



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“Obtención de nanopartículas mixtas
de Gd_2O_3 con Cu, Ni y Co”**

T E S I S



MÉXICO D.F.

Agosto 2005



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSTRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México. D.F. el día 8 del mes Agosto del año 2005, el (la) que suscribe Ing. Ángel de Jesús Morales Ramírez alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Esp. en Ing. Metalúrgica con número de registro A020135, adscrito a Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo y cede los derechos del trabajo intitolado "Obtención de nanopartículas mixtas de Gd₂O₃ con Cu, Ni y Co", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección angelmet@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Ángel de Jesús Morales Ramírez

Nombre y firma



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 06 del mes de JUNIO 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE Para examinar la tesis de grado titulada:
"OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MIXTAS DE Gd₂O₃ CON Cu, Ni Y Co."

Presentada por el alumno:

MORALES
Apellido paterno

RAMÍREZ
materno

ÁNGEL DE JESÚS
nombre(s)

Con registro: A

0	2	0	1	3	5
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. FELIPE DE JESUS CARRILLO ROMO

DR. HEBERTO A. BALMORI RAMÍREZ

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DRA. LUCIA TÉLLEZ JURADO

DR. JAVIER A. MONTES DE OCA VALERO

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES
SECCION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACION

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

Resumen

Se obtuvieron nanopartículas de Gd_2CuO_4 , Gd_2NiO_4 y $GdCoO_3$ a través de la novedosa técnica de sol-polimerización. En la primera etapa se determinaron las mejores condiciones de precipitación de los óxidos de Gd, Cu, Ni y Co por separado con los siguientes resultados: mejor extractante el Dietilenglicol, temperatura de reflujo de $180^\circ C$, utilizando cloruros como sal precursora y en una concentración de $5 \times 10^{-3} M$, y realizando el proceso a una relación molar NaOH/metal de 0.4.

De las nanopartículas precipitadas, se caracterizó por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) el Gd_2O_3 , encontrándose que el mismo precipita principalmente dentro del Dietilenglicol y en la periferia de éste y con un tamaño promedio de 59 nm. Se obtuvo un patrón de Difracción de Electrones, donde se observó el comportamiento típico de anillos para materiales nanométricos, y, al analizar la estructura, esta se determinó como cúbica.

Determinadas las condiciones ideales, se obtuvieron las nanopartículas de Gd_2CuO_4 , Gd_2NiO_4 y $GdCoO_3$ con tamaño promedio de partícula de 20, 5.49 y 50.43 nm respectivamente presentando las mismas una distribución cerrada de partículas. Las partículas obtenidas fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Alta Definición (HSTEM) para demostrar que efectivamente se precipitaron los compuestos mencionados anteriormente, encontrándose que el Gd_2NiO_4 precipita en el sistema tetragonal, mientras que el $GdCoO_3$ en el ortorómbico. Para el Gd_2CuO_4 , no fue posible analizar al sistema por la técnica mencionada, sin embargo, tal como con el Gd_2NiO_4 y el $GdCoO_3$, se obtuvieron los análisis EDS que demuestran que ambos metales, Gd-Cu, Gd-Ni y Gd-Co precipitan dentro de las mismas partículas.

Abstract

Nanoparticles of Gd_2CuO_4 , Gd_2NiO_4 and GdCoO_3 have been obtained through de novel technique of sol-polymerazation. In the first stage, the best optimal conditions of precipitation of Gs, Cu, Ni and Co separately were determined with the following results: the Diethtleneglycol as the better extractant, 180°C as the reflux temperature, using chlorides like precursory salts and with a concentration of $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, and making the process in a molar relation NaOH/metal of 0.4

Of nanoparticles precipitated, the Gd_2O_3 was characterized by Transmition Electronic Microscopy of (TEM); founding that the same one precipitates mainly within the Diethtleneglycol and in its periphery with a size average of 59 nm. A Pattern of Electron Diffraction of these nanoparticles was obtained, where de typical ring behavior of nanometrics materials was observed, and, when analyzing the structure, this was determined as cubical.

Determines the ideal conditions, nanoparticles of Gd_2CuO_4 , Gd_2NiO_4 and GdCoO_3 were obtained with a size average of 20, 5.49 and 50.43 nm respectively displaying a closed particle distribution. The obtained nanoparticles were analyzed by High Scanning Transmition Electronic Microscopy (HSTEM) to demonstrate that indeed the mentioned compounds were precipitated, founding that the Gd_2NiO_4 precipitates in the tetragonal system, whereas the GdCoO_3 in the orthorhombic one. For the Gd_2CuO_4 , ut was not possible to analyse by the mentioned technique, nevertheless, as with the Gd_2NiO_4 and GdCoO_3 , EDS analyses were obtained which demonstrates that both metals, Gd-Cu, Gd-Ni and Gd-Co, precipitates within the same nanoparticles.

INDICE GENERAL

	pag
Índice de tablas	i
Índice de Figuras	vi
1. Introducción	1
2. Estado del Arte	4
2.1 Introducción	4
2.2 Definiciones	5
2.3 Propiedades de las nanopartículas	6
2.4 Factores que afectan las propiedades de las nanopartículas	10
2.5 Métodos de producción de nanopartículas	11
2.5.1 Métodos Físicos	12
2.5.2 Métodos Mecánicos	14
2.5.3 Métodos Químicos	15
2.6 Aspectos Químicos del proceso de sol-polimerización	26
2.7 Nanopartículas Magnéticas	32

<u>3.Desarrollo Experimental</u>	42
3.1 Metodología	42
3.2 Disolución	47
3.3 Destilación	47
3.4 Adición de modificador de pH	48
3.5 Precipitación a reflujo	49
3.6 Filtración	50
3.7 Caracterización	50
<u>4. Resultados y Discusión</u>	52
4.1 Polvos iniciales de Gd_2O_3	53
4.2 Contenido de H_2O	53
4.3 Efecto del extractante empleado en el tamaño de partícula	55
4.4 Efecto del tipo de sal metálica precursora en el tamaño de partícula	63
4.5 Efecto de la concentración del modificador de pH en el tamaño de partícula	66
4.6 Efecto de la concentración del ion metálico en el tamaño de partícula	67
4.7 Efecto de la temperatura en el tamaño de partícula	69
4.8 Coprecipitación de óxidos metálicos Gd-Cu, Gd-Ni y Gd-Co	72

Cu, Gd-Ni y Gd-Co	
4.9 Sistema Gd-Cu	73
4.10 Sistema Gd-Ni	76
4.11 Sistema Gd-Co	86
5. Conclusiones	97
6. Referencias	101
7 Apéndices	113
7.1 Magnetismo	113
7.2 Gadolinio	117
7.3 Espectroscopia Raman	118

INDICE DE FIGURAS

Figura		pag
1	Diagrama esquemático de energía donde se presentan los orbitales energéticos	9
2	Obtención de nanopartículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	19
3	Método propuesto por Wakefield y col. [56]	25
4	a) Moléculas de H_2O donde se muestra su dipolo magnético b) El H_2O no se encuentra en forma aislada, sino que forma ligaduras entre sí por puentes de hidrógeno	27
5	Primera capa de solvatación	28
6	Dependencia de la coercitividad con la temperatura y el tamaño para nanopartículas de Fe [63]	34
7	Magnetización de nanopartículas de Gd en función del tamaño de partícula	37
8	Curvas de magnetización para partículas de Gd_2CuO_4	41
9	Metodología utilizada para la obtención de nanopartículas por el método polyol	45
10	Sistema de destilación en Rotovapor	48
11	Sistema para la precipitación por reflujo de nanopartículas por el método polyol	49
12	a) Micrografía de los polvos iniciales de Gd_2O_3 , donde se observa su tamaño micrométrico. La barra representa $10\mu m$, 2500X b) Difractograma de los polvos iniciales con correspondencia a Gd_2O_3 cúbico	54

13	Distribución de tamaños para Cu $5 \times 10^{-3} \text{M}$ a) en Dietilenglicol, b) en TBP, y c) en Etilenglicol	58
14	Distribución de tamaños para Gd $5 \times 10^{-3} \text{M}$ en Dietilenglicol	59
15	Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 , donde se aprecia que las mismas se encuentran “adheridas” a una gota de solvente orgánico 200kX. Las zonas ampliadas presentan 400kX.	59
16	a) Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 , donde se aprecia que las mismas se encuentran atrapadas por una gota de solvente orgánico, 80kX b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd, adicionalmente se detecta P, el cual proviene de la adición de TBP.	61
17	a) Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 250kX, 150 kV. b) Patrón de anillos perteneciente a la micrografía, con los planos (222), (433) y (444) correspondientes al sistema cúbico del Gd_2O_3 .	62
18	Distribución de tamaños para Cu $5 \times 10^{-3} \text{M}$ en Dietilenglicol, cuando se utiliza nitrato de Cu como sal precursora.	65
19	Efecto de la concentración del NaOH en el tamaño de partícula. Se observa que los tamaños menores se obtienen para relaciones de 0.3 y 0.4 para cualquier sistema.	67
20	Efecto de la concentración del ion metálico con el tamaño de partícula	69
21	Efecto de la temperatura de reflujo sobre el tamaño de partícula	71
22	Micrografía de TEM del sistema Gd-Cu.	73
23	Micrografía de TEM de nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, donde se aprecia que las mismas presentan una morfología esférica, 200kX b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de	74

Gd y Cu.

24	Espectro Raman del sistema Gd-Cu en Dietilenglicol	75
25	a) Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 -NiO donde se aprecia que las mismas se encuentran principalmente en los límites e interior del solvente orgánico, 200 kV. La parte ampliada se encuentra a 500kX b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Ni.	77
26	a) Micrografía HSTEM donde se aprecian partículas precipitadas en el seno del dietilenglicol, 250kX. B) Detalle de la Figura 26a donde se han señalado algunas partículas para su mejor visualización	78
27	Micrografía HSTEM de la región mostrada en la Figura 26. De éstas imágenes se obtiene la distribución de la Figura 28. 1,000 kX.	79
28	Distribución de tamaños para una muestra del sistema Gd-Ni obtenida a partir de micrografías de HSTEM	80
29	a) Micrografía de HSTEM de nanopartículas de Gd_2O_3 -NiO donde se aprecia una bolsa de dietilenglicol al centro de la misma. b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Ni, 200 kV. c) Mapeo de Gd, c) Mapeo de Ni.	82
30	Micrografía de HSTEM de una nanopartícula de 6.617 nm de Gd_2NiO_4 . En el recuadro inferior se muestra la distancia interplanar correspondiente a las direcciones señaladas..	83
31	Micrografía de HSTEM de una nanopartícula de 8.5x3.11 nm de Gd_2NiO_4 . En el recuadro inferior se muestra la distancia interplanar correspondiente a las direcciones señaladas.	84
32	a) Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 - Co_2O_3 donde se aprecia que las mismas se encuentran principalmente en los	86

se aprecia que las mismas se encuentran principalmente en los límites del solvente orgánico, 100kX b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Co.

- | | | |
|----|--|----|
| 33 | Nanopartículas de $Gd_2O_3-Co_2O_3$ dentro del dietilenglicol, región tomada de la micrografía de la Figura 32. , 250kX | 87 |
| 34 | a) Micrografía de TEM de nanopartículas de $GdCoO_3$ 400kX b) Patrón de anillos perteneciente a la micrografía, con los planos: 1.- (002), 2.- (021), 3.- (220), 4.- (114) y 5.- (225) correspondientes al sistema ortorómbico del $GdCoO_3$. | 88 |
| 35 | Micrografía HSTEM donde se aprecien partículas precipitadas en el seno del dietilenglicol, 250kX. | 89 |
| 36 | Distribución de tamaños para una muestra del sistema $GdCoO_3$ | 90 |
| 37 | Micrografía HSTEM donde aprecia una nanopartícula de $GdCoO_2$ (parte superior izquierda) que se encuentra rodeada por un material amorfo, en éste caso el Dietilenglicol, adsorbido a la partícula., 4000kX. | 91 |
| 38 | a) Micrografía de HSTEM de nanopartículas de $GdCoO_3$ donde se aprecia una bolsa de dietilenglicol al centro de la misma. b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Co, 200 kV. c) Mapeo de Gd, c) Mapeo de Co. | 92 |
| 39 | Micrografía de HSTEM de una nanopartícula de 5.771 nm de $GdCoO_3$. En el recuadro superior se muestra la distancia interplanar correspondiente a las direcciones señaladas. | 93 |
| 40 | Micrografía de HSTEM de una nanopartícula de 6.895 nm de $GdCoO_3$. En el recuadro superior se muestra la distancia interplanar correspondiente a las direcciones señaladas | 94 |
| 41 | a) Micrografía de HSTEM de nanopartículas, cuya naturaleza no fue posible identificar b) Espectro EDS de la región donde se | 96 |

fue posible identificar, b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Co, además de contaminantes de Si y Cl.

42	Curva de histéresis	116
43	Espectroscopia de Raman de Dietilenglicol	119
44	Espectroscopia de Raman de Gd_2O_3	119
45	Espectroscopia de Raman de CuO	120

INDICE DE TABLAS

Tabla		pag
I	Sistemas producidos de nanopartículas estabilizadas como coloides	21
II	Diferencias entre los métodos controlados por hidrólisis y los que utilizan alcóxidos como precursores	23
III	Sistemas de nanopartículas magnéticas	35
IV	Sistemas de nanopartículas magnéticas con Gd	39
V	Reactivos utilizados en la experimentación	45
VI	Condiciones experimentales de la Etapa I	46
VII	Determinación de contenido de H ₂ O	53
VIII	Tamaño promedio de nanopartículas de óxidos metálicos para diferentes solventes orgánicos	57
IX	Tamaño promedio para nanopartículas de Gd ₂ O ₃	58
X	Distancias interplanares calculadas con el patrón de difracción de electrones de la Figura 17 y comparadas con los valores de la carta 431014 JCPDS y sus planos correspondientes	63
XI	Tamaño promedio de nanopartículas de óxidos metálicos utilizando cloruros y nitratos metálicos como sales precursoras	65
XII	Planos encontrados en las micrografías 30 y 31 para nanopartículas de Gd ₂ NiO ₄ . Carta JCPDS 431014.	85
XIII	Distancias interplanares obtenidas de la Figura 34b y comparadas con los valores de la carta 251057 JCPDS y sus planos correspondientes	88
XIV	Planos encontrados en las micrografías 39 y 40 para nanopartículas de GdCoO ₂ . Carta JCPDS 251057	95

de GdCoO_3 . Carta JCPDS 251057

1. INTRODUCCIÓN

En diciembre de 1959 Richard P. Feynman[1], predijo muchas de las ventajas que tendrían los nanomateriales y que las harían sujeto de investigación exhaustiva: “Quiero describir un campo, en el que se ha hecho poco, pero en el cual existe una gran cantidad de trabajo por realizar. Este campo no es como los otros porque no nos dirá mucho acerca de la Física fundamental,..., siendo en realidad parte de la física del estado sólido en el sentido de que nos dirá cosas de gran interés acerca de fenómenos extraños que ocurren en situaciones complejas. Sin embargo, el punto más importante es que tendrá una gran cantidad de aplicaciones técnicas. De lo que estoy hablando es del problema de manipular y controlar cosas en una escala pequeña”. En general, lo que Feynman planteó fueron las enormes ventajas tecnológicas que tendría el poder controlar la estructura de la materia átomo por átomo, naciendo de ésta manera la Nanotecnología.

Y es que desde ese momento, se avizoraba que las leyes físicas que gobiernan las propiedades de los materiales *macro* (o masivo) no podían ser aplicadas al régimen nanométrico, debido a que las interacciones atómicas son diferentes, lo que produce un gran cambio en las mismas, y en la mayoría de los casos aumentándolas considerablemente con respecto a los materiales masivos. Así, ahora se cuenta con materiales con propiedades mecánicas, magnéticas, eléctricas y físicas superiores a las convencionales, llevando por un lado a la

miniaturización de dispositivos, con la lógica elaboración de equipos cada vez más rápidos y mejores, a la vez que más pequeños, y por otro al desarrollo de nuevas ideas.

Debido a lo anterior, los nanomateriales se han vuelto uno de los campos más activos de estudio en las áreas de la física del estado sólido, la química y la ingeniería, debido a las aplicaciones tecnológicas en que intervienen, por ejemplo, como membranas porosas, detectores de gases, de temperatura, de radiación, catálisis, dispositivos magnéticos, fuentes de emisión de luz, aplicaciones en la electrónica computacional, semiconductores, etc. En el caso de los materiales magnéticos, sus aplicaciones más importantes incluyen imanes permanentes, sistemas de registro magnético, detectores de campo magnético, aplicaciones biomédicas, etc. En consecuencia, uno de los campos en los que más se ha trabajado es en el desarrollo de técnicas de producción de nanopartículas, ya sea para la investigación de sus propiedades particulares, o para la aplicación tecnológica de las mismas.

Gracias al conocimiento adquirido por la técnica de extracción por solventes, estudiada ampliamente para la refinación de minerales, se ha podido desarrollar una nueva tecnología que aplica algunos de los principios de ésta para el desarrollo de la tecnología de sol-polimerización o “polyol”, el cual surge como una posibilidad alentadora para obtención de nanopartículas con propiedades adecuadas y de manera económica.

El presente trabajo utiliza ésta técnica para la obtención de nanopartículas de Gd_2O_3 , el cual es conocido por sus propiedades magnéticas, coprecipitándolo con óxidos de Cu, Ni y Co. Estos sistemas, debido a sus sobresalientes propiedades magnéticas pueden tener importantes aplicaciones tecnológicas, presentan una oportunidad para investigar el efecto de las variables del proceso de sol-polimerización en el producto final.

La hipótesis seguida en éste trabajo es que utilizando el proceso de polyol se pueden obtener nanopartículas de óxidos mixtos de Gd_2O_3 con Cu, Ni y Co utilizando extractantes orgánicos.

A continuación se muestran los objetivos de la investigación:

Objetivo general

- Obtener partículas mixtas en el régimen nanométrico de Gd_2O_3 con Cu, Ni y Co por el método de polyol (sol-polimerización química).

Objetivos específicos.

- Determinar el mejor extractante orgánico para la obtención de nanopartículas por el método polyol.
- Determinar las mejores condiciones de síntesis, tales como: tipo de sal metálica precursora, concentración del modificador de pH, temperatura de reflujo y concentración de sal metálica para la obtención de nanopartículas por el método de polyol.
- Caracterizar por Microscopía Electrónica de Transmisión las nanopartículas obtenidas.

