

Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

Ingeniería Química

Informe Técnico de Residencia Profesional

“Síntesis y caracterización de aleaciones de titanatos de tierras raras”

**Presenta:
Gerson Cruz Vázquez**

**Asesor externo
Dr. Lorenzo Martínez Gómez**

**Asesor interno
M.C Roberto David Vázquez Solís**

**Revisores
M.I.A Rocío Farrera Alcázar
Ing. Amín Rodríguez Meneses**

Agosto- Diciembre 2017

9º Semestre

No. de control 13270783

**Lugar de residencia: Instituto de Ciencias Físicas- UNAM Cuernavaca,
Morelos, a 18 de diciembre de 2017**

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS

1.- INTRODUCCIÓN	11
2.- JUSTIFICACIÓN	14
3.- OBJETIVOS.....	16
Objetivo general	16
Objetivos específicos.....	16
4.- CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA.....	17
4.1 Problemas a resolver	17
4.2 Alcances y limitaciones	18
5.- FUNDAMENTO TEÓRICO	19
5.1 Tierras raras	19
5.1.1 Características generales de la serie lantánida.....	19
5.1.2 Funciones orbital f y estados de oxidación	21
5.1.3 Estado de oxidación de los lantánidos	22
5.1.4 Tamaño de los átomos e iones	23
5.1.5 Propiedades espectroscópicas y magnéticas de los lantánidos	23
5.2 Perovskitas.....	25
5.3 Métodos de síntesis de nanopartículas	31
5.3.1 Método Sol-Gel	31
5.4 Análisis térmicos	33
5.4.1 Análisis termogravimétrico	34
5.4.2 Calorimetría diferencial de barrido	35
5.5 Técnicas de caracterización.....	36
5.5.1 Espectroscopía visible y ultravioleta	36
5.5.2 Difracción de rayos X (XRD)	37
5.5.3 Light Scattering (LS)	38
Dispersión dinámica de luz.....	39
Dispersión estática de luz.....	40
5.5.4 Microscopía electrónica de barrido(SEM)	40
6.- PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS	42
6.1 Síntesis de titanatos puros y sus dopajes	44
6.2 UV.....	48
6.3 DRX.....	49
6.4 LS.....	50

6.5 SEM.....	50
7.- ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
7.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC).....	51
7.2 Difracción de rayos X (XRD)	53
7.3 Espectroscopia ultravioleta (UV)	58
7.4 Light Scattering (LS)	59
7.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	60
8.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	63
BIBLIOGRAFÍA	64
ANEXOS	68

Lista de figuras

Figura 1 <i>Minerales principales que forman las tierras raras.</i> ¡Error! Marcador no definido.	1
Figura 2 <i>Tabla periódica con énfasis en la serie lantánida (Z=57-71)</i>	20
Figura 3 <i>Radios iónicos de la serie lantánida</i>	23
Figura 4 <i>Estructura cúbica de la perovskita</i>	25
Figura 5 <i>División del espectro electromagnético</i>	36
Figura 6 <i>Esquema de difracción de rayos X</i>	38
Figura 7 <i>Dispersión dinámica de luz en partículas grandes y en partículas pequeñas</i>	39
Figura 8 <i>Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido</i>	41
Figura 9 <i>Diagrama de flujo del proceso de síntesis de titanatos de tierras raras. a) etapa del nitrato y b) etapa del titanato</i>	42
Figura 10 <i>Reactivos utilizados para la síntesis de titanatos, a) Ácido nítrico; b)Ácido cítrico monohidratado; C) Óxido de Neodimio (III); d) Óxido de Lantano (III).</i>	43
Figura 11 <i>Muestras de titanatos de lantano, neodimio y sus fracciones molares 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9 y 1</i>	46
Figura 12 <i>Procedimiento de síntesis, preparación de muestras, calcinación y molienda</i>	48
Figura 13 <i>Muestras y equipos empleados para la espectroscopía UV a) Muestras a analizar, b) sonicador, y c) espectrofotómetro</i>	49
Figura 14 <i>Equipos e instrumentos empleados para la difracción de rayos X; a) Portaobjetos, b) portamuestras, c) Difractor de rayos X y d) goniómetro.</i>	49
Figura 15 <i>Microscopio electrónico de barrido y sus partes; a) Microscopio SEM con EDS, b) selector de muestra y c) controles.</i>	50
Figura 16 <i>Termograma de procesos endotérmicos y exotérmicos de los geles de titanatos de tierras raras.</i>	51
Figura 17 <i>Grafica de perdida en peso en la calcinación de los geles de titanatos de tierras raras.</i>	52
Figura 18 <i>Difractograma de La₂Ti₂O₇ (condiciones: ruta Sol-gel, calcinación a 850°C durante 5 horas).</i>	54
Figura 19 <i>Difractograma deNd₂Ti₂O₇ (condiciones: ruta Sol-gel, calcinación a 850°C durante 5 horas).</i>	54
Figura 20 <i>Análisis Rietveld de La₂Ti₂O₇ en Maud (condiciones: ruta Sol-gel, calcinación a 850°C durante 5 horas)</i>	55

Figura 21 Análisis Rietveld de Nd ₂ Ti ₂ O ₇ en Maud (condiciones: ruta Sol-gel, calcinación a 850°C durante 5 horas).....	55
Figura 22 Moléculas básicas de perovskitas La ₂ Ti ₂ O ₇ y Nd ₂ Ti ₂ O ₇ en estado puro simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®.....	56
Figura 23 Representación atómica de la aglomeración de moléculas de La ₂ Ti ₂ O ₇ y Nd ₂ Ti ₂ O ₇ respectivamente simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®.....	57
Figura 24 Modelos de bolas de La ₂ Ti ₂ O ₇ y Nd ₂ Ti ₂ O ₇ respectivamente simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®.....	57
Figura 25 Representación volumétrica de la aglomeración de La ₂ Ti ₂ O ₇ y Nd ₂ Ti ₂ O ₇ en modelos de bolas simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®.....	57
Figura 26 Representación con a) modelo de bolas, b) modelo atómico, c) volumen y d) molecular de la perovskita La _{1-x} Nd _x Ti ₂ O ₇ (muestras A, B, C, D y E) simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®.....	58
Figura 27 Espectros de luz ultravioleta de los polvos de La ₂ Ti ₂ O ₇ y Nd ₂ Ti ₂ O ₇ respectivamente.....	58
Figura 28 Distribución de tamaño de partícula de los polvos de La ₂ Ti ₂ O ₇ , Nd ₂ Ti ₂ O ₇ y sus dopajes (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1).....	59
Figura 29 Micrografía SEM de la perovskita La ₂ Ti ₂ O ₇	60
Figura 30 Micrografías de SEM a diferentes magnificaciones 1000X y 10000X, para el compuesto La _{0.9} Nd _{0.1} Ti ₂ O ₇	60
Figura 31 Micrografía SEM de La _{0.75} Nd _{0.25} Ti ₂ O ₇	61
Figura 32 Micrografía SEM de La _{0.5} Nd _{0.5} Ti ₂ O ₇	61
Figura 33 Micrografía SEM de La _{0.25} Nd _{0.75} Ti ₂ O ₇	62
Figura 34 Micrografía SEM de la perovskita Nd ₂ Ti ₂ O ₇	62
Figura 35 Espectro ultravioleta muestra A.....	70
Figura 36 Espectro ultravioleta muestra B.....	71
Figura 37 Espectro ultravioleta muestra C.....	71
Figura 38 Espectro ultravioleta muestra D.....	72
Figura 39 Espectro ultravioleta muestra E.....	72
Figura 40 Espectro ultravioleta muestra F.....	73
Figura 41 Difractograma muestra A.....	73

Figura 42 Difractograma muestra B	74
Figura 43 Difractograma muestra C	74
Figura 44 Difractograma muestra D.....	75
Figura 45 Difractograma muestra E	75
Figura 46 Difractograma muestra F	76
Figura 47 Dispersión de las nanopartículas en la muestra A	76
Figura 48 Dispersión de las nanopartículas en la muestra B	77
Figura 49 Dispersión de las nanopartículas en la muestra C	77
Figura 50 Dispersión de las nanopartículas en la muestra D.....	78
Figura 51 Dispersión de las nanopartículas en la muestra E	78
Figura 52 Dispersión de las nanopartículas en la muestra F	79
Figura 53 Dispersión de las nanopartículas en la muestra G.....	79

Lista de tablas

Tabla 1 Compuestos tipo perovskita en la naturaleza	27
Tabla 2 Compilación de estructuras cristalinas RE-perovskita determinadas experimentalmente	27
Tabla 3 Ventajas y desventajas de varios óxidos de estructura perovskita	28
Tabla 4 Propiedades y aplicaciones de perovskitas.....	30
Tabla 5 Muestras y proporciones de reactivos y producto	45
Tabla 6 Temperatura identificada para calcinación de cada uno de los nanocompuestos	52
Tabla 7. Muestras de los geles de titanatos sintetizados y su pérdida en peso durante el análisis	53
Tabla 8 Parámetros de red obtenidos en el análisis Rietveld para el La ₂ Ti ₂ O ₇	56
Tabla 9 Parámetros de red obtenidos en el análisis Rietveld para el Nd ₂ Ti ₂ O ₇	56

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias primeramente a Dios que me concedió las fuerzas y la vida, y que hizo posible el terminar esta etapa de la mejor manera.

De la misma forma, agradezco al equipo que conforma el Instituto de Ciencias Físicas, por brindarme todo su apoyo y alegría en la estadía. A los doctores Lorenzo Martínez Gómez y Jhon Henao, por darme la oportunidad de desarrollar mi trabajo de residencia profesional e introducirme en el ámbito de los nanocompuestos. Asimismo, agradezco a la doctora Edna Vázquez Vélez, por su valioso apoyo para realizar este proyecto, enseñándome las bases y fundamentos de estudios, así como por su preocupación a mi persona; al ingeniero químico y amigo Yilber Pacheco Martínez, por todas las enseñanzas del proceso y en el uso de equipos, por todos sus aportes y buenos consejos.

Agradezco especialmente a la familia Urbina Aguilar por su apoyo incondicional, en todos los ámbitos durante el estudio de toda mi carrera; de igual manera, a la familia Champo Alemán; a la profesora Leticia Edalí Llanez Manzano, quien me ha guiado e instruido desde la niñez y continúa apoyándome de todas las formas posibles; a mis compañeros y amigos José Alexis Vázquez Villanueva y Hermas Jonapá Pérez quienes me apoyaron durante la carrera e hicieron posible infinidad de cosas.

Finalmente, agradezco de todo corazón a mi familia, quien ha sido la base de mi desarrollo como persona: a María Araceli Vázquez Velázquez, madre, amiga y cómplice desde niño y primera impulsora de mi desarrollo personal e intelectual; a mi padre Ocel Cruz Gómez, quien me enseñó muchas cosas para salir adelante; a mis hermanos, por su compañía, eterna amistad y diversión, a Obler Galindo por sus consejos y comprensión, a Elmer Estanislao por ser mi protector e instructor de toda la vida y finalmente a mi hermanito Aron Ocel por hacerme feliz y compañía en esta última etapa y por su apoyo.

ABSTRACT

The following work presents the synthesis and characterization of alloys of rare earth titanates LnTi_2O_7 at different concentrations of Rare Earths ($\text{Ln} = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1$), in order to be evaluated later as Negative electrode materials for rechargeable Nickel / Hydrogen batteries.

The synthesis process was carried out by means of the Sol-Gel route, specifically by the "Pechini method", which involves the mixture of perovskite precursors in the form of nitrate and oxide (La_2O_3 , Nd_2O_3 and HNO_3) followed by the addition of a chelating or gelling agent, in this case tetrabutyl lithium ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ as the sun-forming product.) The gels obtained were analyzed by means of thermogravimetric and differential scanning calorimetry tests in order to locate the optimum temperature of crystallization for subsequent grinding and characterization. Several techniques were used for the identification of the obtained phases: X-ray diffraction (XRD) together with the Rietveld refinement method revealed that the parameters of the alloys were correct with respect to the base of Crystallography Open Database (COD) crystallographic data, with an uncertainty of less than 1.2%, it was also possible to simulate growth tri of the molecules obtained using the Jsmol online software from Springer Materials®. The ultraviolet (UV) spectroscopy analyzes determined the absorption wavelengths of the powders, which were consistent with what was reported in the literature. The Light Scattering method was used to determine the particle size of each of the samples. Finally, to determine the particle sizes and their distribution, the analysis by scanning microscopy (SEM) was used, finding excellent results in the coherence of the distribution of the powders and their homogeneity.

RESUMEN

En el siguiente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de aleaciones de titanatos de tierras raras LnTi_2O_7 (¹) a diferentes concentraciones de Tierras Raras ($\text{Ln} = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1$), con el fin de ser evaluados posteriormente como materiales de electrodo negativo para baterías de Níquel/Hidrógeno recargables.

El proceso de síntesis se llevó a cabo por medio de la ruta Sol-Gel, específicamente por el "método Pechini",² el cual implica la mezcla de precursores de *perovskita*³ en forma de nitrato y óxido (La_2O_3 , Nd_2O_3 y HNO_3) seguido de la adición de un agente quelante o gelificante, en este caso el tetrabutiltitanato ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) como el producto formador del *sol*.⁴ Los geles obtenidos fueron analizados por medio de pruebas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido con la finalidad de localizar la temperatura óptima de cristalización para su posterior molienda y caracterización. Diversas técnicas fueron empleadas para la identificación de las fases obtenidas: la difracción de rayos X (XRD) junto con el método de refinamiento Rietveld revelaron que los parámetros de las aleaciones eran correctos con respecto a la base de datos cristalográfica Crystallography Open Database (COD), con una incertidumbre inferior al 1-2%. También fue posible simular el crecimiento tridimensional de las moléculas obtenidas mediante el software en línea Jsmol de

¹ Ln= Comúnmente hace referencia a cualquier elemento de la serie Lantánida, pero en este caso en particular se emplea para los elementos Lantano(La) y Neodimio(Nd).

² Método Pechini: Es una variante de tecnología sol-gel. Recibe el nombre de su pionero Pechini quien en 1967 patentó el procedimiento para obtener titanatos alcalinotérreos. También recibe el nombre de ruta de citratos; permite obtener nanopartículas cerámicas u óxidos metálicos a partir de reacciones de poliesterificación de complejos metálicos ácidos. (Barros, et al., 2006) (Monros, et al., 2003)

³ Perovskita: Nombre que reciben algunos compuestos cristalinos con una determinada disposición ordenada de átomos o iones en el espacio y se formulan químicamente como ABX_3 , donde X ocupa los vértices y B el centro de un octaedro mientras A ocupa el espacio libre entre 8 octaedros. Hay multitud de materiales que poseen dicha estructura cristalina (Anaya Martín, 2006)

⁴ Sol: Suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico que está en esta condición gracias al movimiento Browniano (Fernández, Guzmán, 2007).

Springer Materials®. Los análisis de espectroscopia ultravioleta (UV) determinaron las longitudes de onda de absorción de los polvos, los cuales fueron coherentes con lo reportado en la literatura. El método Light Scattering fue utilizado para determinar el tamaño de partículas de cada una de las muestras. Finalmente, para determinar los tamaños de partículas y su distribución, se empleó el análisis por microscopia de barrido (SEM), encontrando excelentes resultados en la coherencia de la distribución de los polvos y su homogeneidad.

1.- INTRODUCCIÓN

La tendencia actual para el desarrollo tecnológico y la explotación de los recursos geológicos, se basa en la diversificación de los productos con los que se cuenta, y particularmente por el uso de nuevas tecnologías y recursos no explotados para empleo y consumo humano, dándoles así un mayor valor agregado.

Dentro de los recursos poco explotados se encuentran los metales clasificados como Tierras Raras. Estos se encuentran en la parte inferior de la tabla periódica de los elementos, grupo integrado por el lantano, neodimio, praseodimio, europio, gadolinio, samario, lutecio, terbio, iterbio, entre otros. Las mismas poseen propiedades eléctricas y magnéticas excepcionales que son ahora de muy alto valor estratégico internacional porque representan la columna vertebral de la sustentabilidad energética del futuro, por su amplio uso en generadores eólicos, automóviles modernos, teléfonos celulares, equipos de comunicación y superconductores. (Martínez, 2014)

Las tierras raras se encuentran agrupadas en una familia (el grupo f) debido a sus similitudes químicas, pues poseen radios iónicos similares, y su estado de oxidación principalmente es +3, con sus excepciones, razón por la cual tomó un siglo de investigación científica llegar a aislar a todos; “Pero la similitud química de las tierras raras contradice todo tipo de diferencias electromagnéticas y ópticas fascinantes.



Figura. 1 *Minerales principales que forman las tierras raras(Cruz & Maldonado, 2017).*

Los minerales principales que forman las tierras raras son bastnasita, didimio, monacita y loparita” Vease la **Figura 1**. (Mendez, 2010)

En cuanto a su distribución, los elementos que forman las tierras raras son muy apetecidos, razón por la que tener yacimientos ricos de ellos es una gran ventaja para los países. Hasta el 2016, China, era el país que concentraba la mayor cantidad de toneladas de tierras raras extraídas, quedándose con el 37% a nivel mundial. Bastante más atrás están Brasil e India, con el 18 y 6% respectivamente. Cierran el listado de los cinco países más ricos en tierras raras Australia con el 6% y Estados Unidos con 1.2% aproximadamente. (Mei-Pochtler, 2017)

Dentro de las tierras raras, los elementos más cotizados son el Itrio, Neodimio, Europio e Iterbio, los cuales son considerados aún más valiosos que el oro, y que hoy están escasos, ya que China, su mayor productor, bajó los niveles de extracción y exportación, como forma de evitar su agotamiento y, a la vez, minimizar los efectos que sus procesos provocan en el medio ambiente. (Bloomberg, 2017)

En cuanto a aplicaciones, los elementos que conforman este grupo son usados para la fabricación de imanes fuertes, materiales de tipo superconductores, su utilización en reactores nucleares a tecnología láser, pasando por baterías, combustibles y filtradores de radiación. Estos usos son lo que los hacen tan cotizados.

Las aleaciones y compuestos de tierras raras (lantánidos, escandio e itrio) hacen posible muchas de las innovaciones de productos en la actualidad. En este sentido, en años pasados se formó el subcomité F40 de ASTM⁵ que desarrollaron normas para elementos de tierras raras como componente esencial en el desarrollo de productos y la adquisición sustentable de recursos. Estos elementos impulsaron la miniaturización de dispositivos informáticos y electrónicos populares como el iPod y

⁵ F40 de ASTM: Es un comité fundado en 2005. F40 se reúne dos veces al año, en abril y noviembre, con aproximadamente 50 miembros asistiendo a tres días de reuniones técnicas. Aborda cuestiones relacionadas con el desarrollo de estándares para la evaluación de materiales / productos en relación con los requisitos RoHS (y similares) (ASTM International, 2017).

los automóviles híbridos como el Toyota Prius, entre otros usos con los cuales ya contamos actualmente y que siguen su carrera tecnológica. (Clauson, 2013)

Para su uso en baterías y celdas solares en donde han tenido un avance enorme, se han empleado diferentes técnicas y métodos tanto de purificación, síntesis, aleaciones, entre otras aplicaciones.

En el Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la UNAM, particularmente se le ha dado un fuerte impulso a los compuestos derivados de estos elementos para su empleo en infinidad de productos, dentro de los cuales destacan las baterías recargables, para elaborarlas y modificar las actuales; para este fin se parte de la fabricación de ánodos a partir de compuestos de tierras raras los cuales, pasan por un proceso de síntesis y caracterización previa para su posterior fabricación y evaluación en procesos electroquímicos, y así, determinar si son o no de mayor eficiencia y utilidad.

2.- JUSTIFICACIÓN

Uno de los principales objetivos a nivel mundial, es la sustentabilidad del planeta, por ello el “desarrollo de fuentes renovables en la industria electrónica y automotriz ha llevado a la ingeniería a limitar su impacto en el medio ambiente y a transformar las tecnologías asociadas a la energía en dispositivos sostenibles y respetuosos con el medio”. (Henaó; Martínez, 2017)

En las áreas de baterías y celdas solares se han logrado mayor almacenamiento y conversión de energía, puesto que han experimentado constantes avances en su arquitectura y composición, mejorando el rendimiento con un menor impacto medioambiental mediante las tierras raras.

Entre las diversas tecnologías de baterías recargables, las baterías de hidruro de níquel-metal (Ni / MH) y de iones de litio (Li-ion) han experimentado un desarrollo continuo en las últimas décadas. Los compuestos intermetálicos de tipo ABO₅, especialmente las aleaciones basadas en LaNi₅, son actualmente las composiciones más comunes en las baterías comerciales Ni / MH.

Las aleaciones de almacenamiento de hidrógeno de tipo ABO₅ son muy convenientes por sus características limpias y buen rendimiento en baterías Ni / MH. Sin embargo, el alto costo de producción y su capacidad limitada (330 mAhg⁻¹) retardan su aplicación en dispositivos comerciales. Recientemente, la sustitución de elementos como La, Nd, Mn, en aleaciones de tipo ABO₅ y la sustitución total de las aleaciones basadas en La por otros sistemas intermetálicos (basados en Mg y Ti) han sido alternativas propuestas para la reducción de costos. En la última década, los óxidos de tipo perovskita de tierras raras (RE) (ABO₃), como materiales de absorción de hidrógeno, se han considerado como una de las valiosas alternativas como materiales de electrodos negativos en baterías Ni / MH. Esto debido a su menor costo que las aleaciones intermetálicas convencionales, a su estabilidad térmica, abundancia y comportamiento comparativamente activo.

Los óxidos de tipo perovskita son conocidos no sólo para presentar conductividad de protones a altas temperaturas y en atmósferas de hidrógeno, sino también para tener una solubilidad en hidrógeno mayor que otros óxidos metálicos. Además, también se han utilizado ampliamente en aplicaciones prácticas tales como células de combustible, catalizador, inhibidores de corrosión y condensadores electroquímicos.

Con base lo anterior, podemos notar la importancia de estos materiales, por lo que el fin de esta investigación se centra en la caracterización de aleaciones de Lantano-Neodimio en diferentes concentraciones molares sintetizadas por la ruta Sol-Gel, para su posterior investigación como electrodo negativo de baterías Ni-HM, esperando así, un aumento en la eficiencia de absorción de hidrogeno. Para este fin, se sintetizaron nanocompuestos (“materiales formados por dos o más componentes donde al menos uno de ellos posee tamaño menor que 100 nm en una de sus tres dimensiones (Romero.I, 2003).) puros y aleaciones o dopajes, los cuales se caracterizaron por XRD, UV, LS y SEM, para su posterior empleo en la fabricación de ánodos y su evaluación por métodos electroquímicos, para analizar su eficiencia energética.

3.- OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar aleaciones de titanatos de tierras raras por el método de Sol - Gel.

Objetivos específicos

- Determinar la temperatura de cristalización de las aleaciones sintetizadas de titanatos de tierras raras.
- Identificar la fase cristalina de las aleaciones calcinadas a través de la difracción de Rayos X (XRD) para conocer el tamaño de partícula por medio del método Light Scattering.
- Caracterizar por microscopia de barrido (SEM) acoplado a EDS el tamaño y distribución del grano de las aleaciones, así como su composición elemental.

