesos de ozonización normalmente se han realizado en fase líquida o gaseosa; los resultados de la ozonización de los análogos del azul de Prusia (AAP) son interpretados por la presencia de especies activas formadas durante el proceso de ozonización. Otra posibilidad durante este proceso es que ocurra el consumo de aguas de cristalización por la reacción con ozono.

En este tipo de materiales (análogos del azul de Prusia, AAP), la ozonización se obtiene por medio de síntesis, excepto por el grado de hidratación y la presencia de especies producidas durante este proceso, las cuales se encuentran atrapadas en la estructura<sup>34,35</sup>. Ejemplo de ello, son los estudios realizados de las interacciones del ozono con ferrocianatos, en el cual se da la difusión del ozono a través de estos materiales<sup>29</sup>. En ellos, se ha determinado que en el complejo metálico  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{2+}$ , con estructura cúbica da como resultado la formación de ferricianatos con  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ <sup>34</sup>.

Así mismo, se ha determinado su estructura a partir de la difracción de rayos X, obteniéndose una estructura similar a la inicial, con una celda unitaria ligeramente más pequeña, debido a la mayor carga de las especies  $\text{Mn}^{4+}$ , las cuales contraen las cadenas del enrejado Fe-CN-Mn-NC-Fe<sup>54</sup>.

Dentro de las ventajas, del uso de este poderoso oxidante, es que evita la producción de subproductos inestables, principalmente en el rubro de tratamiento de efluentes. Así mismo, podemos mencionar que ciertos compuestos pueden descomponer el ozono a través de una reacción de oxidación, este tipo de mecanismo ha sido observado en algunos complejos de metales de transición. Si ocurre que el estado oxidado resultante es lo suficientemente inestable para retornar rápidamente al estado inicial por reducción, entonces puede tener importancia práctica como una vía para la descomposición del ozono<sup>8</sup>.

Si la reacción de oxidación es irreversible, entonces necesariamente habrá consumo del material oxidado. El mecanismo dominante en la descomposición de ozono por óxidos de metales de transición es el catalítico<sup>32</sup>.

Cabe mencionar, que la descomposición puede ocurrir por diferentes vías: térmica, mecánica, fotocatalítica y químico-catalítica. Dentro de esta última, la molécula se adsorbe instantáneamente sobre la superficie activa, formándose un complejo activado inestable que se descompone rápidamente. Estas interacciones se han estudiado en materiales como Pd, Pt, u óxidos de metales de transición como los de Mn, Co, Ni o Ag<sup>29</sup>.

A partir de los estudios realizados en ferrocianatos, se considera que para los hexacianocobaltatos de metales de transición, presentarán un comportamiento similar, ya que ambas familias de materiales pertenecen a los análogos del azul de Prusia, por lo que es importante conocer y refinar las estructuras ozonizadas, enfocándonos en sus parámetros microestructurales, tamaño de cristalita y microtensiones, ya que esto nos abre la ventana a nuevas modificaciones dentro de estos materiales microporosos. La forma en que se realizan los refinamientos estructurales se describe en las siguientes secciones.

## 1.4 Método Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente el difractograma calculado al experimental, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Para ello, se toma en cuenta una serie de parámetros refinables (instrumentales, de perfil, microestructurales, por mencionar algunos), que van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico<sup>36,37</sup>.

Para un refinamiento por el método de Rietveld, es esencial que los datos de difracción de polvo se obtengan adecuadamente. Los factores a considerar antes son: la geometría del difractómetro, la calidad de la alineación y calibración del instrumento, la radiación más adecuada (rayos X convencionales, rayos X de sincrotrón, o de neutrones), la longitud de onda, si la preparación de muestras es adecuada y su grosor, el tamaño de corte, y tiempo de conteos necesarios. Si las intensidades relativas y/o de valor  $2\theta$  (espaciamientos  $d$ ) no son correctas, ninguna cantidad de tiempo dedicado a la estructura a refinar dará resultados razonables. Para la geometría, la usada en esta tesis es en configuración Bragg-Bretano<sup>2</sup>.

Su principal ventaja consiste que durante el proceso de refinamiento se toma el perfil total del patrón de difracción, o sea, los datos son usados en el refinamiento tal y como se obtienen del experimento<sup>22</sup>; para esto el método consiste en minimizar, mediante un algoritmo de mínimos cuadrados, la diferencia entre el difractograma observado y el calculado<sup>38</sup>, para ello se utiliza la relación:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Ecuación 1}$$

donde:

$w_i$  - peso estadístico

$y_i$  - intensidad observada en el paso  $i$  del difractograma

$y_{ci}$  - intensidad calculada en el paso  $i$  del difractograma

La sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del patrón de difracción que se desea ajustar. Las intensidades calculadas  $y_{ci}$  son determinadas a partir de los factores de estructura; estos valores son calculados a partir del modelo estructural obtenido del patrón de difracción de polvos. Además se adiciona la señal de fondo.

De manera general, los pasos a seguir para determinar y refinar una estructura cristalina los podemos resumir de la siguiente manera:

1. Determinación de los parámetros de la celda unidad: se realiza mediante la asignación de índices de Miller en el difractograma.
2. Descomposición del patrón de difracción en intensidades integradas: se refiere a la extracción de intensidades integradas de las reflexiones individuales del patrón experimental, con el fin de evitar el solapamiento de los máximos de difracción y facilitar la determinación estructural<sup>22</sup>.
3. Asignación de un grupo espacial a partir de las ausencias sistemáticas.
4. Determinación del modelo estructural de partida: esto se da dependiendo de la naturaleza de nuestra muestra, es decir, de la clase de átomos presentes (peso molecular) y para ello se utilizan tres posibles métodos. El método de espacio directo; el método de espacio recíproco (siendo el método de Patterson, el más conocido)

## 5. Prueba del modelo estructural, típicamente por análisis Rietveld<sup>39</sup>.

Para esta tesis, se utilizó el refinamiento estructural por el método de Rietveld en muestras policristalinas partiendo de fases conocidas, haciendo énfasis en los parámetros de celda unitaria y los parámetros microestructurales, ya que estos nos permiten determinar los cambios en las estructuras estudiadas debido a la modificación pos-síntesis. De ello, se hablará en las secciones siguientes.

### **1.4.1 Determinación de parámetros estructurales**

Al refinar una muestra cristalina, es necesario seguir una serie de pasos para el tratamiento del difractograma de rayos X; en primer lugar se deben identificar las fases existentes en la muestra y con ello se obtiene la información cristalográfica del material y se calcula un primer patrón de difracción que se compara con el experimental.

De manera más detallada, el proceso consiste en lo siguiente:

- Modelación del fondo: esta contribución puede deberse a diferentes factores como la presencia de una fase amorfa en la muestra, la fluorescencia de la misma entre otros. En el refinamiento Rietveld comúnmente este factor se modela a partir de un polinomio, dejando claro que existen otras formas de modelado.
- Estructura cristalina: esta es producida por las fases cristalinas presentes en la muestra.
- Factor de escala: en un difractograma pueden existir diferentes fases cristalinas cada una con composición y concentraciones diferentes, dando así su escala propia por lo que es importante modelar la intensidad calculada de cada fase cristalina por su factor de escala.
- Factor de estructura: para calcular el factor de estructura se requiere conocer la estructura cristalina, es decir, el grupo espacial, la distribución de los átomos en la celda unidad, los parámetros de celda, la ocupación de los átomos en los sitios correspondientes. Toda esta información se usa como valores iniciales para el refinamiento.

- Función para describir el perfil del máximo de difracción: en el caso de la difracción de rayos X, las colas de los picos de difracción son descritas por diferentes funciones, entre ellas se encuentra el perfil Gaussiano o el Lorentziano, en las cuales se incluye el ensanchamiento de pico producido por el difractómetro. Sin embargo son las funciones de pseudo-Voigt las más utilizadas para además describir las microdeformaciones y el tamaño de cristal<sup>40</sup>.

Es importante, seguir con esta serie de pasos, ya que depende de ellos en conjunto con los valores iniciales del modelo que se logre la convergencia del mismo. Dentro de esta tesis, se refinaron los parámetros de escalamiento, cero instrumental, fondo, parámetros de celda, parámetros microestructurales, parámetros instrumentales, posiciones atómicas, ocupaciones y en algunos casos factores térmicos. Acerca de los parámetros microestructurales se profundizará en la siguiente sección.

#### ***1.4.2 Determinación del tamaño y microdeformaciones en una muestra policristalina.***

El ensanchamiento instrumental en los máximos de difracción dentro de un patrón de rayos X es producido por el haz difractado que incide en nuestra muestra, sin embargo, este no es el único factor a considerar, pues la naturaleza de la muestra misma contribuye a esto. Es decir, si nuestra muestra policristalina presenta tamaños de cristalita diferentes, microdeformación (como es el caso de la mayoría de muestras), esto contribuirá al ensanchamiento y disminución de intensidad en nuestros máximos de difracción. Por tal motivo, es necesario un modelo estructural con la capacidad de describirlo.

P. Scherrer<sup>30</sup> fue uno de los primeros en analizar estos efectos, y, a través de su ecuación se logra la relación entre ensanchamiento de los máximos de difracción y el tamaño de cristal presente en las muestras policristalinas.

En la ecuación de Scherrer (ecuación 2), se relaciona el ancho de difracción de un máximo, la longitud de onda de la radiación de rayos X empleada y  $k$  que es una constante valuada normalmente entre 0.5 y 1.0<sup>43</sup>.

$$S(\text{\AA}) = \frac{k\lambda}{(D \cdot \cos\theta)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Para ello, comúnmente se calcula el tamaño de cristalita utilizando el Ancho medio de la altura máxima de un pico (Full With at Half Maximum, FWHM), en el cual se debe considerar el máximo de intensidad ( $I_{\max}$ ), el ángulo de dispersión inicial ( $\theta$ ) y final del pico de difracción a la mitad de dicha intensidad ( $\Delta\theta$ ), esta representación se muestra en la fig. 3

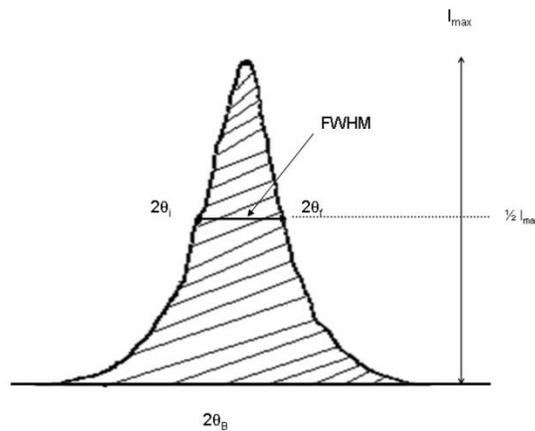


Figura 3. Representación esquemática de FWHM (ancho medio de la altura máxima de un pico) usada para el cálculo de tamaño de cristalita

De esta forma, la Ec. de Scherrer se relaciona, como se muestra en la ecuación 3

$$\text{FWHM} = S(\text{\AA}) = \frac{k\lambda}{(D \cdot \cos\theta)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde (D) es el tamaño de cristalita y varía inversamente al ancho del perfil de difracción, de modo que el tamaño de cristalita se calcula tal como se muestra en la ecuación 4

$$D = \frac{k\lambda}{(\text{FWHM} \cdot \cos\theta)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Otro método utilizado para la obtención del tamaño de cristalita, es el ajuste del patrón de polvos completo (Whole Pattern Fitting, WPF); este método consiste en modelar el ensanchamiento del patrón a partir de los datos obtenidos del difractómetro

(parámetros instrumentales) y de un modelo estructural usando los parámetros de forma (específicamente, el parámetro relativo a la forma Gaussiana)<sup>41</sup>, tal como se muestra en el anexo III.

Ambos métodos (ec. de Scherrer y ajuste del patrón de polvos completo), serán utilizados para el cálculo del tamaño de cristalita. Sin embargo, no son los únicos existentes, entre otros podemos mencionar el de ancho integral de pico, el cual varía de manera inversamente proporcional al tamaño de cristalita.

Es decir, consideramos que el área que comprende nuestro máximo de difracción puede ser descrita por un rectángulo, el cual es equivalente a la intensidad, tal como se muestra en la figura 4

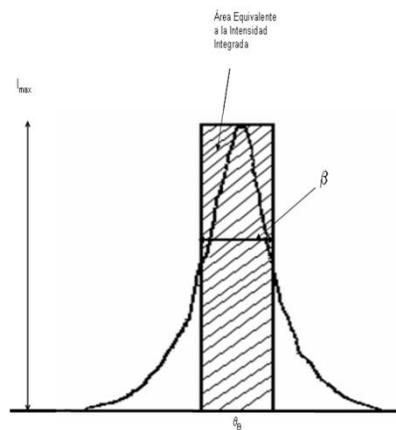


Figura 4. Representación esquemática de la obtención del ancho integral de un máximo de difracción

Sin embargo, estos análisis requieren algunas consideraciones:

- Es necesario asumir una distribución angosta de tamaños.
- No tener otros efectos significativos que contribuyan al ensanchamiento del pico.
- Y se invalida en caso de que la forma del ancho de distribución está determinada por la presencia de cristalitas alargados. En caso de que esto ocurra, es necesario realizar una gráfica de Williamson-Hall<sup>42</sup>.

Por su parte, las microdeformaciones son una medida de la tensión residual presente en la red atómica y son producidas por procesos de deformación o por tratamiento

térmico, las cuales producen ensanchamiento en los picos de difracción y pueden ser clasificadas a partir de su naturaleza o al tipo de deformaciones observada<sup>43</sup>:

- Deformaciones uniformes: causan que la celda se expanda o contraiga isotrópicamente
- Deformaciones no uniformes: presentan cambios sistemáticos en los átomos moviéndolos de sus posiciones ideales dándose ensanchamientos de pico. Este tipo de deformaciones se da a partir de defectos puntuales (vacancias), deformación plástica, poca cristalinidad<sup>44</sup>.

La deformación entre planos cristalinos se presenta a nivel microscópico y macroscópico. En nivel microscópico, la deformación no es homogénea, provocando ensanchamientos en el perfil de difracción de rayos X. Mientras que la deformación a nivel macroscópico se da de forma homogénea causando un corrimiento en los picos de difracción<sup>43</sup>, esta relación entre microdeformaciones se muestra en la figura 5

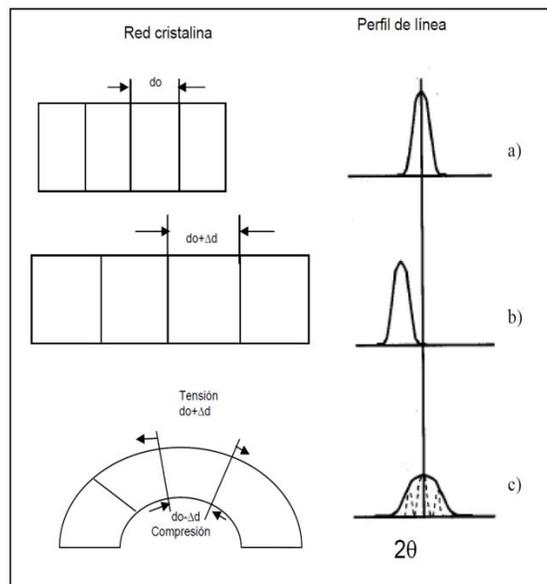


Figura 5. Tipos de microdeformaciones en una red cristalina y sus efectos en el perfil de línea a) Red cristalina sin tensiones b) Red cristalina con tensiones uniformes c) Efectos de la microdeformación

En los métodos comúnmente utilizados para calcular las microdeformaciones, encontramos:

- Función de distribución de orientación de la microdeformación (Strain/stress orientation distribution function, SODF), se considera que una muestra policristalina está formada por un gran número de cristalitas individuales con diferentes orientaciones, la cual está descrita por la función de distribución de la orientación cristalina (crystallite orientation distribution function, CODF).<sup>45</sup> En ella, las microtensiones están determinadas por las ecuaciones de elasticidad de Hooke, junto con las condiciones de su entorno<sup>57</sup>
- Expansión en series de armónicos esféricos
- Refinamiento estructural mediante ajuste del perfil de los picos de difracción de rayos X.

En este último método, usualmente se ajusta el perfil del máximo de difracción con la función Pseudo – Voigt, la función Pearson VII y la función Thompson-Cox-Hastings, las cuales consideran una mezcla de función gaussiana y lorentziana. Se ha demostrado que los perfiles cuyo ensanchamiento es debido al tamaño de cristalita, es mejor descrita por una función lorentziana, mientras que los perfiles de difracción con ensanchamiento debido a las microdeformaciones de la muestra se ajustan mejor a una función Gaussiana<sup>46</sup>. Sin embargo, este no es la única función para refinar los efectos microestructurales en muestras policristalinas, también existe la función Thompson-Cox-Hastings, esto se explica de forma más amplia en el anexo III.

En estructuras policristalinas como es el caso de los hexacianocobaltatos, los efectos de las microtensiones presentes se dan de forma no uniforme provocadas por la presencia de vacancias sistemáticas en la estructura debidas a los grupos  $([M_i^{n+}(CN)_6])^{6-n}$ . Sin embargo, esta no es la única razón para la existencia de microdeformaciones, ya que la deshidratación y/o modificación pos-síntesis provocan microdeformaciones uniformes, causando cambios en el tamaño de celda unitaria.

En este trabajo, se analiza el tamaño de cristalita, las microdeformaciones, así como los efectos que provocan en los máximos de difracción en las muestras de hexacianocobaltatos de metales de transición hidratadas y después de una modificación pos-síntesis partiendo de lo conocido en ferrocianatos. Así como los cambios que la ozonización provoca en el estado de oxidación del metal externo de las muestras y como esto puede ser estudiado a partir de la difracción de rayos X de polvos.

### **1.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión y cálculo del tamaño de cristalita**

Además de los métodos antes descritos para el cálculo de tamaño de cristalita, a partir de la microscopía electrónica de transmisión podemos obtener una aproximación más directa de este parámetro. Es por ello que se describirá brevemente la microscopía electrónica de transmisión así como la forma en que la información que se obtiene se aplica a la difracción de rayos X.

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente en un cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. La imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual produce una segunda imagen que es a su vez amplificada por la lente proyectora para tener la imagen final.

En el caso del microscopio electrónico de transmisión el uso de electrones acelerados, impactan sobre la muestra generando una serie de señales que nos permiten crear imágenes de transmisión convencionales, campo oscuro y alta resolución. En dichas imágenes es posible observar la estructura interna de la muestra, tamaño y distribución de partículas, defectos puntuales, etc. Todos estos datos, se usan posteriormente en el planteamiento del modelo en microdeformaciones<sup>47,56</sup>.

Así mismo a partir de los valores de las micrografías, es posible comparar el tamaño de cristalita obtenido por el método de refinamiento Rietveld. Al combinar ambas técnicas, difracción de rayos X-microscopía electrónica de transmisión, se obtiene una ventaja adicional en la obtención de estos parámetros, ya que se logra discernir si existe un falso mínimo y cuál de los métodos utilizado (Scherrer y Fullprof) es el que da resultados más cercanos a los obtenidos de forma directa por microscopía electrónica de transmisión.