El trabajo consta de un capítulo de Estado del Arte donde se hace una descripción acerca de los conceptos básicos así como los resultados de diversos investigadores que sustentan la hipótesis mostrada y la elección del desarrollo experimental. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en las diversas fases del trabajo así como las observaciones y los análisis correspondientes, para finalmente mostrar las conclusiones obtenidas a partir de las mismas.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1 Introducción

Antes de iniciar el estudio de la obtención de las nanopartículas, es necesario abordar algunas definiciones acerca de diversos tópicos relacionados con los nanomateriales que permitirán una mejor comprensión del tema. Posteriormente se abordarán, en general, las propiedades de las nanopartículas que las hacen sujeto de la presente investigación, las causas que producen que sus propiedades no sean iguales a los materiales masivos, y los factores físicos de las cuales dependen éstas.

Existen diversos métodos para la obtención de nanopartículas, de los cuales se realizará una reseña, poniendo especial énfasis en sus características, ventajas y desventajas así como las propiedades que diversos investigadores han caracterizado en las mismas, con el fin de demostrar que los sistemas de nanopartículas efectivamente proveen de propiedades diferentes que los materiales masivos.

Dentro de los métodos de síntesis a exponer, se encuentran los métodos químicos, los cuales han demostrado una gran versatilidad para la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos con distribuciones de tamaño adecuadas mediante el uso de procesos relativamente sencillos. De entre ellas destaca el método polyol, el cual aprovecha una de las técnicas más estudiadas para la

separación de minerales, la extracción por solventes, para la producción de nanopartículas.

Como en cualquier proceso químico, es necesario conocer las diversas características del mismo, que determinarán las variables críticas que afectarán al proceso, el montaje y el diseño experimental, por lo que se realiza una breve exposición de los mismos.

Ahora bien, es importante señalar que las partículas que se obtendrán son materiales que, debido a su composición química, son susceptibles de tener aplicaciones magnéticas, por lo que se realizará una descripción del estado actual de conocimientos de las propiedades magnéticas que presentan las nanopartículas, remarcando el hecho de que éste tipo de investigaciones tienen menos de diez años de haberse iniciado debido a las dificultades que presenta el poder caracterizar las propiedades magnéticas de sistemas tan pequeños.

2.2 Definición

Existen diversos puntos de vista acerca de lo que es una nanopartícula. Usualmente se les define como aquellas partículas con tamaños desde 1nm hasta 100 nm [2], sin embargo algunos autores han dado en llamar a los materiales con tamaños de entre 0.1 nm y hasta 40 nm: sistemas mesoscópicos cuasicerodimensionales (debido a que en observaciones microscópicas el material parece no tener volumen) o puntos cuánticos o partículas Q (debido a que en éste régimen los materiales se acercan a los estados cuantizados de la materia [3]; aunque en realidad la frontera no ha sido establecida definitivamente.

Las nanopartículas contienen un pequeño número de átomos, que las colocan más cerca de macromoléculas que de macro cristales, sin embargo, existe una clara diferencia entre nanopartículas y clusters, siendo éstos de un tamaño de menos de 0.1 nm y conteniendo menos de 10^4 moléculas o átomos [4].

Otro punto de vista para la definición que se da de ellas lo proporciona la ciencia coloidal, en la cual el sistema formado por partículas dispersadas en un medio homogéneo (un sol) presentan en su seno un importante movimiento Browniano, lo cual generalmente es cierto para tamaños de partícula de entre 1-1000 nm [5]. Desde este punto de vista, los primeros trabajos en nanopartículas, incluidos en la química coloidal, se realizaron por Selmi desde 1843, y desde ese instante se han estado investigando. El punto de inflexión para la utilización de los sistemas coloidales para los procesos de obtención de nanopartículas lo realizó Shulke [6], quien trabajó principalmente con coloides inorgánicos y descubrió que las partículas que forman los mismos pueden aglomerarse y precipitarse muy fácilmente por métodos químicos.

Por otro lado, los nanomateriales o materiales nanoestructurados tienen una longitud característica menor a 100 nm, por lo que también podemos incluir a los recubrimientos. En cambio, las nanofases son materiales con estructuras en tres dimensiones con un tamaño promedio menor a 100 nm. Se caracterizan por tener una gran cantidad de límites de grano en los cuales el arreglo atómico local es diferente al de la red cristalina [4], y abre la posibilidades de crear materiales con nuevas fases o fases metaestables, y por lo tanto nuevos materiales. Por ejemplo, Brian y Tissue [7] han logrado sintetizar una fase triclinica del Eu_2O_3 la cual es metaestable, y que presenta propiedades luminiscentes poco convencionales. Finalmente, los nanocompositos consisten de nanopartículas dispersadas en una matriz continua, siendo heterogéneos en composición en su estructura final. Estos materiales presentan propiedades interesantes ya que es posible obtener aleaciones de materiales comúnmente inmiscibles [4].

3.3 Propiedades de las nanopartículas

En general, las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas no son iguales a las de los mismos materiales de tamaños macroscópicos ni a las del estado atómico. Por ejemplo; en semiconductores, la reducción del tamaño de

partícula produce que en las bandas de valencia exista una reducción por debajo de los niveles normales de la banda de excitación y por lo tanto que el intervalo de energía sufra un desplazamiento hacia el azul [8].

Las nanopartículas presentan propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, termodinámicas, etc., diferentes a las de los materiales convencionales conforme el tamaño de una partícula disminuye, lo que las ha hecho objeto de estudio durante los últimos 40 años a pesar de que las diferencias de propiedades ya se conocían desde hace más de 100 años, pero es solo que ahora es posible contar con las técnicas de caracterización necesarias, tales como la microscopía electrónica de alta resolución que ayuda a conocer la estructura de las mismas, así como sus relaciones interfaciales.

Existen varias diferencias, principalmente estructurales, que provocan el cambio en las propiedades entre partículas de diferentes tamaños. Se ha descubierto que a partir de los 10 nm y hasta llegar a un tamaño algo superior a los 2 micrómetros, las propiedades de un material cambian drásticamente de un tamaño a otro, llegándose a dar el caso de que es posible afectar una determinada característica con la simple adición o sustracción de una pequeña cantidad de átomos.

A la fecha, no existe una teoría que unifique los criterios de el porque de éstas diferencias. Sin embargo, se piensa que debe de ser el resultado de la conjugación de varios factores físicos que producen los cambios en las conFiguraciones electrónicas; entre éstos se encuentran:

- Presentan estructuras cristalinas bien definidas pero no periódicas y comúnmente diferentes a las de moléculas con tamaños mayores, lo que tiene como consecuencia desde el punto de vista práctico que la difracción de Rayos X no pueda ser utilizada, pues no resulta claro en que momento una estructura “compacta” de átomos pasa a la estructura de equilibrio reportada comúnmente. En éstas estructuras se han observado disminuciones en el tamaño de la distancia interplanar, por ejemplo en el CdS estabilizado con un polifosfato; expansiones como en el caso del CdS

recubierto con un polímero [9], o casos, como el del oro, donde la contracción llega hasta aproximadamente un 4.5% con respecto a los parámetros del material masivo de oro [2]. Este cambio parece deberse a que en éstos estados las fuerzas de atracción y de repulsión son mucho mayores que en estados de mayor tamaño, debido principalmente a que es más difícil neutralizar cargas eléctricas, lo que produce que a lo largo de algunos ejes los átomos se contraigan y en otros ejes se expandan con el fin de mantener la carga neutra. En general se favorecen estructuras de equilibrio más compactas, de ahí una posible explicación del incremento de las propiedades de conducción eléctrica, magnética, o del porque las propiedades mecánicas, como la dureza, se ven incrementadas.

- Una fracción importante de los átomos conteniéndose en las nanopartículas se encuentran en la superficie, siendo entonces “solamente superficie”, por lo que ya no es posible considerar a un sólido como un empaquetamiento infinito de átomos cada uno de los cuales es equidistante de sus vecinos. Por ejemplo, para un cristal de CdS de 5 nm de diámetro, el 15% de sus átomos se encuentran en la superficie. Los átomos en la superficie tienen una gran contribución a las características termodinámicas de los sólidos y determinan de manera considerable las transiciones estructurales de las nanopartículas así como de la falta de una temperatura de fusión definida en las mismas [10].
- Debido a su reducido tamaño, la estructura electrónica del material sufre cambios considerables ya que presentan orbitales moleculares perfectamente separados, lo que no sucede en tamaños mayores, donde los orbitales a través de los cuales se desplazan los electrones se encuentran traslapados unos con otros. En las nanopartículas, al no presentarse éste efecto, es posible obtener transiciones electrónicas más “puras”, es decir, con menores interferencias, produciendo que las técnicas espectrométricas sean muy socorridas para determinar las estructuras cristalinas. Este efecto es llamado comúnmente el “efecto de cuantización

por tamaño” (*size quantization effect*), el cual puede ser fácilmente comprendido usando la teoría molecular de orbitales, como se muestra en la Figura 1. Mientras que las nanopartículas presentan orbitales moleculares discretos y energéticamente separados, el incremento de más y más orbitales atómicos que forman a las partículas mayores provoca una evolución gradual de los orbitales, llevado a producir el intervalo de energía de los materiales y en sí propiamente las bandas en la teoría del mismo nombre, lo cual no se presenta en las nanopartículas, donde prácticamente existe este intervalo entre cada nivel energético [9].

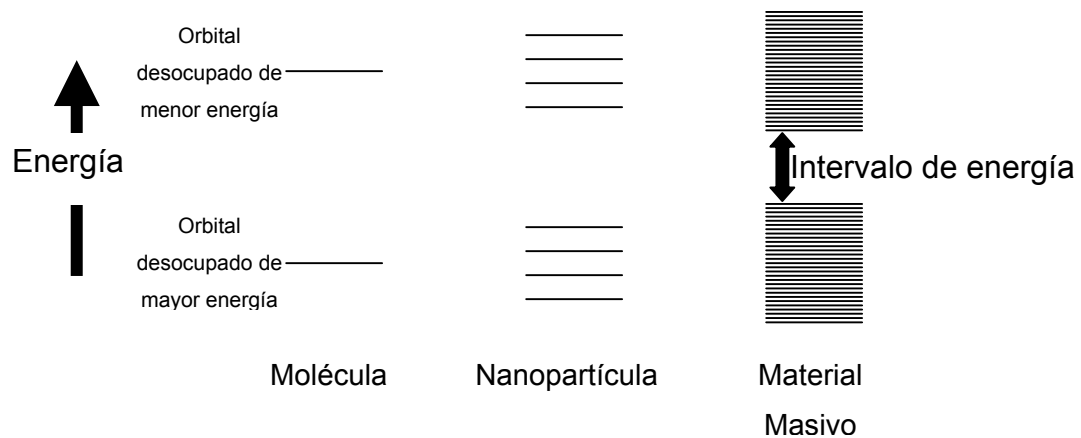


Figura 1. Diagrama esquemático de energía donde líneas representan los orbitales energéticos

- Los electrones de enlace se localizan uno a uno en espacios intersticiales diferentes, lo que produce que no se pueda considerar que los átomos están unidos en puntos fijos, es decir, que los electrones de enlace, aunque en general presentan direcciones preferenciales, no siempre son respetadas, pudiéndose enlazar en cualquier dirección en la que exista un intersticio [9].
- Kubo [11] notó que en éste tipo de materiales, al tener tamaños tan pequeños, existe una fuerte tendencia a permanecer eléctricamente neutros, por lo que se hace muy difícil la adición o sustracción de electrones en los mismos. La manera en que esto afecta el calor específico, la magnetización o la superconductividad es hoy llamado el efecto Kubo. Este

efecto es debido principalmente a que las partículas no obedecen la estadística de Fermi, debido al reducido número de electrones presentes en las mismas.

- El tamaño natural de las nanopartículas es comparable con algunas macromoléculas, lo que determina las peculiaridades observadas durante los estudios de la cinética química de los procesos en las cuales se ven involucradas [10]. Adicionalmente, cuando las dimensiones de las partículas son suficientemente pequeñas, obteniéndose un relación área superficial/volumen muy grande, que minimiza la dispersión de la luz y hace posible aumentar el poder de detección de diversos instrumentos ópticos, entre otros efectos catalíticos [12].
- Los límites de grano de las nanopartículas parecen ser similares a los encontrados en cerámicos, con un estado cristalino desordenado pero no amorfo [13]. Este estado desordenado se encuentra también en la superficie de la nanopartícula, y es debido a que al encontrarse una poca cantidad de átomos en el volumen de la misma, los átomos en la superficie tienen mayores problemas para mantenerse neutros, lo que los obliga a “deformar” la red cristalina en las interfases.

2.4 Factores que afectan las propiedades de las nanopartículas

Independientemente del método de producción de las nanopartículas, en general sus propiedades finales dependerán de los siguientes factores:

- Tamaño promedio. Este debe de ser de entre 1 y 50 nm.
- Distribución de tamaño. Este factor es de suma importancia, ya que al ser las propiedades del material una función del tamaño, en el caso de tener una distribución no uniforme (con una gran variabilidad), se corre el riesgo de obtener un gradiente de propiedades en el sistema, lo cual produce una

gran variabilidad en el mismo, por lo que un buen método de producción deberá de mantener una distribución de tamaños lo más cerrada posible.

- **Morfología.** Se han reportado morfologías esféricas, planas, de disco, etc., cada una de las cuales es factible de tener una aplicación particular. Por ejemplo, dentro de las aplicaciones magnéticas, en los discos duros de las computadoras, se prefieren partículas de forma acicular, mientras que para imanes permanentes se prefieren los materiales compactados a partir de partículas esféricas.
- **Estructura cristalina.** Las propiedades físicas y mecánicas son función de la estructura del sistema. Por ejemplo, se sabe que las mejores propiedades magnéticas del Gd_2O_3 se obtienen con la estructura cúbica en lugar de la hexagonal.
- **Composición química.** Debido a lo reducido del tamaño, la composición química de las partículas debe de ser uniforme con el fin de evitar la presencia de compuestos o fases diferentes a las buscadas.
- **Pasivación.** Es común que en la superficie de las nanopartículas, debido a la alta energía superficial presente, se formen otras fases formadas entre las partículas y reactantes del medio que las contiene, afectando las propiedades de las mismas. Por ejemplo, las propiedades magnéticas pueden verse influenciadas por la presencia de óxidos superficiales.

2.5 Métodos de producción de nanopartículas

Se han desarrollado diversos métodos para la producción de nanopartículas los cuales se han dividido por el tipo de mecanismo principal que gobierna la reducción del tamaño de las mismas. De ésta manera los procesos se han dividido en:

1. Síntesis por métodos físicos.

2. Síntesis por medios mecánicos.
3. Síntesis por vía química.

En realidad esta división es arbitraria, y no refleja siempre la naturaleza del método. Por ejemplo, existen métodos como la Depositación Química a través de vapor (CVD), que pueden ser considerados tanto físicos como químicos.

2.5.1 Métodos Físicos

Entre los métodos físicos, los más ampliamente estudiados son aquellos en los cuales se utiliza una síntesis a partir de una fase gaseosa. En general, presentan las siguientes ventajas [4]:

1. Generalmente producen nanopartículas más puras que las obtenidas por métodos químicos.
2. El control del proceso y las características del producto final son usualmente aceptables.
3. En el caso de los aerosoles, una gota funciona como un pequeño reactor químico en el cual la segregación se minimizan.

Sin embargo, su principal desventaja es que, en general, tienen costos elevados. Usualmente el equipo necesario es costoso y requiere de instalaciones complejas, además es difícil llevarlos a cabo de manera continua, haciendo complicada su adaptación a nivel industrial. Estos métodos pueden ser de diversos tipos:

a) Nucleación homogénea en la fase gaseosa.

La generación de nanopartículas desde una fase vapor requiere del establecimiento de una supersaturación en el sistema. En éste caso puede ser llevada a cabo enfriando monómeros por expansión o mezclándolos con un gas enfriador. Existen diversos métodos para llevar a cabo lo anterior:

- Hornos de flujo.- En un crisol se coloca el material y el mismo es colocado bajo un flujo gaseoso caliente acarreado por un gas inerte. Tiene la desventaja de que el crisol contaminará la muestra [14].
- Reactores Láser.- En éste caso, un flujo de un gas reactante es calentado rápidamente con un láser. Las moléculas son calentadas selectivamente por la absorción de la energía del láser, mientras que el gas solo es calentado por las colisiones con las moléculas reactantes. Una descomposición de la fase gas se lleva a cabo debido al incremento de la temperatura lo que crea una supersaturación, resultando en la formación de una nanopartícula.
- Vaporización de sólidos por láser.- En ésta técnica, se utiliza un láser que evapora una muestra colocada en un reactor dentro del cual existe un flujo de un gas inerte. El material es calentado hasta su vaporización. El vapor es enfriado por colisiones con las moléculas del gas inerte y la supersaturación resultante induce la formación de una nanopartícula. Con éste método Arbuthnoy y col. [15] produjeron nanocristales de Y_2O_3 dopados con europio en tamaño de 7-15 nm utilizando un láser de CO_2 .
- Reactores de flama.- Las nanopartículas son producidas al colocar precursores adecuados en contacto directo a una flama en la cual se llevan a cabo diversas reacciones químicas formando monómeros condensables. La gran desventaja es que se obtienen comúnmente grandes aglomerados difíciles de separar. Con éste método se ha logrado [16] sintetizar nanopartículas de TiO_2 de 2 nm en un sustrato de Platino y con áreas superficiales de hasta $95\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- Reactores de plasma.- Tiene el mismo principio que el de vaporización por láser, solo que la fuente de energía es un haz de plasma. Las nanopartículas se forman cuando se enfrían una vez que salen del haz de plasma.

- Por chispas.- Una chispa es producida entre dos electrodos y se puede utilizar para evaporar el material del electrodo produciendo nanopartículas.
- Por “chisporroteo” (sputtering).- En éste método se vaporizan los materiales de una superficie sólida al bombardearla con iones de un gas inerte a gran velocidad, causando la producción de átomos y clusters. De ésta manera, González y col. [17] produjeron nanopartículas de Mo, Mo-Ni, Mo-W, Al, Co y Al-Co.

b) Ablación láser de sólidos

Es una técnica en la que un láser calienta rápidamente una capa muy delgada del material de un substrato, resultando en la formación de un plasma energético sobre el substrato. En éste caso no existe una nucleación homogénea. Recientemente, Wang y colaboradores [18] produjeron un subóxido de boro vía este proceso.

c) Sistemas de electroesprays

En éste caso se vaporizan gotas de una solución diluida. Escogiendo una concentración apropiada del soluto, es posible obtener nanopartículas en el residuo después de la vaporización del solvente. Tiene la desventaja de que es muy difícil controlar la distribución de tamaño del material formado. Gamero y Fernández [19] formaron nanopartículas de 15-20 nm de bromuro de tetraetil amonio a partir de una solución de formamida y propanol, encontrando que el primero ofrece mejores resultados, debido probablemente a su carácter altamente polar.