4.- CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA

El objetivo principal del grupo de Ciencia de Materiales es el desarrollo de investigación fundamental y aplicada. Existe una labor para la formación de recursos humanos con alto nivel académico (Maestría y Doctorado), y en la solución de problemas sociales y tecnológicos. El grupo ha desarrollado investigación en cuasicristales, superconductores, recubrimientos, aceros, superaleaciones, aleaciones de magnesio, compuestas de cobre e intermetálicos.

En la actualidad el grupo de Ciencias de Materiales realiza investigación en Ingeniería molecular para el diseño de compuestos que mejoren la eficiencia y suplan los ánodos de silicio convencionales por otros basados en perovskitas de Tierras Raras, que tienen como fin aumentar la absorción de hidrogeno en las baterías de Ni/H recargables.

Las investigaciones se han centrado en la síntesis y caracterización de aleaciones de nanocompuestos (titanatos de tierras raras) para su posterior evaluación electroquímica; el proceso de síntesis permite dopar⁶ a las perovskitas de otras Tierras Raras y así cambiar ciertas propiedades aumentando aquellas que se necesitan y benefician a los materiales para la fabricación de los ánodos.

El presente trabajo tiene participación en el laboratorio de metalurgia y metalografía, y síntesis química.

4.1 Problemas a resolver

En la actualidad, debido a la situación que enfrentamos con respecto a la contaminación, nos ha llevado a la búsqueda de nuevos tipos de energías, o el uso de energías renovables, así como al empleo de nuevos materiales que no tengan un impacto tan negativo en el ambiente. Uno de los problemas más grande con el que nos encontramos es el empleo excesivo de baterías tanto recargables como no

⁶ Dopar: El dopaje es una técnica utilizada para variar el número de electrones y huecos en semiconductores (Honsberg, Bowden, 2018).

recargables, ya que estas al ser tiradas o depositadas incorrectamente producen un alto grado de contaminación por su contenido de zinc, cadmio, plomo, mercurio y níquel

El uso de diversos materiales para diferentes productos de consumo humano tales como las baterías recargables, permite reducir enormemente la contaminación del agua, aire y suelo, en el caso de las baterías en los últimos años han tenido un avance significativo gracias al uso de perovskitas, las que han resultado y demostrado un aumento en la eficiencia de las mismas, además de ser más económicas y amigables con el ambiente.

Desde hace años se dio inicio al empleo de perovskitas en múltiples áreas, sin embargo, debido a sus propiedades y la necesidad de mejorar las baterías Ni/H recargables se ha impulsado el empleo de las mismas para sustituir los ánodos de silicio ya que estas son más baratas y han tenido un impulso muy grande en los últimos años.

4.2 Alcances y limitaciones

El presente proyecto pretende sintetizar compuestos a partir de óxidos de tierras raras, que podrían sustituir a los ya comerciales que componen a las baterías tradicionales, dentro del mismo objetivo se espera encontrar la temperatura óptima de calcinación en geles precursores de perovskitas, y a la vez conocer las longitudes de onda a la cual absorben dichos compuestos e identificar su fase cristalina para ver sus posibles aplicaciones. Dentro de las limitaciones de la investigación solamente se pretende ver las características morfológicas y otras relacionadas a los espectros de luz ya que su evaluación electroquímica se encuentra en otra línea de investigación.

5.- FUNDAMENTO TEÓRICO

5.1 Tierras raras

En la actualidad, las tierras raras se han convertido en elementos insustituibles al emplearse en aparatos comunes de nuestra vida cotidiana, como teléfonos móviles, ordenadores o auriculares, y en las denominadas tecnologías verdes, tales como coches eléctricos, aerogeneradores, paneles fotovoltaicos, iluminación LED, etc. (vidasostenible.org, 2017).

Sus configuraciones electrónicas únicas los vuelven básicos para multitud de aplicaciones actuales. De utilizarse hace unas décadas en las piedras de los mecheros, se pasó a necesitarlos en imanes, tubos de rayos catódicos para televisiones, láseres, pigmentos, lámparas fluorescentes, microscopios electrónicos, máquinas de los hospitales y hasta en billetes para detectar falsificaciones mediante radiación ultravioleta. Entre los lantánidos el lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio y samario son conocidos como las tierras raras livianas o Light Rare Earth Oxides. Junto a ellos, el europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, son conocidos como las tierras raras pesadas o Heavy Rare Earth Oxides. Salvo el prometio, todos los demás lantánidos se encuentran como óxidos metálicos contenidos en unos 25 minerales, de los cuales los más importantes y que se explotan económicamente son la bastnaesita (flúor carbonato de tierras raras), monacita (fosfato de tierras raras) y xenotima (fosfato de itrio) (vidasostenible.org, 2017).

5.1.1 Características generales de la serie lantánida.

La serie de los lantánidos (del griego Lanthaneien, los que están ocultos), es el conjunto de elementos químicos que siguen al lantano en el grupo tres de la tabla periódica. Está integrada por catorce elementos a los cuales se les nombra elementos de tierras raras desde la antigüedad, nombre que proviene del hecho que estas sustancias se descubrieron originalmente como óxidos en minerales raros. “Cabe destacar que su rareza no radica de su escasez, ya que su abundancia en la

naturaleza es relativamente alta; por ejemplo, elementos como el tulio o el cerio son más abundantes que el arsénico, el mercurio o el estaño” (Y. Hasegawa, 2003).

La única excepción la constituye el prometio que solo tiene isótopos radioactivos. Comúnmente la mayoría de los científicos incluyen al lantano ($Z = 57$) en la serie ya que tiene propiedades similares a los lantánidos, aunque este elemento no tiene electrones en el subnivel 4f. A menudo se utiliza el símbolo Ln para hacer referencia genérica a los elementos que van desde el lantano hasta el lutecio. Los lantánidos se parecen bastante entre sí, mucho más que los integrantes de una serie d.

En la **Figura 2** podemos observar la serie lantánida en la tabla periódica.

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Figura 2. Tabla periódica con énfasis en la serie lantánida ($Z=57-71$) (Moyon, 2017)

Los lantánidos se caracterizan principalmente por “el llenado progresivo de la subcapa 4f de la configuración electrónica; como los electrones de este subnivel intervienen poco en los enlaces, el resultado es que son elementos electropositivos y tienen al ion Ln^{3+} como el estado de oxidación principal” (Zachariasen, 1949).

La serie comienza con el elemento cerio ($Z = 58$) y terminan con el elemento lutecio ($Z = 71$). Todos los lantánidos presentan las mismas configuraciones electrónicas, $[\text{Xe}] 6s^2 4f 5d^1$. El itrio fue el primero en ser descubierto, en el año

1794 por Johan Gadolin y el último el lutecio, que se descubrió solo hasta 1907; El prometio es inestable y fue descubierto en la década de los 40 del siglo XX; La demora en el descubrimiento de estos elementos obedeció a que presentan propiedades químicas muy similares, lo que hacía difícil su separación a través de los métodos analíticos existentes en esos tiempos (Medina Sierra, 2014).

Los lantánidos están presentes en muchos minerales, el más abundante de todos es el cerio y el más escaso el lutecio, sin embargo, este es más abundante que los elementos del grupo del platino (Maestro, 1998).

Los lantánidos en estado puro son de color plateado y presentan altos puntos de ebullición. Sus reacciones con el oxígeno son lentas; sin embargo, el samario, el europio y el iterbio, presentan mayor reactividad. Los lantánidos se obtienen a partir de fluoruros u óxidos utilizando un agente reductor fuerte como el calcio, o a partir de sales (cloruros y fluoruros) mediante electrólisis a altas temperaturas (Rayner–Canham., 2000).

5.1.2 Funciones orbital f y estados de oxidación

La ocupación de los orbitales $(n-2)f$ se inicia al alcanzar la configuración $(n-1) [s^2 p^6 d^1] ns^2$ o por lo menos así debería ser; sin embargo esto no se puede considerar para los 14 elementos lantánidos que le siguen al lantano. De la misma forma tampoco es cierto que la distribución $(n-2)f$ se produce de una manera continua y regular desde la configuración $(n-2)f^1$ hasta $(n-2)f^{14}$, sino que existen ciertas fallas (Cotton, 2006).

Las causas de tales “anomalías” se dan principalmente por la pequeña diferencia de energía entre los subniveles $(n-2)f$ y $(n-1)d$, lo que favorece la transición de electrones de uno a otro subnivel.

Este comportamiento hace que no sea posible establecer con precisión la configuración electrónica de los elementos del bloque f en su estado fundamental,

motivo por el cual para un mismo elemento se formulan distintas distribuciones electrónicas, dependiendo de la propiedad o del comportamiento que se desee justificar (Sharpe A. G., 1993). Sin importar el llenado de los orbitales más externos de los elementos del bloque f, es lógico suponer que al aumentar Z lo hace igualmente la carga nuclear, por consiguiente, se presenta una disminución del radio atómico (descenso que presenta cierta regularidad) y del radio de los cationes M^{+3} . Las propiedades físicas de los elementos de este bloque presentan coherencia con su carácter metálico y con el hecho de que sus volúmenes atómicos sean pequeños y la fortaleza considerable de sus enlaces M–M (N. N. Greenwood, 1997).

5.1.3 Estado de oxidación de los lantánidos

Es lógico pensar que los lantánidos, por compartir una de las casillas con el lantano, deberían tener estados de oxidación de 3+ y perder de esta manera los electrones presentes en $6s^2$ y en $5d^1$, al interactuar con otros átomos sin que participen los electrones ubicados en la subcapa 4f los cuales están más protegidos y no intervienen en este proceso. Pero debido a que los orbitales 4f se llenan con irregularidades y “saltos”, muchas veces a expensas del orbital 5d, esto no sucede así. Esto tiene que ver con la condición de baja energía que presentan los orbitales 4f cuando se encuentran completamente ocupados, semiocupados y totalmente llenos. El europio ($[Xe] 6s^2 4f^7 5d^0$) y el gadolinio ($[Xe] 6s^2 4f^7 5d^1$) tienen la tendencia a poseer 7 electrones f en su estructura electrónica, por lo cual tienen semiocupado todos los orbitales f; esto indica que el europio debería recurrir a uno de los electrones del orbital 5d. Por ello es más factible que el europio pierda solamente sus electrones 6s, dejando intacto el orbital $4f^7$ y formando el ion Eu^{2+} . El iterbio ($[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^0$) actúa de forma análoga, perdiendo sus electrones del orbital 6s y dejando sin alteración su capa f^{14} . En el caso del cerio ($[Xe] 6s^2 4f^2 5d^0$) el comportamiento corresponde a la pérdida de cuatro electrones externos para dar una configuración de gas noble $[Xe] 6s^0 5d^0$ (Greenwood, Earnshaw, 1997) (Sharpe A. , 1993).

5.1.4 Tamaño de los átomos e iones

La contracción lantánida hace alusión a la disminución constante del tamaño de las especies atómicas o iónicas a lo largo de la serie (La a Lu); se habla de la tercera serie de transición. La **Figura 3** muestra los radios iónicos de los lantánidos. Esta contracción es análoga a la serie de elementos del bloque d y se debe al poco apantallamiento de un electrón hacia otro en la misma subcapa (Rochow., 1981). Sin embargo, el efecto pantalla de un electrón 4f sobre otro es menor que el producido por un electrón d sobre otro. A medida que se va desde el lantano hasta el lutecio, la carga nuclear y el número de electrones 4f se incrementa en uno en cada etapa. De esta manera, a medida que se agranda la carga nuclear también se aumenta la carga efectiva que percibe cada uno de los electrones 4f, lo que hace que se produzca una disminución de tamaño de toda la capa 4fn. A medida que se acumulan estas contracciones sucesivas, se produce el efecto conocido como contracción lantánida (Sharpe A. G., 1993) (K. M. MacKay, Introduction to modern inorganic chemistry, 2002).

Serie lantánidos	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce 107(3+)	Pr 106(3+)	Nd 104(3+)	Pm 106(3+)	Sm 100(3+)	Eu 98(3+)	Gd 97(3+)	Tb 93(3+)	Dy 91(3+)	Ho 89(3+)	Er 89(3+)	Tm 94(3+)	Yb 86(3+)	Lu 85(3+)
Serie actínidos	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th 101(3+)	Pa 113(3+)	U 103(3+)	Np 110(3+)	Pu 108(3+)	Am 107(3+)	Cm 99(3+)	Bk 98(3+)	Cf 98(3+)	Es 98(3+)	Fm 91(3+)	Md 90(3+)	No 95(3+)	Lr 88(3+)

Figura 3. Radios iónicos de la serie lantánida (Jiménez, 2017)

5.1.5 Propiedades espectroscópicas y magnéticas de los lantánidos

Casi todos los compuestos de los elementos de los grupos principales de la tabla periódica tienen orbitales llenos con espines electrónicos completamente apareados, lo que indica que no existe un momento angular, ni de espín, neto, para estas moléculas.

A pesar de esto, la aplicación de un campo magnético hace que los electrones induzcan un pequeño campo magnético que se opone al campo aplicado, fenómeno conocido como diamagnetismo. Cuando los átomos presentan electrones desapareados, estos tienen un momento angular de espín neto y pueden tener un momento angular orbital, lo que origina un momento magnético (magnetones de Bohr). Es este momento magnético el que refuerza cualquier campo magnético aplicado, al orientarse en forma paralela al campo aplicado (K. M. MacKay., 2002).

Con referencia a las propiedades magnéticas de los lantánidos, los iones Ln^{3+} son por lo general paramagnéticos, siendo la excepción el lantano (f_0) y el lutecio (f_{14}), los cuales son diamagnéticos (A. Fujishima, 2000).

Debido a que los elementos lantánidos tienen una configuración electrónica en la cual la ocupación del subnivel 4f es gradual, estas sustancias presentan propiedades espectroscópicas similares. Para el caso de los iones Ln^{3+} , los orbitales 4f son orbitales internos que se encuentran bastante protegidos por las subcapas 5s y 5p que se les sobreponen; así, el llenado progresivo de estos orbitales, cuando se avanza en el período, no tiene ningún efecto sobre las propiedades espectroscópicas de los lantánidos (K. M. MacKay., 2002).

Los Ln^{3+} presentan coloración, generalmente verde, rosado y amarillo, esta coloración se debe a las transiciones electrónicas de los orbitales 4f. Los espectros de los lantánidos no muestran muchas variaciones para diferentes ligantes y las absorciones que realizan tienen lugar a longitudes de ondas muy precisa. Las propiedades ópticas de los lantánidos dependen mucho del ambiente químico del ion. La irradiación con luz UV de muchos complejos de Ln^{3+} generan fluorescencia. En algunos casos es necesario para observar el fenómeno se requiere el uso de bajas temperaturas. Debido a la luminiscencia, los iones lantánidos (Tb^{3+} y Eu^{3+}) se utilizan como dopantes de diferentes matrices porosas, tamices moleculares y zeolitas. También se utilizan en fósforos para televisión y luces fluorescentes, entre otros (Sharpe A. G., 1993)(K. M. MacKay., 2002).

5.2 Perovskitas

Las perovskitas “son compuestos de fórmula general ABO_3 , donde A suele ser un catión alcalino térreo o de transición interna, y B algún metal de transición” (Franco, Carbonio, & Nieva, 2013). Gracias a su estructura existen numerosas sustituciones posibles, tanto en el sitio de coordinación doce del catión A como en el sitio octaédrico del catión B. Debido a esto, una gran variedad de propiedades físicas han sido observadas en compuestos con esta estructura, como ferroelectricidad, magnetorresistencia colosal, magnetismo, entre otras.

En el caso de que haya dos cationes en el sitio B y en igual cantidad, es posible lograr, si las diferencias entre los radios y los tamaños de los iones son grandes y si las condiciones de síntesis son adecuadas, que los dos cationes B se ordenen, es decir, ocupen dos sitios cristalográficos diferentes. En este caso se habla de una perovskita doble, y para mayor facilidad se escribe la fórmula como $A_2BB'O_6$ (Franco, Carbonio, & Nieva, 2013).

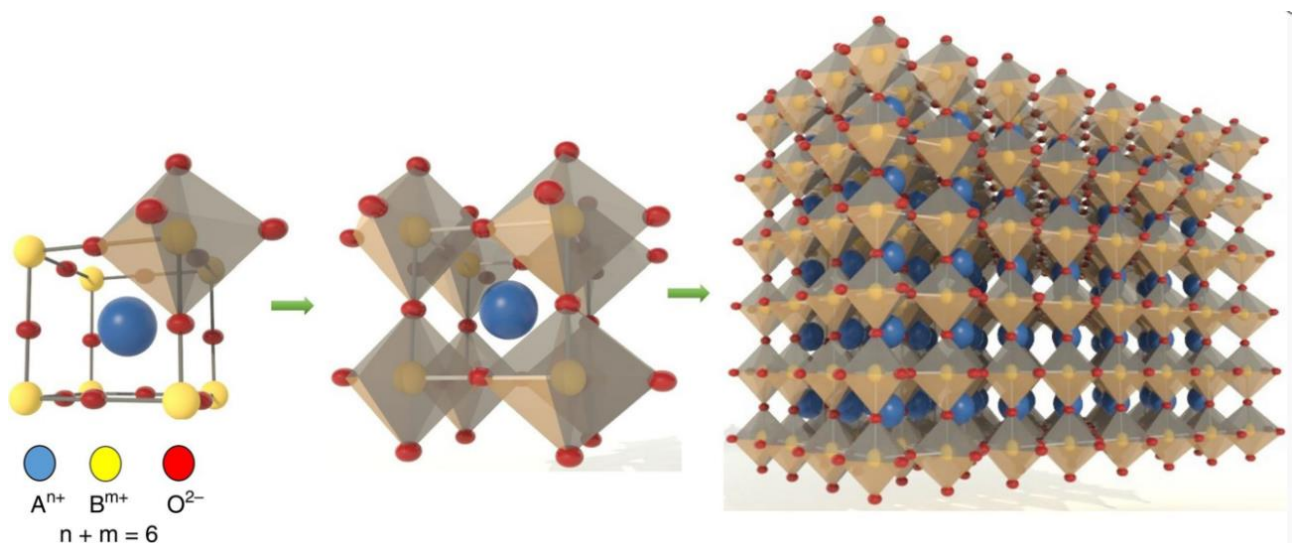


Figura 4. Estructura cúbica de la perovskita (Alvarado Flores, 2017).

En la naturaleza existen muy pocos compuestos de tipo perovskita como podemos notar en la **Tabla 1**; sin embargo, gracias a su importancia en la actualidad se cuenta con muchas más de ellas determinadas experimentalmente como las observadas

en la **Tabla 2**. En el caso de la ciencia de los materiales avanzados, la estructura de las perovskitas es de las mejores que existen; aunque como cualquier otra, también presentan algunas desventajas como las que se muestran en la Tabla 3.

Como ya hemos visto la estructura de la perovskita (vease **Figura 4**) puede ser muy compleja debido a la inclinación que presentan los octaedros y el ordenamiento de los elementos de los sitios A y B, que como bien sabemos si los sustituimos o modificamos levemente nos dan un sinfín de nuevas estructuras. “Cristalográficamente pertenece a la familia ternaria y su fórmula general es ABX_3 ” (L. Tejuca, 2000).

Está constituida a partir de un denso empaquetamiento de aniones X (preferencialmente oxígeno) con 2 tipos de sitios: uno con coordinación 6 y otro con coordinación 8 o 12. Los sitios hexagonales pueden albergar pequeños cationes de uno, 2, 3, 4, 5 o 6 estados de oxidación, mientras que en los sitios con la coordinación 6 o 12 se pueden localizar cationes de mayor tamaño de una, 2 o 3 valencias. Los compuestos resultantes de estructura perovskita poseen elevada estabilidad (factor de Goldschmidt= $0,77 \leq t \leq 1,00$), manteniendo sin cambios la estructura básica; además, las valencias, la estequiometría y las vacancias pueden variar ampliamente (G. Beskow, 1924) (J. Richter, 2009).

Tienen una amplia gama de fórmulas químicas, propiedades y aplicaciones (**Tabla 3**). “En la coordinación octaédrica cúbica cada catión A está rodeado de 12 aniones X, y cada catión B está rodeado por 6 aniones X” (**Figura 4**) (Y. Chiang, 1997). Cada anión X está rodeado por 2 cationes del sitio B y 4 del sitio A. Los cationes más grandes A y los oxígenos forman una red cúbica de cara centrada (FCC). Los cationes más chicos, B, ocupan los sitios octaédricos en la red FCC y solo están rodeados por iones X. Los cationes B ocupan las esquinas que se comparten con los octaedros y están compartidos con las caras de los dodecaedros que rodean los cationes A. “Los cationes A y B están separados uno del otro por iones X.

Debido a su capacidad para acomodar una gran cantidad estequiométrica de vacancias de oxígeno, a su estabilidad y a su carácter mixto iónico-electrónico (cromitas, manganitas y titanatos)” (R. Williford, 2004) (N. Xu, 2010) permiten el

dopado de varios iones con diferentes estados de oxidación, mejorando su conductividad y su actividad catalítica, y en este sentido es que han adquirido gran importancia para utilizarse en tecnologías de celdas SOFC.