## Capítulo 2. Materiales y Métodos

Para este trabajo de tesis se sintetizaron hexacianocobaltatos de fórmula molecular  $M_{e3}[Co(CN)_6]_2 \cdot x(H_2O)$   $M_e=Mn, Cu, Co$ ; los cuales se caracterizaron estructural y morfológicamente. Posteriormente se modificaron las estructuras mediante una ozonización pos-síntesis; por lo que se hace una breve referencia al método de síntesis como punto de partida, para posteriormente hablar de cada método de caracterización.

### 2.1 Método de Síntesis

La preparación de los materiales de estudio se llevó a cabo mediante una precipitación rápida, a través de una reacción de Lewis ácido-base que produce una sal neutra; de forma general dicha reacción se muestra en la ecuación 5. Los precursores utilizados en la síntesis del  $M_{e3}[Co(CN)_6]_2 \cdot x(H_2O)$  se muestran en la tabla 1.

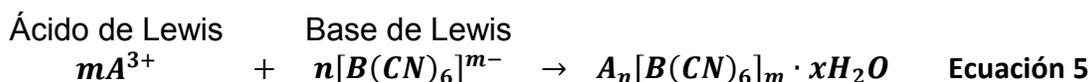


Tabla 1 Precursores de síntesis

Nombre del reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
Hexacianocobaltato de Potasio	$K_3[Co(CN)_6]$	Sigma-Aldrich (24847882)	97%
Sulfato de Manganeso	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Sigma-Aldrich (221287)	98%
Nitrato de Cobre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Sigma-Aldrich (61197)	98%
Sulfato de Cobalto	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Sigma-Aldrich (12933)	95%

La síntesis de los materiales consiste en preparar una solución 0.05M del hexacianocobaltato de potasio (base de Lewis) usando agua destilada; a su vez, se prepara otra solución 0.05M del ácido de Lewis correspondiente usando agua destilada.

Para que se lleve a cabo la reacción, la solución del ácido de Lewis correspondiente se coloca en un embudo de separación, el cual se adicionará lentamente al hexacianocobaltato de potasio por goteo, esto se hace en proporción 3:2 para evitar la formación de otras fases. Posteriormente, se dejó reposar 40hrs sin exponer a ningún tipo de luz (para esto se cubre el vaso de precipitados con papel aluminio)<sup>48</sup>.

De este procedimiento se obtiene una muestra de hexacianocobaltato de uno de los metales de transición: Mn, Cu o Co en disolución acuosa de sulfato de potasio; la cual se lava 6 veces con agua destilada, y se separa por centrifugación. El precipitado ya separado se seca en una mufla por 24hrs a 60°C.

## **2.2 Caracterización de los hexacianocobaltatos de metales de transición**

### **2.2.1 Espectroscopia en el Infrarrojo**

El espectro infrarrojo se obtuvo entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  en un espectrómetro Nicolet 6700 FT- IR de la firma Thermo Scientific. Cuenta con un accesorio ATRV modelo Smart Orbit. Para la obtención de los espectros se utilizó la técnica ATR(Attenuated Total Reflection), la cual consiste en colocar la muestra sobre la superficie plana de un cristal de diamante en el ATR(Attenuated Total Reflection), para posteriormente presionarla sobre la superficie del cristal con un tornillo micrométrico. El procesamiento de los espectros se realizó utilizando el software OMNIC 7.4.127, drive version 7.4.

### **2.2.2 Difracción de Rayos X**

Los patrones de difracción de rayos X de polvos se obtuvieron en un difractómetro de polvos D5000 de la firma Siemens con radiación de  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.78919\text{\AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.79321\text{\AA}$ ), en geometría Bragg-Bretano ( $\theta$ - $2\theta$ ), con monocromador secundario de grafito, detector de centelleo, voltaje de 34kV y amperaje de 30mA.

Los patrones fueron colectados en cada muestra utilizando las condiciones experimentales expuestas en tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de medición de los patrones de difracción de rayos X de polvos

Muestra	Intervalo angular	Tamaño de paso	Tiempo de conteo
$M_{n3}[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$	10°-60°	0.02°	14seg/paso
$M_{n3}[Co(CN)_6]_2 \cdot x(H_2O) + O_3$	10°-60°	0.02°	14seg/paso
$Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9(H_2O)$	7°-60°	0.02°	14seg/paso
$Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot x(H_2O) + O_3$	8°-60°	0.02°	14seg/paso
$Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12(H_2O)$	7°-60°	0.02°	14seg/paso
$Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot x(H_2O) + O_3$	8°-90°	0.02	14seg/paso

La identificación de fases se realizó utilizando el software MATCH! V.1.9h y la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Databasa) 2008 y Win Plotr versión abril 2010 de Full Prof Suite<sup>49</sup>. El indexado de los difractogramas se llevó a cabo mediante el programa DICVOL<sup>50</sup> usando una simetría cúbica.

Para el refinamiento estructural se tomó la muestra de hexacianocobaltato de manganeso y se modeló la función pseudo-Voigt y la función Cox-Thompson-Hastings, para determinar cuál presentaba un mejor ajuste (Anexo 3). En base a lo anterior se optó por el ajuste de perfil con la función Cox-Thompson-Hastings para el ajuste de las muestras.

### 2.2.3 Análisis Termogravimétrico

Los termogramas fueron obtenidos en un analizador termogravimétrico de alta resolución (Hi-ResTM) TGA 2950 de la firma TA Instruments. La temperatura se varió de 5 a 600°C a una razón de calentamiento que se varió dinámicamente entre 0.001 y 5°C/min con una resolución instrumental de 5 en atmósfera de aire con un flujo de purga de 100ml/min. La cantidad inicial de cada muestra se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Masas iniciales para la obtención de termogramas

Muestra	Masa inicial (mg)
$M_{n3}[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	12.611
$Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot x(H_2O)$	10.895
$Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot x(H_2O)$	10.793

Los datos colectados se analizaron con el software Universal Analysis 2000, Version 4.5 de TA Instruments, con el cual fue posible obtener el por ciento de pérdida de peso

y posteriormente este dato fue utilizado para el cálculo de moléculas de agua presentes en la muestra. Los termogramas también permitieron identificar las temperaturas de descomposición.

#### **2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido**

Para la obtención de las micrografías se utilizó un microscopio S-3400N de la firma Hitachi; con un voltaje de 5 y 10 kV, una distancia de trabajo de 5 y 10 mm y un detector de electrones secundarios. El montaje de la muestra se realizó con una pintura coloidal de grafito y a la cual se le adiciono una pequeña cantidad de muestra de forma dispersada por vacío, y se colocó en la rejilla de medición por precipitación.

Para la medición del tamaño de los cristales se utilizó el programa ImageJ<sup>55</sup>, el cual consiste en seleccionar un valor de distancia conocido, de tal forma que se relaciona distancia/pixeles y permite a obtener los valores de área, tamaño de lado y ángulo interno de los cristalitos; esto se repite aleatoriamente para obtener una población y realizar las respectivas medias y promedios de tamaño. Todo lo anteriormente descrito fue hecho manualmente.

#### **2.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión**

Para la medición de las micrografías se empleó un equipo Jeol 1200EX, con un voltaje de aceleración de 100-120kV, una corriente de 75-80 pA y una longitud de cámara de 120cm.

El montaje de la muestra se realizó sobre una rejilla de cobre, recubierta de polímero (etilenglicol); en ella, la muestra se adicionó colocando el material en forma de polvo, para ser llevada posteriormente al portamuestras del equipo.

### **2.3 Modificación pos-síntesis de las muestras con Ozono**

Para la modificación pos-síntesis se generó ozono a partir de un ozonizador de la firma Ozono Carbar's acoplado a un regulador de flujo MKS, de la firma Bel Japan. Este último está conectado a un espectrofotómetro UV-VIS marca Varian modelo CARY-400 conc.

En el esquema del montaje mostrado en la figura 6, se realizan las mediciones previas de los blancos de aire y ozono en el equipo acoplado a UV-VIS. Posteriormente, se depositan las muestras a ozonizar en el portamuestras donde se hace pasar un flujo de aire para comprobar a través del equipo de UV-VIS que no exista la presencia de impurezas ni adsorción previa. Finalmente, se hace pasar un flujo de ozono hasta estabilizar la señal de ozono en el espectrofotómetro UV-VIS.

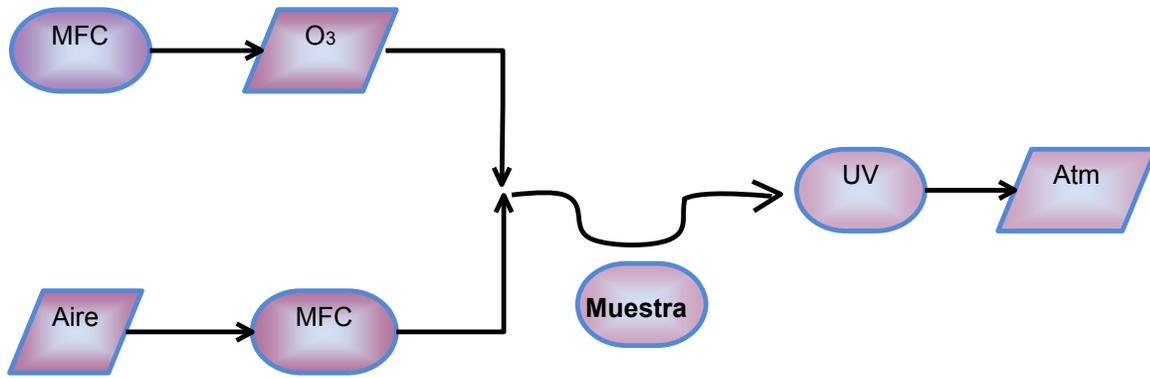


Figura 6. Representación esquemática del equipo utilizado para el proceso de ozonización

## Capítulo 3. Resultados

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados de la caracterización de las muestras hidratada, deshidratada y ozonizada, así como la comparación de los mismos que permitirá observar los cambios realizados a lo largo de la modificación post-síntesis para cada uno de los hexacianocobaltatos.

### 3.1 Espectroscopia en el infrarrojo

Mediante la espectroscopia en el infrarrojo se determinará la presencia de agua dentro del enrejado, la coordinación de  $M_e-CN_v$  posteriormente se verá si existe un cambio en el estado de oxidación del metal externo,  $M_e$ .

#### 3.1.1 Bandas de agua: $\nu_s(OH)$ , $\nu_{as}(OH)$ , $\delta(OH)$ , $\delta(M-OH_2)$

En los  $Me_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ,  $M_e=Mn, Cu, Co$ , es posible identificar las bandas correspondientes a las vibraciones de las moléculas de agua adsorbidas,  $\nu_s(OH)$ ,  $\nu_{as}(OH)$ . Dichas frecuencias corresponden al modo de tensión simétrico y antisimétrico, y se encuentra en el rango de  $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ . En el mismo espectro se observa la banda correspondiente a las vibraciones de las moléculas de agua enlazadas por enlace de hidrógeno,  $\nu_s(OH)$ ,  $\nu_{as}(OH)$ . Las cuales se localizan de  $3400-3200\text{ cm}^{-1}$  (figura 7). Por su parte, en las muestras  $Me_3[Co(CN)_6]_2$  deshidratada, dichas bandas han desaparecido, lo que sugiere una deshidratación eficiente (figura 8). En la muestra  $Me_3[Co(CN)_6]_2+O_3$ , estas bandas han reaparecido ligeramente, debido al carácter hidrofílico de la muestra (figura 9).

La banda correspondiente a las vibraciones de las moléculas enlazadas por enlace de hidrógeno y las moléculas de agua coordinadas del modo de flexión  $\delta(OH)$  se presentan alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , siendo la muestra hidratada la única en la que se pueden identificar ambos modos de vibración (figura 7).

La última banda de agua que se analiza, es la correspondiente a la interacción con el metal externo,  $M_e$ , dicha vibración corresponde al modo de flexión  $\delta(M-OH_2)$  y se encuentra alrededor de  $616\text{ cm}^{-1}$  (figura 7). Dependiendo de las muestras hidratadas, deshidratadas, ozonizadas, la intensidad de dicha banda disminuye por la cantidad de moléculas de aguas que interaccionan con el metal externo (figuras 7, 8 y 9).

### 3.1.2 Bandas M-CN y M-C: $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{N})$ , $\delta(\text{M}-\text{C}\equiv\text{N})$

Para las muestras estudiadas  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}=\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ , adicional a las bandas de vibración de aguas, es posible identificar las interacciones del grupo  $\text{CN}^-$ .

La banda de vibración correspondiente al ligando ciano,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , se puede utilizar para establecer las interacciones entre el C del CN y el metal interno, así como la interacción entre el N y el metal externo. Esto es, porque la intensidad de la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  ésta determinada por el grado de polarización que ejerce el metal externo sobre el N del ligante<sup>51</sup>. El rango de vibración del modo de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  se encuentra alrededor de  $2160\text{cm}^{-1}$ . Estructuralmente, este número de bandas es un indicador del número de cadenas en la red con configuración diferente, por lo que para las tres muestras hidratadas se confirma una fase única y un tipo de coordinación única perteneciente al  $\text{Me}(\text{II})$ , es decir  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) \text{Me}(\text{II})$ <sup>52</sup>(figura 7).

Para las muestras ozonizadas hay un desplazamiento a frecuencias mayores del modo de vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , y en el caso de metal externo,  $\text{Co}$ , se observa también un ensanchamiento de esta banda. Esto es debido a que al estar oxidado el metal externo, la carga positiva polariza la nube electrónica negativa del grupo CN con mayor intensidad que en las muestras hidratadas (figura 9).

Por su parte, las vibraciones correspondientes a la interacción entre el metal interno y el ligando CN, dadas por el modo de flexión y el modo de tensión  $\delta(\text{M}-\text{C}\equiv\text{N})$  y  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , se encuentran localizadas en el rango de  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  respectivamente; estos valores corresponden a los esperados para los hexacianometalatos(III)<sup>16</sup>(figuras 6,7) Para las muestras estudiadas, el metal interno es el mismo, sin embargo, la oxidación de metal externo determina la forma en que cambia la polarización de la molécula. En la muestra de  $\text{Co}$ , donde se logró una ozonización completa dicha banda presenta menor intensidad, ya que la nube electrónica negativa del grupo CN, es atraída hacia la carga positiva del  $\text{Co}$  externo(figura 9).

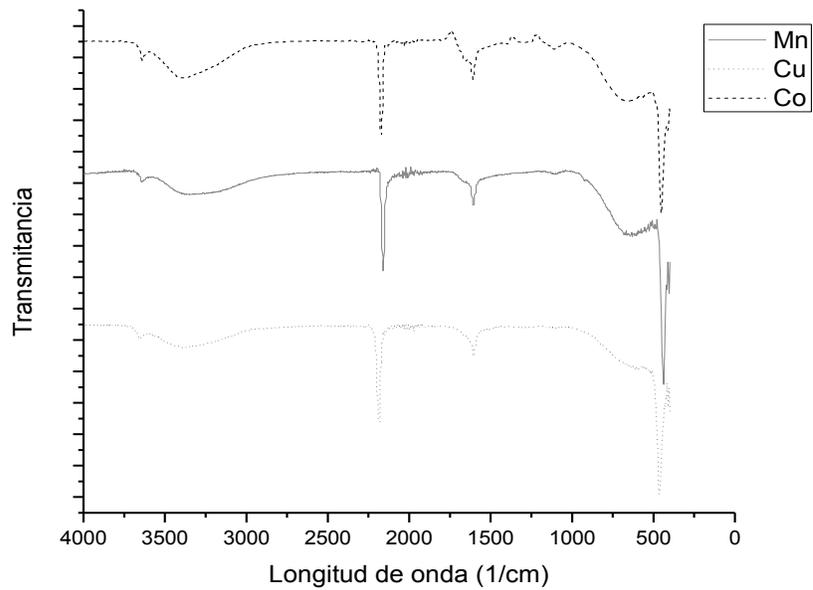


Figura 7. Espectros en el IR para las muestras de hexacianocobaltatos  $M_e = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Co}$  hidratados.

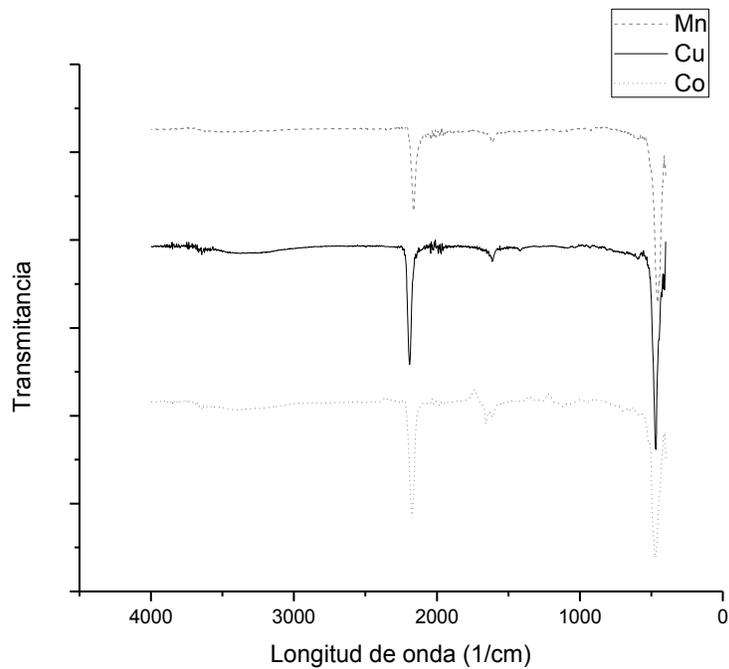


Figura 8. Espectros en el IR para las muestras de hexacianocobaltatos  $M_e = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Co}$  deshidratados.

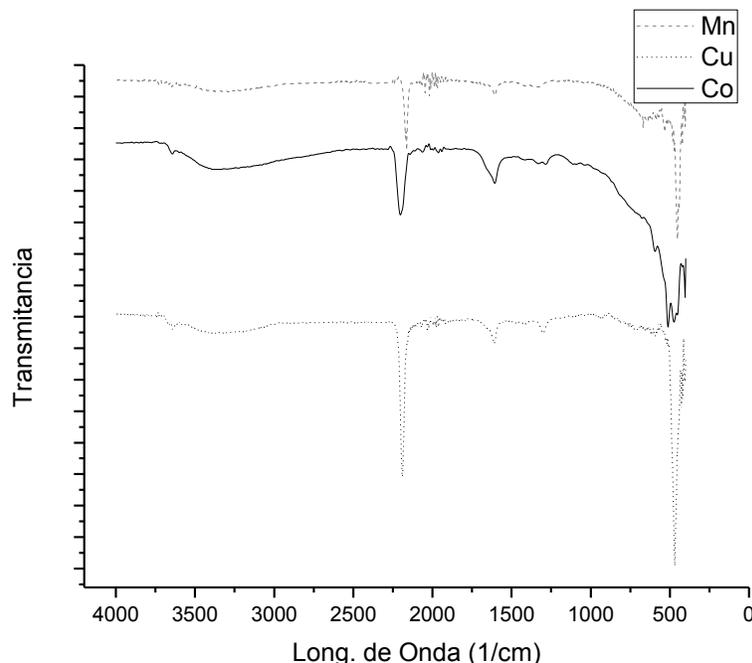


Figura 9. Espectros en el IR para las muestras de hexacianocobaltatos  $M_e = \text{Mn, Cu, Co}$  ozonizados.