2.5.2 Métodos mecánicos

Entre los métodos mecánicos, tal vez el de mayor aplicación ha sido el de mecano-síntesis, el cual consiste en una operación de molienda de polvos de materiales precursores, lo que produce la formación de una estructura de composito nanoescalar del material inicial el cual reaccionará durante la molienda

o durante un tratamiento térmico posterior para formar una mezcla de nanocristales separados con la fase deseada dentro de una matriz de una sal soluble. Por éste método Tsuzuki y col. [20] produjeron nanopartículas de Gd_2O_3 , con tamaños de partícula de 20 nm. Cukrov y col. [21] obtuvieron partículas de SnO_2 en un intervalo de 10-20 nm por éste método.

Otro método existente es la deformación elevada en frío, en la cual se lleva a cabo una deformación plástica de la aleación a baja temperatura. En éste, primero se da una compresión y posteriormente torsión al material. Con éste procedimiento, Dobatkin [22] produjo una nanoestructura cristalina de una aleación Zr-Al-5.9% Mg-0.3% Sc-0.18%,

2.5.3 Métodos Químicos

Los métodos químicos tienen la ventaja de que son más económicos que los anteriores, además de que no es necesario el uso de tecnologías de alto costo (usos de láser, de plasma, de molinos de alta energía, etc.). Adicionalmente, no se requiere el uso de grandes cantidades de energía, por lo tanto, éstas emergen con mejores posibilidades para el procesamiento de nanopartículas de manera continua con una economía de proceso aceptable. Es por esto que la investigación en éstos procesos ha crecido en los últimos años y se ha logrado un considerable avance, pero quedan aún problemas por resolver, entre los que destacan la obtención de distribución de tamaños uniformes y la sustitución de reactivos químicos de alto costo por reactivos económicos. Por otro lado, presentan la ventaja de que es posible la manipulación de la materia a un nivel atómico de tal manera que la cinética de las reacciones se incrementa a baja temperatura [23]. Además, debido a que el mezclado se lleva en ésta escala, es posible obtener una buena homogeneidad química. Ya que existe una clara dependencia de las propiedades de un material a nivel macroscópico con su conformación molecular, es posible diseñar nuevos tipos de compuestos. Los métodos químicos presentan en general las mismas complicaciones comunes. En algunos casos la química es compleja. Además, es muy común el atrapamiento de impurezas, lo que produce

que muchas veces no se llegue a los resultados deseados ya que las propiedades pueden cambiar drásticamente al no ser homogénea la composición. Por otra parte, el escalonamiento del proceso a nivel industrial no siempre es posible. La parte del proceso más difícil de controlar es la de síntesis, donde es posible obtener una aglomeración de las partículas. En general, los métodos químicos se dividen: Procesos de síntesis Sol-Gel, Intercambio Iónico, Micelas, Precipitación homogénea, Síntesis de metales hidrosoles, Precipitación de nanopartículas estabilizadas como coloides y el Proceso polyol.

a) Procesos de síntesis Sol-Gel [24]

Consiste en la preparación de óxidos, aunque se han logrado sintetizar otros materiales. Por ejemplo, Counio y col. [25] precipitaron nanopartículas de CdS:Mn para aplicaciones en semiconductores con un tamaño homogéneo de 5-20 nm modificando las variables del proceso. Adicionalmente, es posible obtener diversas morfologías en el producto final. En éste proceso, los precursores consisten de un metal o de un metaloide rodeado de varias ligaduras. Por ejemplo, los precursores para la obtención del óxido de aluminio incluyen sales inorgánicas, como el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, y compuestos orgánicos como el $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Este último es un alcóxido, la clase de precursores más utilizados en éste tipo de procesos, siendo la razón que estos reaccionan con el agua en una reacción de hidrólisis. A la par de éste proceso, se lleva a cabo un proceso de polimerización en el cual dos o más moléculas hidrolizadas se unen para formar cadenas de polímeros. Esto se lleva a cabo con una agitación que permita la reacción completa. De ésta manera, se obtiene el gel. Posteriormente se lleva a cabo un secado donde el agua y los alcoholes se eliminan del sistema a temperaturas moderadas (aproximadamente 250 °C), dejando como producto un óxido metálico hidroxilatado, el cual presenta algunas veces pequeñas cantidades de compuestos orgánicos. Después se somete a una deshidratación a temperaturas de entre 250 y 500 °C, con lo que se eliminan el agua que se encuentra químicamente unida al orgánico. Finalmente, se lleva a cabo la densificación y estructuración, a una temperatura de entre 700 a

1200 °C, con lo que se obtiene un producto denso. Con éste método se han sintetizado una gran cantidad de sistemas utilizando diversos precursores. Wenxiu Que y col. [26] sintetizaron nanomateriales de sílica-titania para aplicaciones fotónicas. Arbuthnot y col. [15] procesaron nanopartículas de HQSA dopadas con silicio para crear materiales sensores para contaminantes de aguas industriales. Tao y col. [27] obtuvieron nanopartículas de Y_2SiO_3 dopadas con Eu utilizando HNO_3 . Mientras tanto, Stiebler [28] preparó nanocompuestos de la serie $Y_{2-x}Tb_xSiO_5:Eu^{3+}$ para estudios de catodoluminiscencia. Sin embargo, el mayor problema de éste proceso ha sido el poder contar con una distribución de tamaños cerrada, lo cual no se ha podido llevar a cabo de manera satisfactoria, además de que la química del proceso aun se encuentra bajo investigación.

b) Intercambio iónico [18]

Las nanopartículas son producidas en una matriz cerámica por un intercambio iónico seguido de un proceso de reducción. Los iones alcalinos como el litio, sodio, potasio, son intercambiados por iones de cobre o de plata sumergiendo las muestras en un baño fundido de la sal adecuada. La reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de entre 300-650°C por de pocas horas. La muestra con el ion intercambiado es reducida en una corriente de hidrógeno a una temperatura que varía de 300 a 650 °C durante 1 hora. Se han reportado partículas con un intervalo de tamaños de entre 5 y 30 nm.

c) Micelas [29]

El método se basa en el uso de microemulsiones que funcionan como microreactores que pueden controlar el tamaño de las partículas obtenidas. Una microemulsión está compuesta por al menos tres componentes: dos inmiscibles y un surfactante que la hagan termodinámicamente estable. Una vez que se ha obtenido la microemulsión, el método consiste en mezclar los reactivos apropiados para obtener las partículas deseadas. Así, llevándose a cabo un intercambio de

los reactantes de manera muy rápida. El proceso se da en gotas que controlan la forma y el tamaño final de las partículas, siendo éste controlado por el tamaño de las mismas. De ésta manera se han sintetizado partículas de Ni, de aleaciones FeNi, de YBaCuO, etc., todos con tamaños de partículas menores a 100 nm y con una adecuada distribución de tamaños. Levy y col. [30], sintetizaron por éste método nanopartículas de $Cd(1-y)Mn_yS$ con una distribución de tamaño muy estrecha entre 1.5 y 3.8 nm obteniendo un aumento de hasta el 50% en luminiscencia respecto al material masivo. Para lograr esto, se agrego dodecanetiol como agente para evitar el crecimiento.

d) Precipitación homogénea

El procedimiento general involucra reacciones en soluciones acuosas o no acuosas conteniendo sales suspendidas. Una vez que la solución se supersatura, se forma un precipitado ya sea de forma homogénea o no homogénea. Después de que se forma el núcleo, el crecimiento se encuentra regido por difusión, y la temperatura y los gradientes de concentración son los factores determinantes de la tasa de crecimiento. Para formar partículas monodispersas, todos los núcleos deben de formarse al mismo tiempo. Por ejemplo, se ha utilizado la siguiente metodología para obtener nanopartículas de Gd_2O_3 dopadas con Eu [31]. Se disuelve una cierta cantidad de acetato de Eu en dietilenglicol con una pequeña cantidad de agua, se calienta a $100^\circ C$ para promover la completa disolución y se realiza el reflujo para llevar a cabo la precipitación. El dietilenglicol funciona además como dispersante debido a su alta viscosidad. Se enfría y se diluye en metanol para recuperar las partículas, se decanta y el precipitado se lava con metanol. Finalmente los polvos se secan en una estufa como se muestra en la Figura 2.

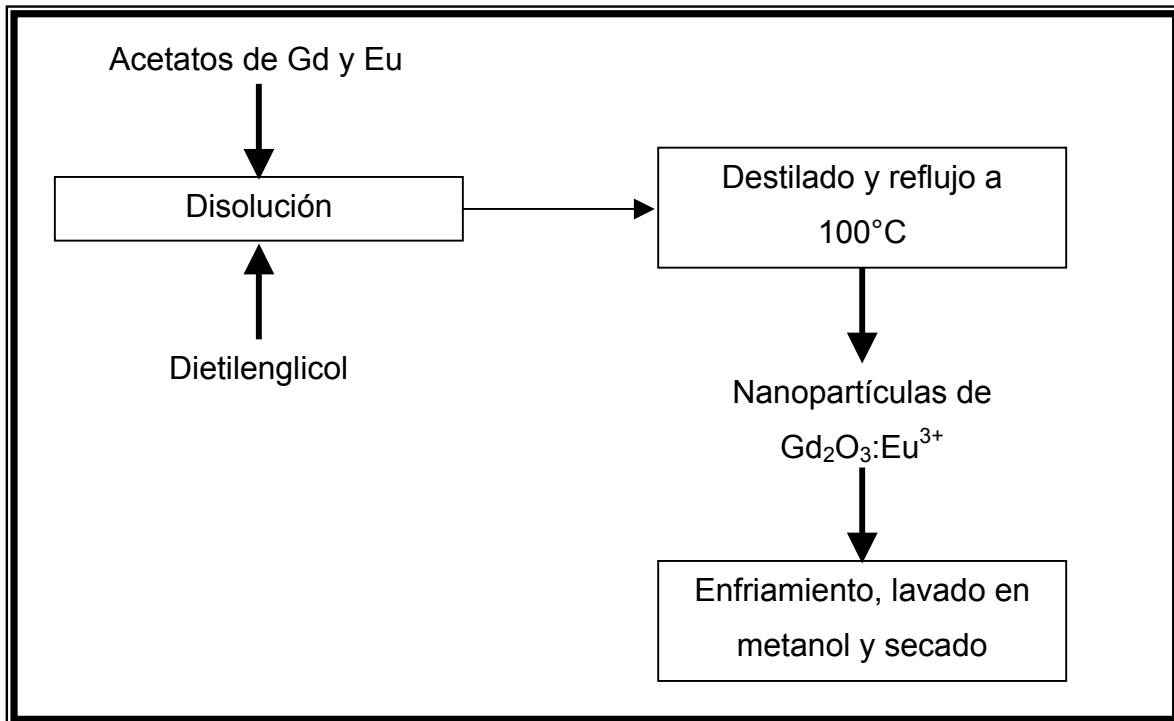


Figura 2. Obtención de nanopartículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Bhattacharya y Agrawal [32] sintetizaron nanopartículas a partir de una mezcla de polvos Gd_2O_3-ZrO mediante una técnica de coprecipitación en una solución de ácido acético, logrando obtener una estructura 100% tetragonal, misma que no puede ser obtenida por el método sol-gel. Li [27] agregó urea a una solución acuosa que contenía nitratos metálicos que permitiera formar $Y_2O_3:Eu^{3+}$ de 43 a 71 nm, encontrando que en estos la celda cristalina del material es menor que la del material masivo, lo que es posiblemente responsable de producir una emisión en azul inexistente en el material convencional y que sería resultado de la reducción del Eu^{3+} al Eu^{2+} .

e) Síntesis de metales hidrosoles

Consiste en obtener nanopartículas a partir de la reacción de una solución acuosa ácida con una sal metálica que reacciona en presencia de un agente reductor.

Para remover posibles iones residuales se hace una diálisis y se puede adicionar un espesador para prevenir la aglomeración [33]. Con éste proceso, Becker [34] preparó dispersiones de sulfuro de zinc coloidal a partir de una solución acuosa de sulfato de zinc y perclorato de manganeso en presencia de alcohol vinílico como estabilizador y modificador de pH. Posterior a esta mezcla, ésta se agita rápidamente y se agrega una alícuota de sulfuro de sodio para obtener finalmente una suspensión clara de partículas coloidales, como resultado encontraron un aumento en la eficiencia de emisión de un 50% respecto al material masivo.

f) Precipitación de nanopartículas estabilizadas como coloides

Algunas veces se le llama también como reducción de polisoles. En general, las nanopartículas se obtienen a partir de la reacción de un agente reductor con un compuesto, usualmente una sal metálica, de tal forma que se logre la precipitación del compuesto deseado. Con éste método, se han sintetizado metales como: platino [35], oro [36], paladio [37], plata y níquel [38] los cuales han sido utilizados como centros de nucleación de materiales ferromagnéticos que deben de tener características morfológicas bien definidas y funcionar como metales activos en diversos procesos catalíticos. Este método puede llevarse a cabo en medio acuoso u orgánico. Por estos métodos se ha conseguido la obtención de diversos sistemas como se muestra en la Tabla I.

Tabla I. Sistemas producidos en medios estabilizados como coloides

Sistema y tamaño	Observaciones
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (40-70 nm) [39]	A una solución acuosa con iones de Y y Eu provenientes de sales de nitratos, se agrega urea como modificador de pH.
CdS (2.3 nm) [40]	Se utilizó una solución acuosa a partir de CdCl_2 y de Na_2S . La solución se llevó a sequedad para posteriormente dispersarla en forma de un sol en un solvente no polar.
$\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (4-9 nm) [41]	Cloruros metálicos se disuelven en presencia de HCl y se agrega gota a gota NH_4 como modificador de pH.
CeO_2 (30 nm) [42]	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ se disuelve en una solución acuosa con H_2SO_4 y la solución resultante se calienta a 90 °C por 6 h.
$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10-30 nm) [43]	Se preparó una solución de ortovanadato de sodio en NaOH y agua, posteriormente se agregó Eu e Y en forma de nitratos y se estabiliza el pH a 11.
$\text{YVO}_4:\text{Ln}$ Ln=Eu, Sm, Dy (10-30 nm) [44]	Nitratos metálicos se disuelven en agua. A la solución formada, se le agrega una solución de Na_3VO_4 y se calienta en una autoclave. Posteriormente, se agrega al producto 1-hidroxietanol ácido difosfónico y se ajusta el pH a 12 agregando NaOH, produciéndose la precipitación de las nanopartículas.

Sistema y tamaño	Observaciones
ZnO (2.5 nm) [45]	Se mezcla una solución de perclorato de zinc en metanol o propanol, posteriormente se adicionó una solución de NaOH con agitación.
FeY (YIG) (20-500 nm) [46]	Se mezcla nitratos de Fe e Y en una solución acuosa de ácido cítrico, se adiciona etilenglicol y se calienta a 80°C.
α -Fe ₂ O ₃ (30 nm) [47]	Se logra a partir de un alcóxido de Fe en una solución etanólica.
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgAl ₂ O ₄ , BaAl ₂ O ₄ y ZnO. (30-250nm) [48]	Se mezcla una sal metálica (acetato o oxalato) con dietilenglicol y H ₂ O.
Ag en una matriz de SiO ₂ . (1-10 nm) [49]	Se mezcla el alcóxido H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃ con AgNO ₃ en una solución etanólica. Se logra la polimerización agregando una solución 0.2 N de amonía.
PZT (Pb, Zr, Ti) [50]	Se mezclan los alcóxidos de Pb, Zr y Ti en una solución de metanol o de propanol, llevada a cabo la precipitación a 76°C y 96°C respectivamente
Fe ₂ O ₃ (40 nm) [51]	Preparadas a partir de una solución acuosa de alcóxido de Fe, en un reactor continuo que permite la producción a nivel planta piloto.
TiO ₂ -SiO ₂ (50 nm- 1 μm) [52]	Mezclaron los alcóxidos de Ti y Si en una solución de etanol, lograron la precipitación agregando hidróxido de amonio.

Como puede observarse de la Tabla I, éste procedimiento se ha utilizado principalmente para la producción de óxidos. Se ha demostrado también que puede ser muy útil para la coprecipitación de óxidos (YAG, Ba-Al, etc.) lo cual representa una clara ventaja. Sin embargo, aún existen desventajas [53]:

1. La nucleación y la cinética de crecimiento producen usualmente perfiles de concentración no homogéneos de los iones metálicos.
2. El mezclado de un metal con una alta solubilidad y uno con una menor, requiere la coprecipitación de sales básicas (carbonatos u oxalatos) o la alteración del comportamiento de la solubilidad. Estos cambios pueden llevarse a cabo usando complejantes, incluyendo iones hidróxido.
3. Los óxidos metálicos en contacto con agua pueden ser corroídos selectivamente.

Otra observación que es posible hacer respecto a la Tabla I, es que existen dos rutas principales: la precipitación en medios acuosos (o controlados por hidrólisis) y la precipitación en base a alcóxidos. En la Tabla II se muestran las principales diferencias entre ambas técnicas.

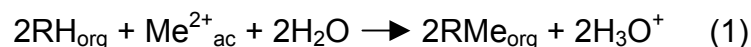
Tabla II. Diferencias entre métodos controlados por hidrólisis o utilizando alcóxidos

Controlado por hidrólisis	Alcóxidos
Se obtienen sólidos cristalinos	Se forman, en general, sólidos amorfos
Muy adecuado para metales medianamente ácidos, M(II) y M(III)	Muy adecuado para metales muy ácidos M(IV) y M(V)
Equipamiento muy simple	Debe de controlarse la cantidad de H ₂ O
La coprecipitación depende exclusivamente en el comportamiento de solubilidad.	Adecuado para coprecipitar metales a partir de alcóxidos homogéneos

g) Sol-polimerización (Polyol)

El uso de extractantes orgánicos para la producción de nanopartículas se ha utilizado principalmente para evitar la aglomeración de las partículas, principalmente con el uso de TOPO (tri-octil fosfina). Este método fue desarrollado por Bawend y col. [54]. Recientemente, Green y O'Brien [55] lo utilizaron con el mismo propósito en un proceso de termólisis para la obtención de nanopartículas de Cd_3PO_4 a temperaturas elevadas en atmósfera inerte utilizando precursores orgánicos.