Tabla 1. *Compuestos tipo perovskita en la naturaleza (Alvarado Flores, 2017)*

Tipo	Fórmula general	Lugar de origen
Latrapita	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Nb})\text{O}_3$	Oka, Quebec, Canadá
Loparita	$(\text{Na},\text{Ce})\text{TiO}_3$	Khibiny, Península de Kola, Rusia
Luesita	NaNbO_3	Lueshe, República Democrática del Congo
Macedonita	PbTiO_3	Crni Kamen, Macedonia
Perovskita	CaTiO_3	Distrito Zlatoust, Montes Urales, Rusia
Tausonita	SrTiO_3	Complejo de Murun, Yakutia, Rusia

Tabla 2. *Compilación de estructuras cristalinas RE-perovskita determinadas experimentalmente (Henao; Martinez, 2017)*

Óxidos de tipo RE-perovskita ABO_3	Estructura cristalina	Parámetros del Enrejado (Å)		
		a	b	c
LaFeO_3	Orthorhombica	5.5655	7.8383	5.5779
YFeO_3	Orthorhombica	5.2819	5.5957	7.6046
PrFeO_3	Orthorhombica	5.4820	5.5780	7.7860
LaNiO_3	Rhomboédrico	5.4574	-	13.146
	Cúbico	3.8400	3.8400	3.8400
YVO_3	Orthorhombica	5.2772	5.6045	7.5729
EuAlO_3	Orthorhombica	5.2891	7.466	5.2815
EuFeO_3	Orthorhombica	5.3754	5.6015	7.6876
GdCrO_3	Orthorhombica	5.3120	5.5140	7.6110
	Rhomboédrico	5.3150	-	7.6020
LaTiO_3	Orthorhombica	5.6247	5.6071	7.9165
$\text{NdGaO}_{\{3\}}$	Orthorhombica	5.4276	5.4979	7.7078

LaVO₃	Orthorhombica	5.5552	5.5493	7.8432
LaAlO₃	Rhomboédrico	5.3642	-	13.108
NdAlO₃	Rhomboédrico	5,322	-	12.916
PrAlO₃	Rhomboédrico	5.333	-	12.984
CeFeO₃	Rhomboédrico	5.515	-	7.8150
GdAlO₃	Rhomboédrico	5.237	-	7.4435
La_{0,4} Sr_{0,6} FeO₃	Rhomboédrico	5.489	-	13.422

Tabla 3. Ventajas y desventajas de varios óxidos de estructura perovskita (Alvarado Flores, 2017, págs. 76-82)

Perovskitas	Iónica/electrónica/mixta	Ventajas	Desventajas
Cromitas	Predominantemente electrónicas	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilidad alta (0,21-10⁻²²atm a 1.000°C) • Conductividad electrónica aceptable (0,6-1,0S·cm⁻¹ a 1.000°C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja densidad (<60%) y conductividad iónica
Ferritas	Mixta iónica-electrónica	<ul style="list-style-type: none"> • Muestran alta conductividad iónica (0,05S·cm⁻¹ a 900°C) y electrónica (100S·cm⁻¹ a 1.000°C) • Alta actividad para la reducción de oxígeno con flujo de oxígeno (1,8×10⁻⁶molcm⁻²s⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • Coeficiente de expansión térmico alto (23,8×10⁻⁶K⁻¹para T>600°C) • Se descompone en La₂O₃y Fe en atmósfera reductora (≤10⁻¹⁷atm) a 1.000°C • Las ferritas son más propensas a la distorsión de la red debido a la posibilidad de una desproporción de Fe debido al cambio del

Perovskitas	Iónica/electrónica/mixta	Ventajas	Desventajas
Manganitas	Predominantemente electrónicas	Alta conductividad eléctrica ($83 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 800°C)	<p>estado de valencia ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{4+}$)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Se descompone en La_2O_3 y MnO en atmósfera reductora ($\leq 10^{-15}$ atm) a 1.000°C • Baja conductividad iónica ($1,10 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 900°C)
Niquelitas	Predominantemente electrónicas	<ul style="list-style-type: none"> • Conductividad eléctrica aceptable ($10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 800°C) • Alta actividad para la reducción de oxígeno con flujo de oxígeno ($1,6 \times 10^{-8} \text{ molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$) 	<ul style="list-style-type: none"> • No es estable y se descompone el La_2NiO_4 y NiO en atmósfera reductora ($< 10^{-0,6}$ atm) a 1.000°C • Se presenta Ni metálico cuando se realiza un fuerte dopado (50%)
Cobaltitas	Mixta iónica-electrónica	<ul style="list-style-type: none"> • Alta actividad para la reducción de oxígeno con flujo de oxígeno ($0,3-3 \times 10^{-7} \text{ molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$). • Alta conductividad eléctrica ($103 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1.000°C) y conductividad iónica $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 900°C y densidad ($\geq 90\%$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Coeficiente de expansión térmica elevado ($20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) • Se descompone en La_2CoO_4 y CoO en atmósfera reductora a 1.000°C. • Similar a las ferritas, las cobaltitas son más propensas a la distorsión de la red debido a la posibilidad de una

Perovskitas	Iónica/electrónica/mixta	Ventajas	Desventajas
			desproporción de Co que se presenta a partir del cambio del estado de valencia (Co ³⁺ /Co ²⁺ /Co ⁴⁺)

Tabla 4. Propiedades y aplicaciones de perovskitas (Alvarado Flores, 2017)

Propiedad	Aplicación	Material
Conductividad protónica	Electrolito SOFC	BaCeO ₃ , SrCeO ₃ , BaZrO ₃
Conductividad iónica	Electrolito sólido	(La, Sr)(Ga, Mg)O _{3-δ}
	Sensor de hidrógeno	
	Producción/extracción de H ₂	
Conductividad mixta	Electrodo para SOFC	La(Sr, Cr, Ca)MnO _{3-δ} , LaCoO ₃
	Transductor piezoeléctrico	(La, Sr)(Co, Fe)O _{3-δ}
		BaTiO ₃ , Pb(Zr, Ti)O ₃
		Pb(Mg, Nb)O ₃
Catalítica	Catálisis	LaFeO ₃ , La(Ce, Co)O ₃
Eléctrica/dieléctrico	Capacitor de multicapa	BaTiO ₃ , BaZrO ₃
	Resonador dieléctrico	
	Resistor de película delgada	
Ferroeléctrico/piezoeléctrico	Termistor, actuador	
	Resistor de película delgada	
Magnética	Memoria magnética	GdFeO ₃ , LaMnO ₃
	Ferromagnetismo	
Óptica	Modulador electro-óptico	(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃
	Láser	YAlO ₃ , KNbO ₃
Superconductividad	Superconductor	Ba(Pb, Bi)O ₃ , BaKBiO ₃
		YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}

5.3 Métodos de síntesis de nanopartículas

“Debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, las nanopartículas son con frecuencia descritas como átomos artificiales” (Alivisatos, 1996) (Banin, 1999). Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales de acuerdo con su uso específico. La síntesis y el ensamblado modular de nanopartículas permiten explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo, así como sensado químico y biológico.

“Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba»” (Rao, 2004) (Schmid, 2004). La primera se basa en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Dicho enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no. El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas (Wachs, 2001)

5.3.1 Método Sol-Gel

El proceso sol gel “es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener...” (Castañeda-Contreras, s.f.)

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. “El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual” (C. J. Brinker, 1990). Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

La ruta sol-gel representa una opción promisoría para la elaboración de nuevos materiales, debido a las ventajas en costos que presenta en relación con los métodos tradicionales de fabricación, en los que por lo general se emplea la fusión de los constituyentes del material. La ruta sol-gel, por el contrario, se basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, la cual permite obtener materiales incluso a temperatura ambiente contaminados con iones de tierras raras o colorantes orgánicos, nanopartículas, etc. Los iones de tierras raras o lantánidos se emplean en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas basadas en la interacción de la luz con la materia. Esto es posible debido a las propiedades de la subcapa parcialmente llena de electrones 4f, donde se producen transiciones radiativas en un rango que comprende del visible al cercano infrarrojo. Los electrones 4f están escudados por las subcapas de electrones más externas, aunque menos energéticas 5s y 5p, las cuales evitan que los electrones 4f participen directamente en la formación de enlaces con otros átomos y sean perturbados por la red cristalina. Esto origina una serie de propiedades que hacen particularmente útiles a los iones de tierras raras en matrices amorfas o cristalinas: Sus espectros de absorción y emisión consisten en una serie de líneas con un ancho espectral muy angosto; sus estados excitados pueden tener tiempos de vida muy largos (del

orden de milisegundos) y las transiciones son perturbadas muy poco por la naturaleza del material que hospeda a los iones (Desurvire, 1996). El método Pechini, es una variante de tecnología sol-gel. Recibe el nombre de su pionero Pechini quien en 1967 patentó el procedimiento para obtener titanatos alcalinotérreos. También recibe el nombre de ruta de citratos; permite obtener nanopartículas cerámicas u óxidos metálicos a partir de reacciones de poliesterificación de complejos metálicos ácidos. (Barros, et al., 2006) (Monros, et al., 2003)

5.4 Análisis térmicos

El análisis térmico comprende un conjunto de técnicas que analizan el cambio de comportamiento de una muestra, cuando está siendo sometida a un proceso programado de temperatura en atmósfera controlada: calefacción, enfriamiento o isoterma. El objetivo es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material. El resultado de estas medidas son las curvas de análisis térmico y las características de estas curvas (picos, discontinuidades, cambios de pendiente...) se relacionan con los eventos térmicos de la muestra. (de la Mata, 2017)

En los análisis de caracterización se registran de manera continua la masa de la muestra, como función del tiempo o la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. (Skoog, 2001)

Las técnicas más importantes son la Termogravimetría (TG) donde son los cambios en peso los que configuran su base, y el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), donde son los cambios de energía los fundamentales. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia, aunque existen otras propiedades que también pueden ser medidas, como son el Análisis Termomecánico que mide los cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura, o la Termooptometría, que estudia la

variación de alguna propiedad óptica de una muestra durante el tratamiento térmico, o el Análisis Electrotérmico o la Termomagnetometría. («rpsqualitas.es», 2017)

Las aplicaciones del análisis térmico son muy variadas, existiendo una serie de fenómenos que pueden ser estudiados por métodos térmicos:

- Determinación de datos térmicos, entre los que se incluyen, calor específico, conductividad térmica, calor de fusión, puntos de fusión y ebullición, etc. A menudo, los puntos de fusión de metales puros como Au, Pb, Sn, In, etc. se utilizan como patrones para el calibrado de los equipos de DTA y DSC.
- Cambios estructurales, que tienen lugar en las transiciones sólido-sólido, y que pueden ser endotérmicos o exotérmicos. Los picos correspondientes en las curvas DTA o DSC son generalmente reproducibles, considerándose como la huella dactilar del elemento que se trate.
- Caracterización de materiales, a través de la temperatura de transición vítrea, que es un dato muy importante en polímeros, materiales cerámicos y vidrios, produciéndose también un cambio en el calor específico.
- Análisis cualitativo, identificación, ya que los termogramas son muy característicos de un material.
- Análisis cuantitativo, donde los escalones correspondientes a las pérdidas de peso pueden ser utilizados para determinar la cantidad de cada componente en el material.
- Control de calidad, o ensayos de pureza, donde la forma del pico endotérmico de la fusión puede ser indicativa de la pureza del material; cuanto más agudo es el pico, mayor es la pureza de la muestra.

5.4.1 Análisis termogravimétrico

La técnica de Análisis Termogravimétrico, (del acrónimo inglés TGA, Thermal Gravimetric Analysis), mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1 500 °C. Esta técnica

puede, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. Específicamente, los análisis termogravimétricos han sido utilizados para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de materiales sólidos y líquidos. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno (Fraga Gruerio, 2001)

5.4.2 Calorimetría diferencial de barrido

Las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (del acrónimo inglés DCS, Differential Scanning Calorimetry) y Análisis Térmico Diferencial (del acrónimo inglés DTA, Differential Thermal Analysis) miden la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. La diferencia de temperatura observada se traduce en un flujo de calor. Esto permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de dicha temperatura. Estas técnicas se utilizan en la caracterización de polímeros y adhesivos, productos farmacéuticos, productos alimenticios y biológicos, cerámicas, semiconductores y materiales orgánicos, inorgánicos, metálicos y compuestos.

La calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry DSC), es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, bien cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de tiempo, con la ventaja adicional que actualmente puede ser utilizada en amplios rangos de temperatura que van desde los $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta aproximadamente 800°C .

Esta técnica nos permite “el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, determinando las temperaturas donde ocurren cambios físicos o químicos, puntos de cristalización y ebullición, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden” (Cristancho., 2015).

5.5 Técnicas de caracterización

5.5.1 Espectroscopía visible y ultravioleta

La espectroscopia visible es una de las técnicas más ampliamente y más frecuentemente empleadas en el análisis químico. Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida: el que una sustancia tenga color, es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite otras más. El Ultravioleta del vacío se considera aquella región comprendida de los 100 a los 190 nm. (vease **Figura 5**). Se le llama así debido a que el nitrógeno atmosférico absorbe este tipo de radiación, por lo que se debe efectuar el vacío para poder excluir las absorbancias de este gas de las absorbancias del compuesto en estudio. (Skoog, 2001).

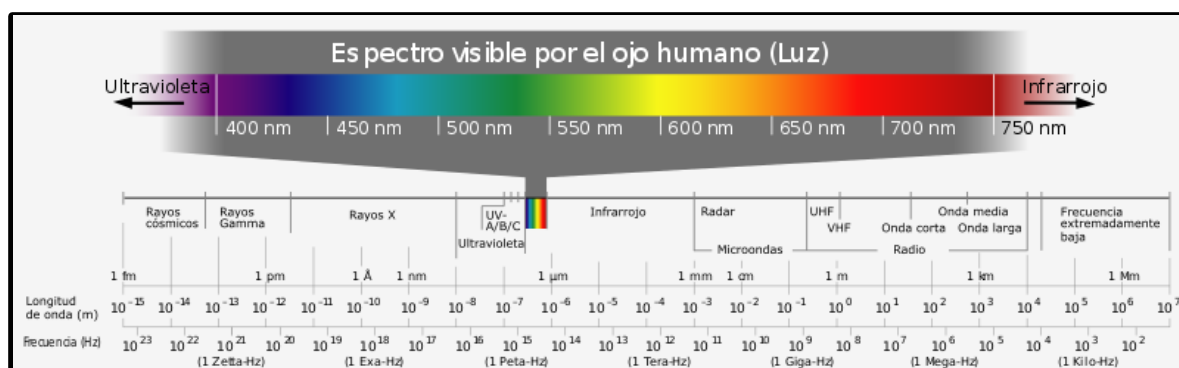


Figura 5 División del espectro electromagnético (Luque Ordoñez, s.f).

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, X, pasando esta al estado excitado, X*, el resto de radiación es

transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

El espectro Ultravioleta y Visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula y no caracterizan a la molécula como entidad. Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el UV cercano o UV de cuarzo, se conocen como grupos cromóforos. La mayoría de los grupos insaturados y heteroatómicos que tienen pares de electrones no compartidos, son cromóforos potenciales y estos grupos son la base de la elucidación de grupos estructurales en las moléculas activas en el UV cercano (Skoog, 2001).

5.5.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X es un método de alta tecnología, no destructivo, empleado para el análisis de diversos materiales: metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores, entre otros.

La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X (XRD) es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Tanto en la configuración simétrica como en la asimétrica, lo que se estudia es la interacción entre la radiación electromagnética incidente y los electrones de los átomos del material (vease **Figura 6**).

Cuando la estructura del material es amorfa, aparece un halo ancho debido a que la radiación es dispersada en todas las direcciones. Sin embargo, cuando el material se encuentra ordenado, cada familia de planos dispersa la radiación en una misma dirección (Ranchal, 2006).

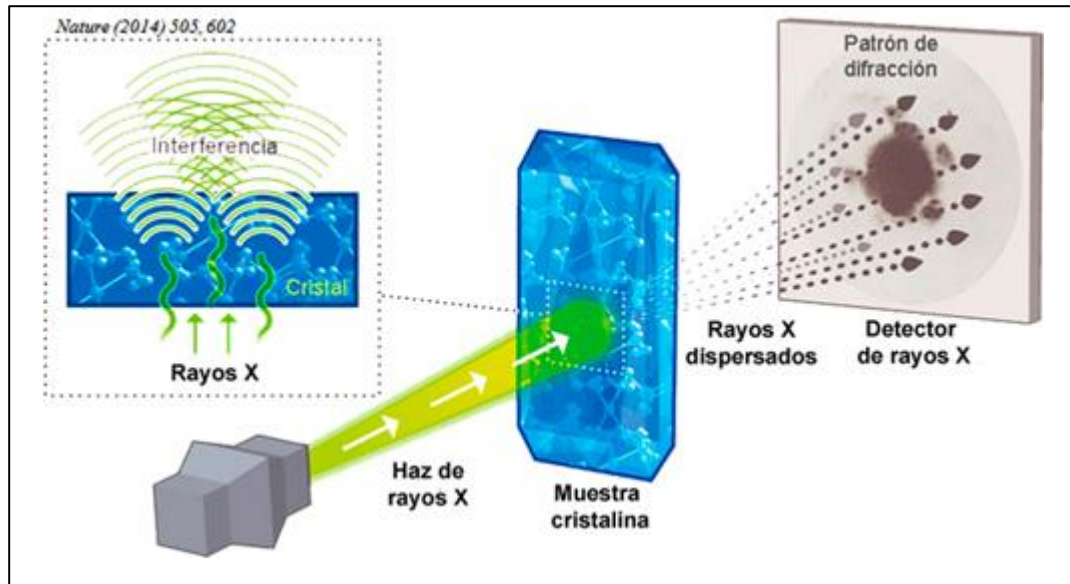


Figura 6. Esquema de difracción de rayos X (Martínez Ripoll; Hernández Cano, 2017).

5.5.3 Light Scattering (LS)

Cuando un haz de luz colisiona con un objeto pequeño (una partícula o una molécula), y por lo tanto cambia su dirección, lo que sucede se llama dispersión de la luz. En el caso de no ser así, y la luz desaparece al chocar estaríamos hablando del fenómeno de absorción. Entonces, podemos decir que la luz, como todos los otros tipos de espectros electromagnéticos (ondas de radio, microondas, radiación de calor, radiación ultravioleta, rayos X, radiación gamma) e interactúa con la materia de dos formas:

- Absorción: los fotones (la luz) desaparecen
- Dispersión: los fotones cambian su dirección

En esta investigación abordaremos la dispersión de partículas colocadas (en movimiento) aleatoriamente entre sí, es decir, disueltas en un disolvente. Si la luz se está dispersando a partir de partículas ordenadas esto puede causar fenómenos tales como reflexión, refracción o difracción. Ambas interacciones provocarán que se atenúe un rayo de luz al pasar a través de una solución de partículas. No importa si la luz se atenúa por dispersión o absorción: en ambos casos, la intensidad

transmitida disminuirá exponencialmente con el espesor x del material por el que pasa la luz (Øgdenal, 2016).

Dispersión dinámica de luz

La dispersión dinámica de la luz (DLS), que también es conocida como espectroscopia de correlación de fotones (PCS) o dispersión cuasielástica de luz (QLS), es un método espectroscópico que se usa en los campos de la química, bioquímica y física con el fin de determinar la distribución del tamaño de partículas (polímeros, proteínas, coloides, etc.) en soluciones o suspensiones. En el método DLS, por lo regular se emplea un láser que se encarga de proporcionar la luz incidente monocromática, que incide sobre una solución con pequeñas partículas en movimiento browniano. Posteriormente a través del proceso de dispersión de Rayleigh, las partículas cuyo tamaño es suficientemente pequeño en comparación con la longitud de onda de la luz incidente difractaran la luz incidente en todas las direcciones con diferentes longitudes de onda e intensidades en función del tiempo. Puesto que el patrón de dispersión de la luz está altamente correlacionado con la distribución del tamaño de las partículas analizadas, la información relacionada con el tamaño de la muestra puede obtenerse por medio del procesamiento matemático del espectro característico de la luz dispersa (Yilun, Andrew R., s.f).

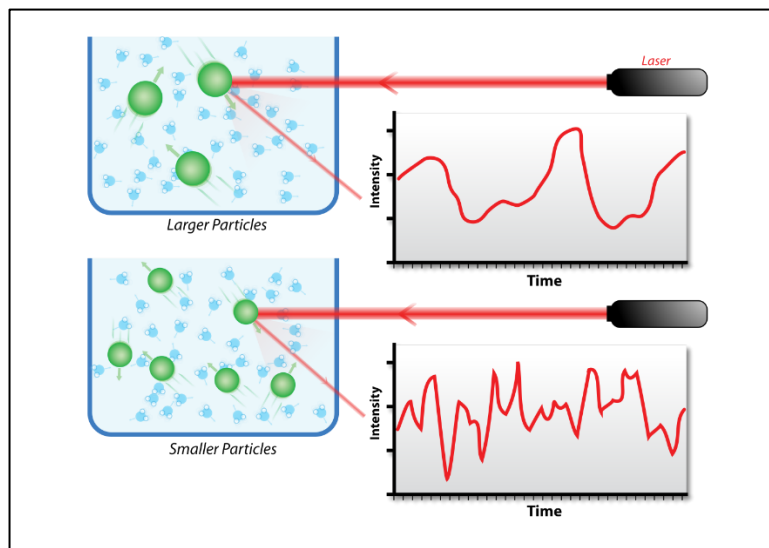


Figura 7 Dispersión dinámica de luz en partículas grandes y en partículas pequeñas (Yilun, Andrew R., s.f).

Dispersión estática de luz

La dispersión de luz estática (SLS) es una técnica que utiliza una disposición óptica tal que la señal detectada es "estático" o estable. Midiendo la intensidad de la luz dispersada por una muestra en situaciones donde las otras constantes son conocidas, el peso molecular de la muestra puede ser calculado. El término se usa para diferenciar de la dispersión dinámica de la luz (s.f, 2015)

5.5.4 Microscopía electrónica de barrido(SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), es un equipo que utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. La microscopía electrónica de barrido sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas (CCIQS, 2018).

Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El mismo puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis cualitativos, semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (CIMAV, 2018).

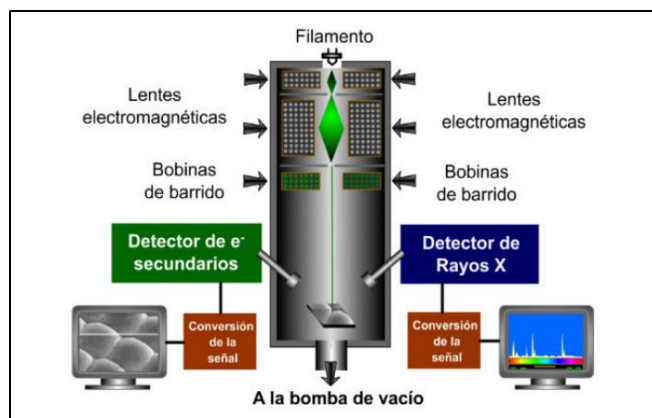


Figura 8. Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (Aquino Granados, 2016)

6.- PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS

Para el proceso de síntesis se empleó la ruta acida (Sol-Gel), la cual se basa en dos etapas, en la **Figura 9** puede observarse en forma resumida cada uno de los pasos.

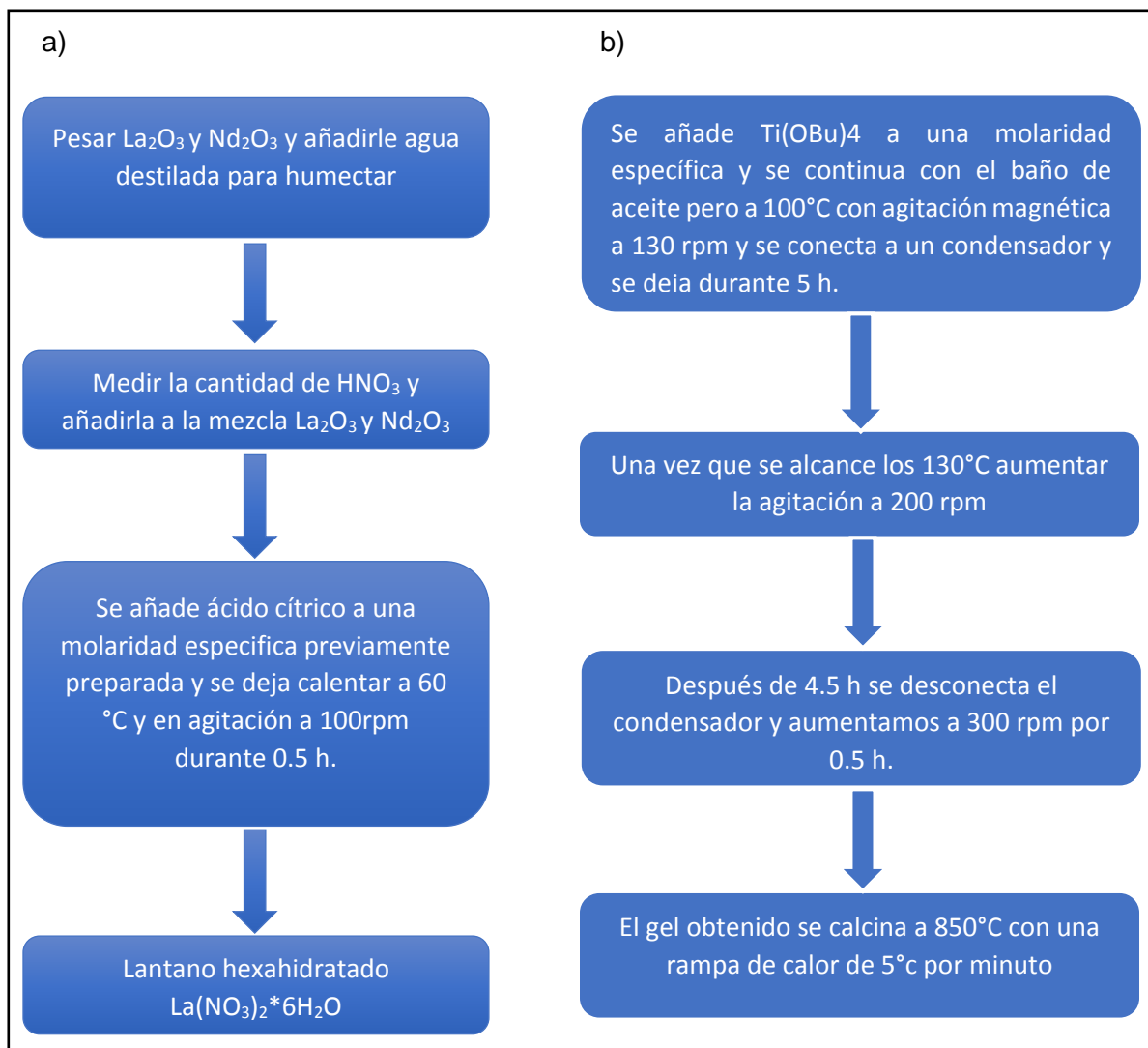


Figura 9 Diagrama de flujo del proceso de síntesis de titanatos de tierras raras. a) etapa del nitrato y b) etapa del titanato.