### 3.2 Análisis termogravimétrico

En los termogramas de los hexacianocobaltatos de metales de transición hidratados, se observan tres eventos térmicos (figura 10). El primer evento, corresponde al proceso de remoción de las aguas superficiales; posteriormente se observa un segundo evento correspondiente a la remoción de las aguas coordinadas. Este segundo evento muestra una mayor estabilidad debido a la formación de puentes de hidrógeno que se da entre las moléculas de agua que se encuentran dentro de los poros coordinados a la cadena<sup>53</sup>. Este proceso de deshidratación se reporta para cada material estudiado, así como la masa inicial de cada uno. A partir de las pérdidas de peso se calculó la cantidad de moléculas de agua coordinadas para cada compuesto objeto de estudio (tabla 4). El tercer evento se atribuye al rompimiento de enlaces de los grupos ciano, y el rango de temperatura en que se presenta (tabla 4). En el caso de  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , se observa un evento de pérdida de peso correspondiente al rompimiento de enlaces de los grupos ciano a temperaturas similares, es decir, en estos compuestos la estabilidad térmica es independiente de la cantidad de aguas coordinadas.

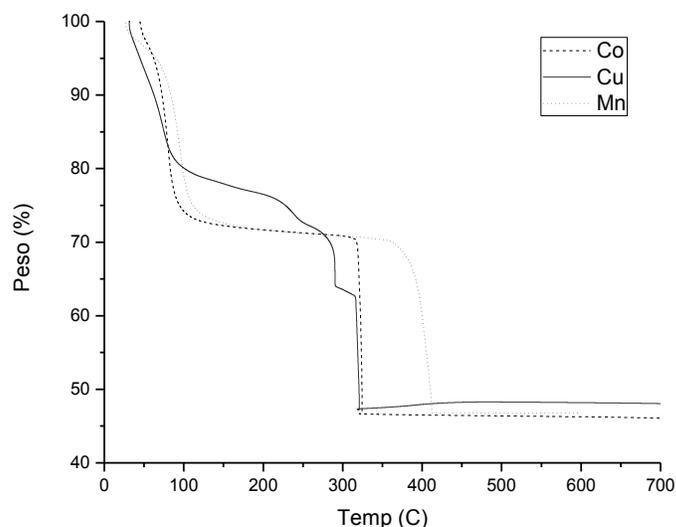


Figura 10. Curvas termogravimétricas de los hexacianocobaltatos de metales de transición Me=Mn, Cu, Co

En los hexacianocobaltatos de metales de transición, las moléculas de agua están coordinadas al metal ligado al N del grupo C, estas moléculas son las que se deben remover para tener un volumen accesible en el poro y sea utilizado, en este caso por las moléculas de ozono, de ahí la importancia de conocer el evento térmico correspondiente a la deshidratación (tabla 4).

Así mismo, en el termograma se observa que el  $Mn_3[Co(CN)_6]_2$  presenta una mayor estabilidad térmica, debido a que es el catión metálico con menor radio iónico de los que se estudian. Por lo tanto, la distancia entre su posición y la del agua es menor dando una interacción más fuerte (figura10).

Tabla 4. Resultados del análisis termogravimétrico de los hexacianocobaltatos de metales de transición Me=Mn, Cu, Co

	$Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	$Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	$Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$
<b>Masa inicial (mg)</b>	12.611	10.895	10.793
<b>Intervalo de temp. de deshidratación(°C)</b>	51-121	32-93.5°C	45-133°C
<b>Moléculas de agua calculadas</b>	12(1)	9(3)	11.3(1)
<b>Moléculas de agua reportadas</b>	$12^{26}$	$9^3$	$12^3$

<b>Por ciento de peso asociado a la deshidratación</b>	73.45%	79.83%	72.86%
<b>Temp. de descomposición del enlace C≡N</b>	A partir de 365°C	A partir de 321°C	A partir De 317°C

Se ha reportado que la cantidad de moléculas asociadas por fórmula unitaria es función del factor de polaridad del metal externo,  $M_e$ , en forma de una correlación negativa (a mayor poder de polarización del metal externo, menor es la porosidad del compuesto), por lo tanto, también es menor la cantidad de moléculas de agua asociadas al compuesto de coordinación<sup>6,12</sup>. Con base a lo anterior, podemos deducir el Cu(II) posee un mayor poder de polarización, ya que presenta un número menor de moléculas de agua coordinadas respecto al cobalto y el manganeso, por lo que tendría menor porosidad.

### 3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

A través de la microscopía electrónica de barrido se estudió la morfología de las muestras.

Al analizar las micrografías del hexacianocobaltato de manganeso se observa una tonalidad única en la imagen, por lo que no muestra cambios de composición elemental aparente. Así mismo es posible observar las caras cuadradas que describen una morfología cúbica de la muestra. En ellas, la distribución de tamaños de partículas obtenida de las figuras 11.a y 11.b reveló que el tamaño promedio de 336(85)nm. Dichas dimensiones son coherentes con lo reportado para los compuestos pertenecientes a los análogos del azul de Prusia<sup>54</sup>.

La morfología de los cristales observada en las microscopía nos revela que hay un tamaño de cristalita muy diverso, que va  $\approx 300nm - 500nm$  (tabla 5). Esto tiene que ver con varios factores: el tiempo y las condiciones de crecimiento de los cristales, el metal externo y la presencia de vacancias dentro de la estructura. Estas últimas dan como resultado defectos o imperfecciones en los enrejados.

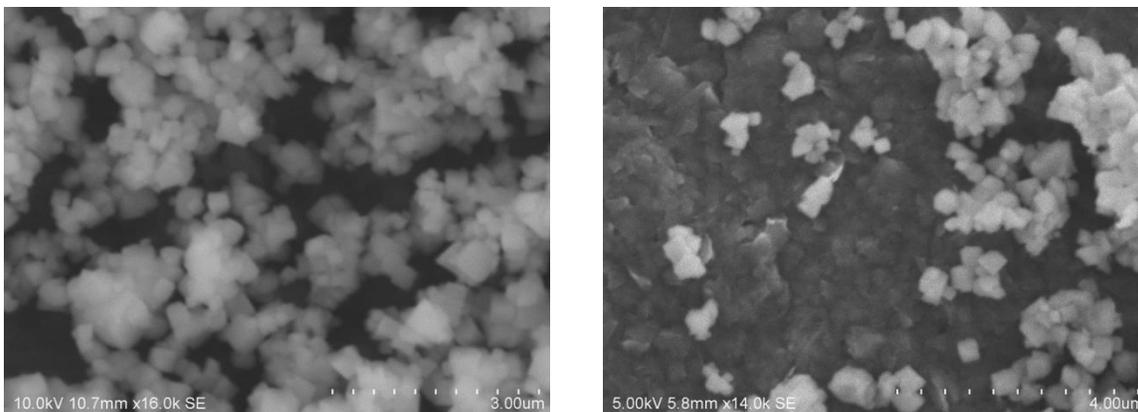


Figura 11.a Micrografía de  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$  con simetría cúbica medida en una escala de  $5.8\mu m$  11.b a Micrografía de  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$  con simetría cúbica medida en una escala de  $10.7\mu m$  utilizadas para la obtención del tamaño promedio de cristalita

Tabla 5. Valores promedio de tamaño de los cristalitas de  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$

	Figura 10.a	Figura 10.b
<b>Área promedio (nm<sup>2</sup>)</b>	120361(59)	105324(28)
<b>Tamaño promedio (nm)</b>	336(85)	321(44)
<b>Tamaño mínimo(nm)</b>	218	233
<b>Tamaño máximo(nm)</b>	475	396
<b>Ángulo interno promedio</b>	$89.35^\circ(3)$	$89.79^\circ(4)$

Para el  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ , los valores de tamaño se corroboran en la siguiente sección (MET), y los ángulos presentan valores muy cercanos a los  $90^\circ$  que son de una fase cúbica, así mismo de las micrografías podemos observar la diferencia en el crecimiento de las cristalitas. En cuanto a los hexacianocobaltatos de Cu y Co, debido a su naturaleza hidrofílica, esto es debido a que al interactuar el haz de electrones con la muestra, las moléculas de agua estas siendo desorbidas del enrejado, lo cual provoca vibraciones internas, dando micrografías difusas.

### 3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la MET permite ver de manera aislada la forma de los cristalitas, en el caso de las micrografías presentadas a continuación se trata de las muestras hidratadas. En la figura 12 se muestra la micrografía obtenida para de  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y podemos observar que la parte cúbica se encuentra ligeramente deformada. Esto corresponde a que el MET emplea un haz de electrones acelerados que al incidir con la muestra pueden causar que su estructura colapse.

El tamaño de lado de los cristalitas es alrededor de 100nm, que es consistente a lo reportado en la literatura para estos materiales<sup>3,54</sup>. El tamaño de estos cristalitas es tan diverso debido al tiempo de crecimiento, el cual se encuentra  $\approx 50\text{nm} - 290\text{nm}$  (tabla 6) y es el que garantiza que la fase estudiada cristalice en el grupo  $Fm\bar{3}m$ .

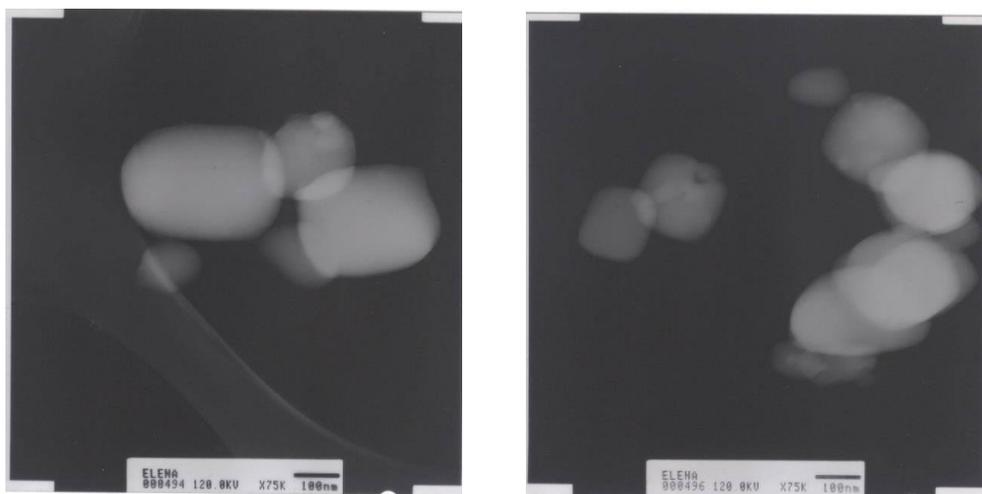


Figura 12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Tabla 6 Valores promedio de los cristalitas de  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
Área promedio ( $\text{nm}^2$ )	29840(69)
Tamaño de lado promedio(nm)	158 (69)
Tamaño mínimo(nm)	86
Tamaño máximo(nm)	293

En las micrografías obtenidas para  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , observamos nuevamente una morfología cúbica mejor definida que en la muestra anterior (figura 13), lo cual, está relacionado con la presencia de vacancias aleatorias en los bloques moleculares, las cuales fomentan el crecimiento de cristales en sistemas cúbicos, como es el caso del grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y en general de los análogos al azul de Prusia<sup>27,54</sup>.

En esta muestra, el tamaño promedio es 324(79)nm (tabla 7). Esto corresponde a cristales más grandes, en comparación al  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; la diferencia de tamaño está determinada por el metal externo, ya que este afecta la longitud de la cadena base  $M_e - \text{NC} - M_i - \text{CN} - M_e$ . En este caso, al ser mayor el tamaño del ion  $\text{Cu}(2+)$ , es mayor la longitud de la cadena en el enrejado microporoso.

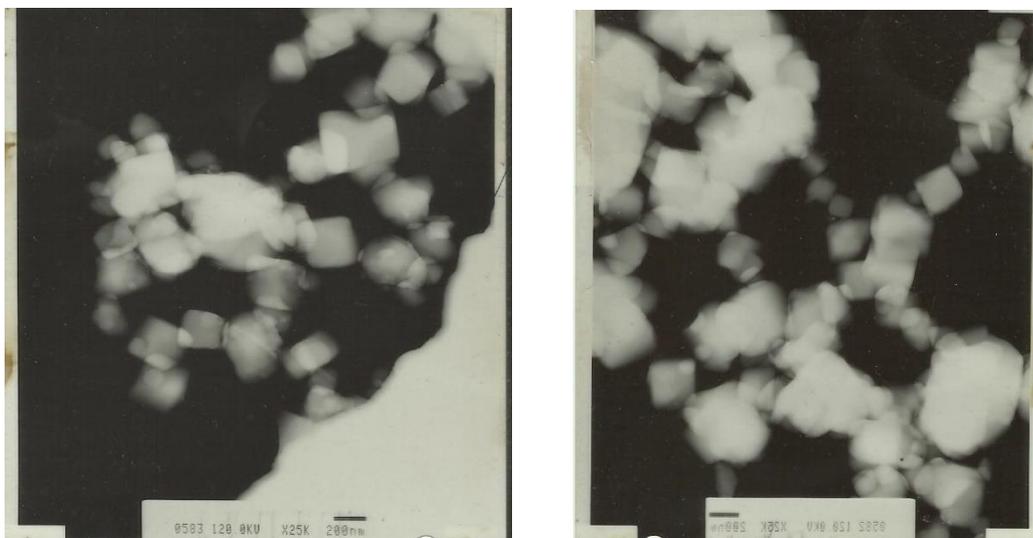


Figura 13 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Tabla 7 Valores promedio de los cristalitas de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

<b><math>\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math></b>	
<b>Área promedio (nm<sup>2</sup>)</b>	105147(79)
<b>Tamaño de lado promedio(nm)</b>	324(79)
<b>Tamaño mínimo(nm)</b>	236
<b>Tamaño máximo(nm)</b>	464

Por último, en las micrografías obtenidas para  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; debido a la calidad de la microscopía no fue posible llevar a cabo las mediciones de tamaño de cristalito, aunque es posible apreciar en algunas partes la presencia de cristalitas cúbicas. Estas partes no son suficientes para hacer mediciones representativas del mismo.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, si consideramos que el tamaño del metal externo influye en el tamaño de cristalita de los metales estudiados, la relación metal externo-tamaño de cristalita será  $\text{Cu} < \text{Co} < \text{Mn}$ . Al analizar los resultados obtenidos el tamaño de lado correspondiente al metal externo Cu, es prácticamente el doble del Mn. En cuanto al metal externo Co, aunque no fue posible medirlo, podemos situar su tamaño de lado en un punto intermedio.

Para las micrografías de los  $\text{M}_e_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_e = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Co}$  no fue posible obtener los ángulos de los cristalitas ya que éstos se deforman debido al tiempo de exposición de haz de electrones que se hace incidir en la muestra, ya que la muestra se va redondeando debido al fenómeno de hidratación, afectando en mayor medida a las orillas de los cristalitas dando así formas pseudo-cúbicas.

### 3.5 Difracción de rayos X

A través de la difracción de rayos X en polvos, se identificó la fase hidratada para cada compuesto de estudio, en los cuales se refinaron: los parámetros instrumentales, los de perfil, los parámetros de celda, las asimetrías, los parámetros de forma, las posiciones atómicas y parámetros microestructurales. A partir, del refinamiento estructural, se calculó el por ciento de deformación, y tamaño de cristalito. Posteriormente, se

refinaron las estructuras de las muestras ozonizadas y se comparó lo calculado para microdeformaciones y tamaño de cristalito.

### 3.5.1 Refinamiento estructural de $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$

El modelo de refinamiento estructural utilizado para describir el patrón de difracción del compuesto de fórmula molecular  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$  describe los datos experimentales (figura 14). En el refinamiento estructural se utilizó la función de ajuste de perfil Cox-Thompson-Hastings, con simetría cúbica, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y parámetro de celda  $a = 10.425399(4) \text{ \AA}$ . De este refinamiento se obtuvo un ajuste de bondad  $R_{wp} < 10$  (tabla 8), en ella, el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada y nos muestra el avance del refinamiento. Los valores reportados en la literatura proponen  $a = 10.421(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 1131.68994(163) \text{ \AA}^3$ ,  $R_{wp} = 7.7$  y  $R_{exp} = 7.7^{3,10}$ . En base a lo anterior, el modelo utilizado para ajustar el perfil de difracción describe adecuadamente los datos experimentales.

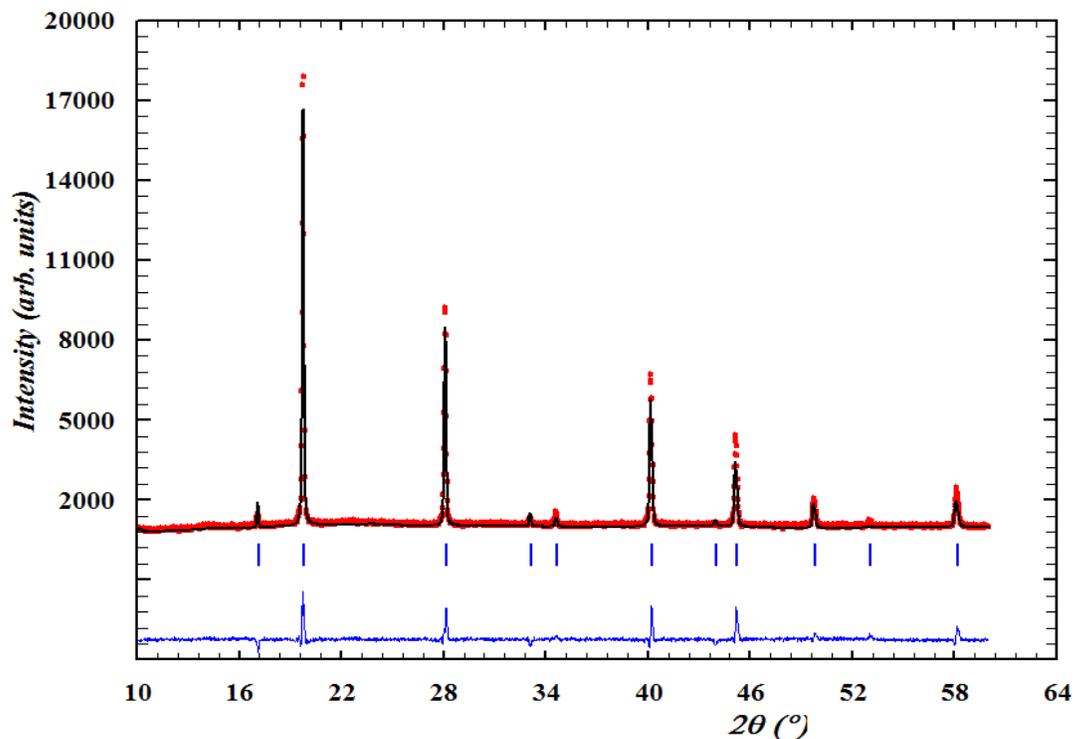


Figura 14. Refinamiento Rietveld de  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos

Tabla 8. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento estructural por el método de Rietveld de  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado.