Recientemente se ha desarrollado una técnica que aprovecha los conocimientos desarrollados en la extracción por solventes para aplicarlos a la obtención de nanopartículas. En éste caso, una solución que contiene una sal del elemento que se desea obtener se mezcla con algún compuesto orgánico extractante, reactivos ampliamente utilizados en la extracción por solventes. Posteriormente, se precipitan las nanopartículas por la adición de un modificador de pH. En general, la técnica consiste en poner en contacto soluciones metálicas con soluciones de solventes orgánicos, los primeros se atrapan selectivamente, se solvatan y extraen al metal deseado, según la siguiente reacción general, donde R es un radical orgánico:



Por lo tanto es necesario contar con el metal en forma iónica, por lo que éste se disuelve en un medio apropiado. Wakefield y col. [56], precipitaron nanopartículas de Eu_2O_3 con de tamaños de entre 2-40 nm, utilizando el procedimiento mostrado en la Figura 3. Utilizaron un cloruro metálico en un ambiente no acuoso utilizando metanol como medio con el fin de evitar la formación de hidróxidos de terbio. Llevó a cabo la extracción con TOPO (tri-octil fosfina), para finalmente lograr la precipitación agregando NaOH. Además encontró las siguientes razones para demostrar la utilidad del TOPO en el proceso:

1. Previene la aglomeración mediante una pasivación estérica.
2. Provee una pasivación eléctrica, ya que, al encontrarse una gran cantidad de átomos en la superficie, los excitones en migración a la superficie pueden desexcitarse vía los ligandos proporcionados por el TOPO.
3. Se encontró que modificando la concentración de TOPO se puede controlar el tamaño final de la partícula, aún cuando ésta entra en el régimen nanométrico.

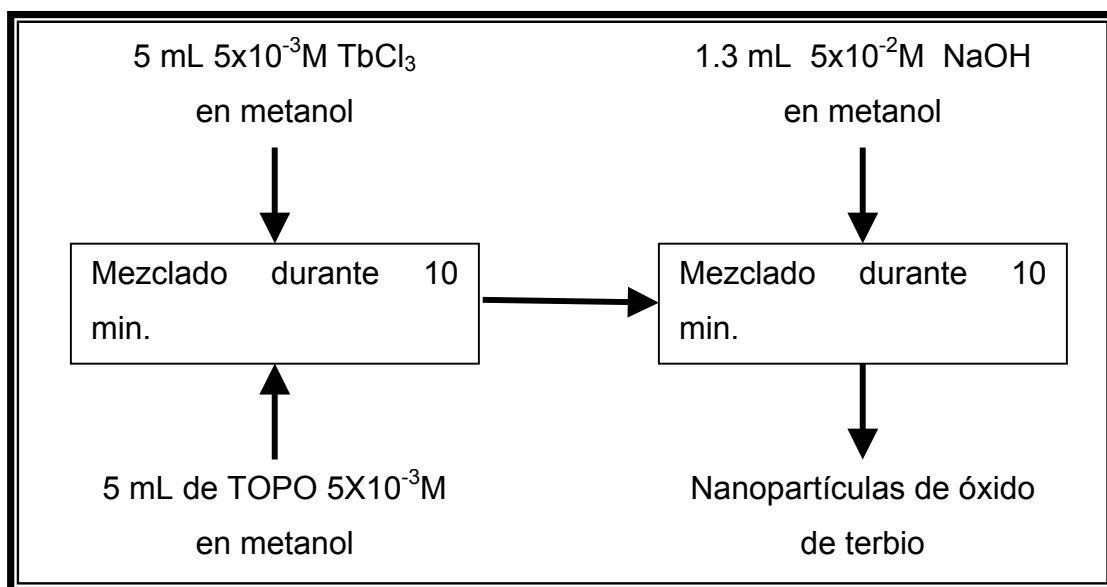


Figura 3. Método propuesto por Wakefield y col.[56]

Sin embargo, en ésta investigación no se analizó el efecto de la temperatura ni de otras variables (concentración de agente modificador de pH, de sal inicial, etc.), y en los resultados del proceso solo se menciona la dificultad de determinar la estructura de las nanopartículas precipitadas.

En la producción de partículas monodispersadas por éste proceso, las características fundamentales son:

1. Separación del proceso de nucleación del proceso de crecimiento.
2. Protección de las partículas para prevenir la aglomeración, debido a que las partículas tienden a agregarse para disminuir su energía superficial.

3. Controlar el suministro del material precursor.
4. Controlar la temperatura y pH de la solución.

Estos parámetros se encuentran en íntima relación unos con otros, y es difícil separarlos, por lo que deben de optimizarse *la concentración del material inicial, la temperatura y el pH de la solución*. Si se agregan dispersantes, éstos deben de utilizarse con cuidado para evitar interacciones químicas no deseadas. Para la formación de partículas magnéticas, las condiciones necesarias son esencialmente las mismas que para las partículas obtenidas por Wakefield, con la única diferencia de que es necesario tener precauciones especiales debido a las fuertes interacciones magnéticas entre las partículas del sistema.

2.6 Aspectos químicos del proceso sol-polimerización [57]

Podemos entender el proceso polyol si separamos y estudiamos los eventos que dan lugar a la formación de nanopartículas de la siguiente manera:

- 1 Formación de una solución que contenga el metal deseado en un solvente orgánico.
- 2 Hidrólisis del sistema.
- 3 Polimerización.
- 4 Nucleación y crecimiento de las nanopartículas.

Formación de la solución

El proceso polyol para obtener nanopartículas implica que, antes que nada, se disuelva una sal metálica en un solvente orgánico, de tal manera que éste quede solvatado (o quelado) por el extractante, ya que de ésta manera se puede trabajar al metal en su estado atómico. Por simplicidad, se ejemplificará el caso del H_2O , aunque los mismos conceptos pueden ser aplicados para solventes no acuosos.

Una molécula de H₂O tiene la forma mostrada en la Figura 4a. El átomo de oxígeno se encuentra rodeado por 4 pares de electrones y existen enlaces covalentes entre los dos átomos de hidrógeno con los pares de electrones del oxígeno formando un ángulo HOH de 118° para el agua en el estado líquido. Esta configuración provee de una polarización permanente de la molécula de agua, con un momento dipolar (μ) definido por:

$$\mu = (\delta q)d \quad (2)$$

Donde el vector de distancia d , se origina desde el centro de las cargas negativas ($-\delta q$) y se traslada al centro de las cargas positivas ($+\delta q$), originando de ésta manera un dipolo magnético de fuerza μ . Esta estructura polar del agua tiene dos efectos importantes: a) el agua presenta, en el lado del átomo de oxígeno, una fuerte carga negativa, y en los del hidrógeno una positiva y b) se fomenta que estas moléculas con dipolos tiendan a unirse entre sí a través de puentes de hidrógeno como se muestra en la Figura 4b, lo que en consecuencia produce que, cuando se disocia el agua, en realidad ésta no se encuentre en el medio acuoso como H₃O⁺ o OH⁻, sino como [H₉O₄]⁺ y [H₇O₄]⁻, producto de la unión de éstos pequeños imanes en el medio.

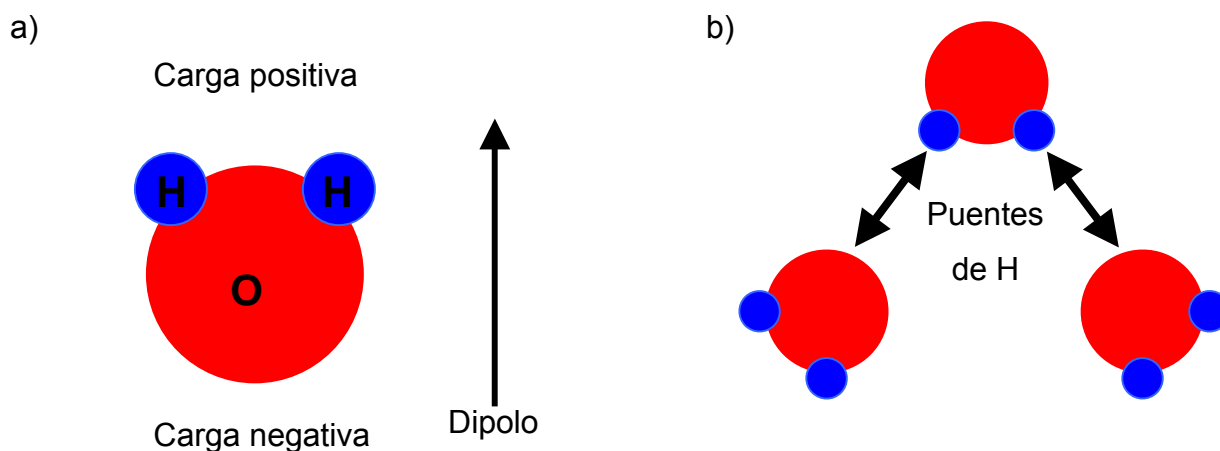


Figura 4. a) Molécula de H₂O donde se muestra su dipolo magnético b) El H₂O no se encuentra en forma aislada, sino que forma ligaduras entre sí por puentes de hidrógeno.

Los solventes orgánicos presentan los mismos efectos, por lo que podemos caracterizarlos en base a sus dipolos. Todos los líquidos que tienen altos momentos dipolares son ideales para disolver solutos iónicos. Dicha propiedad se encuentra relacionada con la constante dieléctrica del solvente (ϵ). En realidad, una alta constante dieléctrica, garantiza la existencia de un momento dipolar permanente.

Ahora bien, puesto que un solvente tendrá éste carácter dipolar, la carga positiva de un catión Z^+ que se encuentre en la solución será atraída hacia la carga negativa parcial de la molécula del solvente, por ejemplo hacia el oxígeno en el caso del agua. En consecuencia, el catión será atrapado por un número N de moléculas de solvente que formarán, en la primera vecindad, su primera capa de solvatación. En la Figura 5 se muestra un complejo de fórmula $[M(H_2O)_N]^{Z+}$, donde el valor de N depende del metal. En la realidad, existe también una segunda capa de solvatación, donde ahora los átomos de oxígeno se acercarán hacia la parte positiva de la primera capa.

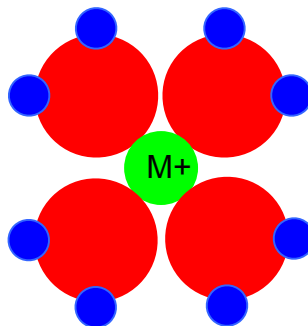


Figura 5. Primera capa de solvatación

Resulta evidente que para la producción de nanopartículas, el solvatar al catión es de vital importancia, ya que de ésta manera, lo que se fomenta es mantener a los iones metálicos separados unos de otros, al estar rodeados por las moléculas del solvente, evitando momentáneamente que precipiten formando partículas.

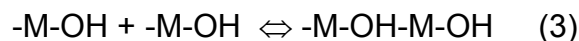
Hidrólisis

La hidrólisis es la desprotonación de un metal solvatado, y consiste en la pérdida de un protón por una o más de las moléculas de agua que rodean al metal M en la primera capa de solvatación. Como consecuencia, se forma un complejo metálico con una ligadura hidroxilo, OH^- , si se llega a perder un protón, o un ligando oxo, O^{2-} en el momento en que el ligando hidróxido pierde otro protón. Esta pérdida de protones se da por la adición de una base a la solución, en el caso de óxidos ácidos, o de un ácido, en el caso de óxidos básicos. En cualquiera de ambos casos, el resultado es obtener un complejo que puede tener únicamente ligaduras hidroxilo (las formas más ácidas del complejo) o hidroxilo y agua (las formas más básicas del complejo). La cantidad de ligaduras hidroxilo formadas dependerá principalmente de la carga del catión.

Polimerización.

Dos complejos mononucleares de M, donde cada uno contiene solamente a un catión M, pueden reaccionar con otro en una reacción de polimerización para formar un complejo polinuclear de dos átomos. Esta reacción, dependiendo de las condiciones, puede continuar hasta producir especies polinucleares más grandes. La polimerización ocurre generalmente si al menos existe una ligadura hidroxilo con el metal M. Ocurrirá sin importar que exista un complejo agua-hidroxilo $[\text{M}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{\text{N}-1}]^{(z-1)+}$ o un complejo oxo-hidroxilo $[\text{M}(\text{OH})(\text{O})_{\text{N}-1}]^{(z-2\text{N}+1)+}$, por lo que se simplifica únicamente al análisis como M-OH. El proceso se da en los siguientes pasos:

1. Condensación por olación. El primer paso para una polimerización incluye la construcción de un puente "ol" en el cual una ligadura hidroxilo queda atrapada entre dos átomos metálicos :



En el caso de los metales de transición suele formarse un puente M-OH-M con la formación de H₂O.

2. Condensación por oxolación. Si se forma un puente “ol” y se sigue agregando iones OH⁻, se formará un puente “oxo” M-O-M en una reacción:



Es decir, se podrán precipitar óxidos metálicos simplemente modificando el pH.

Nucleación y crecimiento

El tamaño de partícula, la distribución de tamaño, la cristalinidad, la estructura cristalina, y el grado de dispersión dependen de la cinética de las reacciones de polimerización. Los factores que influyen la velocidad de las reacciones incluyen la concentración de los reactantes, la temperatura de la reacción, el pH y el orden en que los reactivos son agregados al reactor. Un material multicomponente usualmente es producido por coprecipitación. Sin embargo, no siempre es fácil coprecipitar todos los iones deseados, ya que diferentes especies pueden precipitar a diferentes pH, por lo tanto, es necesario controlar la homogeneidad química y la estequiometría de la solución. En general, el producto de la concentración de los iones en la solución debe ser mayor a la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) para que se lleve a cabo la precipitación:

$$Q = [\text{A}^+]_{ss} [\text{B}^-]_{ss} > K_{ps} = [\text{A}^+]_s [\text{B}^-]_s \quad (5)$$

donde los subíndices s y ss indican las concentraciones en las soluciones saturada y sobresaturada, respectivamente. Q debe ser significativamente mayor que K_{ps} para que la precipitación se inicie.

Por otro lado, las nanopartículas, al tener gran área superficial, usualmente se aglomeran formando grumos o partículas secundarias para minimizar el área superficial o la energía interfacial del sistema. En el caso de las nanopartículas

con propiedades magnéticas, es muy importante el contar con materiales no aglomerados, debido a que el comportamiento de un solo dominio magnético puede no llevarse a cabo si las partículas no se encuentran aisladas unas de otras. Esta aglomeración puede ocurrir en la etapa de síntesis, durante el secado, y los subsecuentes procesos a los que se someta el material. Por lo tanto, es muy importante estabilizar las partículas con el fin de evitar éste efecto por lo que se utilizan surfactantes para producir partículas dispersas.

La aglomeración de las partículas se lleva a cabo la acción de fuerzas de atracción de Van-der Waals y/o por fuerzas que tienden a minimizar la energía superficial del sistema. Existen dos métodos para evitar esto. En el primero la dispersión se crea por medio de una repulsión electrostática que resulta de las interacciones entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas. Este método es generalmente efectivo en sistemas muy diluidos o en medios acuosos o polares. El segundo método involucra la acción de las fuerzas estéricas. Las moléculas de surfactantes pueden adsorberse en las paredes de las moléculas, y sus cadenas liofóbicas se orientarán hacia el solvente. Esta interacción solvente-cadena incrementa la energía libre del sistema y produce una barrera de energía que impide el acercamiento entre las partículas. Este método actúa en medios acuosos y no acuosos, y es menos sensitivo a la presencia de impurezas, además, es altamente efectivo si se tiene una alta concentración de partículas.

Influencia del H₂O en los procesos de precipitación de nanopartículas en el proceso polyol

A pesar de que el H₂O es el solvente universal y que presenta un momento dipolar adecuado para lograr la precipitación de nanopartículas, su contenido deberá ser eliminado del sistema en estudio por dos razones:

1. Su presencia favorece la formación de hidróxidos metálicos en lugar de óxidos.

2. Al aumentar el contenido de agua, se aumenta el tamaño de las nanopartículas. Este efecto fue observado por Pileny y col. [58] al estudiar el efecto del contenido de la misma en las propiedades luminiscentes del CdS. Observó que, para el caso extremo, un proceso con un 40% de H₂O produce nanopartículas de $\cong 40$ Å, comparados con los $\cong 20$ Å con un 5%. Más importante aún, observó que las partículas más pequeñas exhibían una emisión hacia el azul en su espectro de absorción, la cual desaparece conforme aumenta su tamaño. Esta misma observación la corroboraron Motte y col. [59], del mismo grupo de investigación. Pilen y col. [60], en un trabajo posterior, trabajando con el sistema Cd_yZn_{1-y}S, llevaron el contenido de H₂O a 2.5%, logrando obtener partículas aún más pequeñas ($\cong 15$ Å). Levy y col. [61] han atribuido estos efectos a la estructura del H₂O la cual fomenta el crecimiento de la partícula dentro de las gotas en éste tipo de procesos.

2.7 Nanopartículas magnéticas

En el Apéndice 7.1 se hace un resumen de los conceptos básicos del magnetismo. En general, los parámetros que se buscan en partículas magnéticas son los mismos que en otros sistemas, pero en éste caso el tamaño de la partícula es el factor más importante, quedando un poco atrás la cristalinidad y la composición, ya que las propiedades magnéticas se ven fuertemente afectadas en dicho orden. Por lo tanto, las partículas formadas deben ser uniformes en tamaño, forma y con una distribución de tamaños pequeña. Como el resto de las propiedades, el magnetismo se ve fuertemente influenciado cuando se llega a un tamaño nanométrico, debido a los efectos cuánticos. En general, se logra un aumento en dichas propiedades con materiales que pueden ser utilizados como imanes permanentes por su gran magnetización, o como medios de grabación. Por ejemplo, se ha logrado una coercitividad magnética gigante del orden de 2500 Oe (Oersteds) para nanopartículas de hierro en una matriz de sílica [18].