Los reactivos y materiales utilizados en la ruta de síntesis Sol-Gel fueron los siguientes:

- HNO_3 (Reactivo Meyer 65,7 %) P.M = 63.01g/mol
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (J.T. Bayer 100%) P.M = 210.14 g/mol.
- La_2O_3 (Sigma Aldrich 99%) P.M= 325.81 g/mol
- Nd_2O_3 (Sigma Aldrich 99%) P.M= 336.48 g/mol
- $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ (Sigma Aldrich 97%) P.M=340.32 g/mol



Figura 10. Reactivos utilizados para la síntesis de titanatos, a) Ácido nítrico; b) Ácido cítrico monohidratado; c) Óxido de Neodimio (III); d) Óxido de Lantano (III).

6.1 Síntesis de titanatos puros y sus dopajes

1.- Pesar 1.62905 g. de La_2O_3 , Nd_2O_3 o su respectiva fracción molar (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1), de acuerdo al que se vaya a sintetizar.

2.- Colocar el óxido(s) en un matraz e hidratarlo con 240 microlitros de agua, medir 5.32 ml. de ácido nítrico (HNO_3) y agregarlo al matraz con el óxido de tierra rara, colocando el sistema dentro de una campana de extracción.

3.- Pesar 0.0420 g. de ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y disolverlo en 5ml de agua destilada para obtener una solución 0.04 molar y añadirla al matraz, colocar un agitador magnético dentro del matraz y posteriormente ponerlo a calentamiento hasta 60°C y con agitación a 60 rpm durante media hora.

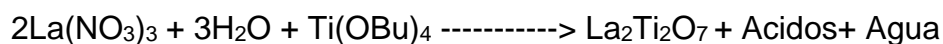
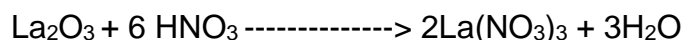
4.- Agregar gota a gota 3.4032 ml de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (gelificante) con una micropipeta, ya que este se gelifica rápidamente. Colocar el matraz a un condensador con sistema de enfriamiento a una temperatura de 10°C posteriormente aumentar la temperatura a 130°C y las revoluciones a 200 por minuto, dejar así durante 4 horas y media.

5.- Transcurrido el tiempo desmontar el condensador y aumentar a 300 rpm durante media hora más.

6.- Dejar enfriar y sacar el gel obtenido depositándolo en un crisol, dejarlo cubierto.

7.- Calcinar en un horno con una rampa de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a 850°C , dejar durante 5 horas una vez alcanzada la temperatura.

8.- Moler la muestra en un mortero hasta obtener un polvo y pesarla para luego guardarla en un vial (vease **Figura 12**) para las pruebas de XRD, UV, LS y SEM (vease **Figura 11**).



Se pesaron cada una de las siguientes cantidades de compuestos para realizar la aleación correspondiente, tal y como se puede apreciar en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Muestras y proporciones de reactivos y producto.

Muestra	No.	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	HNO ₃	C ₆ H ₈ O ₇ *	Ti(OBu) ₄ H ₂ O	Titanato obtenido
A	1	1.4661	0.1682	5.32	0.0421	3.4032	2.2735
	2	1.4661	0.1683	5.32	0.042	3.4032	2.2172
B	1	1.2217	0.4206	5.32	0.042	3.4032	2.2376
	2	1.2218	0.4206	5.32	0.042	3.4032	2.1032
C	1	0.8146	0.8413	5.32	0.0421	3.4032	2.3259
	2	0.8147	0.8412	5.32	0.042	3.4032	2.2441
D	1	0.4075	1.2622	5.32	0.0422	3.4032	2.1672
	2	0.4072	1.2618	5.32	0.0422	3.4032	2.2728
E	1	0.1629	1.5141	5.32	0.042	3.4032	2.0217
	2	0.1631	1.5143	5.32	0.042	3.4032	2.1361
F	1	0	1.6999	5.32	0.042	3.4032	2.3507
	2	0	1.7001	5.32	0.0421	3.4032	2.2581





Figura 11. Procedimiento de síntesis, preparación de muestras, calcinación y molienda. a) parte 1 y b) parte 2

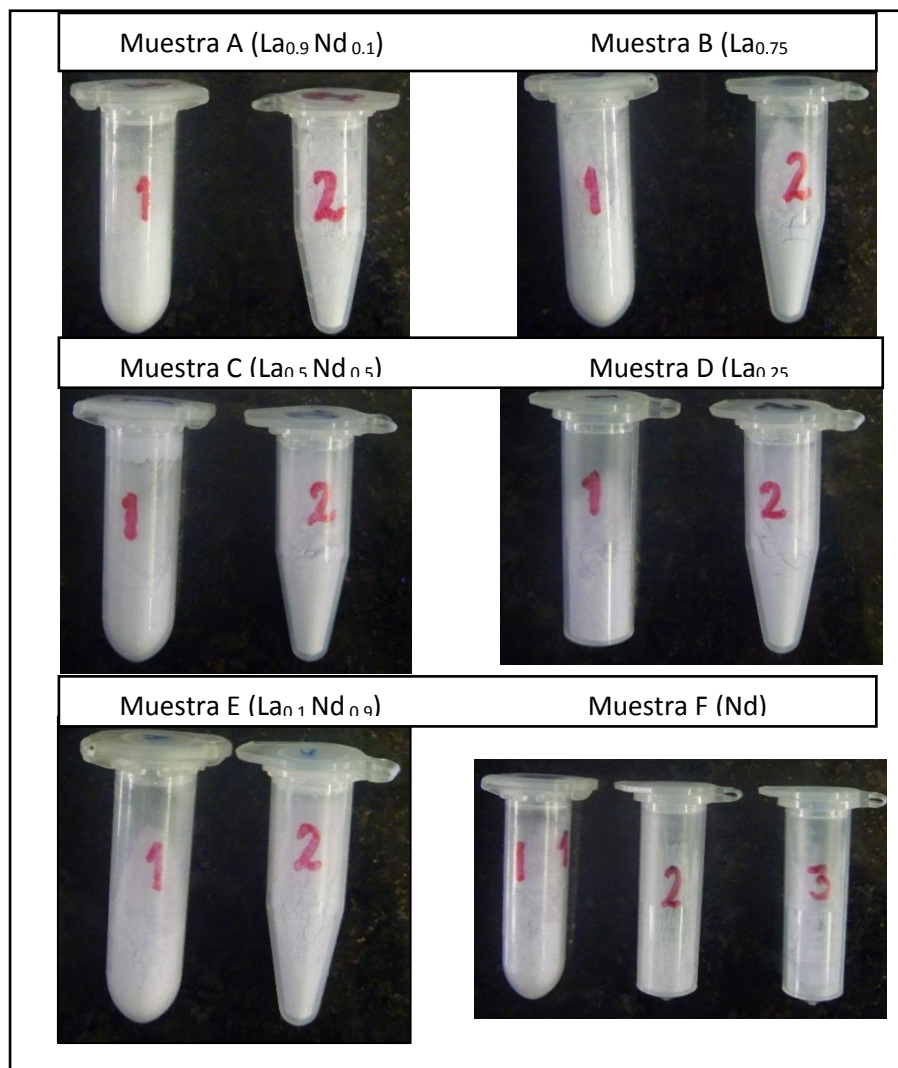


Figura 12. Muestras de titanatos de lantano, neodimio y sus fracciones molares 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9 y 1.

6.2 UV

Se prepararon muestras en viales colocando 0.2 gramos de La, Nd o sus dopados aforándolos hasta 2 ml., luego se colocaron por 10 minutos en un onicador para su completa dispersión de partículas, después se tomó $500 \mu\text{l}$ de la muestra y se agregó en una celda de cuarzo, a la cual se le adiciono 2.5 mL más para aforar a 3 mL. Posteriormente se coloca en el espectrofotómetro y se hace pasar el haz de luz en una longitud de onda de 650 nm a 200nm, previamente se corre la muestra del blanco, que consiste en 3 mL. de agua destilada en una celda de cuarzo para quitar

la señal del disolvente en la muestra. En la **Figura 13** podemos ver algunas muestras y equipos empleados.

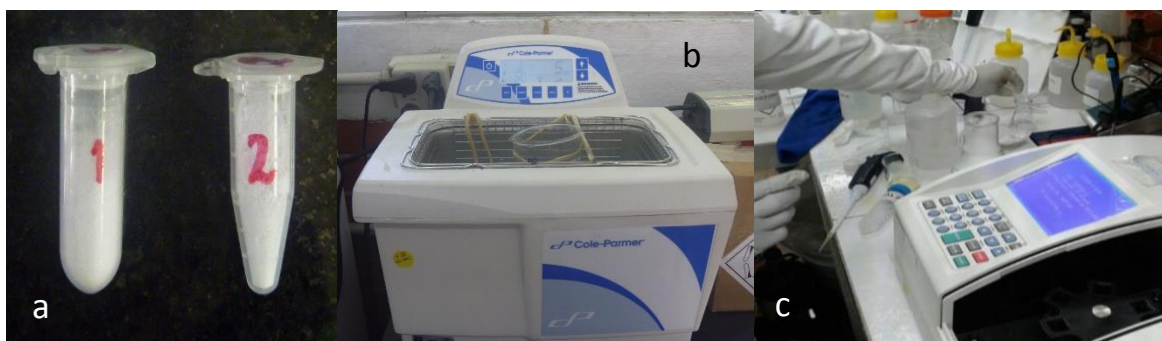


Figura 13. Muestras y equipos empleados para la espectroscopía UV, a) Muestras a analizar, b) sonicador, y c) espectrofotómetro.

6.3 DRX

Para la difracción de rayos X se prepararon muestras a partir de La, Nd o sus respectivos dopados, se colocaron 2 g. aproximadamente de los nanocompositos a evaluar en un portamuestras y con un portaobjetos se empaca hasta dejarla completamente lisa y al nivel del portamuestras, posteriormente se coloca la muestra en el difractor de rayos X y se hace incidir el haz que difracta sobre el material en 1700 cuentas. En la **Figura 14** se observan algunos de los instrumentos empleados para obtener los difractogramas.

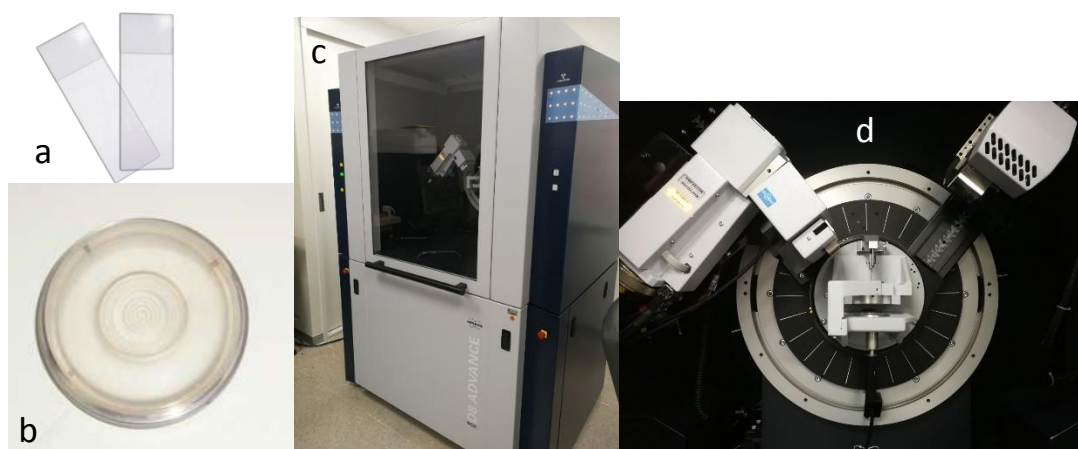


Figura 14. Equipos e instrumentos empleados para la difracción de rayos X; a) Portaobjetos, b) portamuestras, c) Difractor de rayos X y d) goniómetro.

6.4 LS

Se prepara una solución de 1 mg. de los compuestos sintetizados a analizar, en 2ml de etanol y se coloca en sonicación por 2 minutos para dispersar las partículas en la solución. Posteriormente, en una celda se colocan 200 microlitros de esta solución y 400 microlitros de agua destilada; la cual se coloca en el portamuestra del equipo para realizar la medición.

6.5 SEM

Para la obtención de las micrografías SEM se colocaron las muestras a evaluar de La, Nd y sus dopados correspondientes sobre una cinta de carbono en un portamuestras del SEM, donde se puede ver a diferentes magnitudes, el tamaño de las partículas entre 10 20, 30, etc., a las cuales se toman las capturas correspondientes, además en el mismo se puede hacer una cuantificación y cualificación de los elementos que contiene la muestra, realizando un barrido de la zona espectral con el EDS. En la **Figura 15** vemos el microscopio SEM y algunas de las partes que lo conforman.



Figura 15. Microscopio electrónico de barrido y sus partes; a) Microscopio SEM con EDS, b) selector de muestra y c) controles.

7.- ANÁLISIS DE RESULTADOS

7.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

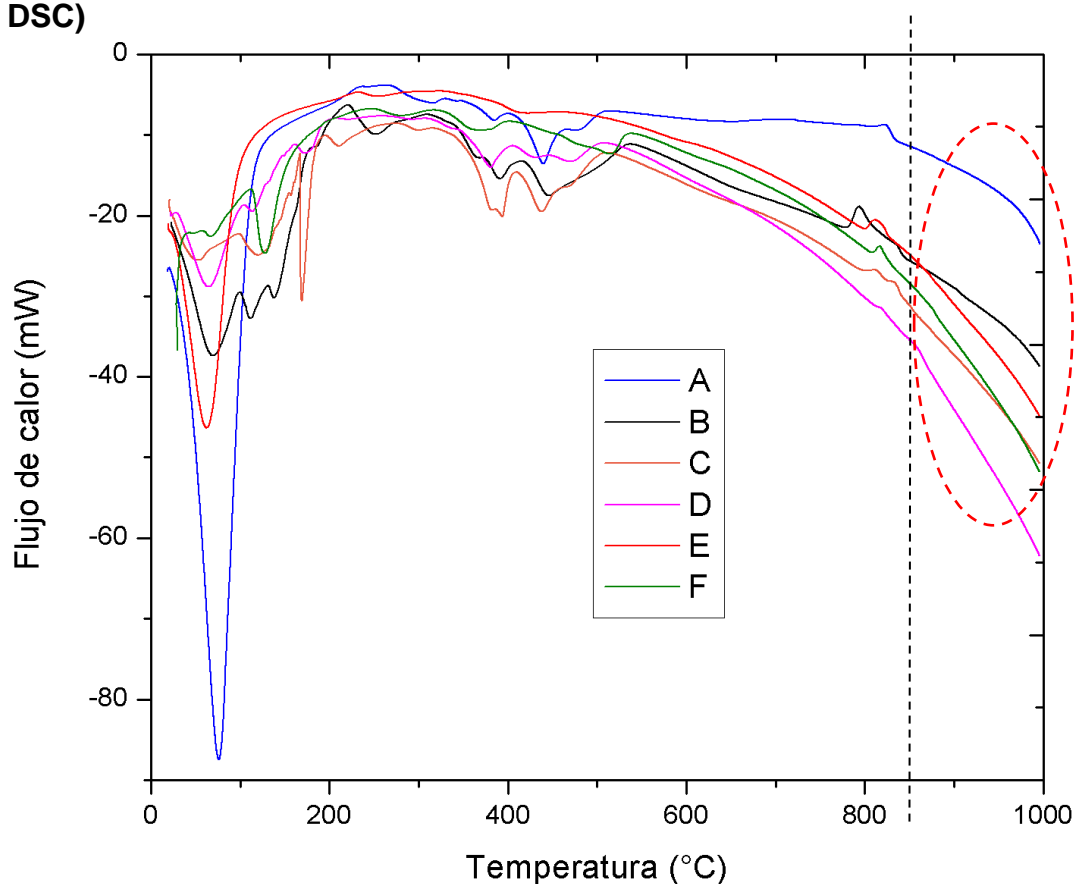
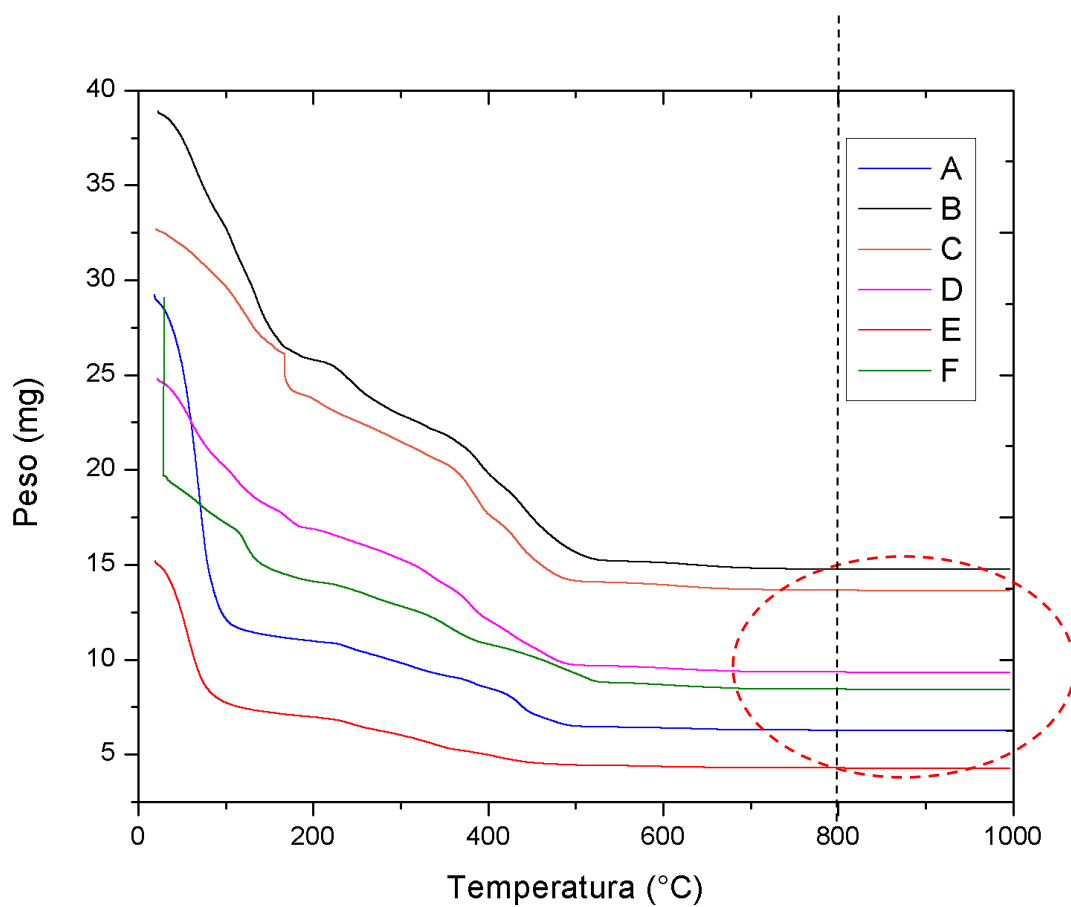


Figura 16 Termograma de procesos endotérmicos y exotérmicos de los geles de titanatos de tierras raras.

En la **Figura 16** podemos notar que los flujos de calor poseen un comportamiento similar, pues presentan los mismos cambios tanto endotérmicos como exotérmicos aproximadamente, y se observa que por encima de los 850°C ya no existe ningún cambio ni descomposición alguna. Las temperaturas de culminación registradas donde ya no hay más pérdida de vapor, se presentan en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Temperatura identificada para calcinación de cada uno de los nanocompuestos

Muestras	Último pico de las reacciones °C
Muestra A	823.17
Muestra B	835.29
Muestra C	835.38
Muestra D	815.90
Muestra E	811.06
Muestra F	815.92

**Figura 17.** Grafica de pérdida en peso en la calcinación de los geles de titanatos de tierras raras.

En la gráfica de la **Figura 17** podemos observar que la pérdida en peso se estabiliza por encima de los 800-1000°C. Por lo cual podemos afirmar que arriba de esta temperatura es ideal para la calcinación de los compuestos gelificados. Las pérdidas en peso registradas en peso aparecen en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Muestras de los geles de titanatos sintetizados y su pérdida en peso durante el análisis TGA.