	$\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$	
		Fase 1	Fase 2
<b>Grupo espacial</b>	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Fm\bar{3}m$ (225)
<b>Parámetro de celda (Å)</b>	a= 10.425399(4)	a= 10.42171(6)	10.41385(6)
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	1133.12(3)	1131.9( 2)	1129.3(6)
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.735	1.869	1.326
<b>Z</b>	1	1	1
<b>% de cada fase</b>	-	91.52	8.48
<b>Figuras de Mérito</b>			
<b>Rp</b>	6.26	6.24	
<b>Rwp</b>	8.03	7.83	
<b>Rexp</b>	2.92	3.11	
<b>Chi2</b>	7.54	6.35	

Una vez descrito correctamente el modelo estructural, las posiciones atómicas y ocupaciones, nos describen la forma en que los átomos se encuentran dentro de la celda unidad. En el compuesto de fórmula molecular  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , estos parámetros fueron refinados utilizando el método Rietveld, donde los valores obtenidos para las posiciones atómicas concuerdan con los reportado en la literatura<sup>3,26</sup>. Por su parte las ocupaciones obtenidas del refinamiento estructural describen correctamente la estequiometría del compuesto (tabla 9), estos valores son relevantes, ya que se usarán como base para las modificaciones de la estructura, al hacer incidir un flujo de ozono.

Tabla 9. Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones obtenidos para  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$

	<b>Mult</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Bisso</b>	<b>S.O.F</b>
<b>Mn</b>	4	0	0	0	2.63(4)	0.768
<b>Co</b>	4	0.5	0	0	3.4(1)	1.00
<b>C</b>	24	0.32(1)	0	0	8.86(1)	0.512
<b>N</b>	24	0.21(2)	0	0	1.85(2)	0.512
<b>O1</b>	96	0.22(3)	0.01(3)	0.05(3)	8.57(9)	0.086
<b>O2</b>	96	0.3(5)	0.27(4)	0.25(9)	2.74(7)	0.044

Adicionalmente, se calculó el tamaño de cristalita por la fórmula de Scherrer y por el refinamiento Rietveld, así como el por ciento de deformación propuesto para la función Cox-Thompson-Hasting (Anexo 3). El tamaño de cristalita correspondiente a la muestra hidratada, por el método de Scherrer considera que los efectos de ensanchamiento están dados únicamente por el tamaño de cristalita en un pico de difracción, mientras que en el refinamiento Rietveld, se considera el tamaño promedio de los cristalitos en las tres direcciones cristalográficas además de las microtensiones, defectos, etc., es por ello que en el cálculo de tamaño cristalita vemos diferencia en estos valores, al comparar con SEM-TEM tenemos una relación más cercana al valor real. Particularmente en esta muestra al estar únicamente hidratada no hay presencia de microdeformaciones adicionales.

Tabla 10. Cálculo de tamaño de cristalita de  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$  y  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  ozonizado

	<b><math>Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O</math></b>	<b><math>Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O + O_3</math></b>
<b>Tamaño de cristalita (Scherrer)</b>	246Å	149Å
<b>Tamaño de cristalita (Refinamiento Rietveld)</b>	571(3)Å	265(25)Å
<b>Tamaño de cristalita (SEM)</b>	336(85)nm	No fue medido
<b>Tamaño de cristalita (TEM)</b>	158(69)nm	No fue medido
<b>% de deformación</b>	0.76%	0.38%

Podemos concluir que el cálculo a partir de la Ec. de Scherrer es más cercano al medido por SEM-TEM. Este resultado es coherente ya que el difractograma muestra que no hay otros efectos que contribuyan al ensanchamiento de los máximos de

difracción, lo cual se confirma al calcular el por ciento de microdeformaciones, el cual presenta un valor mínimo, mientras que el cálculo de tamaño de cristalita por el método de Rietveld considera factores de forma, los cuales son para muestras que presentan un alto grado de deformación, que considera la parte Gaussiana en la descripción de la forma de perfil. En cuanto a las microdeformaciones, el efecto está dado por deformaciones no uniformes creadas por las vacancias existentes en el enrejado, este valor se toma como inicial y se compara posteriormente con lo obtenido después de la ozonización.

Posteriormente, se lleva a cabo el proceso de ozonización, en él, el ozono fluye a través de los canales del enrejado, por lo cual no se observa un cambio en la simetría, ni en el grupo espacial de las estructuras iniciales. Debido al poder oxidante del ozono, al oxidar el metal externo,  $Mn^{2+}$ , existe una mayor carga de las especies formadas,  $Mn^{3+}$ , las cuales afectan la longitud de la cadena  $Mn - NC - Co - CN - Mn$ . Estos cambios fueron estudiados utilizando el refinamiento estructural por método de Refinamiento Rietveld (figura 15).

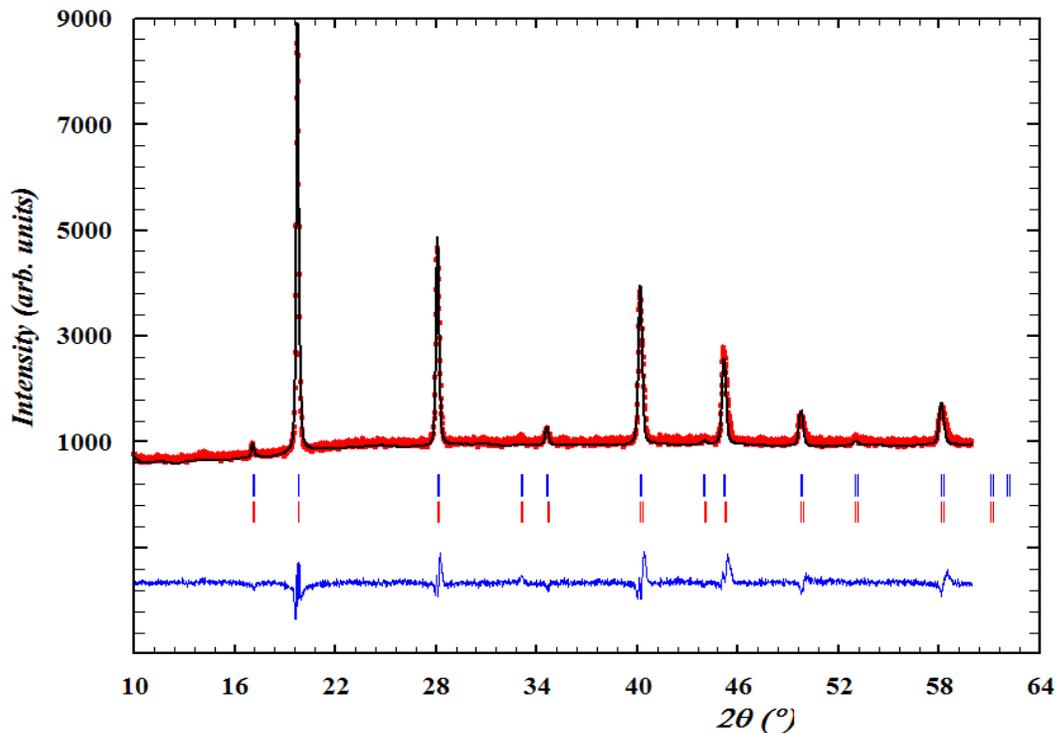


Figura 15. Refinamiento Rietveld de  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos

En este refinamiento Rietveld se aprecian dos fases, la fase 1, corresponde a la muestra que no se ozonizó, y la fase 2 corresponde a la muestra ozonizada (tabla 8); la ozonización parcial se atribuye principalmente a los siguientes factores: espesor de la muestra, un flujo de ozono no óptimo para oxidar todo el material y el tiempo de ozonización. Otro factor que se considera es que el tiempo de vida del material ozonizado sea tan pequeño que se da un proceso dinámico de oxidación-reducción. Sin embargo, esto último se descarta porque existirían mayores efectos provocados por las tensiones dentro de la celda unidad, y esto no se aprecia.

Enfocándonos en la fase 2: ozonizada (tabla 11), se muestran los resultados de las posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones obtenidos a partir del refinamiento estructural por el método de Rietveld, en ellos se observa, que las posiciones generales para  $x$  y  $z$ , presentan valores menores respecto a la fase hidratada, lo cual corresponde a la contracción en el tamaño de celda, mientras que los valores para las posiciones generales en  $y$  se mantienen constantes respecto a la fase hidratada.

Tabla 11. Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones obtenidos para  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  ozonizado

	<b>Mult</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Bisso</b>	<b>S.O.F</b>
<b>Mn</b>	4	0	0	0	0.17(5)	0.8947
<b>Co</b>	4	0.5	0	0	0.27(4)	1.00
<b>C</b>	24	0.29(3)	0	0	0.27(4)	0.512
<b>N</b>	24	0.19(7)	0	0	0.16(7)	0.512
<b>O1</b>	96	0.21(8)	0.01(5)	0.018(7)	1.0	0.092
<b>O2</b>	96	0.29(2)	0.27(5)	0.23(2)	3.5(9)	0.092

Al comparar estos resultados con la muestra hidratada (tabla 9), el parámetro que más influye en el ajuste del perfil es la ocupación correspondiente al Mn, es decir, el metal externo, esto se da porque al ozonizar la muestra, se oxida dicho metal, dando como resultado un cambio en el tamaño de enlace entre Mn-N, lo cual lo podemos observar en la contracción del parámetro de celda.

La contracción de la celda unidad corresponde al 0.01%, lo cual nos muestra que este cambio se da principalmente por la oxidación del metal externo  $Mn^{2+}$  y nos muestra que el cambio de estado de oxidación probable sea similar al inicial del metal externo(2+),

por lo que el tamaño de la celda unidad no difiere demasiado del inicial, ya que los radios iónicos de ambos cationes metálicos (Mn), son similares en tamaño, lo que no pasa con estados de oxidación de Mn mayores a 4+, esto también se observa en el volumen de la celda, el cual es menor en la muestra ozonizada, debido al acortamiento de los enlaces.

Otra razón para la contracción de la celda unidad es la deshidratación. Se conoce que este proceso contribuye en aproximadamente un 5% de contracción de la celda<sup>9</sup>, por lo que al obtenerse un valor mucho menor al reportado, la deshidratación no es un factor que describa correctamente el perfil de difracción del compuesto ozonizado.

Por último, en la fase ozonizada se calculó el tamaño de cristalita (tabla 10). De estos cálculos, se observa un tamaño de cristalita casi 100nm menor al inicial por el método de Scherrer, mientras que en el refinamiento Rietveld, este tamaño se reduce a más de la mitad. Esto es atribuido a varios factores, el primero es la mezcla de fases, ya que se mide el tamaño de ambos compuestos, en segundo lugar, la oxidación del Mn contribuye a una disminución en el tamaño de celda unitaria, En conjunto estos procesos dan como resultado que las cristalitas se fracturen y que se obtenga un menor tamaño de cristalita.

### **3.5.2 Refinamiento estructural de $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**

El refinamiento estructural del patrón de difracción de rayos X del compuesto de fórmula molecular  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , describe los datos experimentales (figura 16). Para ello se utilizó la función de ajuste de perfil Cox-Thompson-Hastings, con simetría cúbica, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y parámetro de celda  $a = 10.06331(11)\text{Å}$ . De este refinamiento se obtuvo un ajuste de bondad  $R_{wp} < 10$  (tabla 12). Por su parte, los valores reportados en la literatura proponen un parámetro de celda  $a = 10.0621(2)\text{Å}$  y  $V = 1018.75(10)\text{Å}^3$ <sup>3,10</sup>. Con base en lo anterior, el modelo de ajuste de perfil utilizado, describe correctamente los datos experimentales.

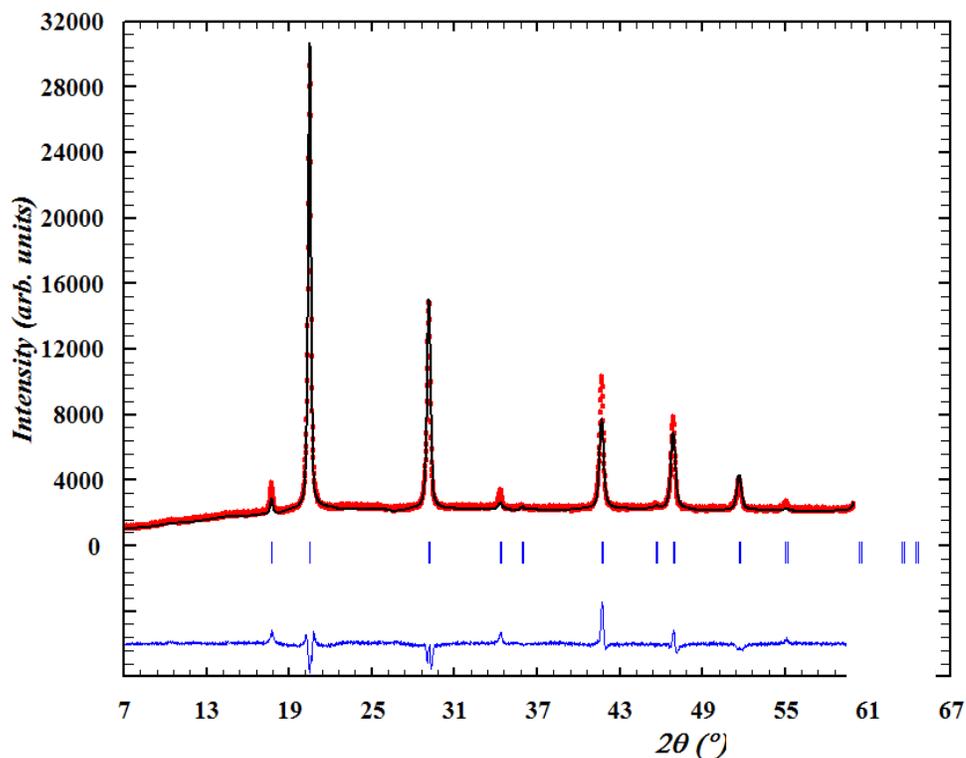


Figura 16. Refinamiento Rietveld de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos

Tabla 12. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento estructural por el método de Rietveld de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado.

	$\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$
<b>Grupo espacial</b>	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Fm\bar{3}m$ (225)
<b>Parámetro de celda (Å)</b>	$a = 10.06331(11)$	$a = 10.07528(7)$
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	1019.11(4)	1022.75(3)
<b>Densidad(g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.801	2.024
<b>Z</b>	1	1
<b>Figuras de Mérito</b>		

<b>Rp</b>	4.32	4.80
<b>Rwp</b>	6.18	6.25
<b>Rexp</b>	2.00	2.39
<b>Chi2</b>	9.59	6.83

Dentro de este refinamiento, también se consideraron los parámetros cristalográficos de posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones. En ellos, las posiciones generales se encuentran Z, para ambos metales, externos e internos, el valor coincide con los reportados por la literatura<sup>10</sup>. En cuanto a los factores de ocupación (S.O.F.), la relación que presentan entre ellos corresponde a la estequiometría propuesta para el compuesto con fórmula molecular  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (tabla 13). Estos valores servirán de referencia para comparar con la muestra después de ser expuesta a una atmósfera de ozono.

Tabla 13. Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

	<b>Mult</b>	<b>x</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Bisso</b>	<b>S.O.F</b>
<b>Cu</b>	24	0	0	0(5)	1.12(6)	0.144
<b>Co</b>	24	0	0	0.5(5)	0.62(9)	0.176
<b>C</b>	24	0	0	0.18(8)	1.22	0.512
<b>N</b>	24	0	0	0.29(8)	1.22	0.512
<b>O1</b>	4	0	0	0	5.54(8)	0.048
<b>O2</b>	24	0	0	0.21(3)	6.82(3)	0.112
<b>O3</b>	32	0.45(5)	0.45(5)	0.45(5)	6.82(3)	0.066
<b>O4</b>	8	0.25	0.25	0.25	6.82(3)	0.576

De igual forma que en la muestra anterior se calculó el tamaño de cristalita por el método de Scherrer y refinamiento Rietveld. Sin embargo el método de Scherrer no refleja datos coherentes para ángulos mayores a  $20^\circ$ , por lo que se consideró para dichos cálculos el primer máximo de difracción, el cual contiene una intensidad muy baja ( $2\theta=17.72$ ,  $I=59.6\text{u.a.}$ ) respecto al máximo de difracción más intenso ( $2\theta=20.48$ ,  $I=1000\text{u.a.}$ ).

De estos resultados observamos que para el modelo de Rietveld, el tamaño de cristalita presenta un valor muy cercano al obtenido por SEM, esto es porque este método considera el promedio de los tamaños de cristalito, así como la función utilizada para

describir el perfil de difracción es un conjunto de funciones gaussianas-lorentzianas que es el principal parámetro de ajuste en este modelo, mientras que en la ec. de Scherrer, únicamente se considera los efectos de ensanchamiento por tamaño de partícula en un solo plano cristalográfico (tabla 14). Por lo que para esta muestra, el tamaño de cristalita, es descrito de manera más adecuada por el método de Fullprof.

Tabla 14. Cálculo de tamaño de cristalita y por ciento de deformación para  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$

	$\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$
<b>Tamaño de cristalita (Scherrer)</b>	175Å	167Å
<b>Tamaño de cristalita (Fullprof)</b>	356(6)Å	356(6)Å
<b>Tamaño de cristalita (SEM)</b>	324nm	No fue medido
<b>% de deformación</b>	1.32%	1.32%

Posteriormente, al analizar el porcentaje de deformación, observamos que en la muestra hidratada ya existe una ligera presencia de efectos de microtensión, como antes al no ser mayores al 5% de deformación no se consideran significativos para la muestra.

El  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  se sometió a un proceso de ozonización, en el cual se hizo pasar un flujo de ozono a través del material para determinar si se lleva a cabo la oxidación de alguna parte del enrejado microporoso, ya que el metal externo cobre no presenta estado de oxidación estables mayores a 2+ (figura 17).