Cuando el tamaño de una partícula decrece, el número de dominios magnéticos disminuye, lo que produce un cambio de estructura de un sistema de multidominios a sistema de dominios aislados con magnetizaciones en una sola dirección. Generalmente, el H_C de partículas con multidominios es menor que en el sistema de un solo dominio, debido a que la rotación del momento magnético en las primeras ocurre fácilmente a través de los límites entre los dominios. La fuerza coercitiva (H_C) de un solo dominio es determinada por la anisotropía cristalina y por la forma de la misma. La H_C debida a la forma de la anisotropía aumenta con el incremento de la relación de aspecto si el tamaño de la partícula permanece constante. Por lo tanto, partículas con un solo dominio son utilizadas preferencialmente para los diversos métodos de grabación magnéticos. El tamaño de partícula para tener un solo dominio en los elementos ferromagnéticos de Fe, Co y Ni es típicamente de algunos nanómetros. Para aplicaciones que utilizan una alta densidad magnética, como los materiales de grabación, es necesaria una alta coercitividad (que representa la resistencia a la desmagnetización) y una alta magnetización. Se ha demostrado que los valores máximos de coercitividad son obtenidos en tamaños muy cercanos a los de la existencia de un solo dominio magnético. Una partícula de Fe de 13 nm presenta una coercitividad de 900 Oe, que es mucho mayor comparados con los 10 Oe obtenidos en el material de tamaño masivo.

Si el tamaño de las partículas es suficientemente pequeño, los momentos magnéticos no muestran orientaciones preferenciales debidas a la agitación térmica, llegándose entonces a un régimen de superparamagnetismo. Estas partículas tienen una fuerza coercitiva muy pequeña y no son útiles como medios de grabación, pero son utilizadas como medios de flujos magnéticos.

En contraste con los materiales alta magnetización, también son necesarios materiales con bajas coercitividades [62]. Los ejemplos típicos son las aleaciones de FeSi y de FeNi que son utilizados en transformadores, cabezas de grabación magnéticas y aplicaciones de microondas. Se ha descubierto que para partículas pequeñas la coercitividad decrece rápidamente. Una aleación con nanocristales de

entre 10 y 20 nm en una fase amorfa muestra valores muy bajos de coercitividad. La Figura 6 muestra la dependencia de la coercitividad en función del tamaño y la temperatura de Fe que tiene un comportamiento similar al Co [63]. La máxima coercitividad obtenida a temperatura ambiente es de 1150 Oe. Partículas menores a 70 Å presentan comportamientos súper magnéticos por debajo de la temperatura ambiente. Esta dependencia es revertida a temperaturas criogénicas teniendo las partículas menores los mayores valores de H_c .

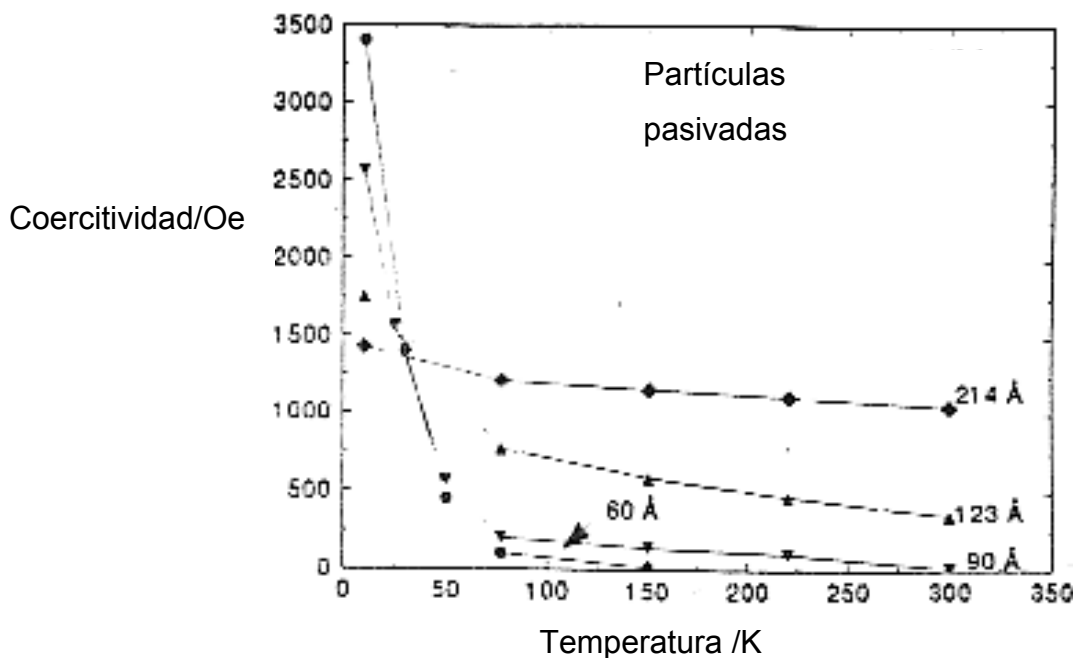


Figura 6. Dependencia de la coercitividad con la temperatura y el tamaño para nanopartículas de Fe [63].

Sistemas de nanopartículas magnéticas

Hasta nuestros días el estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas se ha enfocado a los sistemas de ferritas o con Fe como principal constituyente por razones obvias. Existen dos áreas de interés principales: una dedicada a la obtención de nanopartículas en estado sólido de tal manera que se puedan utilizar como medios de grabación o para imanes permanentes, mientras que otra se ha enfocado a la obtención de coloides con nanopartículas dispersas, utilizados como

medios para separación magnética, trazabilidad de fármacos, contraste de imágenes en resonancia magnética así como para terapias de hipertermia [64]. En la Tabla III se muestran algunos de los sistemas que se han sintetizado y sus características.

Tabla III. Sistemas de nanopartículas magnéticas

Sistema y tamaño	Observaciones
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (10-540 nm) [65]	Proceso polyol a partir de acetatos y agregando NaOH en 1-2, propandiol. Presentan comportamiento ferromagnético pero se ven rodeadas por una capa antiferromagnética,
CoFe_2O_4 (2-14 nm) [66]	Las nanopartículas fueron sintetizadas en una solución acuosa por precipitación homogénea a partir de cloruros precipitados en presencia de NaOH, a temperaturas entre 20 °C y 80 °C. La celda cristalina presenta parámetros reticulares menores en un 10% al material masivo.
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (6-8 nm) [67]	Preparadas por pirolisis a partir de acetilacetona de Fe, se observan grandes coercitvidades
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5 nm) [68]	Precipitación homogénea a partir de nitratos de Fe agregando NH_4OH . Se logró disminuir el comportamiento superparamagnético agregando iones de Si.
Ni y Co (80-120 nm) [69]	Técnica litográfica utilizada en combinación con pirolisis láser para formar conos de los materiales. Se lograron coercitvidades de hasta 600 Oe, sin embargo, los ciclos de histéresis presentan la parte reversible no uniforme.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (16 nm) [70]	Preparadas a partir de nitrato de Fe en un horno de flujo calentado a 90°C. En general, se encontraron magnetizaciones espontáneas y susceptibilidades magnéticas mayores que en el material masivo.

Sistema y tamaño	Observaciones
Fe-Co cubiertas con Al (70 nm) [71]	Se prepararon a partir de una solución de FeSO ₄ con cantidades adecuadas de nitratos de Co y Al, en un medio acuoso y precipitando al adicionar Na ₂ CO ₃ . La adición del Co ayuda a incrementar la magnetización de saturación, mientras que el Al impide el crecimiento y mantiene una forma acicular de las nanopartículas, lo cual es favorable para mantener altas coercitividades.
Mn _{0.68} Zn _{0.25} Fe _{2.07} O ₃ (2-14 nm) [72]	Preparadas por micelas, presentan comportamiento superparamagnético, con altas anisotropías cristalinas y observo falta de coercitividad debido a la rotación de las nanopartículas en el campo magnético.
CoFe ₂ O ₄ (4 nm) [73]	Sintetizadas por hidrólisis de nitrato de Fe y acetato de Co en 1,2-propanediol. Las partículas son superparamagnéticas a T ambiente y ferrimagnéticas por debajo de 180 K. Se observo una constante de anisotropía mayor que en el masivo y H _c =10.3 kOe a 5 K.

Aleaciones magnéticas de Gadolinio [74]

En el Apéndice 7.2 se muestran las propiedades características del Gd. Como cualquier metal, las propiedades magnéticas del Gd se ven afectadas conforme disminuye el tamaño de la partícula, tal como lo demostró Shek y Zhao [75], que determinaron la susceptibilidad magnética del Gd en función del tamaño de partícula, como se muestra en la Figura 7, donde se aprecia un comportamiento en forma de U, el cual es característico de materiales que entran al régimen nanométrico. Obsérvese que a bajos tamaños, la magnetización es muy alta, conforme el tamaño aumenta, la magnetización disminuye por el efecto Kubo para volver a aumentar rápidamente.

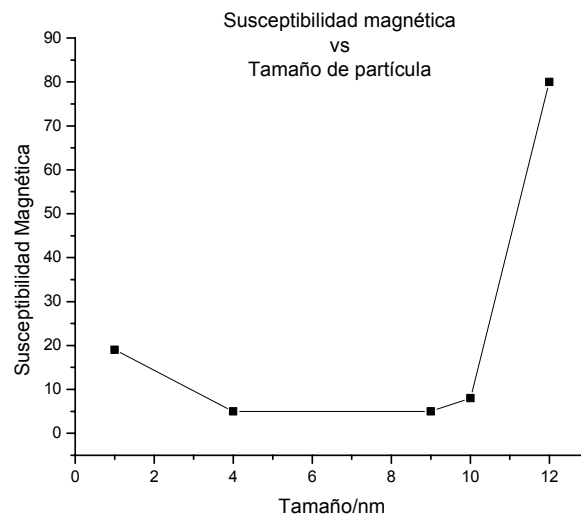


Figura 7. Magnetización de nanopartículas de Gd en función del tamaño de partícula.

Por otro lado, para que un material pueda ser candidato para tener aplicaciones magnéticas debe cumplir con dos requisitos primarios: Una temperatura de Curie relativamente alta (como mínimo arriba de la temperatura del nitrógeno líquido) y una estructura cristalina simple, preferentemente uniaxial (tetragonal, romboédrica o hexagonal). Para lograr lo anterior existen dos posibilidades diferentes: la obtención de compuestos intermetálicos y los cerámicos.

Compuestos intermetálicos

Se han trabajado compuestos intermetálicos binarios con una fórmula general R_xT_y , donde R=Tierra Rara (usualmente Sm, Pr o Gd) y T= metal de transición (Cu, Ni, Co, y en algunos casos Zn), pudiéndose obtener diversas estequiometrías tales como: 1:2, 1:3, 2:7, 6:23, 1:5, 2:17 y 2:14 adicionando boro para ésta última, las cuales presentan una alta energía de magnetización y una alta temperatura de Curie, proporcionadas por los elementos 3d, y una alta anisotropía magnética, proporcionada por los 4f. Sin embargo, al alejar a elementos 3d con tierras raras

disminuye el magnetismo de las primeras, debido al traslape de los orbitales f con los orbitales d. De éstos compuestos, la aleación más utilizada es la conformada por el sistema Sm-Co que ha sido utilizada para hacer imanes permanentes con una alta magnetización espontánea, remanencia magnética y una alta anisotropía cristalina.

Respecto al Gadolinio, se han logrado sintetizar diversas estequiometrías con diversos elementos del grupo 3d. Por ejemplo, Vas'kovskis [76] logró sintetizar películas delgadas de Gd_2Si_5 a través de un proceso de sputtering. Adicionalmente, el intermetálico $GdCu_2$, ha sido ampliamente estudiado en diversas investigaciones debido a sus características magnéticas peculiares. Por ejemplo, M. Rotter y col. [77] lo han utilizado para medir la dependencia del magnetismo respecto a la expansión térmica.

Además, se sabe que forma el Gadolinio compuestos del tipo: GdT_2 , GdT_3 , GdT_5 , Gd_2T_7 , Gd_2T_{17} , donde T puede ser Co o Ni, los cuales, al tener propiedades químicas muy similares es de esperar que forman los mismos compuestos. En general, todos éstos compuestos tienen temperaturas de Curie superiores a 500 K, y en algunos casos a 1000 K. Dentro de éstas aleaciones, destacan el $GdCo_5$ y $GdCo_3$, las cuales presentan bajos momentos magnéticos debido principalmente a la cancelación de las contribuciones magnéticas provenientes de las redes de Gd y Co, a pesar de que el Gd no presenta una anisotropía magnética. En algunos casos se ha incorporado Boro a la red, ya que es capaz además de estabilizar a la misma, obteniéndose un material de alta susceptibilidad magnética, por ejemplo, las aleaciones de $Gd_2Fe_{14}B$ [78] y $Gd_2Co_{14}B$ [79], las cuales presentan una alta anisotropía y temperaturas de Curie de 664 K y 1050 K y un momento magnético relativamente pequeño de $18 \mu_B$ y $5.4 \mu_B$ respectivamente.

Existen también aleaciones intermetálicas ternarias, las cuales, además del elemento del grupo 4f y el 3d, se les agrega preferentemente un metaloide que ayudará a estabilizar la red cristalina. Algunos de los sistemas estudiados se muestran en la Tabla IV, las cuales en general presentan altas magnetizaciones, pero bajas temperaturas de Curie.

Tabla IV. Sistemas de nanopartículas magnéticas con Gd

Sistema	Observaciones
Gd ₂ Ni ₂ Mg [80]	Es el sistema más estudiado de éste tipo pues presenta un comportamiento antiferromagnético característico a una temperatura de 49 K y porque ha podido determinarse perfectamente que el sistema es la conjunción de dos estructuras de GdNi ₂ y GdMg, por lo que es posible estudiar el efecto de cada elemento en las propiedades magnéticas.
GdNi ₃ X ₂ X=Al, Ga, Sn, Si [81]	La utilización de Sn y Si produce una aleación fuertemente ferromagnética a temperaturas menores de 25 K, mientras que la de Si presenta un comportamiento antiferromagnético. Diferencias debidas exclusivamente a la composición puesto que la estructura cristalina hexagonal es prácticamente igual.
Gd ₃ (Fe,Ni) ₂₈ (No,Mo) _x [82]	Se encontró que la sustitución de Fe por Ni produce un aumento considerable de la temperatura de Curie, y una disminución de la magnetización de saturación.
Gd ₂ Co _{17-x} Si _x [83]	La magnetización se da tan solo en la dirección de la estructura romboédrica. Conforme aumenta el contenido de Si, la temperatura de Curie disminuye y cuando se llega al límite de x=7, se observa un cambio en la constante de anisotropía de positiva a negativa.
Gd ₂ MgGe ₂ [84]	El compuesto de estructura tetragonal presenta un comportamiento de estado magnético desordenado arriba de los 150 K, mientras que a temperaturas menores presenta un comportamiento ferromagnético gracias a la alineación de los momentos magnéticos del Gd.

Cerámicos magnéticos de Gd

La idea de obtener cerámicos magnéticos con tierras raras no es nueva, ya que los óxidos de tierras raras son muy estables. Sin embargo, excepto para el Gd_2O_3 , sus temperaturas de Curie se encuentran entre 10 y 100 K, por lo que no han podido ser incorporados en aplicaciones tecnológicas, a pesar de que sus energías de magnetización son en general más altas que para los otros materiales usados industrialmente.

Por otro lado, la investigación de éste tipo de materiales se ha concentrado en los superconductores que presentan las fórmulas generales R_2MO_4 y R_2BaMO_5 , donde R=Tierra rara, usualmente Gadolinio (4f) y M=metal de transición (3f). Aquí, el objetivo de la combinación de iones es el mismo que anteriormente: el elemento 3f proveerá la magnetización y la temperatura de Curie alta, mientras que el Gd aportará una alta anisotropía magnetocristalina. La presencia del oxígeno tiene las siguientes funciones: hacer más estable la red y que el procesamiento sea, en general, un poco menos complicado.

Entre los ejemplos se encuentran el $GdCrO_3$ [85], el cual presenta un comportamiento antiferrimagnético debido a que los momentos magnéticos del Gd se alinean en dirección contraria a los de Cr. Existen casos donde es posible agregar otro metal que ayude a orientar los momentos magnéticos, como en el caso del $(Gd,Y)BA_2Cu_4O_8$ [86], o el $Gd_4TiSe_4O_4$ [87], que fue sintetizado a través de una reacción en el estado sólido de los óxidos correspondientes obteniéndose una estructura donde los átomos de Gd se comportan como los centros de enlace. Otro compuesto interesante es el $Gd_3Fe_5O_{12}$ que es un magneto de tipo granate que tiene una temperatura de Curie de 516°C

Sin embargo, los cerámicos más interesantes son, sin lugar a dudas, los del sistema Gd_2XO_4 (X=Cu, Ni, Co), de los cuales el Gd_2CuO_4 ha sido estudiado ampliamente por sus propiedades de superconducción, además de que presenta altos valores de magnetización. El sistema es usualmente obtenido a partir de un proceso de fusión [88], sin embargo, Mira y col. [89] han logrado obtener nanopartículas de éste sistema a través de un proceso de sol-gel, utilizando como

sales precursoras nitratos de Cu y de Gd, y urea como agente gelificante a temperaturas de 250 °C. Después de secar los geles y obtener las partículas, éstas fueron recocidas a un temperatura de 600°C por 50 horas, obteniendo nanopartículas de 85nm de tamaño promedio. Los resultados de su caracterización magnética demostraron que existe una clara relación entre la temperatura de procesamiento y las propiedades magnéticas finales, causada por la migración del CuO promovida por el aumento de la temperatura de tratamiento. En la Figura 8 se muestra la curva de magnetización (M) obtenidas para una muestra de 1530 nm obtenida bajo un campo de 400 Am^{-1} . La misma presenta dos variantes: en la curva ZFC (Zero Field Cooled) la muestra, antes de ser caracterizada, fue congelada bajo un campo magnético, de tal manera que las partículas se alinearon en la dirección de éste campo, mientras que FC no se realiza ésta operación. Puede observarse que la magnetización es mayor en ZFC puesto que los momentos magnéticos quedaron alineados y por lo tanto no se eliminan unos con otros como en FC. En general, para obtener las curvas de magnetización, es necesario congelar bajo la presencia de un campo magnético, puesto que las nanopartículas, al ser monodominios, fácilmente cancelan sus momentos magnéticos en caso contrario.