Muestras	Perdida en peso del gel
Muestra A	78.61 %
Muestra B	62.08 %
Muestra C	58.28 %
Muestra D	62.49 %
Muestra E	71.70 %
Muestra F	57.39 %

7.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la **Figura 18** podemos observar el difractograma obtenido en el equipo DRX para el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y en la **Figura 20** podemos notar el análisis Rietveld realizado al difractograma en el software Maud, y muestra una concordancia con el difactograma reportado en la base de datos para este compuesto (archivo 1001022.cif) publicado por el acta cristalográfica; gracias al análisis de refinamiento podemos afirmar que la estructura es del tipo monoclinico del grupo espacial $p2_1$, con un valor de $R_{wp} = 4.1\%$ el cual es aceptable por su gran aproximación; las variaciones presentes en los parámetros de red son producto por el sitio del catión ya sea por su ligero desplazamiento o por la formación de vacancias (defectos estructurales), en la **Tabla 8** podemos observar los parámetros obtenidos para el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

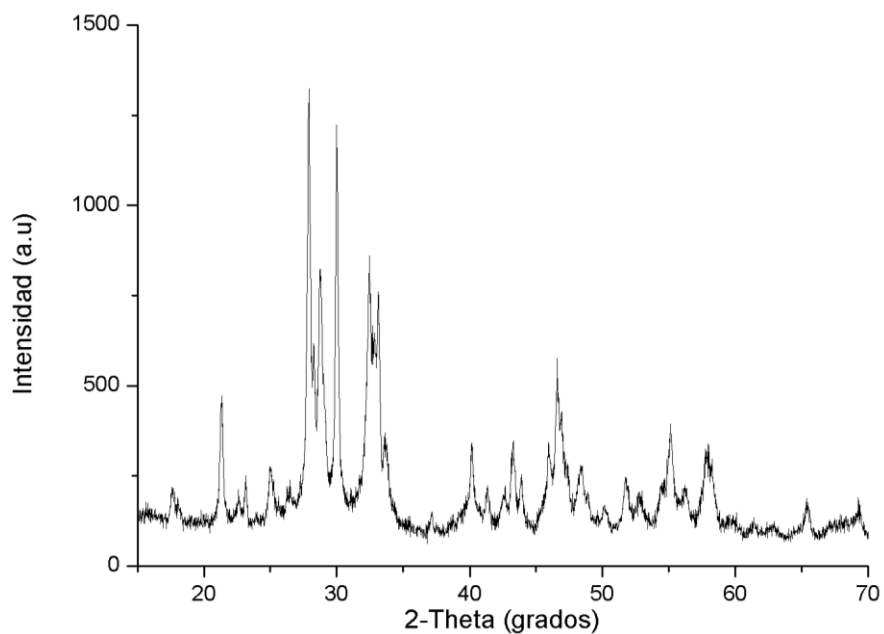


Figura 18. Difractograma de La₂Ti₂O₇ (condiciones: ruta Sol-gel, calcinación a 850°C durante 5 horas).⁷

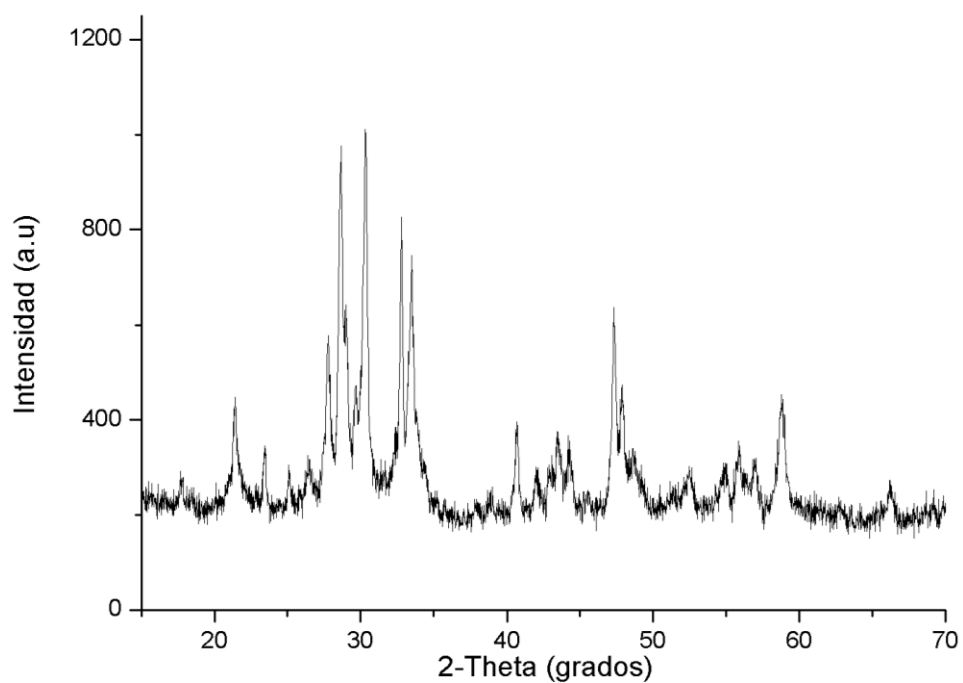


Figura 19. Difractograma de Nd₂Ti₂O₇ (condiciones: ruta Sol-gel, calcinación a 850°C durante 5 horas).

⁷ 2-Theta(grados): Hace referencia a el ángulo donde difractan todos los planos de un espaciado d_{hkl} en un difractor.

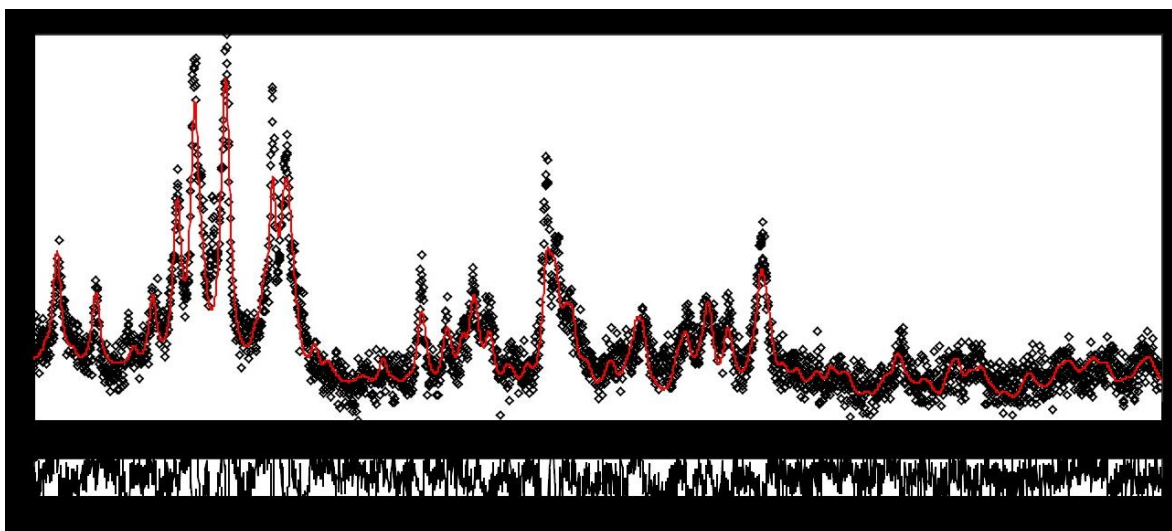


Figura 20. Análisis Rietveld de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en Maud (condiciones: ruta Sol-gel, calcinación a 850°C durante 5 horas). (MAUD 2.79 University of Trento, Italy Luca Lutterotti All Rights Reserved.).

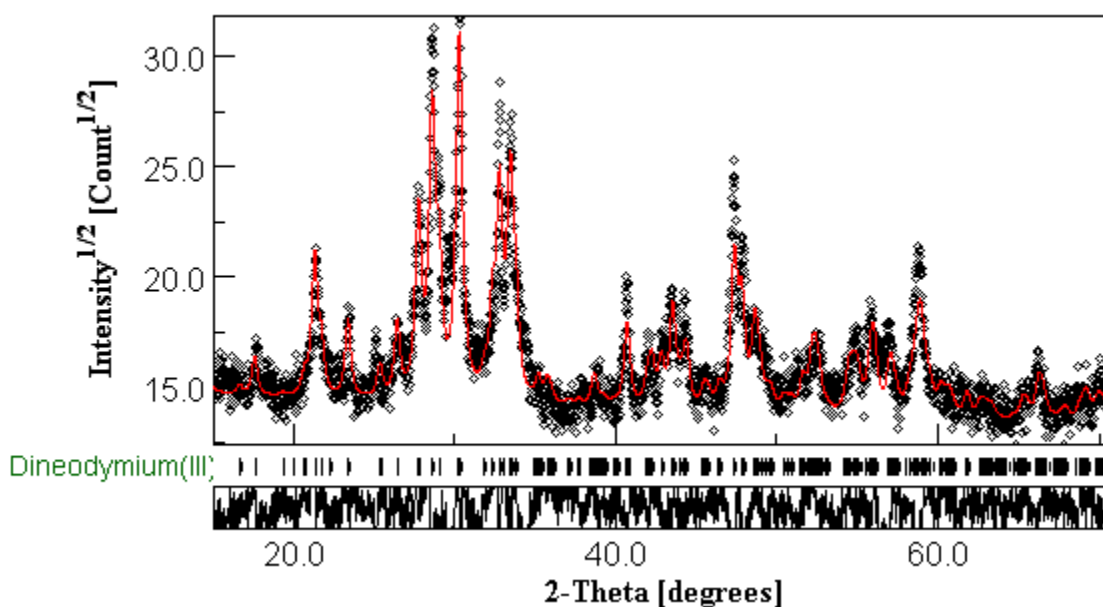


Figura 21. Análisis Rietveld de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en Maud (condiciones: ruta Sol-gel, calcinación a 850°C durante 5 horas). (MAUD 2.79 University of Trento, Italy Luca Lutterotti All Rights Reserved.).

En las **Figuras 19 y 21** encontramos el difractograma del compuesto sintetizado $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, así como su respectivo análisis Rietveld. Podemos observar la estructura tipo perovskita policristalino, bien definida y sin ninguna orientación preferida predominante. Este compuesto fue analizado con lo reportado en la base

de datos Cristalográfica (el archivo 2002197.cif 1975) en Maud y mostro la formación de Nd₂TiO₅. Sin embargo, al analizarla nuevamente con una publicación más reciente 2237725.cif (2013), se encontró que el ensanchamiento de los picos es producido por el desplazamiento desde los centros geométricos de los respectivos poliedros de coordinación, produciendo una polarización neta en el cristal, descartando así la formación de Nd₂TiO₅. El valor del refinamiento (Rwp = 4.73 %) es aceptable, en la **Tabla 9** podemos observar los parámetros de red obtenidos.

Tabla 8. Parámetros de red obtenidos en el análisis Rietveld para el La₂Ti₂O₇.

Type of structure L₂Ti₂O₇ Rwp = 4.1 %

Monoclinic – space group p21:c

Lattice parameters

A (Å)	B(Å)	C(Å)	Gamma (degrees)
7.8262	12.8914	5.49	98.081°

Tabla 9. Parámetros de red obtenidos en el análisis Rietveld para el Nd₂Ti₂O₇.

Type of structure Nd₂Ti₂O₇ Rwp = 4.73 %

Monoclinic – space group p21:c

Lattice parameters

A (Å)	B(Å)	C(Å)	Gamma (degrees)
7.6951494	13.044494	5.4716635	98.91025°

En las imágenes de las **Figuras 21-25** podemos observar la formación de la estructura de las perovskitas La₂Ti₂O₇, Nd₂Ti₂O₇ y La_{1-x}Nd_xTi₂O₇.

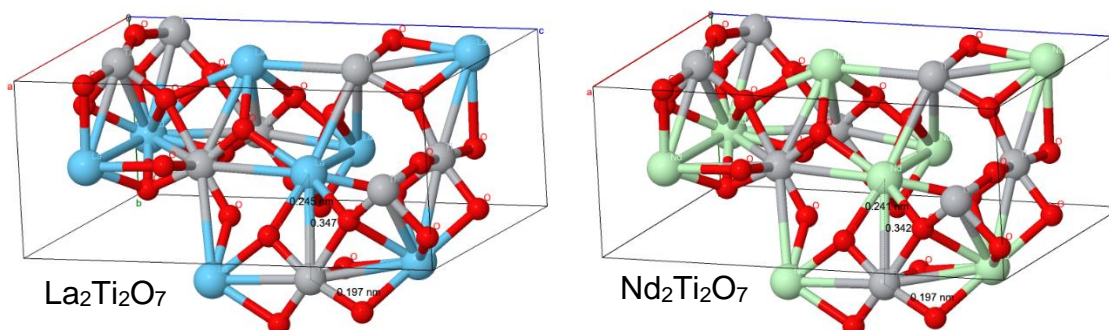


Figura 22. Moléculas básicas de perovskitas La₂Ti₂O₇ y Nd₂Ti₂O₇ en estado puro simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®. Pierre Villars (2017).

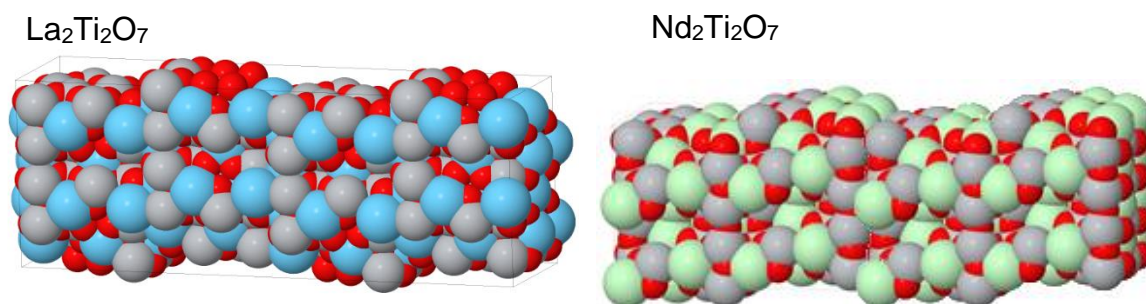


Figura 23. Representación atómica de la aglomeración de moléculas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ respectivamente simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials® (Pierre Villars, 2017).

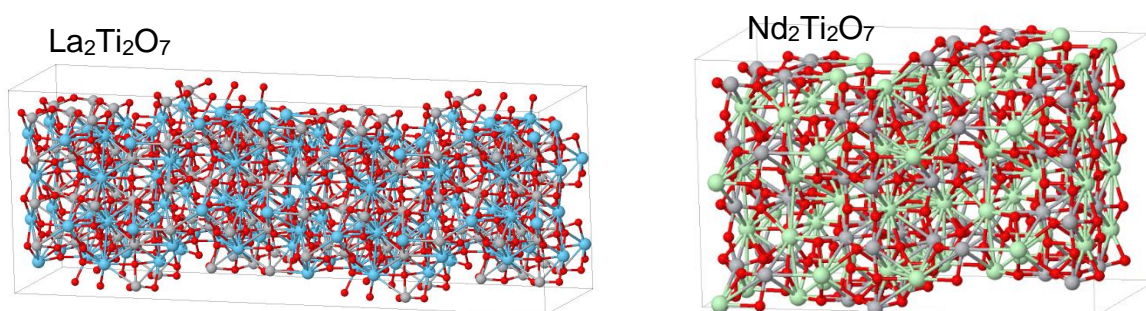


Figura 24. Modelos de bolas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ respectivamente simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®. Pierre Villars (2017).

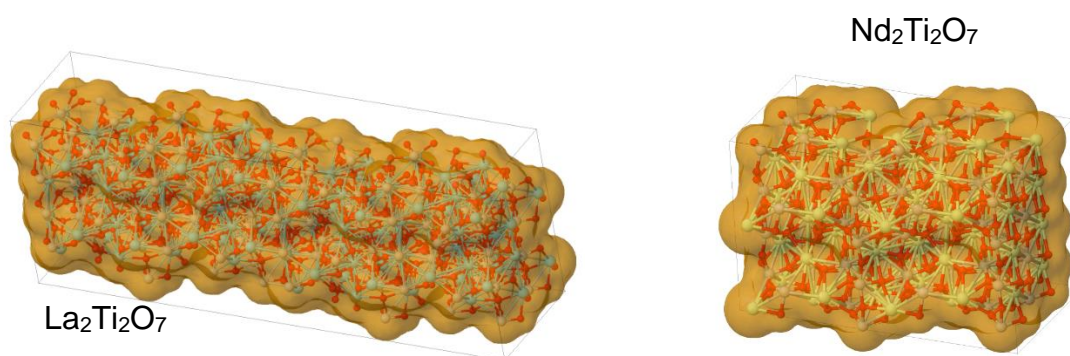


Figura 25. Representación volumétrica de la aglomeración de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en modelos de bolas simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®. (Pierre Villars, 2017).

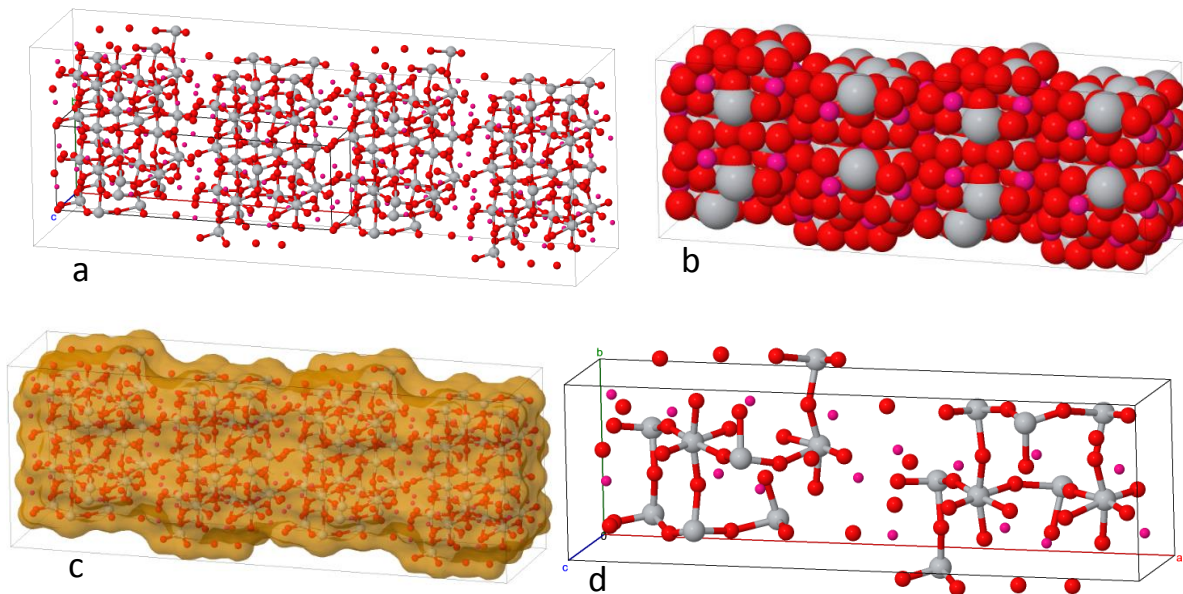


Figura 26. Representación con a) modelo de bolas, b) modelo atómico, c) volumen y d) molecular de la perovskita $La_{1-x}Nd_xTi_2O_7$ (muestras A, B, C, D y E) simuladas en software en línea Jsmol de Springer Materials®. (Pierre Villars, 2017).

7.3 Espectroscopia ultravioleta (UV)

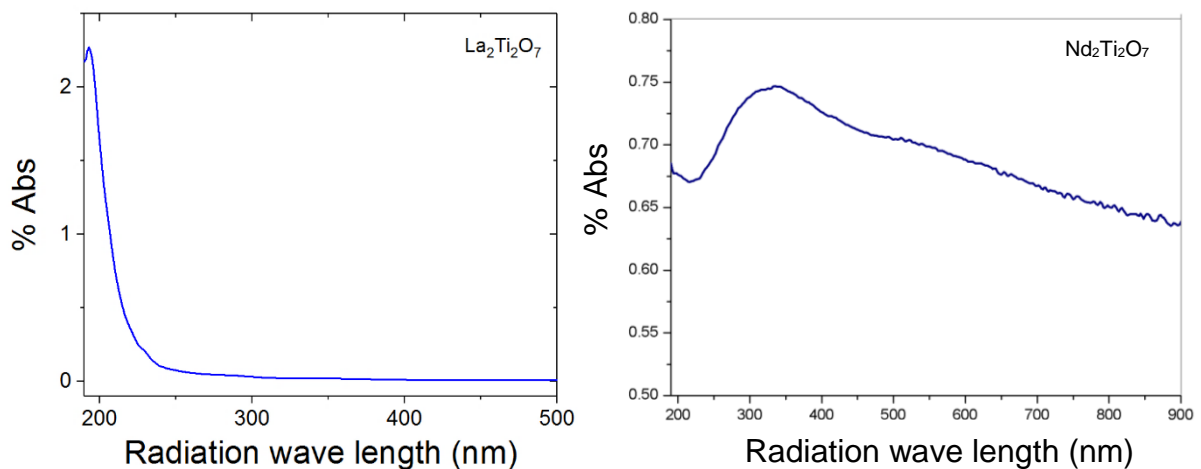


Figura 27. Espectros de luz ultravioleta de los polvos de $La_2Ti_2O_7$ y $Nd_2Ti_2O_7$ respectivamente.

De acuerdo a la **Figura 27**, se observa que el $La_2Ti_2O_7$ absorbe en una longitud de onda de 192 y el $Nd_2Ti_2O_7$ en una longitud de onda de 342 nm. En los espectros podemos notar que ambos presentan un comportamiento similar aproximadamente en el mismo rango, confirmando sus propiedades electromagnéticas

correspondiendo al mismo grupo. Sin embargo, para $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se observa que el pico de mayor absorbancia, se desplaza hacia el azul, esto concuerda con su configuración electrónica que genera una desestabilización de la nube electrónica, observando un incremento de la energía de transición; pero ambos se encuentran en el rango del ultravioleta; en el caso de las muestras A,B,C, D y E (dopajes) que podemos ver individualmente en la sección de Anexos, notamos que estos también presentan un comportamiento similar al del Nd de transición al de La.

7.4 Light Scattering (LS)

En la **Figura 28** podemos apreciar que cada una de las muestras presentan una homogeneidad en la distribución y tamaño de partícula, por lo que todas las estructuras son policristalinas. Además, la mayoría de las muestras poseen uniformidad en cuanto a tamaño de partícula con un porcentaje arriba del 90%, siendo la menor la muestra C con un 94%, es importante mencionar que la muestra B la cual fue la mejor controlada desde el principio posee el mayor porcentaje de partículas nanométricas, reflejadas en el menor tamaño, también se puede observar que los porcentajes predominantes de acuerdo a la intensidad van desde 200 a 1000 nm para cada muestra en particular.

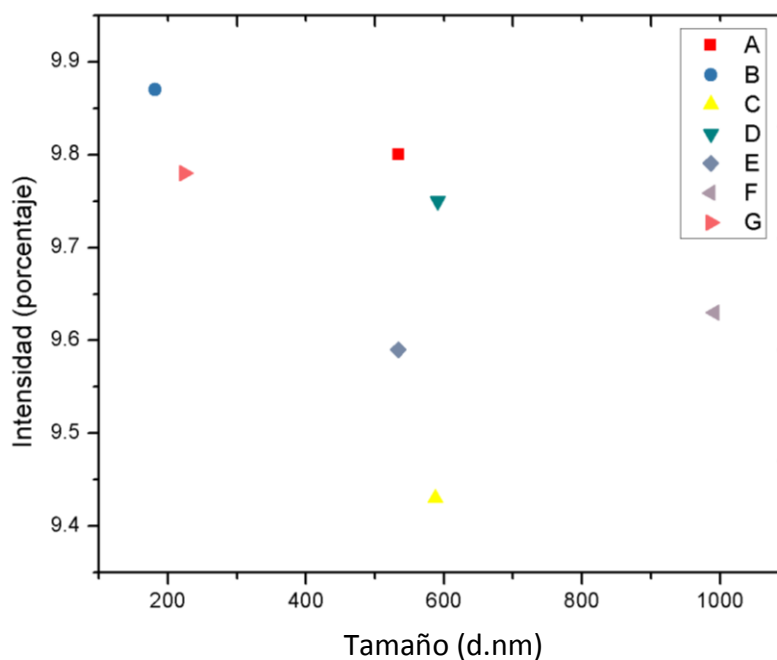


Figura 28. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y sus dopajes (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1).

7.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los compuestos obtenidos fueron analizados por Microscopía electrónica de barrido, para conocer su distribución, morfología y tamaño de partícula. En las siguientes figuras, se muestra las micrográficas a diferentes magnificaciones.