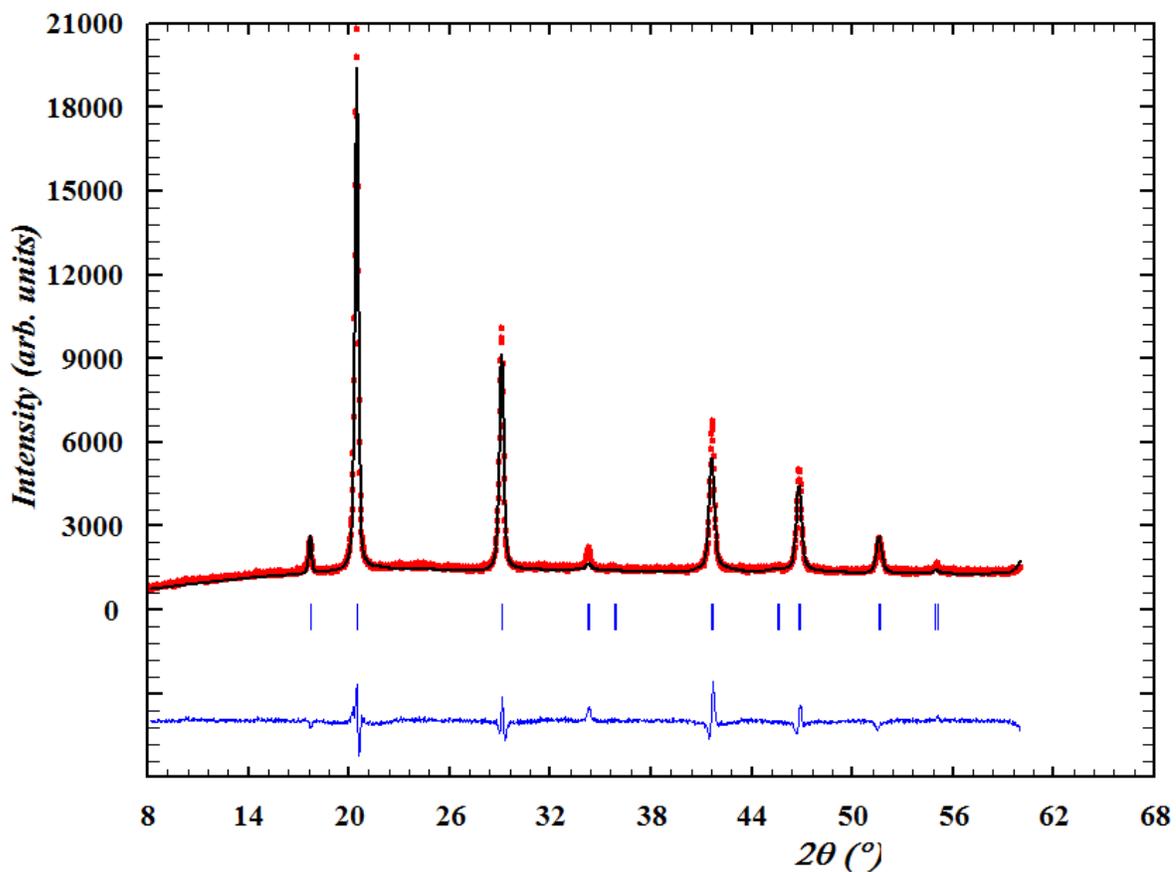


Figura 17. Refinamiento Rietveld de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos

Este modelo estructural fue resuelto en una simetría cúbica, con grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , y parámetro de celda  $a = 10.07528(7) \text{ \AA}$  (tabla 12). Estos datos, al compararse (muestra hidratada y ozonizada), presentan un ligero corrimiento de los picos de difracción el cual es debido al carácter hidrofílico de la muestra (figura 18), mostrando así que este compuesto se hidrató durante el proceso de medición. Esto se corrobora al comparar los valores de tamaño de celda unitaria, el cual se expandió en 0.01%. Así mismo se observa un aumento en el volumen de la celda el cual se da por la saturación de agua de la muestra.

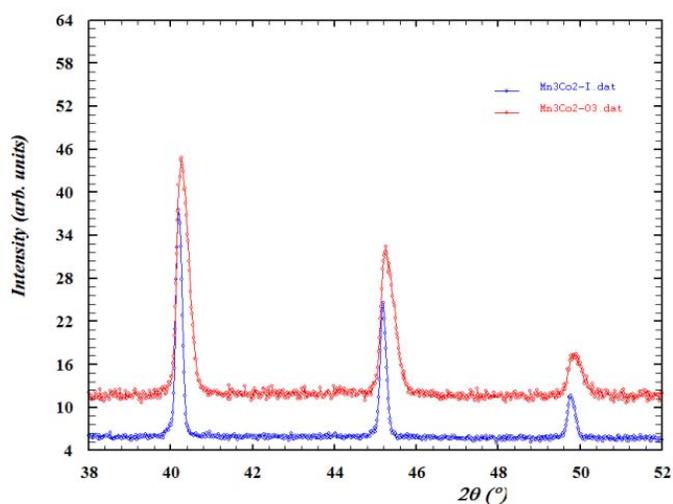


Figura 18. Comparación del difractograma (parcial), de las muestras  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Los puntos azules representan los datos experimentales de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ozonizado

Las posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones, en el compuesto de Cu ozonizado, no muestran ningún cambio después de ser refinados por el método Rietveld (tabla 15). En estos datos se observa que no hay oxidación del metal externo, ni ningún tipo de interacción por parte del ozono con el ligante cianuro ni con el metal interno ya que el ozono también tiene acceso a ellos, pues la parte correspondiente al hexacianocobaltato es igual a la muestra hidratada, notándose un cambio únicamente en la ocupación de los oxígenos pertenecientes a las moléculas de agua, lo cual corrobora una saturación en la muestra.

Tabla 15. Posiciones atómicas, factores térmicos y ocupaciones de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado

	Mult	X	Y	Z	Bisso	Occ
<b>Cu</b>	24	0	0	0(5)	1.12(6)	0.144
<b>Co</b>	24	0	0	0.5(5)	0.62(9)	0.176
<b>C</b>	24	0	0	0.18(8)	1.22	0.512
<b>N</b>	24	0	0	0.29(8)	1.22	0.512
<b>O1</b>	4	0	0	0	5.54(8)	0.288
<b>O2</b>	24	0	0	0.72(3)	6.82(3)	0.12
<b>O3</b>	32	0.45(5)	0.45(5)	0.45(5)	6.82(3)	0.024
<b>O4</b>	8	0.25	0.25	0.25	6.82(3)	0.744

En esta muestra, no se oxida el metal externo, ya que el Cu no tiene estados de oxidación estables mayores a Cu(2+), por lo que no hay interacciones con el ozono.

Así mismo, se calculó el tamaño de cristalita para esta muestra, por el método de Scherrer y el utilizado en Fullprof, y posteriormente se calculó el porcentaje de deformación (tabla 14). De estos valores, todos se mantuvieron igual que en la muestra hidratada, con excepción del calculado a partir de la ecuación de Scherrer, esto es debido al aumento en el ancho medio de la altura máxima de un pico (FWHM, por sus siglas en inglés), el cual sufrió un ligero ensanchamiento debido a la hidratación de la muestra. Por lo que no es posible apreciar ninguna oxidación, ni aumento en las microtensiones en la estructura del compuesto  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

### **3.5.3 Refinamiento estructural de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$**

El modelo que describe el patrón de difracción del compuesto con fórmula molecular  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  fue obtenido por refinamiento Rietveld. En él, se utilizó la función de ajuste de perfil propuesta por Cox-Thompson-Hastings, con simetría cúbica, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y parámetro de celda  $a=10.21(1)$  Å y  $V=1064.329956$  Å<sup>3</sup>, así como un ajuste de bondad de  $R_{wp} < 10$  (tabla 16). En la literatura, los valores reportados correspondientes al parámetro y volumen de celda son  $a=10.21(1)$  Å y  $V=1064.329956$  Å<sup>3</sup> <sup>10,26</sup>. Por lo cual, se considera que el modelo utilizado para describir el perfil de difracción corresponde a lo observado en los datos experimentales.

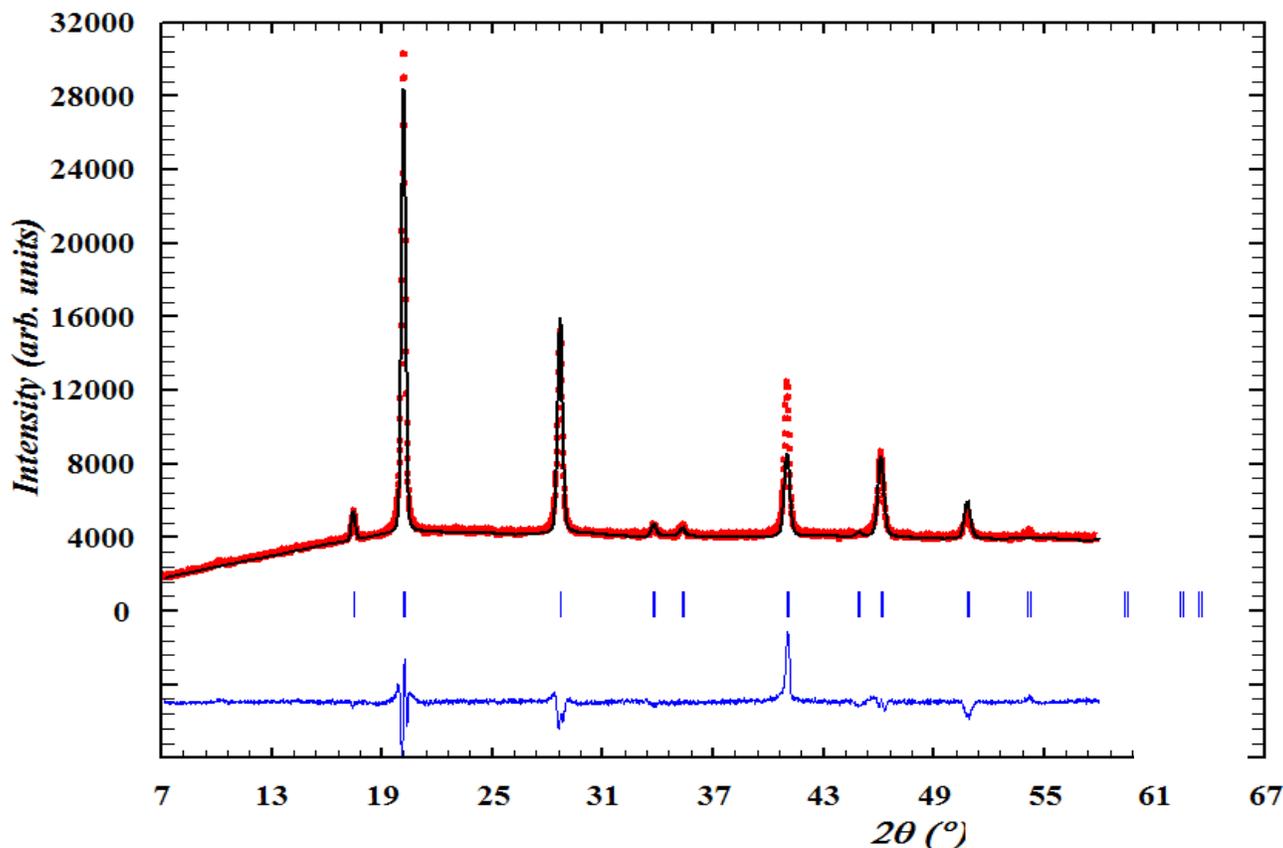


Figura 19. Refinamiento Rietveld de  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos

Tabla 16. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento estructural por el método de Rietveld de  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$  ozonizado.

	$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$
<b>Grupo espacial</b>	Fm-3m (225)	Fm-3m (225)
<b>Parámetro de celda (Å)</b>	a= 10.21661(12)	a= 9.9956(4)
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	1066.4(2)	998.68(2)
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.191	2.145

<b>Z</b>	1	1
<b>Figuras de Mérito</b>		
<b>Rp</b>	3.33	3.33
<b>Rwp</b>	5.23	4.73
<b>Rexp</b>	1.54	2.31
<b>Chi2</b>	11.6	4.19

Posteriormente, también se refinaron los parámetros correspondientes a posiciones atómicas y ocupaciones (tabla 17). Estos parámetros describen la posición de los átomos dentro de la celda unidad, así como la relación estequiométrica entre el metal interno y externo, con ello se pudo corroborar que la fase hidratada corresponde a la reportada. Estos valores serán utilizados como referencia para compararlos con la muestra ozonizada.

Tabla 17. Posiciones atómicas y ocupaciones de  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

	<b>Mult</b>	<b>X</b>	<b>y</b>	<b>Z</b>	<b>Bisso</b>	<b>S.O.F.</b>
<b>Co</b>	24	0	0	0(5)	1.0	0.12
<b>Co</b>	24	0	0	0.5(5)	1.0	0.176
<b>C</b>	24	0	0	0.20(9)	1.0	0.512
<b>N</b>	24	0	0	0.25(7)	1.0	0.512
<b>O1</b>	4	0	0	0	5.718	0.144
<b>O2</b>	24	0	0	0.56(2)	5.718	0.352
<b>O3</b>	32	0.004(3)	0.004(3)	0.004(3)	5.718	0.102
<b>O4</b>	8	0.25	0.25	0.25	5.718	0.552

Dentro del mismo ajuste por el método Rietveld se calculó el tamaño de cristalita, el porcentaje de deformación y posteriormente se calculó este mismo tamaño de cristalita a partir de la ecuación de Scherrer, utilizando el valor de FWHM correspondiente al primer pico de difracción en  $2\theta=17.43$  es importante destacar que para esta muestra no fue posible medir por SEM el tamaño de cristalita, debido al grado de hidratación, ya que este deforma las estructuras al interaccionar el agua con el haz de electrones, por ello no hay un medio físico para obtener qué aproximación es más cercana a la real (tabla 18).

Tabla 18. Cálculo de tamaño de cristalita y % de deformación para  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado

	$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$
Tamaño de cristalita (Scherrer)	495Å	248Å
Tamaño de cristalita (Fullprof)	607(43)Å	255(6)Å
Tamaño de cristalita (SEM)	No fue medido	No fue medido
% de deformación	1.56%	1.72%

Posteriormente, al hacer pasar un flujo de ozono en la muestra  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , se observa un corrimiento de los picos de difracción (figura 20). Al analizar este corrimiento, observamos que al cambiar el ángulo de difracción cambia la distancia de los planos, por lo que a ángulos mayores es menor la distancia interplanar. Esto es porque el tamaño del metal interno es menor después del proceso de ozonización, afectando el tamaño de la cadena y por lo tanto, disminuye la distancia entre planos.

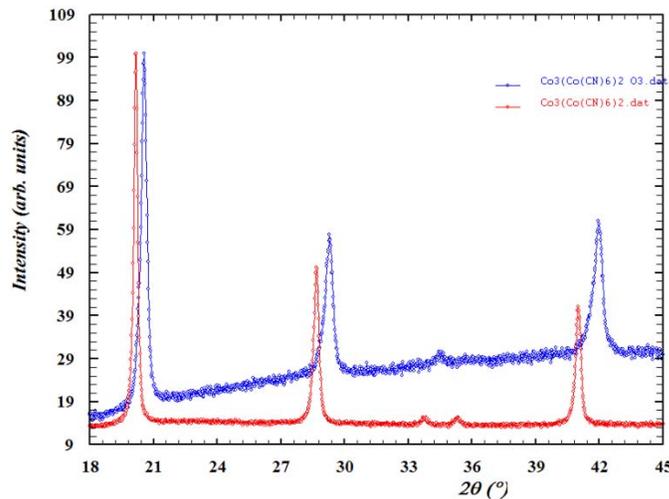


Figura 20. Comparación del difractograma (parcial), de las muestras  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Los puntos azules representan los datos experimentales de  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ozonizado

Al comparar el FWHM de la muestra hidratada,  $\text{FWHM}=0.2399$ , con el de la muestra ozonizada  $\text{FWHM}=0.36$ , observamos un ensanchamiento de pico, el cual se debe al aumento en las microdeformaciones en el enrejado microscópico. A nivel macroscópico las microdeformaciones se presentan en forma homogénea<sup>43</sup>, provocando un corrimiento en los máximos de difracción; estas tensiones se analizan a través de la variación en los parámetros de red, en los cuales vemos una contracción de celda y una reducción de volumen (tabla 16). Por lo que en este compuesto, al oxidar el metal externo con ozono, aumentaron las microdeformaciones en su estructura.

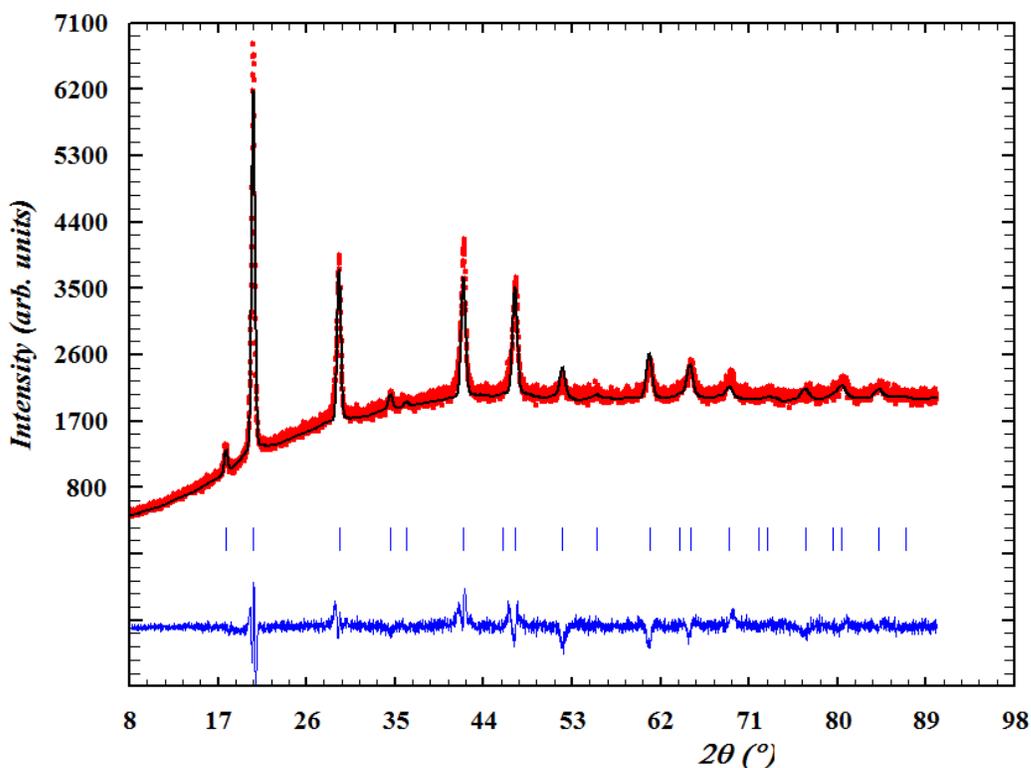


Figura 21. Refinamiento Rietveld de  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado y la línea azul la diferencia entre ambos

Estos cambios se observan en el parámetro de celda unidad, el cual se contrae 2.16% lo que es un cambio considerable, esto se atribuye a la deshidratación de la muestra en primer término, y por otro lado a la oxidación del metal externo que provoca ligeras microtensiones. Dicha oxidación se presenta en su totalidad, pues al analizar el patrón

de difracción de rayos X, no existe evidencia de un traslape de en los máximos de difracción, por lo que el ajuste de perfil se da para una fase única, corroborado la oxidación del metal externo (figura 21). Otro factor a considerar, es la reducción en el tamaño el parámetro de celda unidad, ya que éste se reduce. Esto se puede apreciar en el tamaño del radio iónico de los cationes metálicos, donde  $\text{Co}(2+) = 82\text{pm}$ , mientras que para su siguiente estado de oxidación es  $\text{Co}(3+) = 64\text{pm}$ , por lo que al reducirse el tamaño de radio iónico da como resultado un acortamiento en el enlace entre el metal externo y el nitrógeno del grupo CN y esto se refleja en la contracción de la celda unidad.