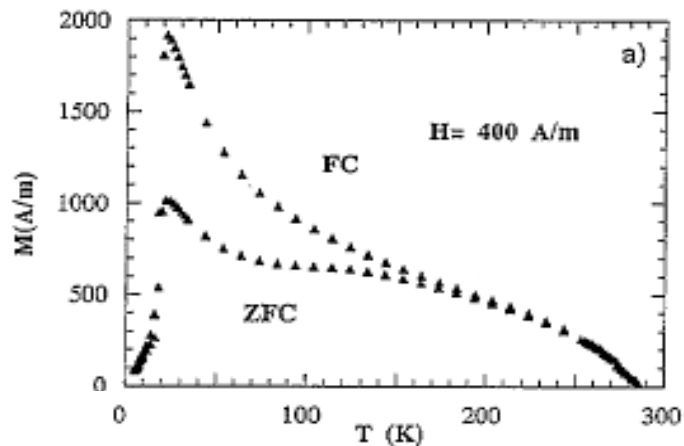


Figura 8. Curvas de magnetización para partículas de Gd_2CuO_4 [89]

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Metodología

El objetivo del presente trabajo es obtener nanopartículas mixtas de Gd_2O_3 con Cu, Ni y Cu utilizando el método químico polyol para posibles aplicaciones magnéticas. Para esto, se propone una metodología que cumpla con las siguientes características:

1. A diferencia del método de Wakefield y col. [56], se debe partir de sales básicas (cloruros o nitratos) las cuales son más baratas que otros precursores utilizados comúnmente, como los alcóxidos. En el caso del Gd, se parte del óxido y simplemente se disuelve en el ácido correspondiente (HCl o HNO_3 , según sea el caso) para obtener la sal deseada.
2. Las sales se disuelven en un extractante orgánico elegido de tal manera que los iones metálicos se solvaten, permitiendo la manipulación de las partículas a nivel atómico.
3. Se destila la solución para eliminar el H_2O y evitar que ésta promueva el crecimiento de las nanopartículas.
4. Se agrega un agente modificador de superficie, TBP (tri-butilfosfato), para evitar el crecimiento de las nanopartículas.

5. Se agrega un modificador de pH que permita la precipitación y polimerización de los óxidos metálicos.
6. La solución se somete a un proceso de reflujo con el fin de proveer la energía necesaria para la precipitación de las nanopartículas formándose un sol coloidal con los óxidos metálicos.

El diagrama experimental se muestra en la Figura 9, mientras que en la Tabla V se enlistan los reactivos utilizados, especificando la etapa experimental en que se usaron. El objetivo del estudio es obtener nanopartículas de óxidos metálicos mixtos, sin embargo, se siguió una metodología en dos etapas: en la primera, se analizaron sistemáticamente las diferentes variables (extractante orgánico, tipo de sal metálica, concentración del modificador de pH, temperatura de proceso y concentración del metal) para la precipitación de los óxidos metálicos por separado de Cu, Ni y Co, siendo la razón para esto que uno de los parámetros necesarios para la caracterización de tamaño de partícula por el Zetasizer es, como se menciona posteriormente, contar con el índice de refracción de la partícula sólida, el cual, para los compuestos Gd_2CuO_4 , Gd_2NiO_4 , $GdCoO_3$, no ha sido determinados y por lo tanto no se cuenta con la referencia bibliográfica de los mismos. Sin embargo, es evidente que las condiciones que funcionaran para la obtención de los óxidos por separado, deberían ser esencialmente las mismas para la obtención de los óxidos mixtos, tal como se demostró posteriormente durante la segunda etapa donde fueron éstos sistemas los precipitados.

Al inicio de la primera etapa, se determinó cual es el mejor extractante orgánico para lograr la precipitación por separado de nanopartículas de los óxidos metálicos de Cu, Ni y Co. Una vez elegidos los dos extractantes que promuevan los menores tamaños promedio así como las distribuciones más cerradas, se analizó la manera en como precipitan nanopartículas de Gd_2O_3 . En éste momento se inicia la caracterización en TEM para demostrar que efectivamente es éste el compuesto que se está precipitando, así como la morfología obtenida. Cabe hacer notar que fue en éste punto donde fue evidente la dificultad que tendría la caracterización debido a la dificultad de eliminar el extractante orgánico, por lo que

fue necesario proponer una etapa de filtración diferente, como se describirá posteriormente.

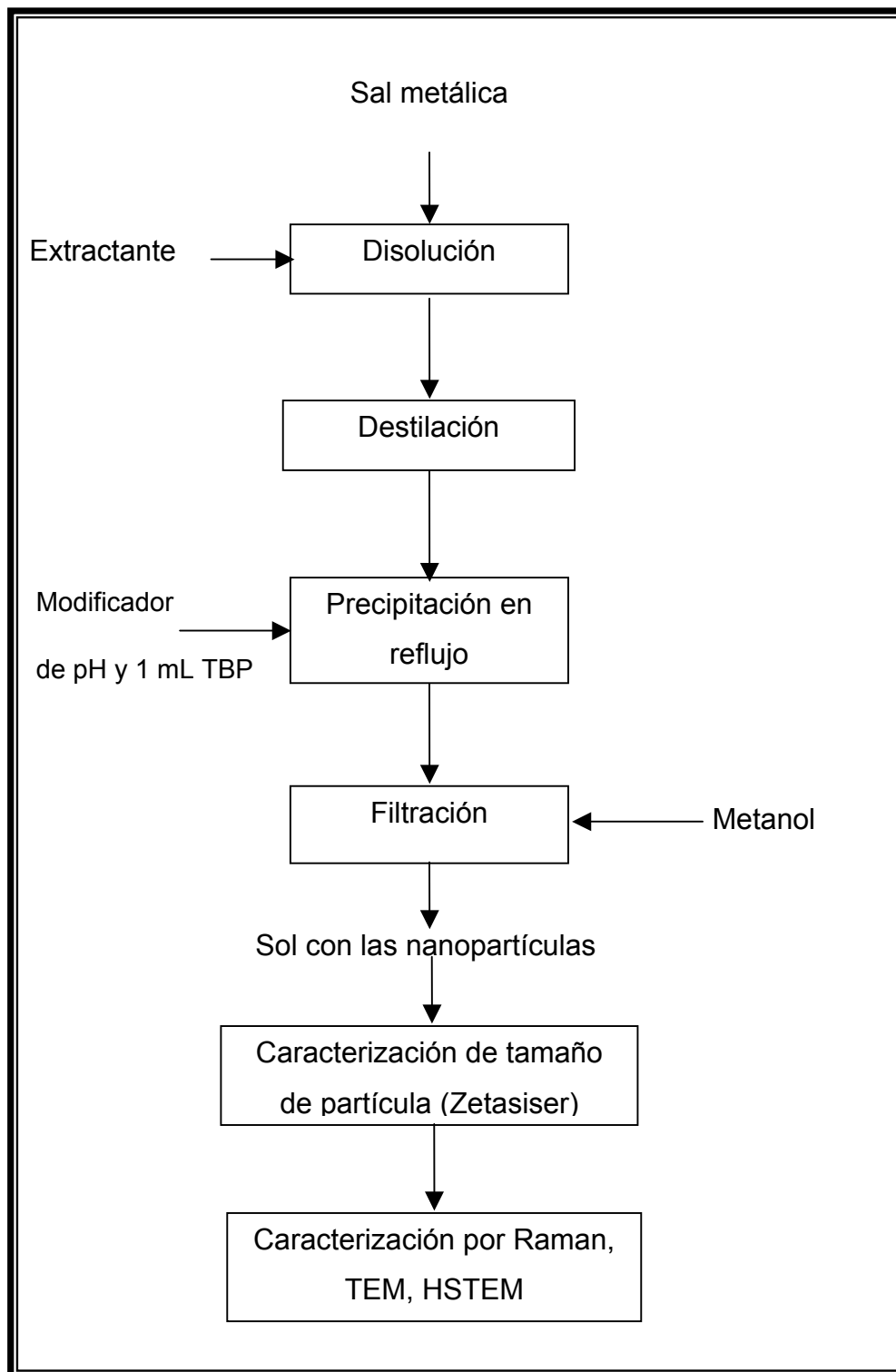


Figura 9 Metodología utilizada para obtención de nanopartículas por polyol

Tabla V. Reactivos utilizados en la experimentación.

Reactivo	Parte del proceso donde es utilizado
Gd ₂ O ₃ , 99.9% pureza, Alfa Aesar	Sal Precursora
CuCl ₂ •, 99.9% pureza, Mallinckrodt	Sal Precursora
NiCl ₂ •, 99.5% pureza, Mallinckrodt	Sal Precursora
CoCl ₂ •, 97.5% pureza, Mallinckrodt	Sal Precursora
HCl, 25% pureza, Químicos Monterrey	Disolución de Gd ₂ O ₃
HNO ₃ , 69% pureza Químicos Monterrey	Disolución de Gd ₂ O ₃
Dietilenglicol, C ₄ H ₁₀ O ₃ , 99.5% pureza Sigma	Extractante orgánico
Etilenglicol, C ₂ H ₆ O ₂ , 99.5% pureza, Sigma	Extractante orgánico
Formamida (ácido fórmico amida), CH ₃ NO, 99.5% pureza, Sigma	Extractante orgánico
2-Hexanol, C ₆ H ₁₄ O, 98% pureza, Sigma	Extractante orgánico
LIX 622	Extractante orgánico
TBP (Tributilfosfato) [CH ₃ (CH ₂) ₃] ₃ P(O) 99.4% pureza, Aldrich	Dispersante y extractante orgánico
Metanol, CH ₄ O, 99.5% pureza, Sigma	Solución de pH y para la filtración
Acetona, C ₃ H ₆ O, 99.5% pureza, Aldrich	Limpieza de toda la cristalería
NaOH, 98.3% pureza, Fermont	Modificador de pH

Ya que se determinó el mejor extractante, se analizaron las mejores condiciones de pH, tipo de sal precursora, concentración de la sal precursora y temperatura de reflujo. Con las mejores condiciones obtenidas, se inició la coprecipitación del Gd con el Cu, Ni y Co, para su posterior caracterización. En la Tabla VI, se muestra un resumen de las condiciones utilizadas para ésta primera etapa de experimentación.

Tabla VI: Condiciones experimentales en la Etapa 1

Variable estudiada	Condiciones Experimentales				
	Ion	Tipo de Sal	Relación moles NAOH/ moles de metal	Concentración ion metálico /M	Temperatura /°C
Tipo de Sal	Cu, Ni, Co, Gd	Cloruros Nitruros			
Relación moles NAOH/moles de metal	Cu, Ni, Co		0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1		
Concentración ion metálico	Cu, Ni, Co, Gd			5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , 1×10^{-2} ,	
Temperatura /°C	Cu, Gd				180, 190, 200

Con las mejores condiciones encontradas, se inicia la etapa 2. A continuación se describe cada una de las operaciones realizadas más detalladamente.

3.2 Disolución

Los cloruros de las sales metálicas de Cu, Ni y Co se disolvieron, cada uno por separado en: Hexanol, Etilenglicol, Dietilenglicol, Formamida, TBP, LIX 622, todos a temperatura ambiente excepto el LIX 622, que fue necesario calentarlo. Para la Formamida fue necesario agregar 2 mL de HCl para lograr la disolución de la sal. Cabe mencionar que se buscó también trabajar con Queroseno, sin embargo, no fue posible disolver las sales en éste. La elección de los extractantes se realizó bajo los siguientes criterios: el Dietilenglicol, la Formamida y el Etilenglicol presentan grandes momentos dipolares, mientras que el LIX 622, el TBP y el Hexanol han demostrado su efectividad como extractantes de diversos metales en los procesos de extracción por solventes.

Para el caso de la disolución del Gd, su óxido se disuelve en 5 mL de HCl y se calienta a sequedad con el fin de formar el cloruro metálico, el cual se disuelve en el extractante elegido. Esta disolución en HCl debe de realizarse con sumo cuidado, ya que si se calienta durante largos periodos de tiempo, el Gd vuelve a oxidarse fácilmente. Posteriormente nitratos de Cu, Ni y Co se disolvieron en Dietilenglicol, mientras que el Gd se disolvió en 5mL de HNO₃ siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. En todos los casos, la concentración utilizada fue 0.01M del metal correspondiente, y a partir de la solución obtenida, se realizaron las diluciones pertinentes, para lograr las concentraciones de $1 \times 10^{-2} \text{M}$, de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ ó $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

3.3 Destilación

Como se mencionó anteriormente, se ha encontrado que la presencia de H₂O favorece el crecimiento de las nanopartículas, por lo que las soluciones obtenidas en las disoluciones de los diferentes extractantes fueron destiladas en un rotovapor Yamato RE 400, mostrado en la Figura 10, a una temperatura de 95°C durante 1 hr, en un baño isotérmico Yamato BM100, para eliminar la mayor cantidad de H₂O en las soluciones.



Figura 10. Sistema de destilación de Rotovapor

3.4 Adición de modificador de pH

Como modificador de pH que iniciará la precipitación de las nanopartículas se utilizó una solución metanólica de NaOH $5 \times 10^{-2} \text{M}$ antes de iniciar el calentamiento. Para el estudio del efecto de la concentración de los iones OH^- en el tamaño final de las nanopartículas, simplemente se agregó al sistema diferentes volúmenes de dicha solución. En el caso estudiado, donde se utilizó una concentración del ion metálico de $5 \times 10^{-3} \text{M}$, se agregó 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2 y 2.5 mL de solución para obtener las relaciones molares NaOH/metál de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 respectivamente. Adicionalmente, junto con el modificador de pH, se agregó 1 mL de TBP, ya que en un trabajo anterior, Ávila [31] demostró que éste tiene la capacidad de inhibir el crecimiento de la nanopartícula para éstos sistemas.

3.5 Precipitación en reflujo

En la Figura 11 se muestra el montaje del dispositivo experimental. Se alimenta la solución correspondiente a un matraz de bola de 50 mL que se acopla a un tubo refrigerante y se inicia el calentamiento en baño María, utilizando aceite para alcanzar la temperatura de trabajo: 180°C, 190°C y 200°C, las cuales se monitorean con una sonda de temperatura acoplada a la parrilla de calentamiento. El proceso tiene una duración de 4 hr, durante el cual los tubos refrigerantes se encuentran enfriados por un Recirculador de Temperatura Constante Polystat, marca Cole Parmer, de tal manera que los vapores que se desprendan de la solución son condensados nuevamente, produciendo de ésta manera el efecto de reflujo y dándole a las partículas la energía necesaria para su precipitación a partir del medio.

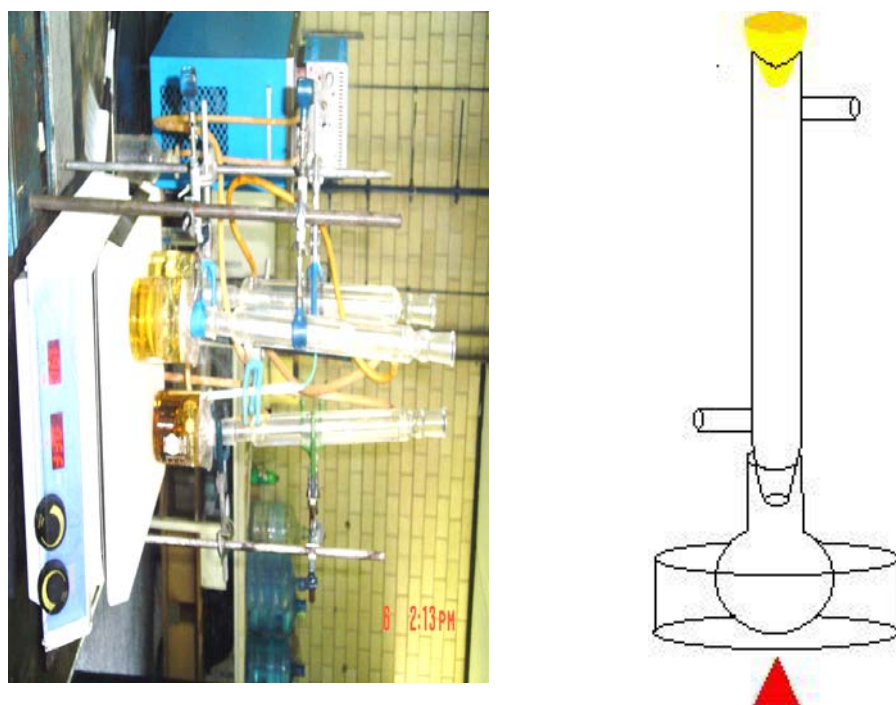


Figura 11. Sistema para la precipitación por reflujo de nanopartículas por el método polyol.

3.6 Filtración

Los soles obtenidos fueron filtrados en un sistema Milipore al vacío con Metanol. Inicialmente el proceso se realizó con filtros de Niotrocelulosa con un tamaño de poro de $0.45\mu\text{m}$, sin embargo, después de los primeros análisis en el TEM se observó que los extractantes no estaban siendo eliminados completamente, creando problemas para la caracterización, por lo que se decidió incluir una segunda etapa de filtrado con filtros de acetato de celulosa de $0.2\mu\text{m}$. Como se comprobó posteriormente, esta segunda etapa proveyó de soles más limpios, sin embargo, no se logró la completa eliminación del extractante

Después de filtrarse, las soluciones fueron dispersadas en un baño ultrasónico por 30 minutos para prevenir la aglomeración de las nanopartículas. Todas las operaciones descritas anteriormente fueron realizadas en el Laboratorio de Análisis Metalúrgicos, ESIQIE IPN.

3.7 Caracterización

Para la caracterización de los soles con nanopartículas producidos se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

- Determinación de contenido de H_2O . Se realizó en un titulador potenciométrico Multiohm E551, que trabaja con la metodología de Karl-Fischer, ESIQIE, IPN.
- Zetasizer.- Se utilizó un Zetasizer de Malvern Instruments Ltd., con un límite inferior de detección de 5nm , ubicado en el CEPROMIN, ESIQIE-PN, para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas estabilizadas como soles. Para cumplir con esto, es necesario alimentar al software del equipo con el índice de refracción del solvente y con el del sólido a medir. En los casos donde no fue posible encontrar referencias bibliográficas acerca del índice de refracción del solvente, éste se midió directamente en

un refractómetro óptico Milton Roy Company, ubicado en el Laboratorio de Análisis Metalúrgicos, ESIQIE-IPN.

- Espectroscopia de Raman. Se utilizó un Espectrofotómetro de Raman, Laboratorio de Química aplicada, UAM Azcapotzalco, con en fin de obtener las especies sólidas presentes en los soles formados.
- Microscopía Electrónica de Barrido. Se utilizó un Microscopio SEM JEOL 6300, CEPROMIN, ESIQIE-IPN, para caracterizar los polvos iniciales de Gd_2O_3 .
- Microscopía Electrónica de Transmisión. Se utilizó un Microscopio TEM JEOL -20000 FXII equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS), CEPROMIN, ESIQIE-IPN, para analizar las nanopartículas que dieron los mejores resultados obtenidos en el Zetasizer, para determinar su estructura cristalina, morfología y distribución de tamaño obtenido.
- Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. Se utilizó un Microscopio TEM de Emisión de Campo JEOL 2010 SEG FASTEM con una resolución punto a punto de 0.19nm, Instituto de Física, UNAM, para analizar las nanopartículas que fueron más fácilmente observadas en el TEM, con el fin de determinar su estructura cristalina, morfología, análisis químico y distribución de tamaño obtenidos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de iniciar el proceso de obtención de nanopartículas es necesario determinar el tamaño de partícula inicial del Gd_2O_3 así como su estructura cristalina.