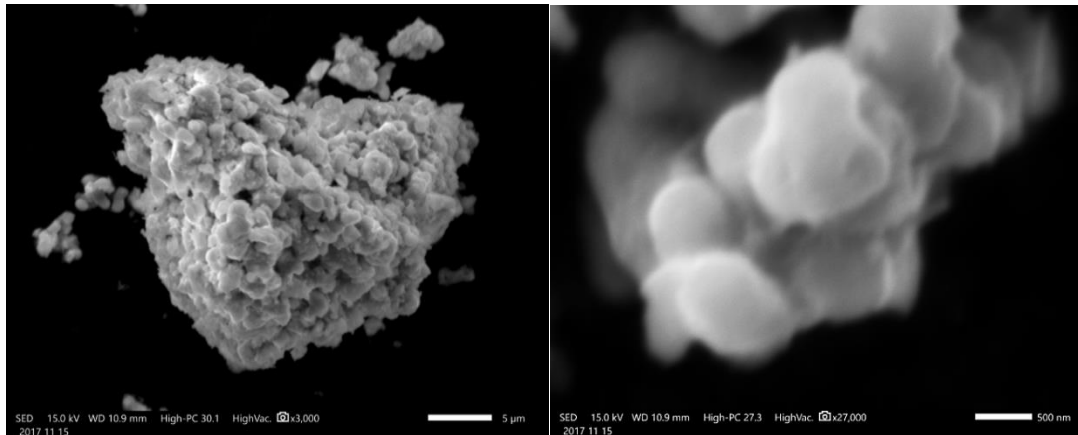


Figura 29. Micrografía SEM de la perovskita $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

La **Figura 29**, muestra la estructura de la perovskita $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pura, en la micrografía a 3000X, podemos notar claramente como es una aglomeración de partículas nanométricas inferiores a $1\ \mu\text{m}$, que se distribuyen para formar estructuras ordenadas de morfología en forma de granos con superficie erosionada, y de tamaño mayor a 25 nm. En la micrografía a magnificación de 27000X, se observa mejor el tamaño de partícula mayor a 500 nm, de forma irregular redonda ovalada con formación de poros en forma de nube. Está característica del material amorfo, es importante para predecir su comportamiento en los ciclos de carga y descarga de hidrógeno.

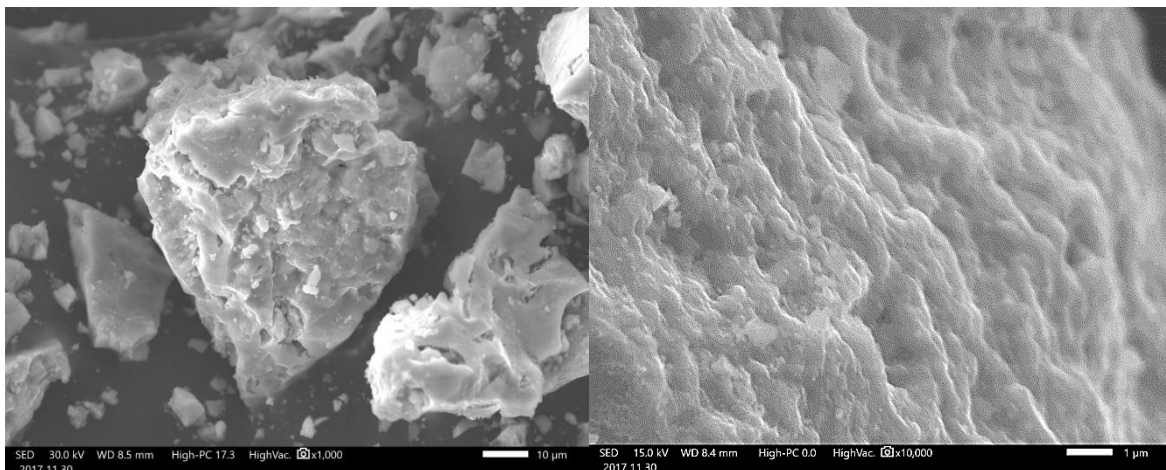


Figura 30. Micrográficas de SEM a diferentes magnificaciones 1000X y 10000X, para el compuesto $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

En la **Figura 30**, podemos observar las micrografías para el compuesto $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (muestra A), a 1000X se observa la formación de una estructura ordenada con morfología en forma laminar con superficie lisa en comparación con el compuesto anterior. Observando que las pequeñas partículas se encuentran a escala nanométrica. La morfología y distribución no es tan uniforme como la anterior. En la micrografía de 10000X se observa que el compuesto presenta menor porosidad que la muestra de solo La, notando así la influencia de la presencia de Nd que tiende a formar la fase cristalina y no amorfa.

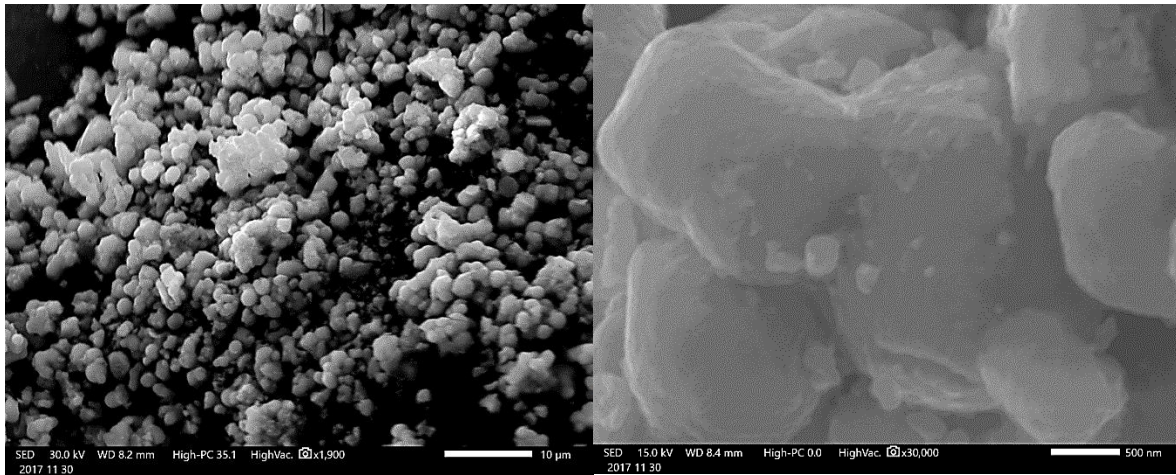


Figura 31. Micrografía SEM de $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_7$

En la **Figura 31**, podemos ver $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (muestra B), la cual fue la muestra mejor controlada en cuanto a relaciones estequiométricas y tiempo, esta presenta una forma tipo esponja de poliuretano desde su calcinación, suave y cremosa en cuanto a textura, y en este análisis podemos observar una uniformidad en el tamaño de grano y su morfología, su formación compuesta principalmente por partículas nanométricas y menores con mucha uniformidad. Estos resultados se corroboran con el análisis de DRX, donde se observa una fase amorfa.

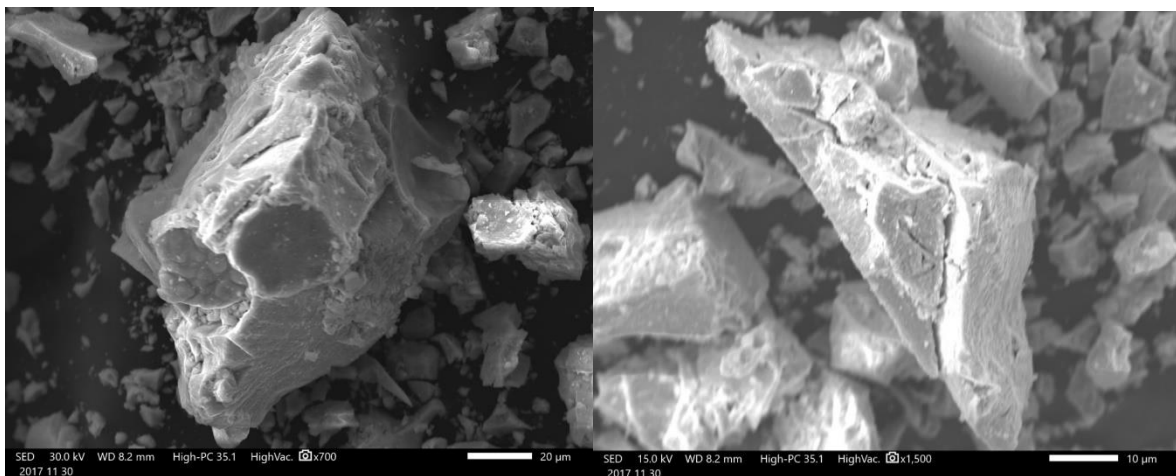


Figura 32. Micrografía SEM de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$

En la **Figura 32** observamos la formación de la perovskita $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (muestra C), la cual en teoría debería formar una perovskita doble de acuerdo a sus características, aquí podemos ver claramente la formación de cristales bien definidos con cierto grado de porosidad al estar formados por otros más pequeños.

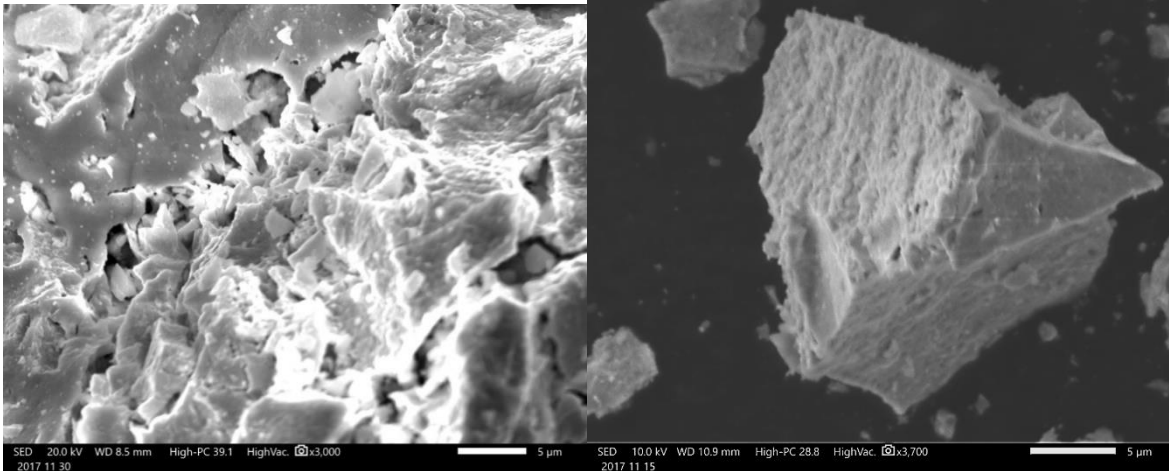


Figura 33. Micrografía SEM de $\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_2\text{O}_7$

En la **Figura 33** observamos las perovskitas $\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (muestras D y E respectivamente), y en ambas podemos observar cristales definidos lo que disminuye las aglomeraciones, aunque se continúa conservando cierto grado de porosidad, además de continuar habiendo formaciones nanométricas.

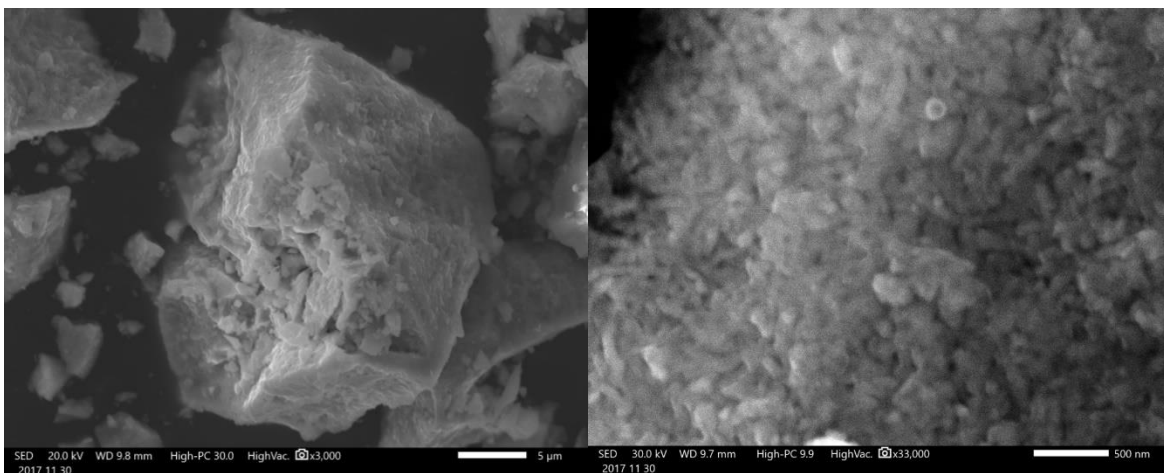


Figura 34. Micrografía SEM de la perovskita $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

La **Figura 34** anterior muestra la formación de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ puro (muestra F), tal como se puede ver tenemos un cristal definido, sin embargo, al realizar un enfoque más cercano logramos notar la presencia de cristales nanométricos que dan la formación del mismo.

8.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en los resultados, podemos afirmar que el objetivo se alcanzó satisfactoriamente, ya que se lograron sintetizar los titanatos de Lantano y Neodimio.

El método de Sol-Gel permitió realizar un buen dopaje de los materiales nano-estructurados (perovskitas), los cuales fueron analizados por difracción de rayos X, demostrando por medio del análisis Rietveld que efectivamente se trataba del compuesto deseado. Con base en lo reportado por Springer Materials en 2016 los parámetros de red encontrados para el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ respectivamente son: $a= 7.8262 \text{ \AA}$, $b= 12.8914 \text{ \AA}$, $c= 5.49 \text{ \AA}$ y $\beta= 98.081^\circ$ y $a= 7.6951 \text{ \AA}$, $b= 13.0444 \text{ \AA}$, $c= 5.4716 \text{ \AA}$ y $\beta= 98.9102 \text{ \AA}$ y en algunos otros artículos (para el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ $a= 7.8114 \text{ \AA}$, $b= 13.0185 \text{ \AA}$, $c= 5.5444 \text{ \AA}$ y $\beta= 98.081^\circ$ (Nanamatsu, et al., 1974) y para el $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ $a= 7.677 \text{ \AA}$, $b= 26.013 \text{ \AA}$, $c= 5.465 \text{ \AA}$, y $\beta= 98.4^\circ$ (Scheunemann & Müller-Buschbaum, 1975)). Los parámetros de red obtenidos también coinciden con el acta cristalográfica Crystallography Open Database ($a= 7.8 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $b= 13.011 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c= 5.546 \pm 0.002 \text{ \AA}$ y $\beta= 98.6 \pm 0.02^\circ$ para el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, y para el $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ $a= 7.6747 \pm 0.0001 \text{ \AA}$, $b= 13.0025 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, $c= 5.464 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ y $\beta= 98.5165 \pm 0.0005^\circ$).

Es importante remarcar que a través del método de Sol-Gel, se logró la obtención de materiales nano-estructurados tipo perovskita, con importante área superficial y control de porosidad, características importantes en la aplicación como ánodos en los ciclos de carga y descarga en baterías.

Por otro lado, el análisis UV confirma la absorción a longitudes de onda, el Lantano absorbe a 192 nm y el titanato de Neodimio a 342 nm.

La técnica de Light Scattering muestra un tamaño de partícula de 200-1000 nm con gran uniformidad y estabilidad, siempre con una predominante por arriba del 90%.

En el análisis SEM se logró observar la morfología, distribución y tamaño de los cristales en las muestras, observando que la incorporación de Neodimio tiende a mejorar las fases cristalinas en la estructura de la perovskita, como se puede apreciar en las micrografías, ya que inicialmente el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ puro presenta mayor porosidad, la cual disminuye notoriamente desde la adición de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en 0.1 fracción molar y conforme va aumentando.

En cuanto a recomendaciones es importante señalar la precisión y exactitud de las composiciones de reactivos, ya que al ser un proceso muy largo y complejo existen demasiadas variables que pueden afectar a nuestras muestras, por otro lado, sería conveniente evaluar los materiales sintetizados en distintas aplicaciones para analizar la eficiencia respecto a su composición y estructura cristalina.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Fujishima, T. R. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol.*, 1-21. Alivisatos, A. P. (1996). Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots". *Science*. 933-937.
- Alvarado Flores, J. (2017). Análisis de la estructura perovskita $LaxSr1-xCryMn1-yO3-\delta$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. *Análisis de la estructura perovskita $LaxSr1-xCryMn1-yO3-\delta$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido*, 75-82.
- Anaya Martín, M. (16 de 09 de 2006). *eldiario.es*. Obtenido de eldiario.es: http://www.eldiario.es/andalucia/lacuadraturadelcirculo/Perovskita-material-protagonista_6_558954102.html
- Aquino Granados, P. (2016). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido*. Lima - Perú : Tesis para optar el título de ingeniero químico Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- ASTM International. (20 de 1 de 2017). Obtenido de ASTM International: <https://www.astm.org/COMMITTEE/F40.htm>
- Ayala Fanola, R. M., & Gonzales Marquez, G. (2008). *Apoyo Didactico en la enseñanza-aprendizaje de la asignatura de PTAR*. Cochabamba- Bolivia: Universidad Mayor de San Simón.
- Banin, U. C. (1999). Identification of atomic-like electronic. *Nature*, 542-544.
- Barros, Barbosa, Dos Santos, Barros, Souza, B. (2006). Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO. *Inorganic Materials*, 1348-1351.
- Bloomberg. (7 de septiembre de 2017). *Economiahoy.mx*. Obtenido de Economiahoy.mx: <http://www.economiahoy.mx/economia-eAm-mexico/noticias/8594065/09/17/El-precio-de-las-tierras-raras-se-dispara-en-el-peor-momento-son-mas-necesarias-que-nunca.html>
- C. J. Brinker, G. W. (1990). Sol-Gel Science. *Academic Press*.
- Castañeda-Contreras, J. (s.f.). Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. *Centro Universitario de Los lagos, Universidad de Guadalajara*.
- CCIQS. (10 de 1 de 2018). *Centro conjunto de investigación en química sustentable*. Obtenido de Centro conjunto de investigación en química sustentable: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=81&Itemid=83
- CIMAV. (10 de 1 de 2018). *Centro de investigación de materiales avanzados*. Obtenido de Centro de investigación de materiales avanzados: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- Clauson, D. (octubre de 2013). *ASTM INTERNATIONAL*. Obtenido de ASTM INTERNATIONAL: https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPSO13/clauson_sps13.html
- Cotton, S. (2006). *Lanthanide y actinide chemistry*. England: 1a Edition. John Wiley & Sons Ltd.

- Cristancho., Y. A. (2015). Importancia De Los Ensayos TGA y DSC en el Estudio de las Propiedades Térmicas de. *Proyecto de titulación*, 9-56.
- Desurvire, E. (1996). Erbium-Doped Fiber Amplifiers.
- Fernández, Guzmán, A. (2007). Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel. *trabajo de grado programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca.*, 19.
- Fraga Gruerio, L. (2001). *Estudio cinético , dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0) / m-XDA, mediante las técnicas de análisis térmico : DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT.* Alicante : [s.n.].
- Franco, D. G., Carbonio, R. E., & Nieva, G. (2013). Magnetic Properties of the Double Perovskites LaPbMSbO₆ (M=Mn, Co, and Ni). *X--LATIN AMERICAN WORKSHOP ON MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS.*
- G. Beskow, V. G. (1924). Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. 738-743.
- Greenwood, Earnshaw, N. (1997). *Chemistry of the elements.* Butterworth – Heineman., Oxford.: 2a Edition. .
- Henaio; Martinez, J. (2017). Review: on rare-earth perovskite-type negative electrodes in nickel–hydride (Ni/H) secondary batteries.
- Honsberg, Bowden, C. (20 de 1 de 2018). *PVEDUCATION.ORG.* Obtenido de PVEDUCATION.ORG: <http://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/dopaje>
- J. Richter, P. H. (2009). Materials design for perovskite SOFC cathodes. *Monatsh. Chem.*, 985-999.
- Jiménez, A. (16 de 1 de 2017). *Universidad Autónoma de Madrid* . Obtenido de Universidad Autónoma de Madrid : <https://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/conmarcos/graficos/radioionico/radioio.html>
- K. M. MacKay, R. M. (2002). *Introduction to modern inorganic chemistry.* London: 6a Edición. Nelson Thornes Ltd.
- K. M. MacKay, R. M. (2002). *Introduction to modern inorganic chemistry.* London: 6a Edición. Nelson Thornes Ltd.,.
- L. Tejuca, J. F. (2000). Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. *Marcel Dekker, Inc.*
- Luque Ordoñez, J. (s.f). *Espectro electromagnético y radioeléctrico.* Obtenido de Autores Científico-Técnicos y Académicos: http://www.acta.es/medios/articulos/ciencias_y_tecnologia/062017.pdf
- Maestro, P. (1998). *In Rare Earths, eds. R. Sáez y P. A. Car.* Madrid: Complutense.
- María José de la Mata Segarra, C. E. (25 de 10 de 2017). *Universidad Autonoma de Madrid.* Obtenido de Universidad Autonoma de Madrid: https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm

- Martínez Ripoll; Hernández Cano, M. (12 de 1 de 2017). *Cristalografía*. Obtenido de Cristalografía: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/cascara.html>
- Martínez, L. (15 de marzo de 2014). *Sólo para ingenieros (186): Tierras Raras: Aleaciones Estratégicas para las Energías Sostenibles del Tercer Milenio...* Obtenido de Sólo para ingenieros (186): Tierras Raras: Aleaciones Estratégicas para las Energías Sostenibles del Tercer Milenio...: <http://em.fis.unam.mx/public/mochan/soloParaIngenieros/msg00123.html>
- Medina Sierra, J. (2014). *Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de TiO₂*. Bogotá, D.C., Colombia : Tesis de investigación.
- Mei-Pochtler, A. (enero de 2017). *Statista*. Obtenido de Statista: <https://www.statista.com/statistics/277268/rare-earth-reserves-by-country/>
- Mendez, A. (23 de septiembre de 2010). *La Guía*. Obtenido de La Guía: <https://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/tierras-raras>
- Monros, Guillermo, & Badenes, García, Tena, J. (2003). *El Color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria ceramica*. Universitat Jaume I.
- Moyon, C. (16 de 1 de 2017). *tes teach*. Obtenido de tes teach: [tes.com\(https://www.tes.com/lessons/ScXuUntUb1R_Lw/la-tabla-periodica\)](https://www.tes.com/lessons/ScXuUntUb1R_Lw/la-tabla-periodica)
- N. N. Greenwood, A. E. (1997). *Chemistry of the elements*. Oxford: 2a Edition. Butterworth – Heineman.
- N. Xu, H. Z. (2010). Dependence of critical radius of the cubic perovskite ABO₃ oxides on the radius of A-and B-site cations. *Int. J. Hydrogen Energ*, 7295-7301.
- Nanamatsu, Kimura, Matsushita, Yamada, Doi, S. (1974). *Ferroelectrics*. 511-513.
- Øgødal, L. (2016). Light Scattering. *University of Copenhagen* , 3,4-45.
- R. Williford, P. S. (2004). Engineered cathodes for high performance SOFCs. *J. Power Sources*, 45-53.
- Ranchal Sánchez , R. (2006). *Optimización de las propiedades magnéticas y de transporte en multicapas metálicas y heteroestructuras magnéticas diluidas*. Madrid: Tesis doctoral de la Universidad complutense de Madrid.
- Rao, C. N. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials (vols. 1 y. Weinheim: Wiley-VCH*.
- Rayner–Canham., G. (2000). *Química inorgánica descriptiva*. México: 2a Edición. Pearson Educación.
- Rivera Muñoz, E. M. (23 de 11 de 2017). *Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada*. Obtenido de Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada: <http://www.fata.unam.mx/web/>
- Rochow., E. G. (1981). *Química inorgánica descriptiva*. Barcelona: 1a Edición. Reverté.
- Romero.I. (2003). *Nanocompuestos a base PET y arcillas químicamente modificadas*. México, D.F: Tesis. Universidad Nacional Autonoma de México.