En cuanto a las posiciones atómicas y ocupaciones, no hay cambios significativos después de la ozonización, los cuales son debidos a que la molécula de ozono no afecta la estructura de la cadena. Sin embargo, al cambiar el tamaño del radio iónico del metal externo, se afecta la longitud de la cadena, estos cambios se ven reflejados en las posiciones atómicas del ligante CN (tabla 19).

Tabla 19. Posiciones atómicas y ocupaciones de  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado

	<b>Mult</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Bisso</b>	<b>S.O.F.</b>
<b>Co</b>	24	0	0	0(5)	1.0	0.128
<b>Co</b>	24	0	0	0.5(5)	1.0	0.208
<b>C</b>	24	0	0	0.22(1)	1.0	0.512
<b>N</b>	24	0	0	0.26(6)	1.0	0.512
<b>O1</b>	4	0	0	0	5.718	0.048
<b>O2</b>	24	0	0	0.29(6)	5.718	0.152
<b>O3</b>	32	0.173(9)	0.173(9)	0.173(9)	5.718	0.14
<b>O4</b>	8	0.25	0.25	0.25	5.718	0.48

Del mismo refinamiento estructural, se consideraron los parámetros de forma correspondientes a la función de perfil Gaussiana para calcular el tamaño de cristalita, y el por ciento de deformación de la muestra. En ellos se observa una disminución en el tamaño de cristalita de  $607(43)\text{Å}$  a  $255(6)\text{Å}$ , es decir, al aumentar las microdeformaciones la cristalita se fractura dando así tamaños menores.

Al realizar este mismo cálculo mediante la ecuación de Scherrer, también se observa una disminución en el tamaño de cristalita. Esta ecuación, al considerar únicamente un pico de difracción no muestra como es el tamaño de cristalita en todo el compuesto por lo que da una diferencia de tamaño menor. Mientras que al comparar ambos métodos, se obtienen valores similares para el compuesto ozonizado. Esta disminución del

tamaño de cristalita está dada por la presencia de microdeformaciones en la estructura, aunado a la deshidratación y oxidación del metal externo en la muestra, por lo que el por ciento de deformación es mayor que en las muestra analizadas anteriormente (tablas 10 y 14).

#### **3.5.4 Efecto del Ozono en los Hexacianocobaltatos objeto de estudio**

En el análisis de hexacianocobaltatos por espectroscopia IR, nos permite conocer la fuerza del triple enlace  $C\equiv N$ , mientras sea mayor la fuerza del enlace, mayor será el valor de la frecuencia de vibración  $\nu(CN)$ , debido al aumento de intercambio electrónico Me-C. Partiendo de esto, en las muestras ozonizadas, el hexacianocobaltato de Mn, presenta un desplazamiento ligero respecto al hidratado (figura 9), lo cual se debe a una ozonización parcial. La de Cu, es la que no presenta diferencia en su frecuencia de vibración después de la ozonización. Por último, el hexacianocobaltato de Co, presenta un mayor desplazamiento en la banda de vibración  $\nu(CN)$  después de la ozonización, ya que el enlace entre Co-C se reduce y da como resultado una polarización de la nube electrónica negativa del grupo CN.

El tamaño de cristalita está determinado por el radio catiónico<sup>58</sup> del metal externo en la familia de hexacianocobaltatos de metales de transición y se da en la forma  $Cu(72pm) < Co(82pm) < Mn(91pm)$ . Esto se calcula a través de la información obtenida de SEM-TEM, la cual se emplea como valor inicial en el refinamiento estructural por el método de Rietveld. El cual a su vez, considera el tamaño promedio de los cristallitos en la muestra, es decir, en todos los planos cristalográficos, por lo que presenta un resultado con menores fluctuaciones de los tamaños de cristalita dando así un valor más cercano al obtenido por SEM. Por su parte la ecuación de Scherrer, considera el tamaño de cristalita únicamente en el plano correspondiente al pico máximo de difracción, presentando mayores fluctuaciones en este valor, por lo que sólo es una primera aproximación a las mediciones de tamaño de cristalita.

Para finalizar, se realizó el cálculo de microtensiones dentro de la celda unidad en las muestras ozonizadas, para lo cual se calculó el por ciento de deformación, siendo en todos los casos menor del 5%, es decir, el proceso de ozonización no provoca deformaciones significativas en el tamaño de la celda unidad de ninguno de estos materiales.

## Conclusiones

- Se logró la oxidación total del catión cobalto y oxidación parcial del catión manganeso de los compuestos con fórmula molecular  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ . Lo cual se corroboró por espectroscopia IR, a través de las interacciones del grupo CN-Me, en la banda de vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , y por DRX utilizando el refinamiento Rietveld.
- Se obtuvieron los parámetros microestructurales de las muestras  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizadas, (Me=Mn, Cu, Co). En estos parámetros, la parte relacionada a microtensiones daba valores de cero, por lo que no se incluyeron en la descripción de los cambios estructurales pos-síntesis.
- A través de la oxidación del metal externo en el compuesto  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ozonizado se logró obtener un parámetro de celda de 9.9Å, que es menor a los reportados para los análogos al azul de Prusia (10.0-10.9Å).
- El tamaño de cristalita obtenido por refinamiento Rietveld y Scherrer de los compuestos se reduce después del proceso de ozonización. Dicha reducción es consecuencia de la fractura de los cristalitos debido al proceso de deshidratación y ozonización de la muestra. En los compuesto hidratados y ozonizados el  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  presenta un mayor tamaño de cristalita (607Å por refinamiento Rietveld), siendo este compuesto el que presenta mayor reducción en el tamaño de cristalita (42% de reducción).
- El análisis de micrografías de SEM mostró cristales con morfología cúbica de tamaños similares para los compuesto de  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Me=Mn, Cu, con un tamaño promedio de 336(85)nm de lado para Mn y 324(79)nm de lado para Cu.

## Recomendaciones

- Obtener un patrón de difracción de electrones mediante HRTEM para corroborar el tamaño de celda unitaria, la contracción de la misma y verificar si la contracción es debida a las microtensiones presentes en el enrejado.
- Realizar una síntesis por precipitación lenta para favorecer el crecimiento de cristales y poder realizar los refinamientos por difracción de rayos X de monocristal.
- Realizar mediciones de capacidad de adsorción de moléculas pequeñas antes y después del proceso de ozonización para determinar si aumenta esta capacidad con la oxidación de metal externo.
- Determinar el grado de oxidación del metal externo después del proceso de ozonización, mediante la técnica de XPS.

## Bibliografía

---

- <sup>1</sup> Jiménez Gallegos Juan Antonio, 2009. Estructura Cristalina y Propiedades de Hexacianometalatos de Cobre. IPN-ESFM
- <sup>2</sup> Ávila M., Reguera L. Et al. "Porous framework of  $T_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$  with T 1/4 Co, Ni, Cu, Zn, and  $H_2$  storage". Journal of Solid State Chemistry 181 (2008) 2899-2907.
- <sup>3</sup> Roque J., Reguera E., Balmaseda J., Rodríguez J., Reguera L., del Castillo L.F "Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties" Microporous and Mesoporous Materials 103 (2007) 57-71.
- <sup>4</sup> Gil D., Ávila M., et al. "Lead hexacyanoferrate(II) tetrahydrate: Crystal structure, FTIR spectroscopy and thermal decomposition studies". Polyhedron 33 (2012) 405-455
- <sup>5</sup> Romero Vargas Sofía, 2007. "Estudio estructural y análisis de estados de valencia mixta en soluciones sólidas de hexacianoferratos (II-III) de metales de transición" IPN-ESFM
- <sup>6</sup> Valdés et al "Natural zeolite reactivity towards ozone: The role of compensating cations" Journal of Hazardous Materials 227-228 (2012) 34-40
- <sup>7</sup> Reguera E., Molerio J. Portilla C. "Descomposición del ozono durante la interacción gas-sólido a temperatura ambiente. Revista CENIC Ciencias Químicas 24 (1993) No 1-2-3
- <sup>8</sup> Ríos Gómez Ma. Laura, 2013. "Modelación de vacancias aleatorias en superceldas del hexacianocobaltato de manganeso". UNAM-IIM
- <sup>9</sup> Universidad Nacional de la Plata, Agosto 2014(consultado 17 de Septiembre 2015) disponible en [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/II\\_Manganeso\\_Generalidades.pdf?sequence=6](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/II_Manganeso_Generalidades.pdf?sequence=6)
- <sup>10</sup> Beall G. W., Milligan O., Korp J., Bernal J., "Crystal Structure of  $Mn_3(Co(CN)_6)_2 \cdot 12H_2O$  and  $Cd_3(Co(CN)_6)_2 \cdot 12H_2O$  by neutrón and X-Ray Difracción . Inorganic Chemistry 16 (1977) 11
- <sup>11</sup> Reguera, E., Fernández B. J., et al. "Behaviour of Prussian Blue during its interaction with ozone". Hyperfine Interactions 73 (1992) 285-294
- <sup>12</sup> IUPAC. "Glossary of terms used in theoretical organic chemistry". Pure and Applied Chemistry 71 (1999) 1919-1981
- <sup>13</sup> Balmaseda Era Jorge, 2003. Tesis de Doctorado "Evaluación de la Estructura Superficial y los Potenciales de Adsorción en Materiales Formados a partir del Ensamblaje de los Bloques Moleculares:  $[Fe(CN)_6]$  y  $[Fe(CN)_5NO]$ ". Universidad de La Habana-Instituto de Materiales y Reactivos.
- <sup>14</sup> Zamora Reynoso Blanca, 2008. Tesis de Maestría "Separación de Oxígeno y Nitrógeno en cianometalatos porosos" IPN-CICATA

- 
- <sup>15</sup> Hartman M., Peterson V., et al. "Neutron Diffraction and Neutron Vibrational Spectroscopy Studies of Hydrogen Adsorption in the Prussian Blue Analogue  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ " *Chemical Materials* 18 (2006) 3221-3224
- <sup>16</sup> Kaye S., Long J., "The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues" *Catalysis Today* 120 (2007) 311-316
- <sup>17</sup> Reguera E. Yee-Madeira H. et al. "Nature of Observed Asymmetry in Mössbauer Spectra of Iron (2+) Hexacyanometallates (III)" *Physic Chemistry*. 223 (2009) 701-711
- <sup>18</sup> Gil D., Navarro M., et al. "Crystal structure refinement, spectroscopic study and magnetic properties of yttrium hexacyanoferrate" *Journal of Molecular Structure* 1003 (2011) 129-133
- <sup>19</sup> Reguera E., Hernández J., et al. "On the Low Stability of Molecular Magnets Based on Transition Metal Hexacyanochromates (III)" *Physic Chemistry*. 224 (2010) 999-1018
- <sup>20</sup> Ludi, A.; Gudel, H. U., "Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides in *Structure and Bonding*", Berlin,14 (1973) 1–21
- <sup>21</sup> Balmaseda, J.; Reguera, E., et al. "Behavior of transition metals ferricyanides as microporous materials". *Microporous and Mesoporous Materials*96 ( 2006), ,222-236.
- <sup>22</sup> Ávila Santos, Manuel, 2007. Tesis de Maestría "Estructura Cristalina en Materiales Moleculares. Resolución y Refinamiento a partir de Difracción de rayos X en Polvos". IPN-CICATA.
- <sup>23</sup> Rodríguez Hernández Joelis, 2007. Tesis de Doctorado "Coordinaciones atípicas en hexacianometalatos y nitroprusiatos. Implicaciones en sus propiedades físicas". Universidad de La Habana- IMRE
- <sup>24</sup> Gómez González Ariel, 2002. Tesis de Doctorado "Resolución de Estructuras Cristalinas en Materiales Moleculares Derivados del Azul de Prusia a Partir de Patrones de Difracción de Polvos". Universidad de La Habana-Instituto de Materiales y Reactivos.
- <sup>25</sup> Gómez A. et al "The structure of two manganese hexacyanometallates(II):  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mn}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ " *Powder Diffraction* 17 (2), June 2002
- <sup>26</sup> Martínez R., Knobel M. "Mixed valence states in cobalt iron cyanide" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68(2002) 290-298
- <sup>27</sup> Luidi A., Guedel, H.U., et al "The Structural Chemistry of Prussian Blue Analogs. A single-crystal study of Manganese (II) Hexacyanocobaltates (III),  $\text{Mn}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ " *Inorganic Chemistry* 9(1970) 2224-2227
- <sup>28</sup> Jimenez J., Rogdríguez J., et al. "Structure of Porous Copper Prussian Blue Analogues: Nature of Their High  $\text{H}_2$  Storage Capacity" *Journal of Physics and Chemistry* 114 (2010), 5043-5048

- 
- <sup>29</sup> Heisig C., Weimin Z. & Oyama T. "Descomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts" *Applied Catalysis* 14(1997) 117-129
- <sup>30</sup> Manual "Water Treatment Handbook, Degremont", 6a Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991).
- <sup>31</sup> Barriga F., Nava F., Uribe A., "Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column" *Minerals Engineering* 19 (2006) 117-122
- <sup>32</sup> Reguera E., Molerio J. Portilla C. "Descomposición del ozono durante la interacción gas-sólido a temperatura ambiente. Revista CENIC Ciencias Químicas 24 (1993) No 1-2-3
- <sup>33</sup> Bailey, P.S. "Reactivity of ozone with various organic functional groups important purification". 1<sup>o</sup> Symposium on ozone for water and waste water treatment. International Ozone Institute (1975), 10-12
- <sup>34</sup> Reguera E., Fernández J., "Study of the interaction of ozone with solid ferrocyanides" *Journal Solid State Inorganic Chemistry* 31 (1994) 1021-1027
- <sup>35</sup> Reguera E., Fernández J., et al. "Behaviour of Prussian Blue during its interaction with ozone" *Hyperfine Interactions* 73(1992) 285-294
- <sup>36</sup> Fuentes L. "Introducción al método Rietveld" Editado por la Sociedad Mexicana de Cristalografía 2004.
- <sup>37</sup> Von Dreele. "Powder Diffracton. Theory and Practice" Ed. RCS Publishing. Cap. 9 (2008)
- <sup>38</sup> Young R. "The Rietveld Method" Ed. Oxford Science Publications Cap. 1 (2002)
- <sup>39</sup> McCusker L.B., et al "Rietveld refinement guidelines" *Journal Applied Crystallographic* 32 (1999), 36-50.
- <sup>40</sup> Reinaudi L., Carbonio R., 2004. "Determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos y el método de Rietveld". IV Semanas Nacionales de la Cristalografía.
- <sup>41</sup> Martinez Lozano Gonzalo;2007. Tesis de Maestría "Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y Microdeformacion de Compuestos tipo Hidrocalcita de Cobalto". IPN-ESFM
- <sup>42</sup> Payzant Andrew. Principles and Applicatons of Powder Difracton. Ed. Wiley Cap. 9, 2008.
- <sup>43</sup> Martinez Lozano G. & Kryshab T. "Evaluación de la estructura y microestructura de oxidos de NixMg1-kO, obtenidos por co-precipitación". *Revista Mexicana de Física*, 59 (2013) 186-190
- <sup>44</sup> Delhez R., Keijser T. H. et al, "The Rietveld Method" Ed. Oxford University Cap. 8 ed. (1993)
- <sup>45</sup> Popa N.C & Balzar D. "Elastic strain and stress determination by Rietveld refinement: generalized treatment for texture polycrystals for all Laue clases" *Journal of applied Crystallography*, 34 (2001), 187-195

- 
- <sup>46</sup> Petrick Casagrande S., Castillo Blanco R. "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas"
- <sup>47</sup> Yacamán M.J, Gasga Reyes J. "Microscopía Electrónica. Una visión del microcosmos". Ed. FCE, Cap. 1 (1995) 25-38.
- <sup>48</sup> Griffith, P. W. (1962). Cyanide complexes of the transition metals. *Quarterly Reviews* , 16 (2), 188-207.
- <sup>49</sup> Rodríguez Carvajal, J., FullProf Suite 2006, Institute Leon Brillouin, Sclay (2006)
- <sup>50</sup> Boultif, A.; Louer, D., *Journal of Applied Crystallography* 24(1991), 987-993.
- <sup>51</sup> Reguera E., Rodríguez J., et al "Unique Coordination of copper in Hexacyanometallates". *Physic Chemistry* 220(2006) 1609-1619.
- <sup>52</sup> Reguera E. Fernández J., Duque J. "On the interactions of ozone with manganous hexacyanoferrates" *Polyhedron* 15(1993) 479-484
- <sup>53</sup> Rodríguez H. J., Gómez A., Reguera E. "Crystal structures of hexacyanometallates with bifurcated cyano groups". *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 6076-6082
- <sup>54</sup> Pérez Krap Cristina, 2008 . Tesis de Doctorado "Nuevos materiales para almacenamiento de Hidrógeno en nanocavidades". IPN-CICATA
- <sup>55</sup> National Institutes of Health, Noviembre 2004 (consultado 11 de Noviembre 2013 ) disponible en <http://imagej.nih.gov/ij/>
- <sup>56</sup> Unidad de Microscopía Electrónica de Transmisión(SCAI), 2011(Consultados 20 d Noviembre 2015) disponible en [http://www.scai.uma.es/servicios/area\\_microscopia/tem/tem.html](http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/tem/tem.html)
- <sup>57</sup> Popa N.C. "Stress and Strain". *National Institute of Materials Physics* . Junio (2013) 2-13
- <sup>58</sup> Shannon R. D. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides" *Acta Crystallographic A* 32 (1976) 751-767

## Anexo I Método Rietveld

Desde 1969, el Método de Refinamiento Rietveld se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales policristalinos. Este método se emplea en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos X.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas, etc.

Su principal ventaja consiste en que para el proceso de refinamiento se toma el perfil total del patrón de difracción, o sea, los datos son usados en el refinamiento tal y como se obtienen del experimento; para esto el método consiste en minimizar, mediante un algoritmo de mínimos cuadrados tal como se menciona en el epígrafe “Método Rietveld”.

El difractograma experimental se mide a intervalos iguales entre puntos, desde un valor inicial hasta un punto final tan grande como el arreglo experimental lo permita.

- Para modelar la intensidad  $y_{ci}$  del difractograma en el punto  $i$  se toma en cuenta que el respectivo difractograma experimental contiene tres contribuciones: la producida por el equipo como arreglo experimental, la producida por el fondo, y la producida por las fases cristalinas. Estas contribuciones quedan representado en la siguiente ecuación

$$y_{ci} = s \sum L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

donde

$s$  – es el factor de escala,

$K$  - índices de Miller,  $h$   $k$   $l$ , asociados a un pico de difracción,

$L_k$  - la polarización y factor de Lorentz,

$\Phi$  - función que modela el perfil de los picos de difracción,

$P_K$  - función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra,

$A$  -l factor de absorción,

$F_K$  -l factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg  $K$ ,

$y_{bi}$  - intensidad del fondo en el punto  $i$ .

Profundizando un poco más, el factor de estructura nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase  $k$  y la posición de los átomos en la celda unitaria.

## Criterios de Ajuste

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así el usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuándo se debe detener el refinamiento.