Posteriormente se inicia la experimentación. Las sales metálicas se disuelven en el extractante y se destila el H_2O , por lo que es necesario determinar si el proceso de destilación se halla funcionando correctamente. Con dichas soluciones se realiza el proceso de precipitación a reflujo en el cual se evaluará en primer lugar cual extractante orgánico provee los mejores resultados para los óxidos de Cu, Ni y Co, así como para el Gd, el cual es analizado en TEM como análisis preliminar del tipo de óxido que se obtiene así de su morfología.

Determinado el mejor extractante, se inicia el estudio de las mejores condiciones de precipitación para la obtención, en primer lugar, de los óxidos sencillos y posteriormente, de los óxidos mixtos, para terminar con la caracterización de las nanopartículas obtenidas.

4.1 Polvos iniciales de Gd_2O_3

En la Figura 12a se muestra una micrografía obtenida por SEM de los polvos iniciales de Gd_2O_3 , en los cuales se observa que el tamaño de los mismos es del orden de micrómetros y con una distribución muy amplia, con una morfología prismática. En la Figura 12b, se muestra el difractograma de los mismos polvos, en el cual se encuentran indexados los planos correspondientes al sistema cúbico del Gd_2O_3 con un parámetro reticular de 10.813Å, proveniente de la carta 431014 de la base de datos JCPDS.

4.2 Contenido de H_2O

El primer paso del proceso de obtención de nanopartículas de óxidos metálicos consiste en la eliminación lo más completa posible de H_2O en la solución inicial para evitar que ésta promueva el crecimiento de las partículas durante el reflujo, para lo cual. Para esto, se destilan las soluciones en un rotovapor antes de llevar a cabo la precipitación. Para comprobar la eficiencia de ésta etapa, se determinó el contenido de H_2O por el método de Kart-Fischer de soluciones con concentraciones de $5 \times 10^{-3} M$ de los iones metálicos de Cu, Ni, Co y Gd en dietilenglicol, antes y después de la destilación. En la Tabla VII se muestran los resultados obtenidos.

Tabla VII. Determinación de contenido de H_2O en Dietilenglicol.

Solución	% H_2O antes de destilación.	% H_2O después la destilación.
Cu	20.85	0.89
Ni	23.05	0.55
Co	22.04	1.05
Gd	20.10	0.25

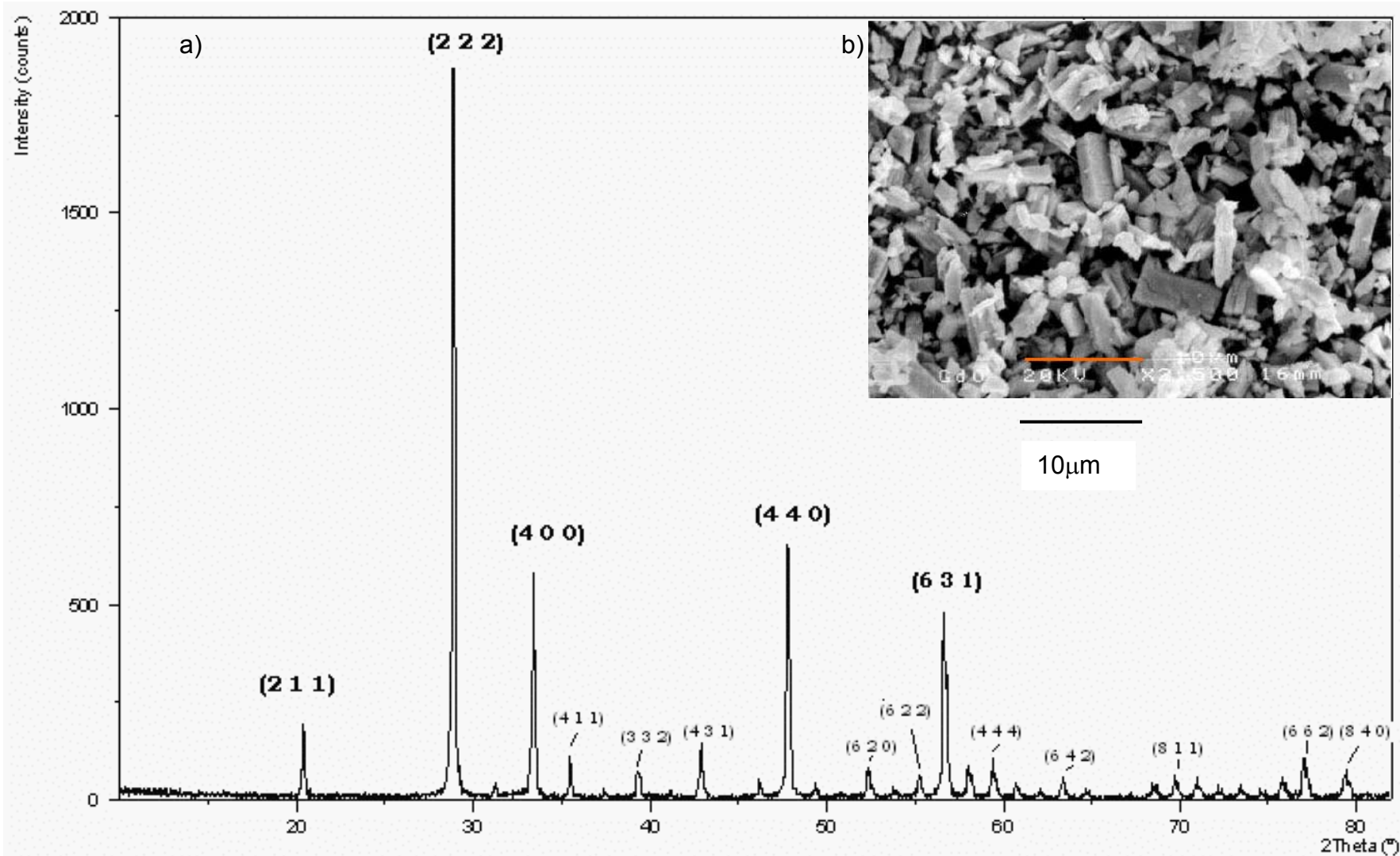


Figura 12.a) Micrografía de los polvos iniciales de Gd_2O_3 , donde se observa su tamaño micrométrico. La barra representa $10\mu m$. JEOL 6300, 2500X a 20kV. b) Difractograma de los polvos iniciales con correspondencia a Gd_2O_3 cúbico.

Con los resultados mostrados en la Tabla VII, es posible afirmar que el proceso de destilación de 1hr a 95°C en el Rotovapor es la adecuada ya que se puede eliminar más del 95% del H₂O en todas las muestras analizadas y por lo tanto se utilizará en todas las soluciones utilizadas posteriormente y evitando realizar un estudio en otras condiciones. Con el fin de que las disoluciones no se rehidraten, todas las soluciones fueron guardadas en un desecador.

4.3 Efecto del extractante empleado en el tamaño de partícula

Para determinar que solvente provee de mejores tamaños de partícula, se utilizaron las siguientes condiciones de experimentación:

- Concentración del ion metálico: $5 \times 10^{-3} \text{M}$ proveniente de cloruro metálico
- Volumen de muestra: 30 mL
- Tiempo de reflujo: 4 hr
- Modificador de pH: 1 mL de solución metanólica de NaOH 0.04 M
- Inhibidor de crecimiento: 1 mL de TBP

Los resultados obtenidos para de tamaño promedio, medido a través del Zatesizer, de los diversos extractantes se muestran en la Tabla VIII. Se observa que los mejores resultados para la precipitación del Cu se obtienen utilizando Dietilenglicol, TBP y Etilenglicol, ya que con los tres se obtienen nanopartículas y la diferencia entre el menor tamaño obtenido, el Dietilenglicol, y el de mayor de los tres, el Etilenglicol, es de tan solo 11 nm. Para poder determinar cual de los tres será el utilizado, se procedió a analizar la distribución de tamaños para los tres extractantes, que es el segundo parámetro en importancia después del tamaño promedio.

Las distribuciones obtenidas en el Zetaseizer se muestran en la Figura 13a para el Dietilenglicol, en la Figura 13b para el TBP y en la Figura 13c para el Etilenglicol. Al analizar éstas Figuras, se observa que la distribución se encuentra mucho más cerrada en el caso del Dietilenglicol (0-350 nm) que en TBP (0-570 nm) y el

Etilenglicol (0-1170nm). Puesto que lo que se busca es minimizar la diferencia de propiedades derivada de una mayor distribución de tamaños, se eligió el Dietilenglicol para utilizarlo en las siguientes etapas.

Para el caso del Ni, es evidente que el mejor resultado también corresponde para el caso del Dietilenglicol, ya que para los demás extractantes, el tamaño promedio se acerca más al régimen submicrométrico que al nanométrico.

El caso del Co es diferente aquí se observa que el menor tamaño de partículas se obtiene para el TBP con 98 nm, comparados con los 148nm obtenidos con el Dietilenglicol, es decir, 50 nm de diferencia. Los tamaños obtenidos con los demás extractantes son también más grandes por lo que se descarta su uso.

Para el caso del Gd_2O_3 se evaluó exclusivamente con los dos mejores extractantes: el Dietilenglicol y el TBP y los resultados correspondientes se muestran en la Tabla IX donde nuevamente el mejor resultado corresponde al primero con una diferencia de 186.4 nm y con la distribución cerrada de 0-470 nm mostrada en lo Figura 14.

Hasta el momento resulta claro que para los sistemas Gd-Cu y Gd-Ni se utilizará Dietilenglicol como extractante. Para el caso del sistema Gd-Co, también se prefirió el uso de éste por la siguiente razón: si comparamos la diferencia del tamaño de partículas obtenidas utilizando Dietilenglicol y TBP, es para el Gd de 186 nm (245 nm del TBP contra 59 nm para el Dietilenglicol) mientras que para el Co es de 50 nm (98 nm del TBP contra 148 nm del Dietilenglicol). Es por esto que también se decidió que para el sistema Gd-Co se utilizaría el Dietilenglicol ya que es conveniente utilizar el extractante que ofrezca las mejores condiciones para los dos metales en conjunto, además, se considera que se está agregando a todos los sistemas 1 mL de TBP, el cual inhibe el crecimiento de la partícula, tal como lo demostró Ávila [90] al estudiar el sistema Gd-Eu.

Tabla VIII. Tamaño promedio de partículas de óxidos metálicos para diferentes solventes orgánicos

Catión	Extractante	Tamaño promedio (nm)
Cu	Dietilenglicol	46
Cu	TBP	47
Cu	Formamida	225
Cu	Etilenglicol	55
Cu	Hexanol	82
Cu	Lix 622	458
Ni	Dietilenglicol	51
Ni	TBP	350
Ni	Formamida	*
Ni	Etilenglicol	758
Ni	Hexanol	105
Ni	Lix 622	*
Co	Dietilenglicol	148
Co	TBP	98
Co	Formamida	300
Co	Etilenglicol	322
Co	Hexanol	152
Co	Lix 622	458

* En éstas muestras, la precipitación era visible a simple vista y no se caracterizaron vía el Zetasizer.

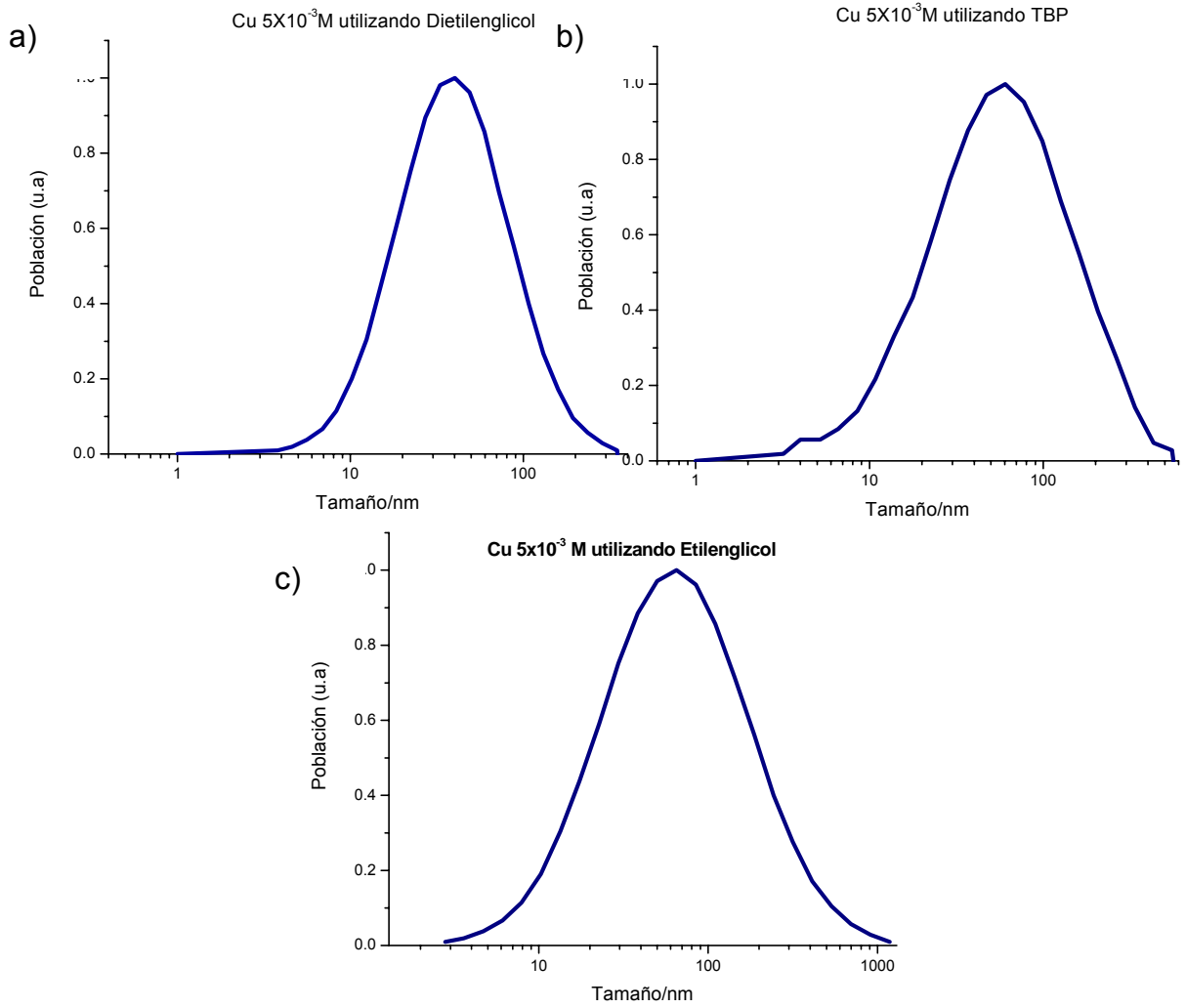


Figura 13. Distribución de tamaños para Cu $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ en a) Dietilenglicol, b) TBP, y c) Etilenglicol

Tabla IX. Tamaño promedio de partículas para Gd

Extractante	Tamaño promedio /nm
Dietilenglicol	59
TBP	245

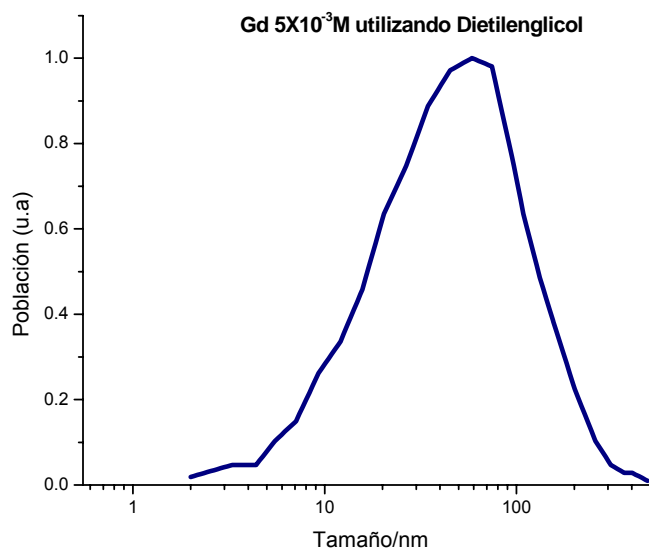


Figura 14. Distribución de tamaños para Gd $5 \times 10^{-3} \text{M}$ en Dietilenglicol

Una vez que se estableció que el Dietilenglicol es el extractante que ofrece los mejores resultados, el siguiente paso es conocer como se encuentran las partículas precipitadas y determinar si efectivamente se están precipitando óxidos, para lo cual se eligió analizar el Gd. En la Figura 15, se muestra una micrografía obtenida por TEM de la muestra de Gd precipitada en Dietilenglicol cuyo tamaño promedio obtenido en el Zetasizer es de 59 nm, tal como se muestra en la Tabla IX. En la misma, es posible observar una gota de solvente orgánico en cuya periferia se encuentran precipitadas las nanopartículas (señaladas con flechas). En las regiones ampliadas de la misma Figura se observan nanopartículas con morfología aparentemente esférica de Gd_2O_3 agrupadas alrededor y dentro del solvente orgánico, pero preferentemente en la “superficie” de la gota, así como que la distribución de tamaño es aparentemente cerrada y con un tamaño promedio menor a 5 nm en ésta micrografía.

Cabe mencionar que la presencia del Dietilenglicol limita las observaciones por TEM, ya que al estar las partículas agrupadas alrededor de éste, al entrar en contacto el haz de electrones del equipo sobre la muestra, éste vaporiza rápidamente al solvente orgánico provocando que las nanopartículas cambien constantemente de posición, lo que además de contaminar la cámara del TEM,

hace que no sea fácil enfocar una misma región por un periodo prolongado haciendo muy complicado el encontrar áreas que sean susceptibles de fotografiar y por lo tanto dificultando el análisis en el TEM. Por ésta razón que se decidió agregar otra etapa de filtración y tratar de eliminar más extractante orgánico de la muestra.