- «rpsqualitas.es». (27 de 10 de 2017). *RPS Qualitas consultoria de Calidad y Laboratorios*. Obtenido de RPS Qualitas consultoria de Calidad y Laboratorios: http://www.rpsqualitas.es/documentacion/downloads/instrumental/analisis_termico.pdf
- s.f. (2015). Static Light Scattering technologies for GPC -. *Malvern Instruments Worldwide, Precision Instrumentation and Controls Company*, 7-21.
- Schmid, G. (2004). Nanoparticles. From theory to application. . *Weinheim: Wiley-VCH*.
- Sharpe, A. (1993). *Química inorgánica*. Barcelona: 2a Edición. Reverté.
- Skoog, C. &. (2001). *Principios de analisis instrumental*. México, D.F: CENGAGE Learning.
- vidasostenible.org. (8 de 01 de 2017). *Tierras raras: elevados daños ambientales ocasionados por la fabricación tecnológica*. Obtenido de <http://www.vidasostenible.org/informes/tierras-raras-elevados-danos-ambientales-ocasionados-por-la-fabricacion-tecnologica/>
- Wachs, I. E. (2001). Characterization of catalytic materials. *Momentum Press*.
- Y. Chiang, D. B. (1997). Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering.
- Y. Hasegawa, M. Y. (2003). Luminescent polymer containing the eu(iii) complex having fast radiation rate and high emission quantum efficiency. *J. Phys. Chem. A*, 1697– 1702.
- Yilun, Andrew R., L. (s.f). Dinamic Light Scattering. *OpenStax-CNX*, 1-13.
- Zachariasen, W. H. (1949). Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VI. The Ce₂S₃–Ce₃S₄ type of structure. *Acta Crystallogr*, 57–60. .
- Zue, Zhang, Xu, Liu, Qian, Xiao, Chen, H. (2014). Facile one-pot synthesis of porous Ln₂Ti₂O₇ (Ln = Nd, Gd, Er) with photocatalytic degradation performance for methyl orange. *Catalysis Communications*, 72-76.

ANEXOS

1.- Preparación de la solución de ácido nítrico a 0.005 molar

Ácido nítrico PM = 63.01g/mol $\rho = 1,413.7\text{g/L}$

5 mL como referencia.

➤ **Volumen de solución**

$$5\text{ml} \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \right) = 5 \times 10^{-3}\text{L}$$

➤ **Masa (v)*(ρ)**

$$(5 \times 10^{-3}\text{L}) * \left(1413.7 \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = 7.0685\text{g}$$

➤ **Masa del soluto**

$$\frac{(\text{masa en disolución})(70\%)}{100\%} = \text{masa del soluto}$$

$$\frac{(7.0685)(70\%)}{100\%} = 4.9479\text{g de HNO}_3$$

➤ **Numero de moles**

$$\frac{\text{masa}}{\text{P.M}} = N \text{ de moles}$$

$$\frac{4.947\text{g}}{63.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0785\text{mol}$$

➤ **Molaridad**

$$\frac{N \text{ de moles}}{\text{volumen}} = M$$

$$\frac{0.0785\text{mol}}{5 \times 10^{-3}\text{L}} = 15.7 \frac{\text{moles}}{\text{L}}$$

2.- Solución de ácido cítrico monohidratado a 0.004 molar

Ácido cítrico monohidratado

P.M. = 210.1383

3.- Solución a 0.04 mol/L 5 mL = $5 \times 10^{-3} L$

➤ **Gramos de compuesto por litro.**

$(\text{molaridad}) * (\text{P.M.}) = \text{gramos de compuesto por litro}$

$$0.04 \frac{\text{mol}}{L} * 210.1383 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 8.405532 \frac{\text{g}}{L}$$

$$\text{gramos} = (v) \left(\frac{\text{g}}{L} \right) = 5 \times 10^{-3} L * 8.405532 \frac{\text{g}}{L} = 0.042027 \text{ gramos}$$

Oxido de lantano La_2O_3 P.M. = 325.8091 g/mol

$$325.8091 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.005 \text{ mol} = 1.62905 \text{ gr}$$

GEL

Tetrabutiltitanato titanium (IV) butoxide 97% (sigma Aldrich)

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ P.M. = 340.32g/mol $\rho = 1.00 \text{ g/mL}$

$$\text{gramos totales} = 0.01 \text{ mol} * 340.32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3.4032 \text{ gr}$$

$$v = \frac{\text{masa}}{\rho} = \frac{3.4032 \text{ g}}{1.00 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 3.4032 \text{ mL}$$

La_2O_3

1.629 gramos de La_2O_3

2.3 gramos mínimos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

X

20 gramos mínimos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

X = 14.165 gramos de La_2O_3

Ácido Nítrico

1.629 gramos

5 ml HNO_3

14.165 gramos

X

X = 13.72 mL HNO_3

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

5 ml ácido cítrico

0.042027 gramos

13.72 ml ácido cítrico

X

X = 0.3674 gr (disuelto en 43.72 ml de agua destilada)

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$

1.629 gramos

3.4032 ml

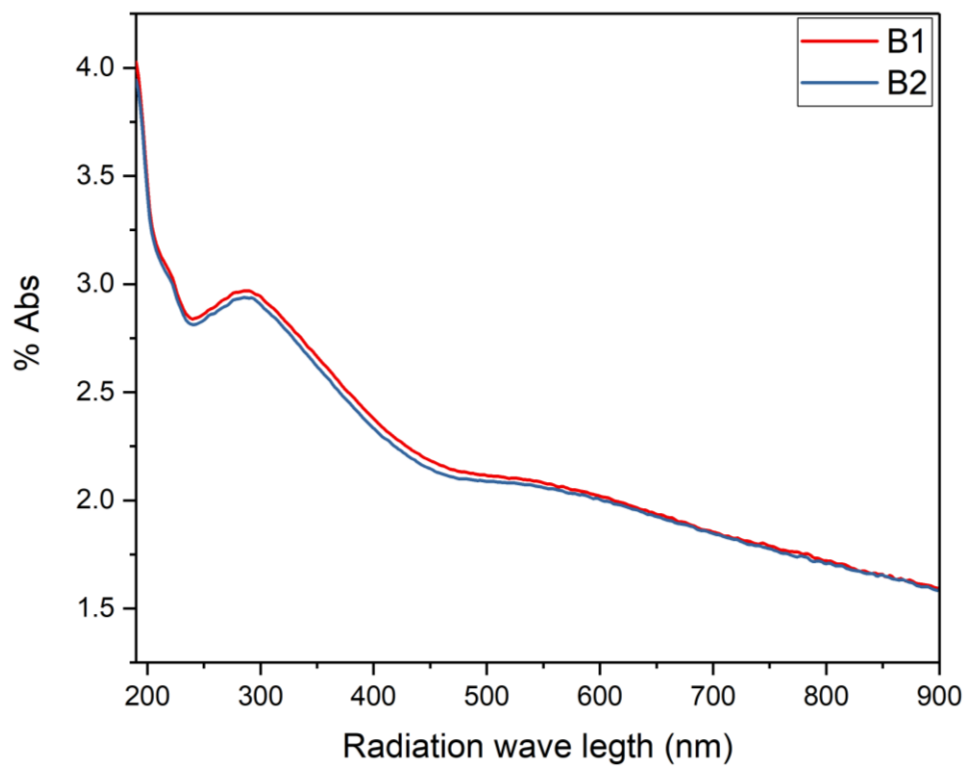


Figura 36. Espectro ultravioleta muestra B.

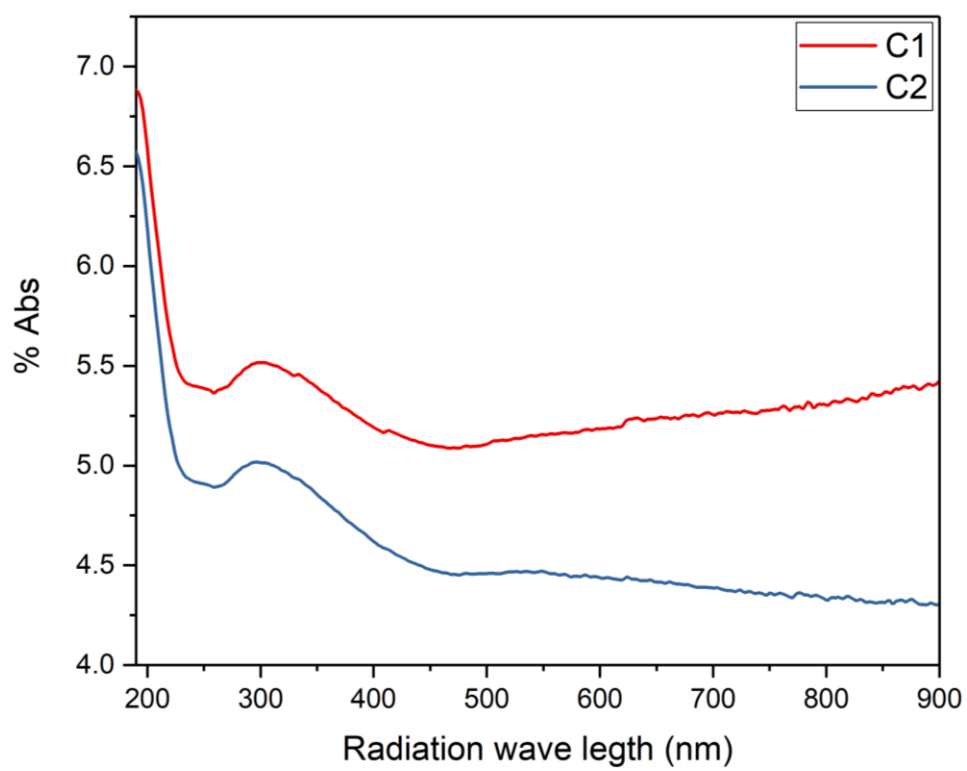


Figura 37. Espectro ultravioleta muestra C

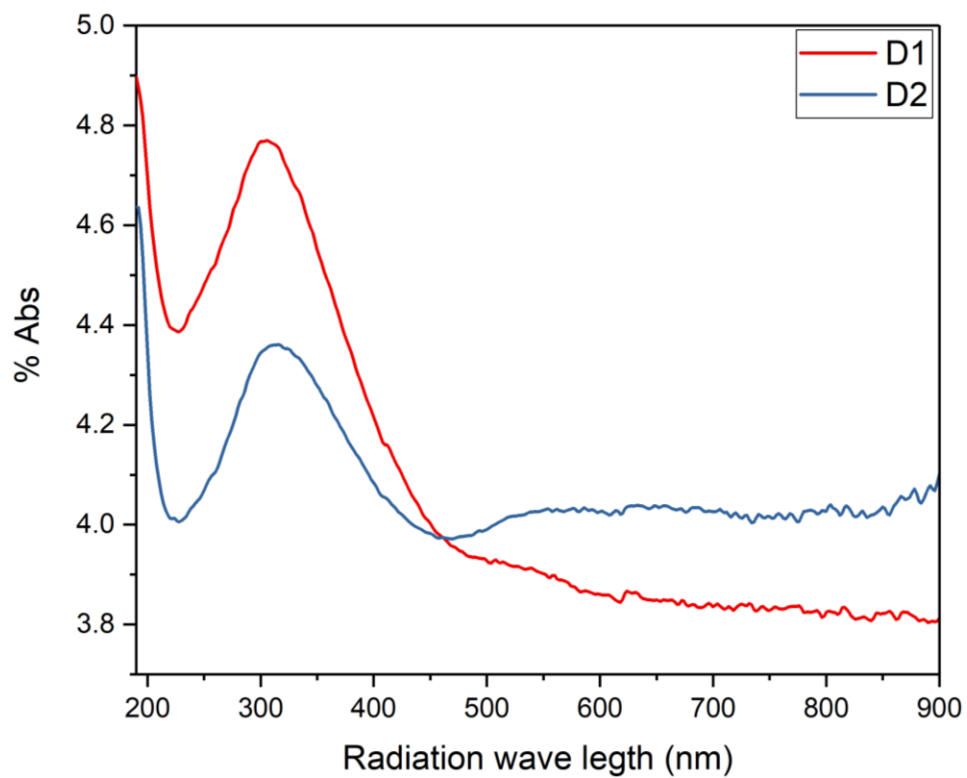


Figura 38 Espectro ultravioleta muestra D.

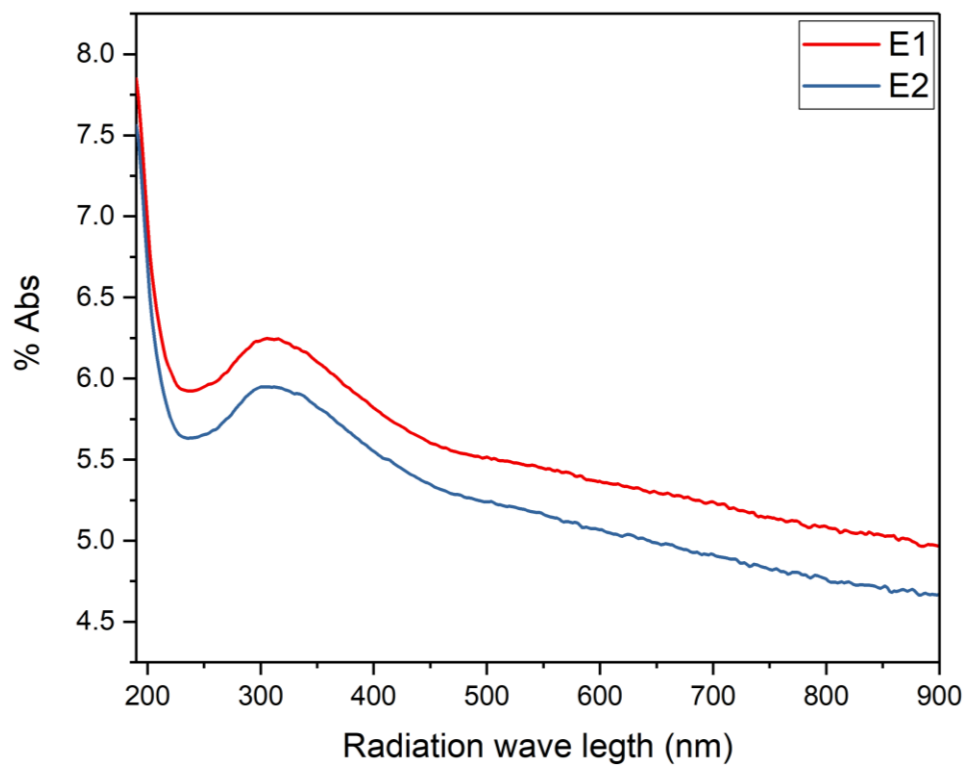


Figura 39. Espectro ultravioleta muestra E.

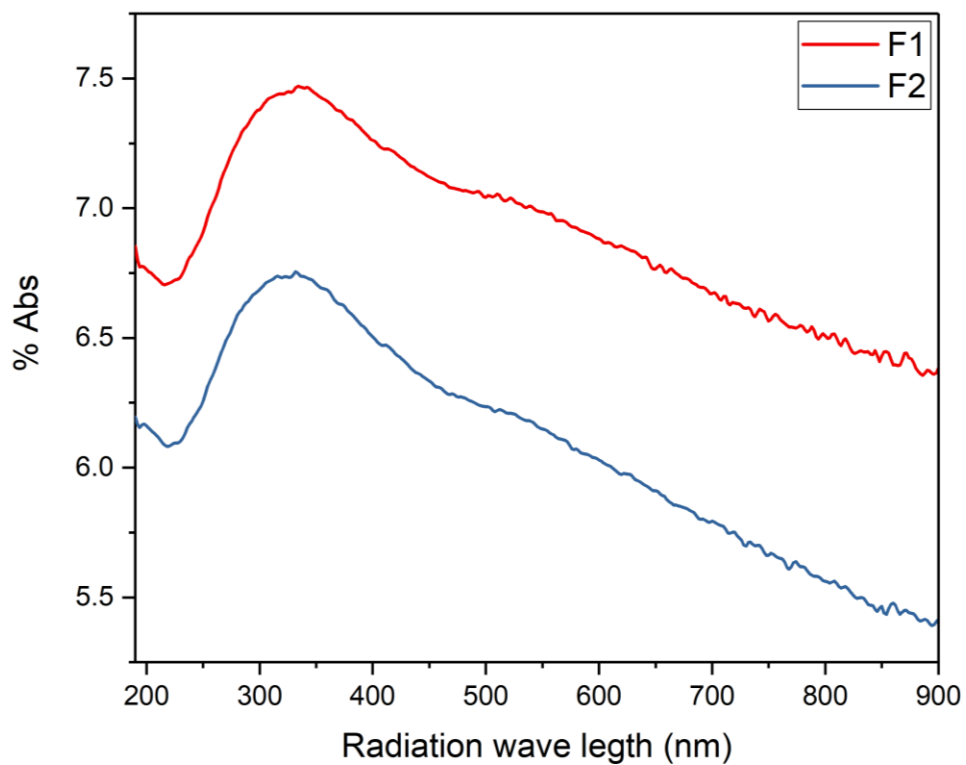


Figura 40. Espectro ultravioleta muestra F.

5.- XRD

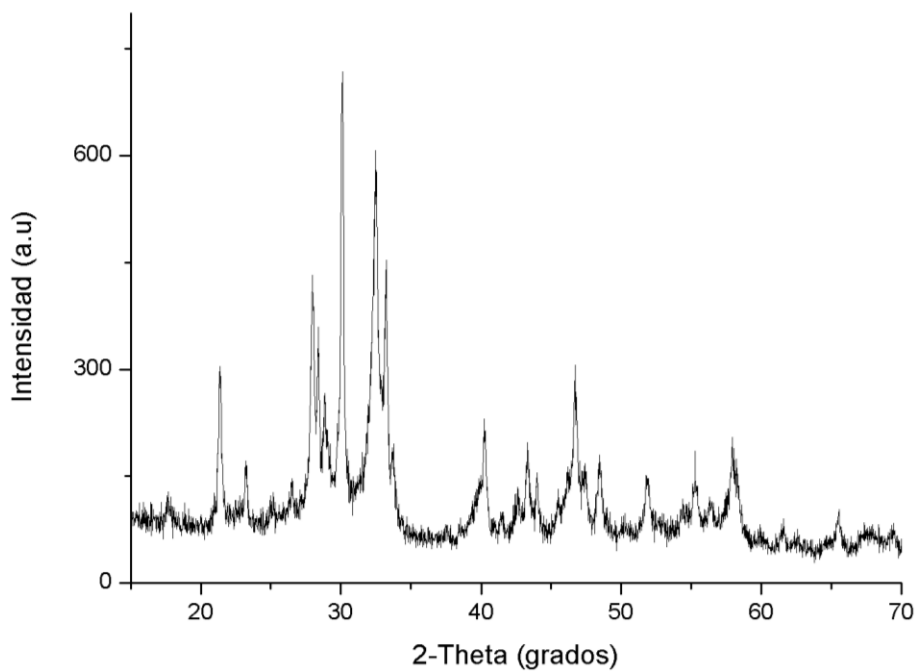


Figura 41. Difractograma muestra A.

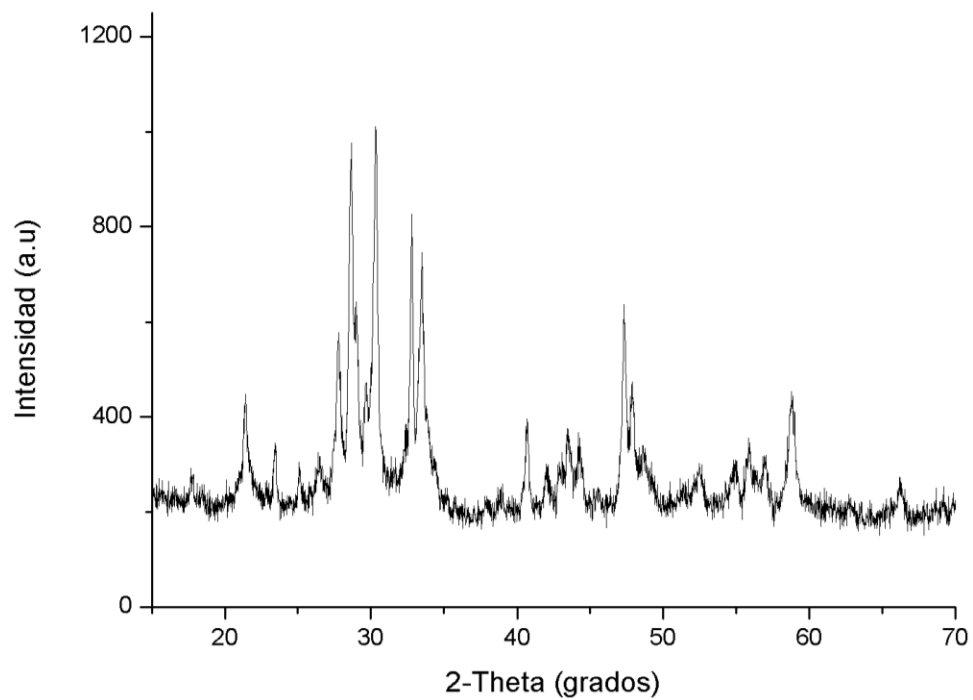


Figura 42. Difractograma muestra B.

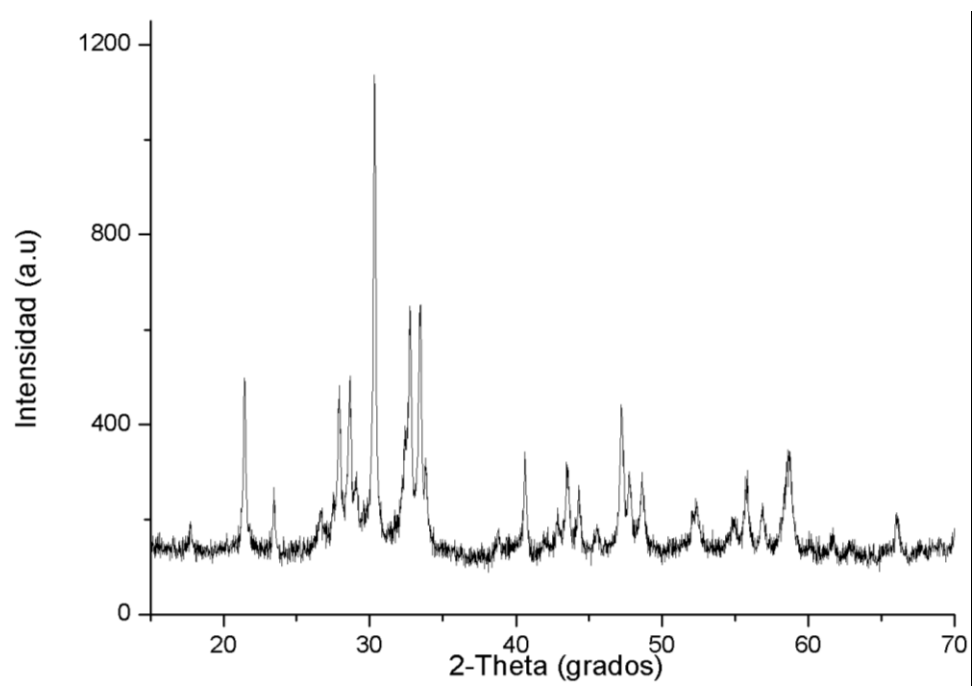


Figura 43. Difractograma muestra C.