- El residuo del patrón pesado ( $R_{wp}$ ). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que esta siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

donde

$w_i$  - peso estadístico

$y_i$  - intensidad observada en el paso  $i$  del difractograma

$y_{ci}$  - intensidad calculada en el paso  $i$  del difractograma

- El valor esperado ( $R_{exp}$ ). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

Donde

N - número de datos observados

P – número de parámetros a refinar

$w_i$  - peso estadístico

$y_i$  - intensidad observada en el paso  $i$  del difractograma

- El ajuste de “bondad” ( $\chi^2$ ). Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos,  $R_{exp}$  podría ser muy pequeña y la  $\chi^2$  para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente,  $R_{exp}$  podría ser grande y  $\chi^2$  podría ser menor que 1, el valor de  $\chi^2$  debe estar entre 1 a 1.3. El ajuste de “bondad” se define

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

# Anexo II Tablas Cristalográficas del grupo espacial $Fm\bar{3}m$

$Fm\bar{3}m$

$O_h^5$

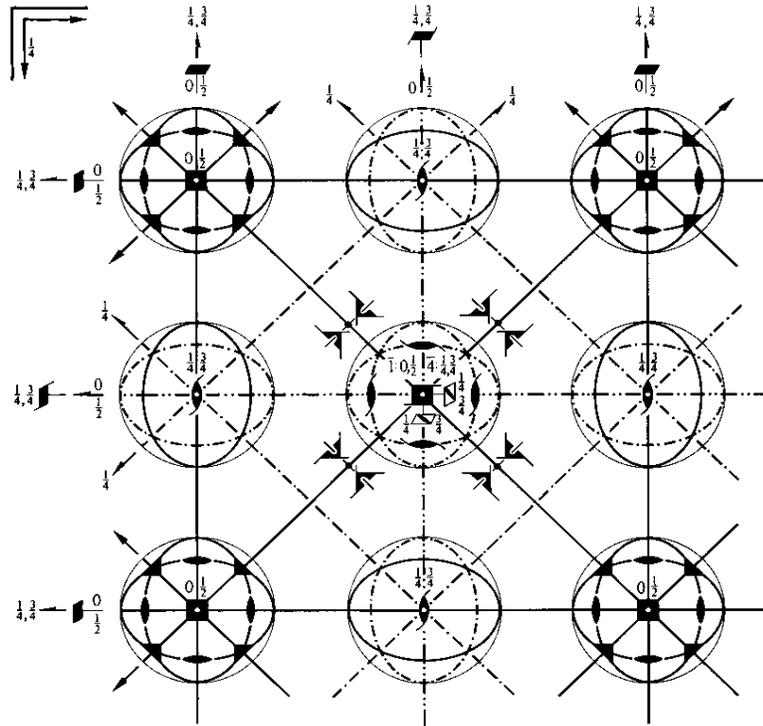
$m\bar{3}m$

Cubic

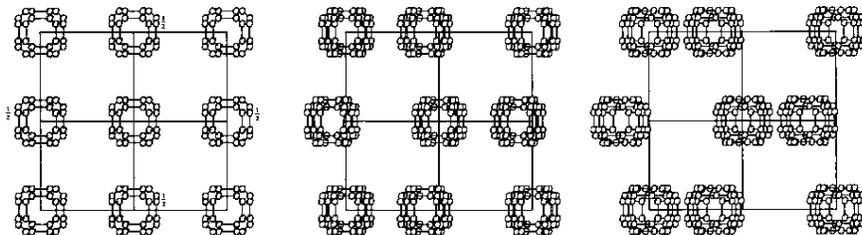
No. 225

$F 4/m\bar{3}2/m$

Patterson symmetry  $Fm\bar{3}m$



Upper left quadrant only



**Origin** at centre ( $m\bar{3}m$ )

**Asymmetric unit**  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq \min(x, \frac{1}{2} - x); z \leq y$

Vertices  $0, 0, 0 \quad \frac{1}{2}, 0, 0 \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

**Symmetry operations**

(given on page 691)

**Generators selected** (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ;  $t(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ;  $t(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ; (2); (3); (5); (13); (25)

**Positions**

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

$(0,0,0)^+$   $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})^+$   $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})^+$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)^+$

Reflection conditions

$h, k, l$  permutable

General:

192	<i>l</i>	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(3) $\bar{x}, y, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y}, \bar{z}$
			(5) $z, x, y$	(6) $z, \bar{x}, \bar{y}$	(7) $\bar{z}, \bar{x}, y$	(8) $\bar{z}, x, \bar{y}$
			(9) $y, z, x$	(10) $\bar{y}, z, \bar{x}$	(11) $y, \bar{z}, \bar{x}$	(12) $\bar{y}, z, x$
			(13) $y, x, \bar{z}$	(14) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	(15) $y, \bar{x}, z$	(16) $\bar{y}, x, z$
			(17) $x, z, \bar{y}$	(18) $\bar{x}, z, y$	(19) $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$	(20) $x, \bar{z}, y$
			(21) $z, \bar{y}, \bar{x}$	(22) $z, y, x$	(23) $\bar{z}, y, x$	(24) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$
			(25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(26) $x, y, \bar{z}$	(27) $x, \bar{y}, z$	(28) $\bar{x}, y, z$
			(29) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$	(30) $\bar{z}, x, y$	(31) $z, x, \bar{y}$	(32) $z, \bar{x}, y$
			(33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$	(34) $y, \bar{z}, x$	(35) $\bar{y}, z, x$	(36) $y, z, \bar{x}$
			(37) $\bar{y}, \bar{x}, z$	(38) $y, x, z$	(39) $\bar{y}, x, \bar{z}$	(40) $y, \bar{x}, \bar{z}$
			(41) $\bar{x}, \bar{z}, y$	(42) $x, \bar{z}, \bar{y}$	(43) $x, z, y$	(44) $\bar{x}, z, \bar{y}$
			(45) $\bar{z}, \bar{y}, x$	(46) $\bar{z}, y, \bar{x}$	(47) $z, \bar{y}, \bar{x}$	(48) $z, y, x$

$hkl : h + k, h + l, k + l = 2n$   
 $0kl : k, l = 2n$   
 $hhl : h + l = 2n$   
 $h00 : h = 2n$

Special: as above, plus

96	<i>k</i>	$\dots m$	$x, x, z$ $\bar{z}, \bar{x}, x$ $x, x, \bar{z}$ $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x}$	$\bar{x}, \bar{x}, z$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$ $x, \bar{z}, x$	$\bar{x}, x, \bar{z}$ $x, z, x$ $x, \bar{x}, z$ $z, x, \bar{x}$	$x, \bar{x}, \bar{z}$ $\bar{x}, z, x$ $\bar{x}, x, z$ $z, \bar{x}, x$	$z, x, x$ $x, \bar{z}, \bar{x}$ $x, z, \bar{x}$ $\bar{z}, x, x$	$\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$ $\bar{x}, \bar{z}, x$ $\bar{x}, z, x$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$	no extra conditions
96	<i>j</i>	$m \dots$	$0, y, z$ $\bar{z}, 0, y$ $y, 0, \bar{z}$ $0, \bar{z}, \bar{y}$	$0, \bar{y}, z$ $\bar{z}, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, 0, \bar{z}$ $0, \bar{z}, y$	$0, y, \bar{z}$ $y, z, 0$ $y, 0, z$ $z, y, 0$	$0, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{y}, z, 0$ $\bar{y}, 0, z$ $z, \bar{y}, 0$	$z, 0, y$ $y, \bar{z}, 0$ $0, z, \bar{y}$ $\bar{z}, y, 0$	$z, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{z}, 0$ $0, z, y$ $\bar{z}, y, 0$	no extra conditions
48	<i>i</i>	$m \dots m2$	$\frac{1}{2}, y, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, y$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{y}$	$\frac{1}{2}, y, \bar{y}$ $y, y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, \frac{1}{2}$	$y, \frac{1}{2}, y$ $y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$y, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	no extra conditions
48	<i>h</i>	$m \dots m2$	$0, y, y$ $\bar{y}, 0, y$	$0, \bar{y}, y$ $\bar{y}, 0, \bar{y}$	$0, y, \bar{y}$ $y, y, 0$	$0, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, 0$	$y, 0, y$ $y, \bar{y}, 0$	$y, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, 0$	no extra conditions
48	<i>g</i>	$2 \dots mm$	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}, x, \frac{3}{4}$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, x, \frac{1}{4}$ $x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{3}{4}$ $\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, x$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x}$ $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, x$	$hkl : h = 2n$
32	<i>f</i>	$\dots 3m$	$x, x, x$ $x, x, \bar{x}$	$\bar{x}, \bar{x}, x$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	$\bar{x}, x, \bar{x}$ $x, \bar{x}, x$	$x, \bar{x}, \bar{x}$ $\bar{x}, x, x$			no extra conditions
24	<i>e</i>	$4m \dots m$	$x, 0, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, x, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$0, 0, x$	$0, 0, \bar{x}$	no extra conditions
24	<i>d</i>	$m \dots mm$	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$hkl : h = 2n$
8	<i>c</i>	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$					$hkl : h = 2n$
4	<i>b</i>	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$						no extra conditions
4	<i>a</i>	$m\bar{3}m$	$0, 0, 0$						no extra conditions

**Symmetry of special projections**

Along [001]  $p4mm$   
 $\mathbf{a} = \frac{1}{2}\mathbf{a}$   $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$   
 Origin at  $0, 0, z$

Along [111]  $p6mm$   
 $\mathbf{a} = \frac{1}{6}(2\mathbf{a} - \mathbf{b} - \mathbf{c})$   $\mathbf{b}' = \frac{1}{6}(-\mathbf{a} + 2\mathbf{b} - \mathbf{c})$   
 Origin at  $x, x, x$

Along [110]  $c2mm$   
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$   $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$   
 Origin at  $x, x, 0$

**Maximal non-isomorphic subgroups**

<b>I</b>	[2] $F\bar{4}3m(216)$	(1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48)+
	[2] $F\bar{4}32(209)$	(1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24)+
	[2] $Fm\bar{3}1(F\bar{m}3, 202)$	(1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36)+
	[3] $F4/m\bar{1}2/m(l4/mmm, 139)$	(1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; 25; 26; 27; 28; 37; 38; 39; 40)+
	[3] $F4/m\bar{1}2/m(l4/mmm, 139)$	(1; 2; 3; 4; 17; 18; 19; 20; 25; 26; 27; 28; 41; 42; 43; 44)+
	[3] $F4/m\bar{1}2/m(l4/mmm, 139)$	(1; 2; 3; 4; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 45; 46; 47; 48)+
	[4] $F1\bar{3}2/m(\bar{R}3m, 166)$	(1; 5; 9; 14; 19; 24; 25; 29; 33; 38; 43; 48)+
	[4] $F1\bar{3}2/m(\bar{R}3m, 166)$	(1; 6; 12; 13; 18; 24; 25; 30; 36; 37; 42; 48)+
	[4] $F1\bar{3}2/m(\bar{R}3m, 166)$	(1; 7; 10; 13; 19; 22; 25; 31; 34; 37; 43; 46)+
	[4] $F1\bar{3}2/m(\bar{R}3m, 166)$	(1; 8; 11; 14; 18; 22; 25; 32; 35; 38; 42; 46)+
<b>IIa</b>	[4] $Pn\bar{3}m(224)$	1; 5; 9; 14; 19; 24; 25; 29; 33; 38; 43; 48; (4; 6; 11; 16; 18; 23; 28; 30; 35; 40; 42; 47)+ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; (3; 8; 10; 15; 20; 22; 27; 32; 34; 39; 44; 46)+ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ; (2; 7; 12; 13; 17; 21; 26; 31; 36; 37; 41; 45)+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	[4] $Pn\bar{3}m(224)$	1; 6; 12; 13; 18; 24; 25; 30; 36; 37; 42; 48; (4; 5; 10; 15; 19; 23; 28; 29; 34; 39; 43; 47)+ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; (3; 7; 11; 16; 17; 22; 27; 31; 35; 40; 41; 46)+ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ; (2; 8; 9; 14; 20; 21; 26; 32; 33; 38; 44; 45)+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	[4] $Pn\bar{3}m(224)$	1; 7; 10; 13; 19; 22; 25; 31; 34; 37; 43; 46; (4; 8; 12; 15; 18; 21; 28; 32; 36; 39; 42; 45)+ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; (3; 6; 9; 16; 20; 24; 27; 30; 33; 40; 44; 48)+ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ; (2; 5; 11; 14; 17; 23; 26; 29; 35; 38; 41; 47)+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	[4] $Pn\bar{3}m(224)$	1; 8; 11; 14; 18; 22; 25; 32; 35; 38; 42; 46; (4; 7; 9; 16; 19; 21; 28; 31; 33; 40; 43; 45)+ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; (3; 5; 12; 15; 17; 24; 27; 29; 36; 39; 41; 48)+ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ; (2; 6; 10; 13; 20; 23; 26; 30; 34; 37; 44; 47)+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	[4] $Pm\bar{3}m(221)$	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48
	[4] $Pm\bar{3}m(221)$	1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; 25; 26; 27; 28; 37; 38; 39; 40; (9; 10; 11; 12; 17; 18; 19; 20; 33; 34; 35; 36; 41; 42; 43; 44)+ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; (5; 6; 7; 8; 21; 22; 23; 24; 29; 30; 31; 32; 45; 46; 47; 48)+ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
	[4] $Pm\bar{3}m(221)$	1; 2; 3; 4; 17; 18; 19; 20; 25; 26; 27; 28; 41; 42; 43; 44; (9; 10; 11; 12; 21; 22; 23; 24; 33; 34; 35; 36; 45; 46; 47; 48)+ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ; (5; 6; 7; 8; 13; 14; 15; 16; 29; 30; 31; 32; 37; 38; 39; 40)+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	[4] $Pm\bar{3}m(221)$	1; 2; 3; 4; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 45; 46; 47; 48; (5; 6; 7; 8; 17; 18; 19; 20; 29; 30; 31; 32; 41; 42; 43; 44)+ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; (9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 33; 34; 35; 36; 37; 38; 39; 40)+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

**IIb** none

**Maximal isomorphic subgroups of lowest index**

**IIc** [27]  $Fm\bar{3}m(a' = 3a, b' = 3b, c' = 3c)(225)$

**Minimal non-isomorphic supergroups**

**I** none

**II** [2]  $Pm\bar{3}m(a' = \frac{1}{3}a, b' = \frac{1}{3}b, c' = \frac{1}{3}c)(221)$

### Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

- |                                  |  |  |   |
|----------------------------------|--|--|---|
| (1) 1                            | (2) 2 0,0,z                                      | (3) 2 0,y,0                                      | (4) 2 x,0,0                                     |
| (5) 3 <sup>+</sup> x,x,x         | (6) 3 <sup>+</sup> $\bar{x},x,\bar{x}$           | (7) 3 <sup>+</sup> x,x, $\bar{x}$                | (8) 3 <sup>+</sup> $\bar{x},\bar{x},x$          |
| (9) 3 <sup>-</sup> x,x,x         | (10) 3 <sup>-</sup> x, $\bar{x},\bar{x}$         | (11) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},\bar{x},x$          | (12) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},x,\bar{x}$         |
| (13) 2 x,x,0                     | (14) 2 x, $\bar{x}$ ,0                           | (15) 4 <sup>-</sup> 0,0,z                        | (16) 4 <sup>-</sup> 0,0,z                       |
| (17) 4 <sup>-</sup> x,0,0        | (18) 2 0,y,y                                     | (19) 2 0,y, $\bar{y}$                            | (20) 4 <sup>+</sup> x,0,0                       |
| (21) 4 <sup>+</sup> 0,y,0        | (22) 2 x,0,x                                     | (23) 4 <sup>-</sup> 0,y,0                        | (24) 2 $\bar{x}$ ,0,x                           |
| (25) 1 0,0,0                     | (26) $\bar{m}$ x,y,0                             | (27) $\bar{m}$ x,0,z                             | (28) $\bar{m}$ 0,y,z                            |
| (29) 3 <sup>+</sup> x,x,x; 0,0,0 | (30) 3 <sup>+</sup> $\bar{x},x,\bar{x}$ ; 0,0,0  | (31) 3 <sup>+</sup> x, $\bar{x},\bar{x}$ ; 0,0,0 | (32) 3 <sup>+</sup> $\bar{x},\bar{x},x$ ; 0,0,0 |
| (33) 3 <sup>-</sup> x,x,x; 0,0,0 | (34) 3 <sup>-</sup> x, $\bar{x},\bar{x}$ ; 0,0,0 | (35) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},\bar{x},x$ ; 0,0,0  | (36) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},x,\bar{x}$ ; 0,0,0 |
| (37) $\bar{m}$ x,x,z             | (38) $\bar{m}$ x,x,z                             | (39) 4 <sup>-</sup> 0,0,z; 0,0,0                 | (40) 4 <sup>-</sup> 0,0,z; 0,0,0                |
| (41) 4 <sup>+</sup> x,0,0; 0,0,0 | (42) $\bar{m}$ x,y, $\bar{y}$                    | (43) $\bar{m}$ x,y,y                             | (44) 4 <sup>+</sup> x,0,0; 0,0,0                |
| (45) 4 <sup>+</sup> 0,y,0; 0,0,0 | (46) $\bar{m}$ $\bar{x},y,x$                     | (47) 4 <sup>-</sup> 0,y,0; 0,0,0                 | (48) $\bar{m}$ x,y,x                            |