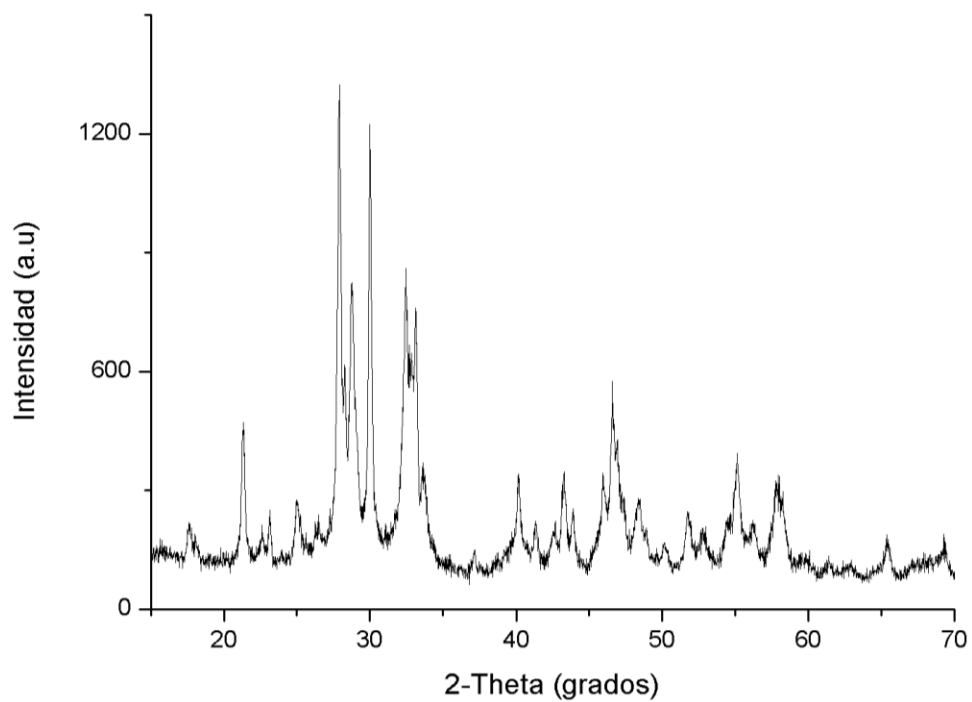


Figura 44. Difractograma muestra D.

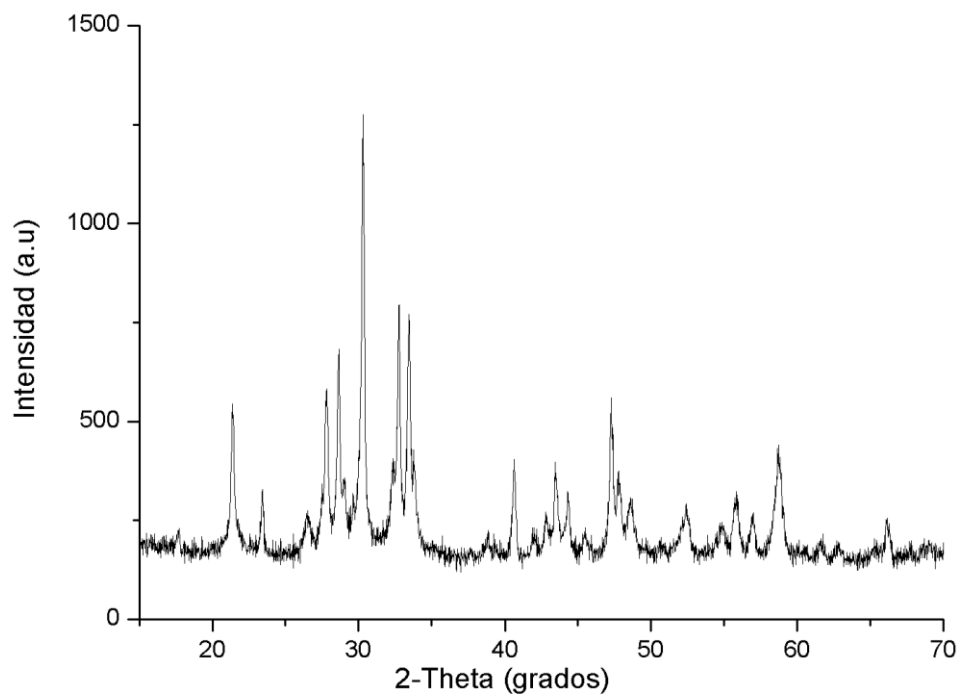


Figura 45. Difractograma muestra E.

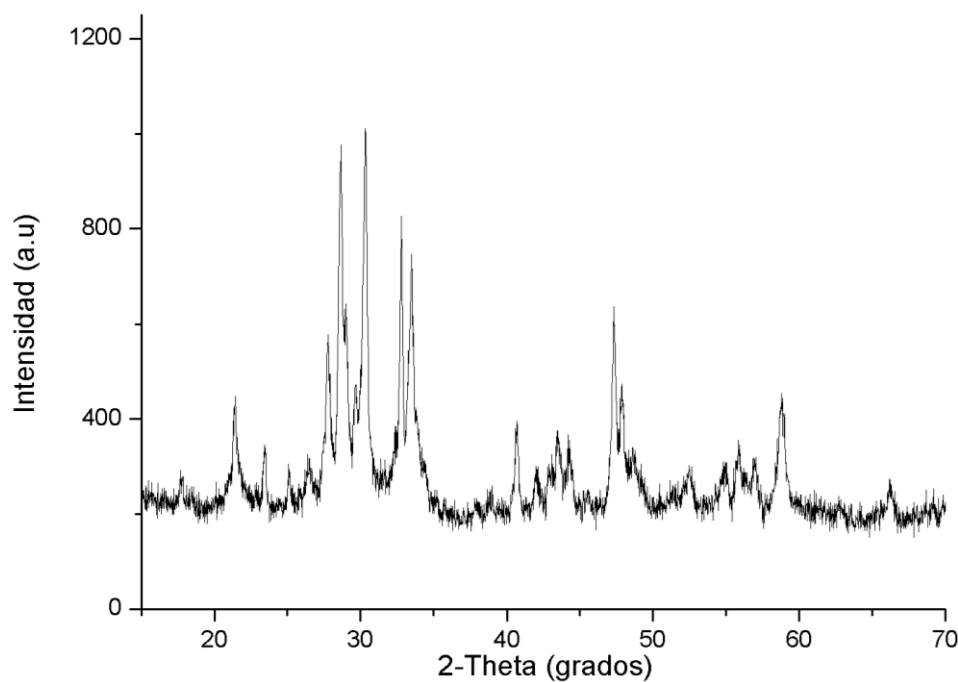


Figura 46. Difractograma muestra F.

6.- LS

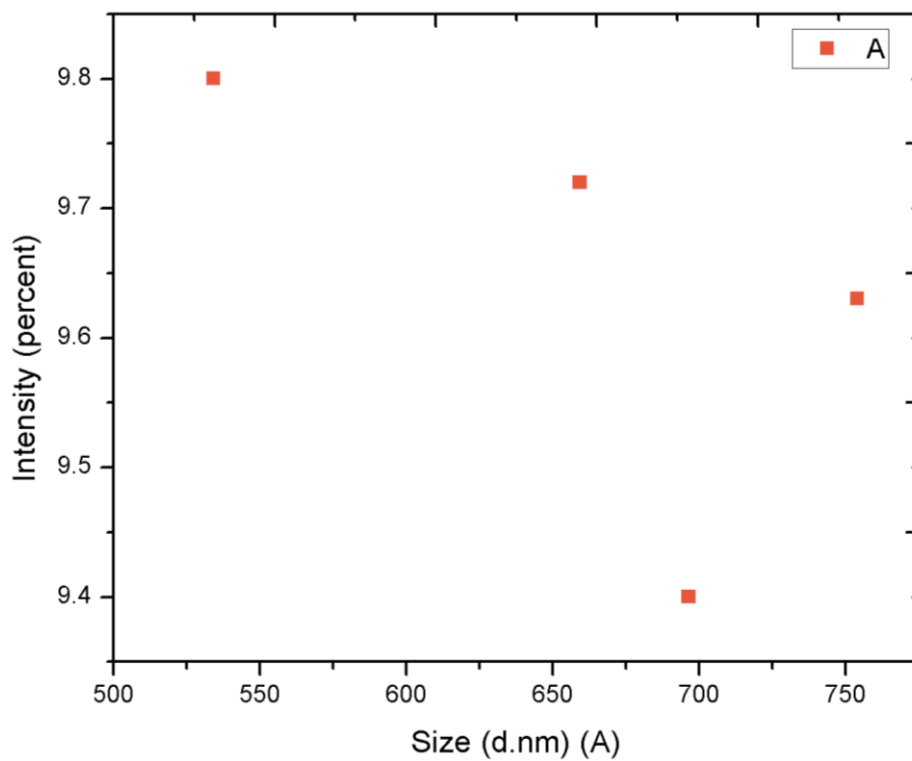


Figura 47. Dispersión de las nanopartículas en la muestra A

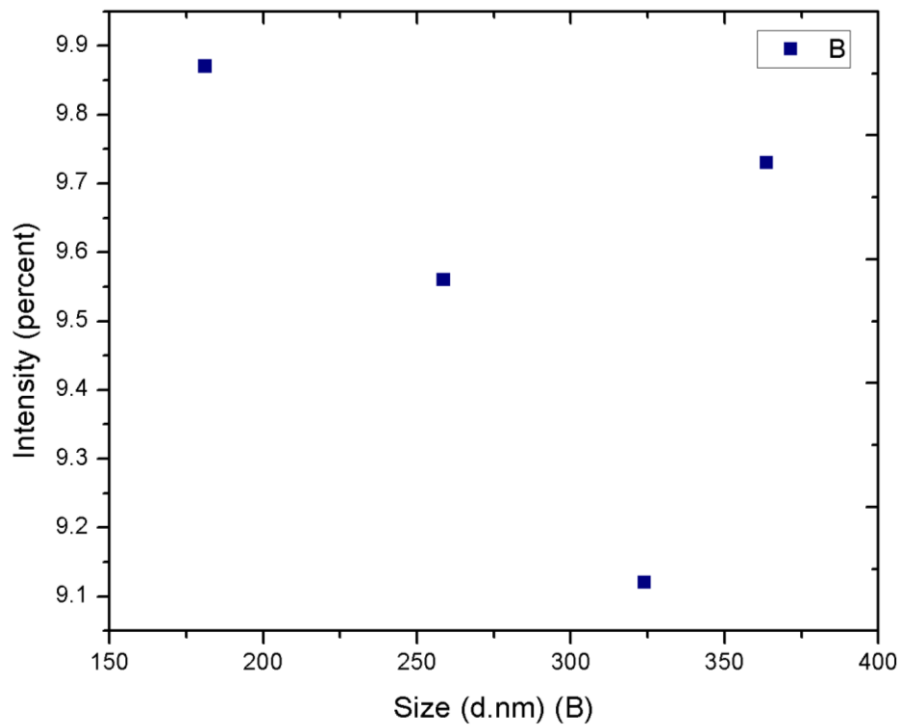


Figura 48. *Dispersión de las nanopartículas en la muestra B*

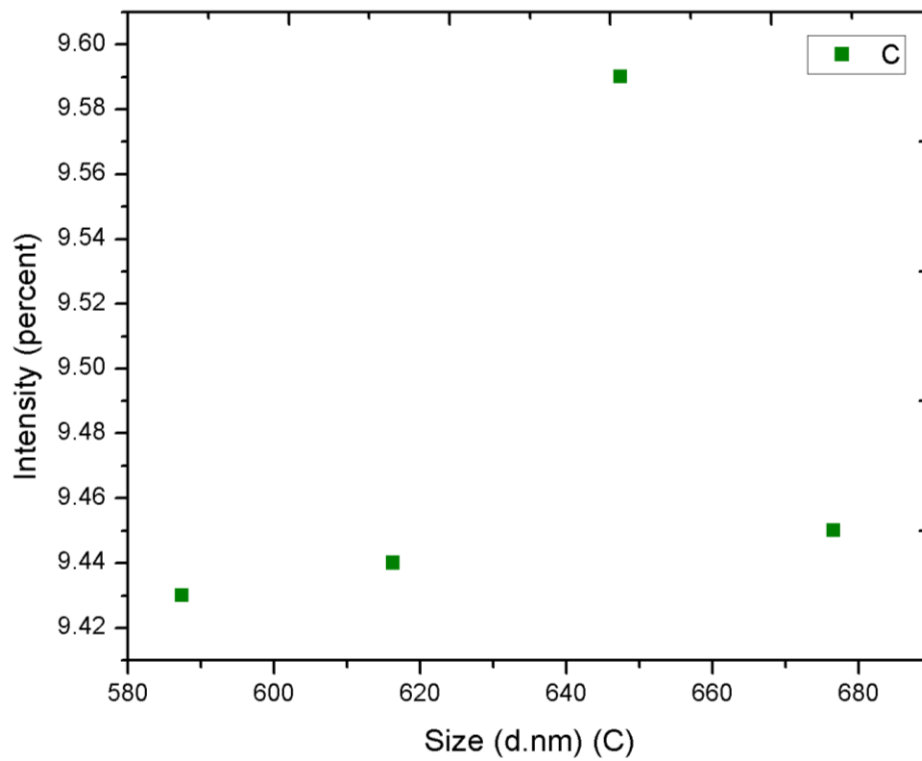


Figura 49. *Dispersión de las nanopartículas en la muestra C*

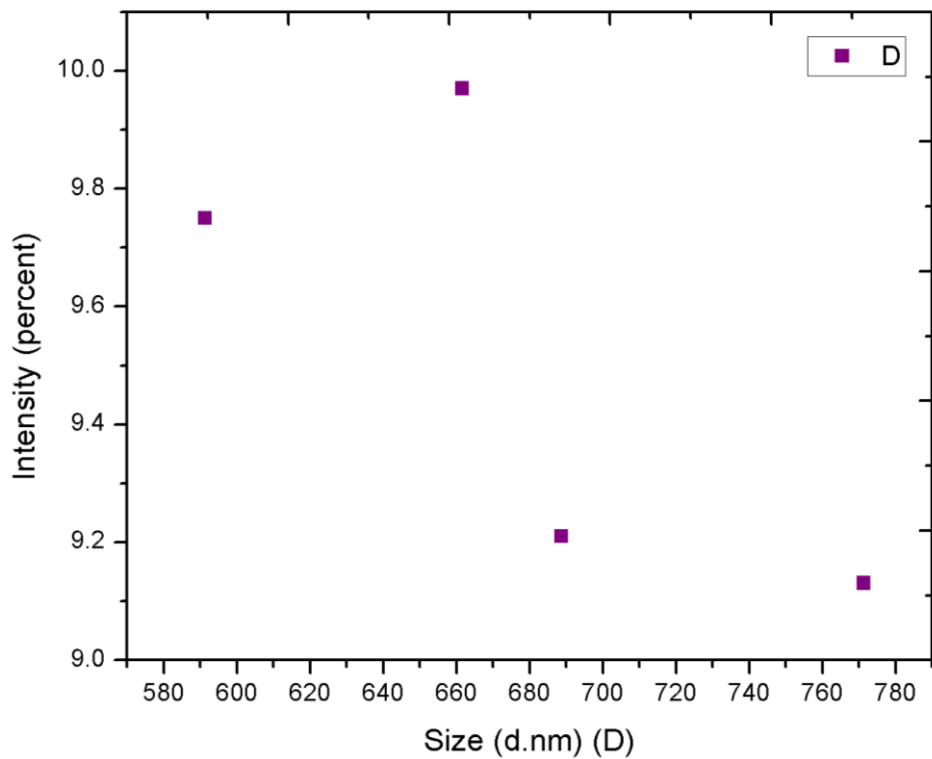


Figura 50. *Dispersión de las nanopartículas en la muestra D*

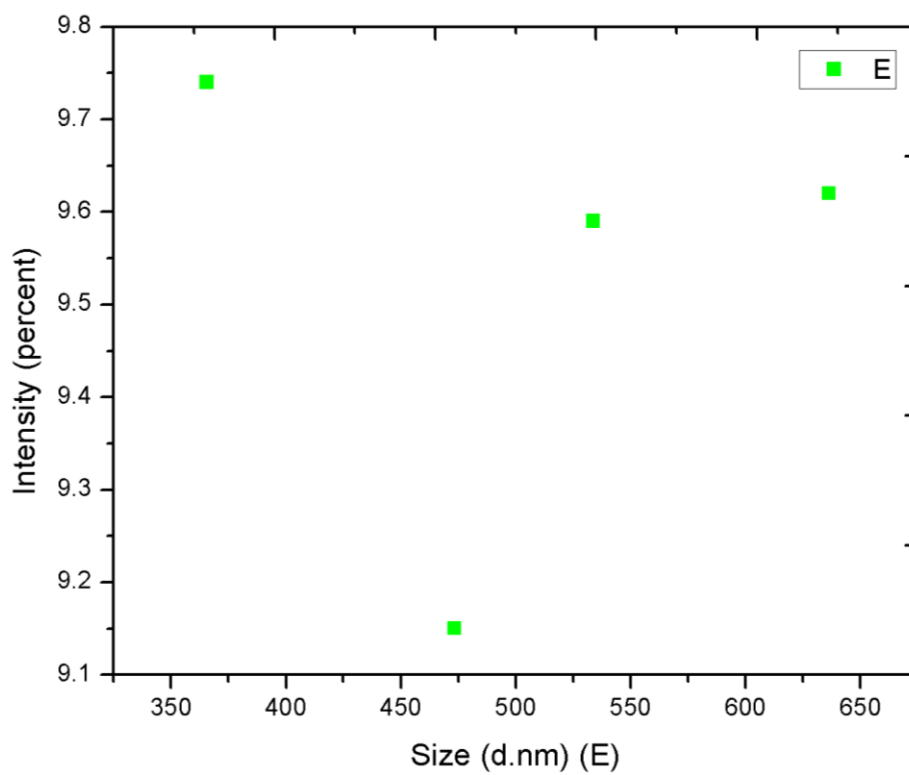


Figura 51. *Dispersión de las nanopartículas en la muestra E*

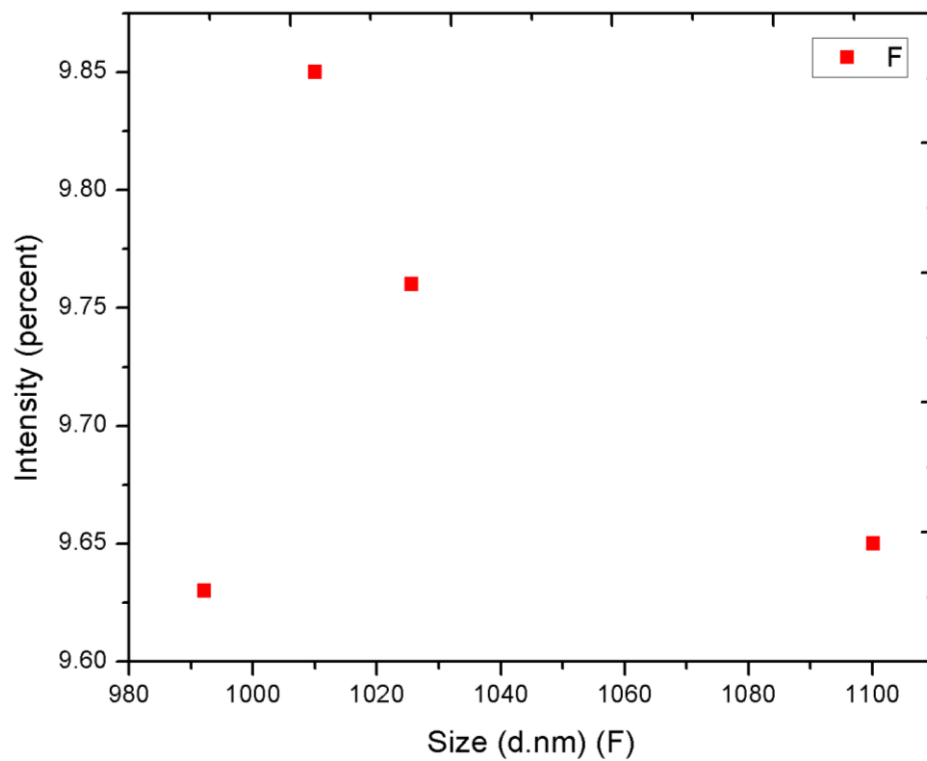


Figura 52. *Dispersión de las nanopartículas en la muestra F*

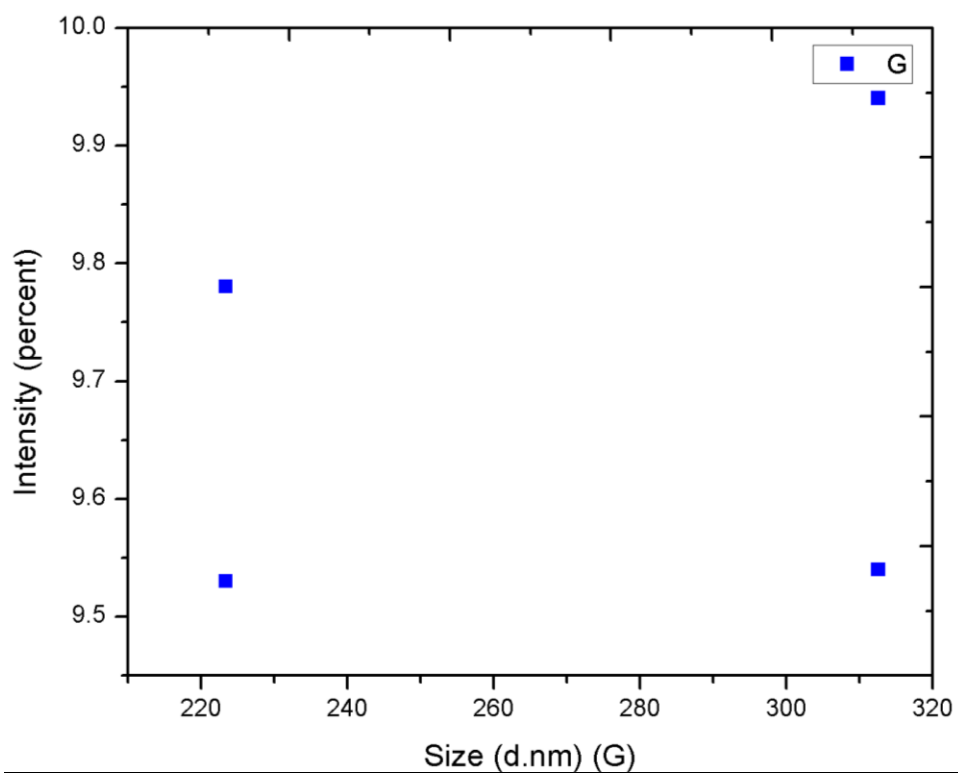


Figura 53. *Dispersión de las nanopartículas en la muestra G*