For (0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ )+ set

- |  |  |   |   |
|--|--|---|---|
| (1) $t(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$   | (2) 2(0,0, $\frac{1}{2}$ ) 0, $\frac{1}{2}$ ,z   | (3) 2(0, $\frac{1}{2}$ ,0) 0,y, $\frac{1}{2}$   | (4) 2 $x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$   |
| (5) 3 <sup>+</sup> ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $x-\frac{1}{2},x-\frac{1}{2},x$ | (6) 3 <sup>+</sup> $\bar{x},x+\frac{1}{2},\bar{x}$   | (7) 3 <sup>+</sup> ( $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $x+\frac{1}{2},\bar{x}-\frac{1}{2},\bar{x}$ | (8) 3 <sup>+</sup> $\bar{x},x+\frac{1}{2},x$  |
| (9) 3 <sup>-</sup> ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $x-\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x$ | (10) 3 <sup>-</sup> ( $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}$ | (11) 3 <sup>-</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},x$   | (12) 3 <sup>-</sup> $\bar{x}-\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$                               |
| (13) 2( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ ) x,x, $\frac{1}{2}$                                     | (14) 2( $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ ) x, $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                                | (15) 4 <sup>-</sup> (0,0, $\frac{1}{2}$ ) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$                                     | (16) 4 <sup>-</sup> (0,0, $\frac{1}{2}$ ) $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$                        |
| (17) 4 <sup>-</sup> x, $\frac{1}{2}$ ,0  | (18) 2(0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) 0,y,y  | (19) 2 0,y $+\frac{1}{2},\bar{y}$   | (20) 4 <sup>+</sup> x,0, $\frac{1}{2}$  |
| (21) 4 <sup>+</sup> (0, $\frac{1}{2}$ ,0) $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$                        | (22) 2( $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ ) $x-\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$  | (23) 4 <sup>-</sup> (0, $\frac{1}{2}$ ,0) $-\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$                                    | (24) 2( $-\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ ) $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$                    |
| (25) 1 0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$  | (26) $\bar{b}$ x,y, $\frac{1}{2}$  | (27) $\bar{c}$ x, $\frac{1}{2}$ ,z  | (28) $\bar{n}(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ 0,y,z   |
| (29) 3 <sup>+</sup> x,x $+\frac{1}{2},x$ ; 0, $\frac{1}{2}$ ,0                               | (30) 3 <sup>+</sup> $\bar{x}-1,x+\frac{1}{2},\bar{x}$ ; $-\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$                       | (31) 3 <sup>+</sup> x, $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}$ ; 0, $\frac{1}{2}$ ,0                                | (32) 3 <sup>+</sup> $\bar{x}+1,\bar{x}+\frac{1}{2},x$ ; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$           |
| (33) 3 <sup>-</sup> x $-\frac{1}{2},x-\frac{1}{2},x$ ; 0,0, $\frac{1}{2}$                    | (34) 3 <sup>-</sup> $x+\frac{1}{2},\bar{x}-\frac{1}{2},\bar{x}$ ; 0,0, $\frac{1}{2}$                       | (35) 3 <sup>-</sup> $\bar{x}-\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},x$ ; $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$            | (36) 3 <sup>-</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$ ; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ |
| (37) $\bar{g}(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x $+\frac{1}{2},\bar{x},z$              | (38) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x $-\frac{1}{2},x,z$                                   | (39) 4 <sup>-</sup> $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                   | (40) 4 <sup>-</sup> $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$         |
| (41) 4 <sup>+</sup> x,0, $\frac{1}{2}$ ; 0,0, $\frac{1}{2}$                                  | (42) $\bar{m}$ x,y $+\frac{1}{2},\bar{y}$  | (43) $\bar{g}(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x,y,y   | (44) 4 <sup>+</sup> x, $\frac{1}{2}$ ,0; 0, $\frac{1}{2}$ ,0                                  |
| (45) 4 <sup>+</sup> $-\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ ; $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$    | (46) $\bar{g}(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ $\bar{x}+\frac{1}{2},y,x$                             | (47) 4 <sup>-</sup> $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                   | (48) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x $-\frac{1}{2},y,x$                      |

For ( $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ )+ set

- |  |   |   |  |
|--|---|---|--|
| (1) $t(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$   | (2) 2(0,0, $\frac{1}{2}$ ) $\frac{1}{2},0,z$  | (3) 2 $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$   | (4) 2( $\frac{1}{2},0,0$ ) x,0, $\frac{1}{2}$  |
| (5) 3 <sup>+</sup> ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $x+\frac{1}{2},x-\frac{1}{2},x$ | (6) 3 <sup>+</sup> ( $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$ | (7) 3 <sup>+</sup> $x+\frac{1}{2},\bar{x}-\frac{1}{2},\bar{x}$                                | (8) 3 <sup>+</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},x$   |
| (9) 3 <sup>-</sup> ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $x-\frac{1}{2},x-\frac{1}{2},x$ | (10) 3 <sup>-</sup> $x+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x}$   | (11) 3 <sup>-</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x},x$   | (12) 3 <sup>-</sup> ( $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $\bar{x}-\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$ |
| (13) 2( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ ) x,x, $\frac{1}{2}$                                     | (14) 2( $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},0$ ) x, $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                               | (15) 4 <sup>-</sup> (0,0, $\frac{1}{2}$ ) $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},z$                        | (16) 4 <sup>-</sup> (0,0, $\frac{1}{2}$ ) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$                                      |
| (17) 4 <sup>-</sup> ( $\frac{1}{2},0,0$ ) x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                       | (18) 2(0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $\frac{1}{2},y-\frac{1}{2},y$                                       | (19) 2(0, $-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{y}$                    | (20) 4 <sup>+</sup> ( $\frac{1}{2},0,0$ ) x, $-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                                    |
| (21) 4 <sup>+</sup> $\frac{1}{2},y,0$  | (22) 2( $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ ) x,0,x   | (23) 4 <sup>-</sup> 0,y, $\frac{1}{2}$  | (24) 2 $\bar{x}+\frac{1}{2},0,x$   |
| (25) 1 $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$   | (26) $\bar{a}$ x,y, $\frac{1}{2}$   | (27) $\bar{n}(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ x,0,z   | (28) $\bar{c}$ $\frac{1}{2},y,z$   |
| (29) 3 <sup>+</sup> x $-\frac{1}{2},x-\frac{1}{2},x$ ; 0,0, $\frac{1}{2}$                    | (30) 3 <sup>+</sup> $\bar{x}-\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$ ; 0,0, $\frac{1}{2}$                      | (31) 3 <sup>+</sup> $x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}$ ; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ | (32) 3 <sup>+</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}-\frac{1}{2},x$ ; $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},0$             |
| (33) 3 <sup>-</sup> x $+\frac{1}{2},x,x$ ; $\frac{1}{2},0,0$                                 | (34) 3 <sup>-</sup> $x+\frac{1}{2},\bar{x}-1,\bar{x}$ ; 0, $-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                     | (35) 3 <sup>-</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+1,x$ ; 0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$          | (36) 3 <sup>-</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},x,\bar{x}$ ; $\frac{1}{2},0,0$                                    |
| (37) $\bar{g}(\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x $+\frac{1}{2},\bar{x},z$              | (38) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x $+\frac{1}{2},x,z$                                  | (39) 4 <sup>-</sup> $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$         | (40) 4 <sup>-</sup> $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},z$ $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                    |
| (41) 4 <sup>+</sup> x, $-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$   | (42) $\bar{g}(\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x,y $+\frac{1}{2},\bar{y}$                           | (43) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x,y $-\frac{1}{2},y$                      | (44) 4 <sup>+</sup> x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                   |
| (45) 4 <sup>+</sup> 0,y, $\frac{1}{2}$ ; 0,0, $\frac{1}{2}$                                  | (46) $\bar{m}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},y,x$  | (47) 4 <sup>-</sup> $\frac{1}{2},y,0$ ; $\frac{1}{2},0,0$                                     | (48) $\bar{g}(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ x,y,x  |

For ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ )+ set

- |  |   |  |   |
|--|---|--|---|
| (1) $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$   | (2) 2 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$   | (3) 2(0, $\frac{1}{2}$ ,0) $\frac{1}{2},y,0$   | (4) 2( $\frac{1}{2},0,0$ ) x, $\frac{1}{2},0$   |
| (5) 3 <sup>+</sup> ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x$ | (6) 3 <sup>+</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},x,\bar{x}$                                    | (7) 3 <sup>+</sup> $x+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x}$   | (8) 3 <sup>+</sup> ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ ) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},x$ |
| (9) 3 <sup>-</sup> ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x$ | (10) 3 <sup>-</sup> x, $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}$                                  | (11) 3 <sup>-</sup> ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ ) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},x$ | (12) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},x+\frac{1}{2},\bar{x}$   |
| (13) 2( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ ) x,x,0  | (14) 2 x, $\bar{x}+\frac{1}{2},0$   | (15) 4 <sup>-</sup> $\frac{1}{2},0,z$  | (16) 4 <sup>-</sup> 0, $\frac{1}{2},z$  |
| (17) 4 <sup>-</sup> ( $\frac{1}{2},0,0$ ) x, $\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$                      | (18) 2(0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) $\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},y$                   | (19) 2(0, $\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ ) $\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{y}$                                 | (20) 4 <sup>+</sup> ( $\frac{1}{2},0,0$ ) x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$                                    |
| (21) 4 <sup>+</sup> (0, $\frac{1}{2}$ ,0) $\frac{1}{2},y,-\frac{1}{2}$                       | (22) 2( $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ ) $x+\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$                   | (23) 4 <sup>-</sup> (0, $\frac{1}{2}$ ,0) $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$                                      | (24) 2( $\frac{1}{2},0,-\frac{1}{2}$ ) $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$                                |
| (25) 1 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$   | (26) $\bar{n}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ x,y,0                                       | (27) $\bar{a}$ x, $\frac{1}{2}$ ,z   | (28) $\bar{b}$ $\frac{1}{2},y,z$  |
| (29) 3 <sup>+</sup> x $+\frac{1}{2},x,x$ ; $\frac{1}{2},0,0$                                 | (30) 3 <sup>+</sup> $\bar{x}-\frac{1}{2},x+1,\bar{x}$ ; 0, $\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ | (31) 3 <sup>+</sup> $x-\frac{1}{2},\bar{x}+1,\bar{x}$ ; 0, $\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$                      | (32) 3 <sup>+</sup> $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x},x$ ; $\frac{1}{2},0,0$                                   |
| (33) 3 <sup>-</sup> x,x $+\frac{1}{2},x$ ; 0, $\frac{1}{2}$ ,0                               | (34) 3 <sup>-</sup> $x+1,\bar{x}-\frac{1}{2},\bar{x}$ ; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$   | (35) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},x$ ; 0, $\frac{1}{2}$ ,0                                  | (36) 3 <sup>-</sup> $\bar{x}+1,x-\frac{1}{2},\bar{x}$ ; $\frac{1}{2},0,-\frac{1}{2}$                      |
| (37) $\bar{m}$ x $+\frac{1}{2},\bar{x},z$  | (38) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ x,x,z                                       | (39) 4 <sup>-</sup> 0, $\frac{1}{2},z$ 0, $\frac{1}{2}$ ,0   | (40) 4 <sup>+</sup> $\frac{1}{2},0,z$ $\frac{1}{2},0,0$   |
| (41) 4 <sup>+</sup> x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$     | (42) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ x,y $+\frac{1}{2},\bar{y}$                  | (43) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ x,y $+\frac{1}{2},y$   | (44) 4 <sup>+</sup> x, $\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$                |
| (45) 4 <sup>+</sup> $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$      | (46) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ $\bar{x}+\frac{1}{2},y,x$                   | (47) 4 <sup>-</sup> $\frac{1}{2},y,-\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$                  | (48) $\bar{g}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ x $+\frac{1}{2},y,x$  |

## Anexo III Determinación de la función de perfil

Si todas las celdas unitarias que constituyen un cristal fueran iguales y los tamaños de los cristales que difractan a los rayos X o neutrones fueran suficientemente grandes, el ensanchamiento de los picos de difracción sería producido únicamente por la geometría del difractómetro.

En el caso de la difracción de rayos X, las colas de los picos de difracción no son descritas correctamente con un perfil Gaussiano, ni aun con un perfil Lorentziano; el mejor resultado se obtiene empleando una función de Voigt. Para hacer cálculos la función de Voigt se aproxima con una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana (por la aproximación, a esta función se le conoce como función de pseudo-Voigt).

$$SV = \eta L + (1 - \eta)G$$

en donde

L representa una función Lorentziana,

G representa una función Gaussiana,

$$\eta = NA + NB(\theta)$$

NA y NB son parámetros refinables.

En la literatura, son varias las funciones de pseudo-Voigt empleadas para describir el perfil de los picos de difracción, ya que aparte de incluir el ensanchamiento producido por el difractómetro, incluye el producido por las microdeformaciones en los cristales y por el tamaño de cristal.

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, la cual está determinada por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas), varía como una función de  $2\theta$ .

En este anexo, se describirán las funciones pseudo-Voigt y la pseudo-Voigt-Thompson-Cox-Hastings.

a) Función Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G$$

El modelo pseudo – Voigt está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana. El parámetro  $\eta = 0$  describe si la forma del pico del difracción es Gaussiana,  $\eta = 1$  si es Lorentziana. Si el valor de  $\eta$  se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas.

Las fórmulas del modelo pseudo-Voigt son:

$$\eta = N_A + N_B \cdot 2\theta \quad N_A \text{ y } N_B \text{ son variables refinables}$$

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$\frac{H}{H_G} = (1 - 0.74417\eta - 0.2478\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{1/2}$$

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3$$

Donde:

H es el ensanchamiento total del pico de difracción.

$\eta$  es el parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar  $N_A$  y  $N_B$

$H_G$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana.

$H_L$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana.

El ensanchamiento total H se obtiene a través del refinamiento de U, V y W (ensanchamiento instrumental) e  $I_G$  (ensanchamiento por tamaño de cristal).

b) Función pseudo-Voigt-Thompson-Cox -Hastings (TCHZ)

El modelo de Thompson – Cox – Hastings es una variante de la pseudo-Voigt, donde ambas utilizan la ecuación  $pV = \eta L + (1 - \eta)G$ . La diferencia entre estas dos ecuaciones radica en la selección de cuáles parámetros se refinan y cuáles se calculan. En la pseudo – Voigt se refinan ( $\eta$ , H) y se calculan  $H_G$  y  $H_L$  y en la pseudo-Voigt - Thompson–Cox – Hastings (TCHZ) se refinan ( $H_G$ ,  $H_L$ ) y se calculan ( $\eta$ , H).

Las fórmulas del modelo TCHZ son:

$$H_G = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

$$H = (H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.4716 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^5 + H_L^5)^{1/5}$$

$$\eta = 1.36603 \left[ \frac{H_L}{H} \right] - 0.47719 \left[ \frac{H_L}{H} \right]^2 + 0.11116 \left[ \frac{H_L}{H} \right]^3$$

donde

$H_G$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana, el cual se obtiene a través del refinamiento de U, V y W (ensanchamiento instrumental) e  $I_G$  (ensanchamiento por tamaño de cristal debido a la componente gaussiana).

$H_L$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana. Los términos de HL representan las contribuciones por microdeformaciones ( $X \tan \theta$ ) y tamaño de cristal ( $Y/\cos \theta$ ) originadas por el ensanchamiento Lorentziano del pico de difracción. Estos valores se obtienen a través del refinamiento de X y Y.

H es el ensanchamiento total del pico de difracción originado por las contribuciones del ensanchamiento del pico de difracción debido a la componente Gaussiana y Lorentziana respectivamente,  $\eta$  es el parámetro de mezcla de la componente Gaussiana y Lorentziana de la forma del pico de difracción.

En FULLPROF las líneas 11-5-1 (microtensiones) y 11-6-1 (tamaño) de los ficheros ".pcr" contienen los parámetros asociados a estos.

La generalidad de los programas de uso común caracteriza el ensanchamiento instrumental mediante la relación:

$$FWHM = Full\ Width\ at\ Half\ Maximum = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Esta fórmula se emplea para todos los perfiles de picos.

Para perfiles  $N_{pr} = 0, \dots, 6$  la descripción del ensanchamiento total, que incluye todos los efectos, se realiza mediante la formulación gaussiana:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad \text{donde} \quad U = (U_{ins} + DST^2)$$

De acuerdo con este formalismo, para  $N_{pr} = 0, \dots, 6$ , el procedimiento para estimar microtensiones y tamaños (ambos isotrópicos) es como sigue.

a) Se determinan  $U, V, W$  mediante la medición y el refinamiento de una muestra bien cristalizada, que sólo exhiba ensanchamiento instrumental. Al valor de  $U$  así medido se le asigna el símbolo  $U_{ins}$ .

b) Se mide la muestra problema. Las cantidades  $V, W$  se consideran cercanas a los valores encontrados en a). Se refinan: de nuevo la magnitud  $U$  y el parámetro  $I_G$ . Se calcula

$$DST = (U - U_{ins})^{1/2}$$

c) Se calculan el tamaño de cristalito  $t$  y la deformación  $\varepsilon$  :

$$T(\text{\AA}) = \frac{180\lambda}{\pi\sqrt{I_G}}$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{\pi DST}{1.8}$$

## Anexo IV Información Cristalográfica de las fases Estudiadas

$Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$  O3

ICSD con número 00-10260

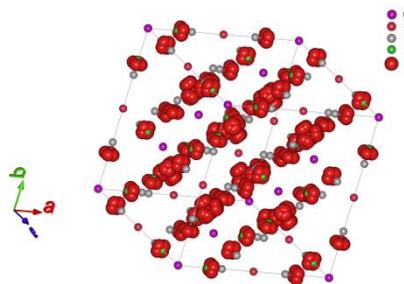
Grupo Espacial: Fm-3m(225)

Simetría: Cubica

Celda:  $a=10.421(5)\text{Å}$

$V=1131.69(163)\text{Å}^3$   $Z=1$

$\rho_{\text{medida}}=1.65\text{ g/cm}^3$   $\rho_{\text{calculada}}=1.391\text{ g/cm}^3$



Átomo	Wyck	Site	S.O.F.	x	y	z
Mn	4a	m-3m	1	0	0	0
Co	4b	m-3m	0.6667	$\frac{1}{2}$	0	0
C	24e	4m.m	0.6667	0.321	0	0
N	24e	4m.m	0.6667	0.212	0	0
O1	96j	m..	0.0417	0.223	0.010	0.053
O2	96k	..m	0.0417	0.305	0.274	0.259

$Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$  sat O3

ICSD 00-051-1895

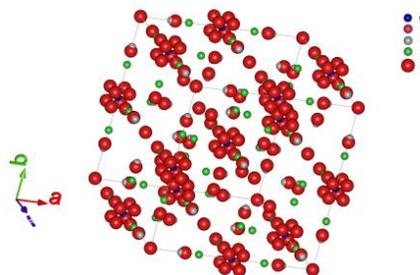
Grupo Espacial: Fm-3m(225)

Simetría: Cubica

Celda:  $a=10.062(2)\text{Å}$

$V=1018.75(10)\text{Å}^3$   $Z=1$

$\rho=1.815\text{ g/cm}^3$



Átomo	Wyck	Site	S.O.F	X	y	z
Cu	24e	4m.m	0.1117	0	0	0.0013
Co	24e	4m.m	0.167	0	0	0.507

C	24e	4m.m	0.67	0	0	0.1929
N	24e	4m.m	0.67	0	0	0.3071
O1	4a	m-3m	0.143	0	0	0
O2	24e	4m.m	0.183	0	0	0.234
O3	32f	.3m	0.157	0.196	0.196	0.196
O4	8c	-43m	0.525	1/4	1/4	1/4

Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O O3

ICSD 01-071-0807

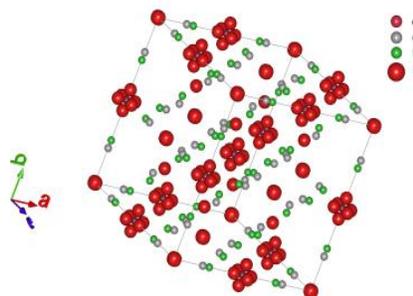
Grupo Espacial: Fm-3m(225)

Simetría: Cubica

Celda: a=10.2202(1)Å

V=1067.53(10) Å<sup>3</sup> Z=1

ρ=1.975 g/cm<sup>3</sup>



Átomo	Wyck	Site	S.O.F.	x	y	z
Co	24e	4m.m	0.1117	0	0	0.0132
Co	24e	4m.m	0.1667	0	0	0.503
C	24e	4m.m	0.67	0	0	0.2019
N	24e	4m.m	0.67	0	0	0.3143
O1	4a	m-3m	0.196	0	0	0
O2	24e	4m.m	0.338	0	0	0.29033
O3	32f	.3m	0.163	0.194	0.194	0.194
O4	8c	-43m	0.441	1/4	1/4	1/4