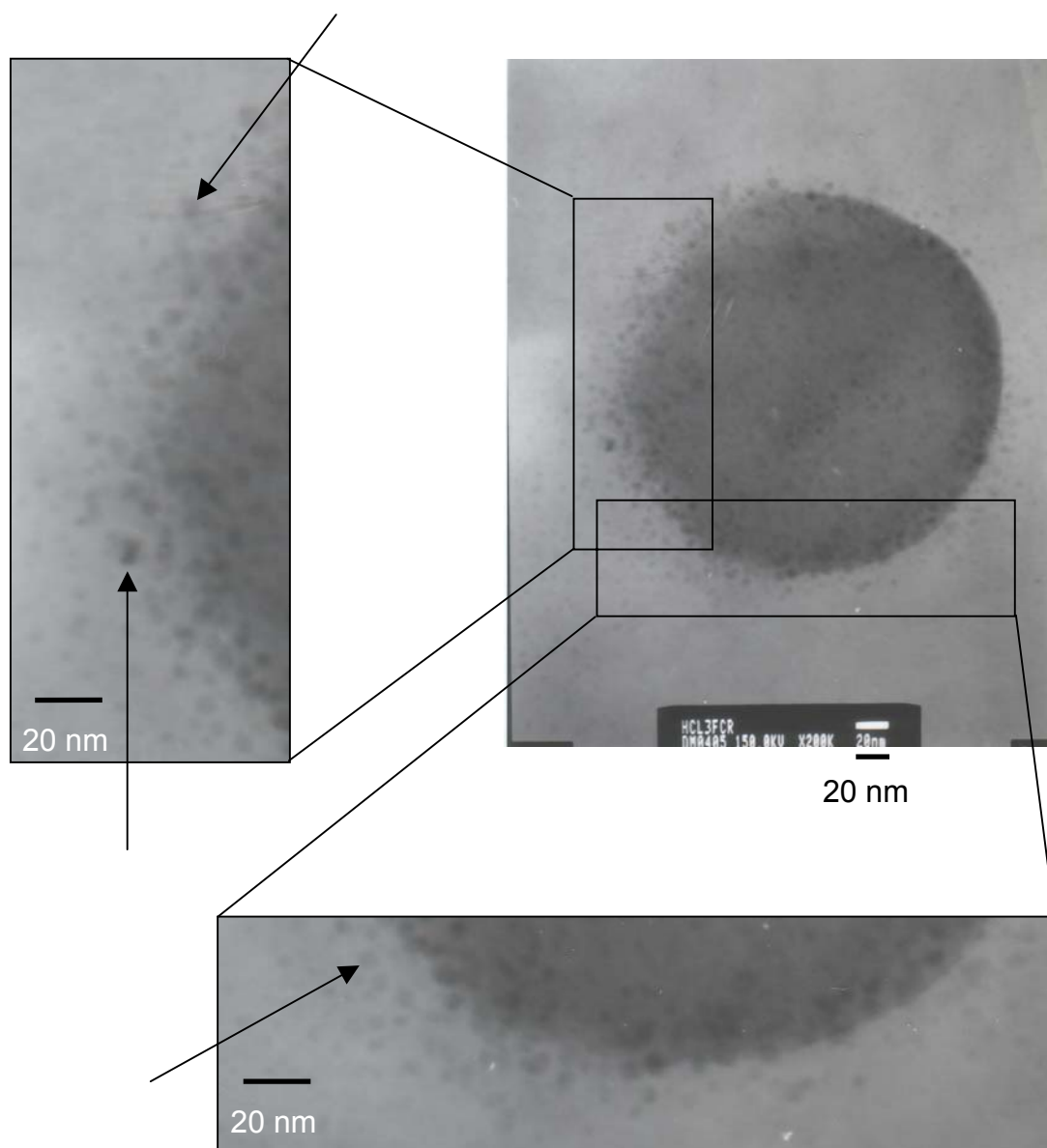


Figura 15. Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 , donde se aprecia que las mismas se encuentran “adheridas” a una gota de solvente orgánico, JEOL 200Kx. Las zonas ampliadas presentan 400kX.

En la Figura 16a se muestra otra micrografía de TEM de la misma muestra en la que es posible observar nanopartículas atrapadas en una burbuja de orgánico. Se presenta un análisis EDS de la zona comprobando la presencia de Gd, donde además destaca la presencia de P, proveniente del TBP y que muestra que éste último se encuentra presente en las zonas donde se encuentran las nanopartículas impidiéndoles probablemente el contacto entre ellas inhibiendo probablemente su crecimiento. Posteriormente se mostrarán más evidencias que nos permiten suponer lo anterior. El Cu que se observa en el EDS proviene de la rejilla sobre la cual está montada la muestra y que esta hecha de éste material.

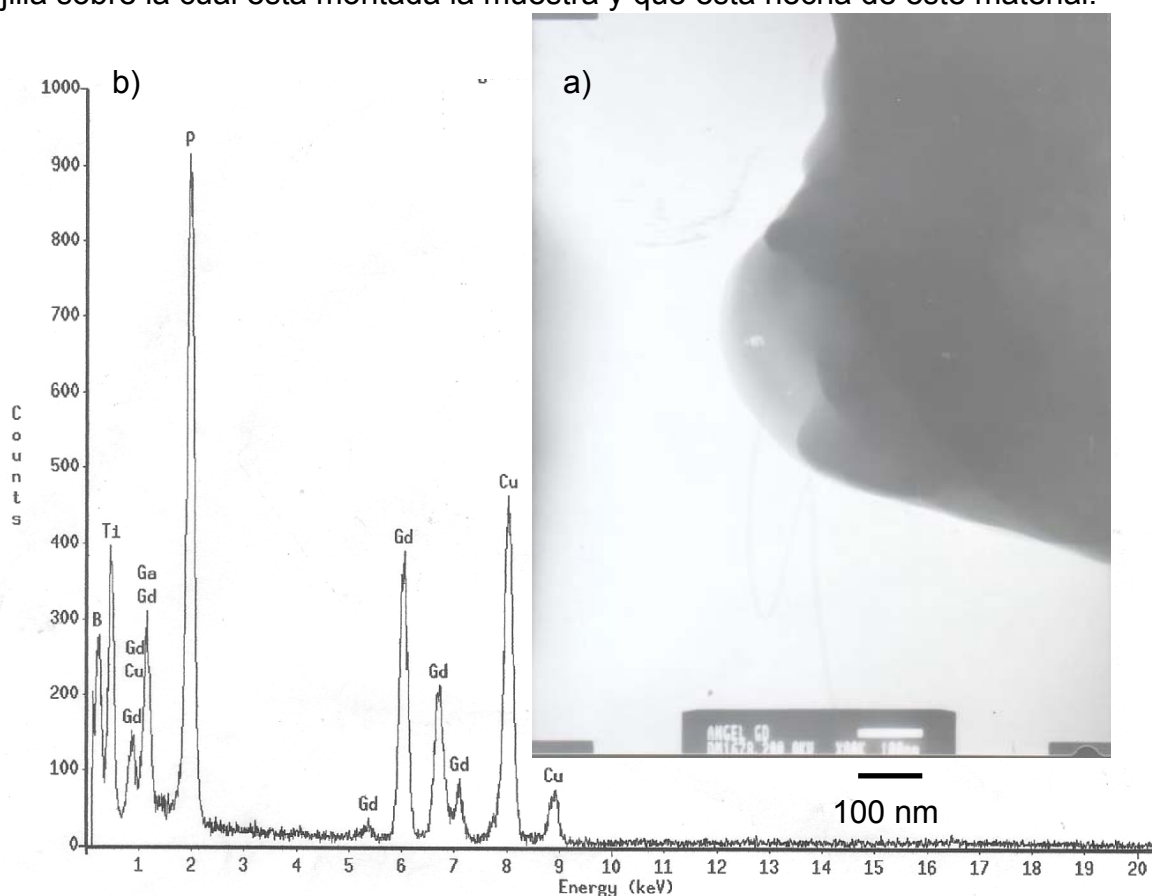


Figura 16. a) Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 , donde se aprecia que las mismas se encuentran atrapadas por una gota de solvente orgánico, 80kX

b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd, adicionalmente se detecta P, el cual proviene del TBP

En la Figura 17 se muestra otra micrografía con las mismas características de la mostrada en las Figuras 15 y 16, esto es, partículas precipitadas dentro de una

bolsa de dietilenglicol, además de que se incluye patrón de difracción obtenido para la misma, el cual presenta un patrón de anillos característico de los materiales nanométricos. Calculando la distancia interplanar, y comparándola con los datos provenientes de la carta JCPDS, tal como se muestra en la Tabla IX, es posible determinar que las nanopartículas formadas son efectivamente Gd_2O_3 perteneciente al sistema cúbico comprobándose de ésta manera que el método propuesto está produciendo partículas de Gd_2O_3 las cuales se encuentran en el régimen nanométrico.

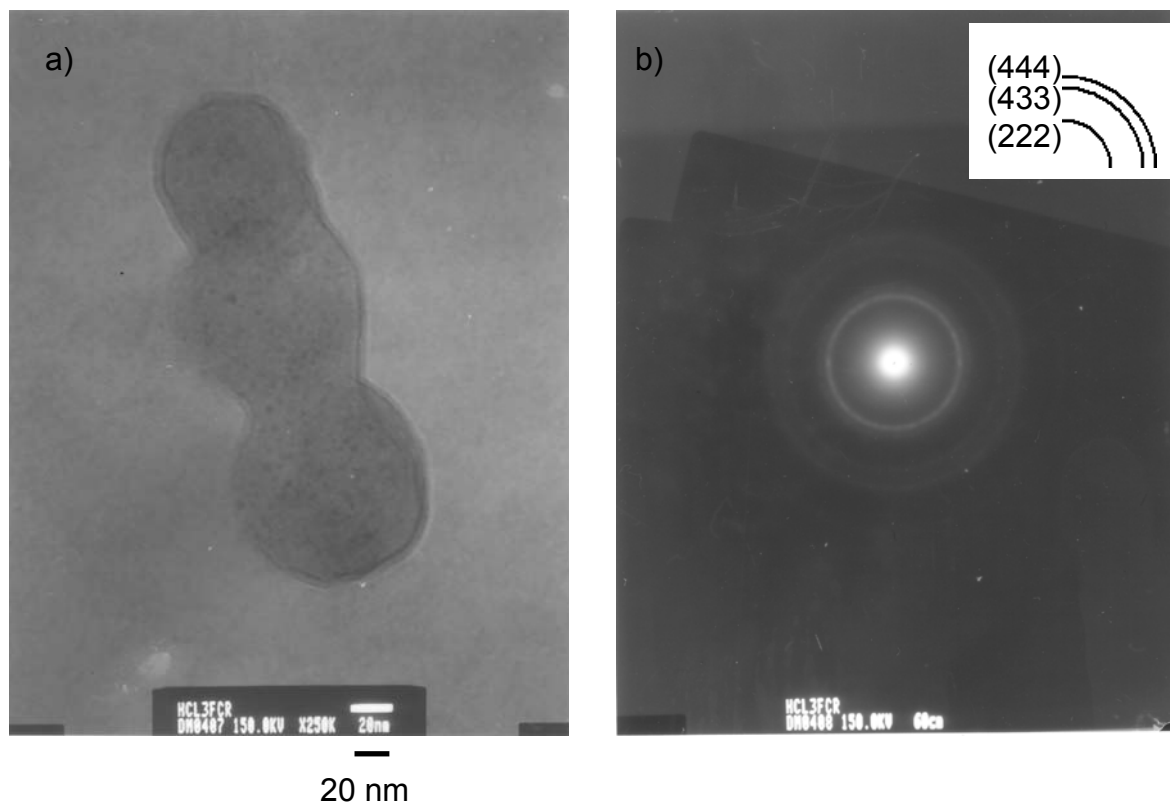


Figura 17. a) Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 250kX. b) Patrón de anillos perteneciente a la micrografía, con los planos (222), (433) y (444) correspondientes al sistema cúbico del Gd_2O_3 .

Tabla X. Distancias interplanares calculadas con el patrón de difracción de electrones de la Figura 17 y comparadas con los valores de la carta 431014 JCPDS y sus planos correspondientes.

Distancia interplanar experimental / Å	Distancia interplanar JCPDS / Å	Plano
3.006	3.122	(222)
1.8456	1.854	(433)
1.5786	1.594	(444)

4.4 Efecto del tipo de sal metálica precursora en el tamaño de partícula.

Se sabe que el tipo de sal precursora que se utiliza para la producción de nanopartículas en sistemas estabilizados como coloides tiene influencia directa en el tamaño final de las mismas. Por ejemplo, en el caso de la producción de ZnO, Li [45] utilizó una solución de perclorato de zinc obteniendo un tamaño promedio de 2.5 nm, mientras, Hsu [48] utilizó una solución de oxalato obteniendo un tamaño de 80 nm. Éste último, utilizó también una solución de oxalato de hierro para la obtención de Fe₂O₃ obteniendo un tamaño promedio de 120nm, mientras que Nütz [47] partió del alcóxido de hierro obteniendo un tamaño final de 30nm. Por otra parte los precursores más utilizados son los alcóxidos, sin embargo su elevado precio comparado con las sales básicas de nitratos y cloruros promovieron que el presente estudio analice el efecto de éstos últimos en el tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas. Cabe hacer mención que se trabajó también con acetatos metálicos, sin embargo, éstos no pudieron ser disueltos en el Dietilenglicol. Así, para determinar el efecto del tipo de sal precursora en el tamaño de partícula, se trabajó con las siguientes condiciones:

- Concentración del ion metálico: $5 \times 10^{-3} \text{M}$ proveniente de cloruro y nitrato metálico
- Extractante: Dietilenglicol
- Volumen de muestra: 30 mL
- Tiempo de reflujo: 4 hr
- Modificador de pH: 1 mL de solución metanólica de NaOH 0.05 M
- Dispersante: 1 mL de TBP

Los resultados obtenidos en el Zetasizer se muestran en la tabla XI, donde en general resulta claro que los menores tamaños de partícula se obtienen cuando se utiliza un cloruro metálico como sal precursora para el proceso en lugar del nitrato, lo cual es un resultado contrario al común de investigaciones de precipitación de óxidos metálicos en sistemas estabilizados como coloides, donde usualmente se prefiere en primer lugar los alcóxidos, seguido de nitratos y finalmente de cloruros. Ahora bien, esta diferencia probablemente se deba al uso del Dietilenglicol como extractante, el cual no había sido utilizado antes.

Por otro lado, la única excepción a la eficacia de trabajar con cloruros en lugar de nitratos la presenta el Cu, donde el efecto no es tan marcado, ya que la diferencia entre los tamaños promedio es de tan solo 9 nm. Por ésta razón, se procedió a analizar la distribución de tamaños de partícula de las nanopartículas de Cu provenientes del nitrato, tal como se muestra en la Figura 18. Se puede observar que, a pesar de tener un tamaño promedio de partículas similares, la diferencia en la distribución es muy marcada, ya que mientras que en el caso del cloruro el máximo tamaño medido corresponde a 325 nm, Figura 13a, en el caso del nitrato éste valor se eleva a 933 nm, lo cual es significativamente mayor al primero, justificando la elección de utilizar cloruros en el proceso.

Tabla XI. Tamaño promedio de partículas de óxidos metálicos utilizando cloruros y nitratos como sales precursoras

Catión	Tipo de sal	Tamaño promedio/nm
Cu	Cloruro	46
Cu	Nitrato	55
Ni	Cloruro	51
Ni	Nitrato	135
Co	Cloruro	148
Co	Nitrato	575
Gd	Cloruro	59
Gd	Nitrato	238

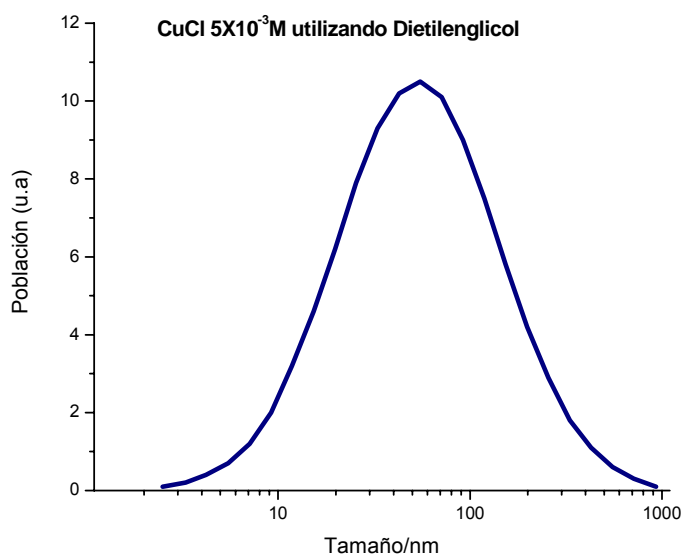


Figura 18. Distribución de tamaños para $\text{Cu } 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ en Dietilenglicol, cuando se utiliza nitrato de Cu como sal precursora.

4.5 Efecto de la concentración del modificador de pH en el tamaño de partícula.

Puesto que el proceso de polimerización se encuentra activado por la presencia de iones OH^- , y éstos provienen del modificador de pH, la concentración de éste debe afectar el tamaño final de las partículas. Por lo tanto, se analizó el efecto de la concentración de NaOH en el tamaño de partícula de óxidos metálicos, trabajando con las siguientes condiciones:

- Concentración del ion metálico: $5 \times 10^{-3} \text{M}$ proveniente de cloruro.
- Extractante: Dietilenglicol
- Volumen de muestra: 30 mL
- Tiempo de reflujo: 4 hr
- Modificador de pH: Relaciones molares de NaOH/metál de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 y 1, equivalentes a agregar 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2 y 2.5 mL de solución metanólica 0.05M.
- Dispersante: 1 mL de TBP

Los resultados se muestran en la Figura 19. Para las relaciones de 0.1 y 0.2, los resultados obtenidos en el Zetasizer son de entre 0.1 y 0.8nm para todos los óxidos metálicos, sin embargo, al considerarse que el límite de detección del equipo es de 5nm, no es posible afirmar que en realidad se estén precipitando las partículas, siendo lo más probable que no se halla alcanzado el valor crítico para iniciar la precipitación. Se observa que los menores tamaños en promedio se obtienen para relaciones de 0.3 y 0.4, siendo los valores obtenidos muy parecidos entre sí para dichas concentraciones, mientras que a partir de 0.6 se inicia un rápido incremento. Es claro que antes del valor crítico, la concentración de iones OH^- es insuficiente para iniciar el proceso de polimerización, sin embargo, cuando dicha concentración es excedida, los iones OH^- sobrantes tenderán a continuar

con las reacciones de polimerización, lo que llevará al rápido incremento en tamaño observado.

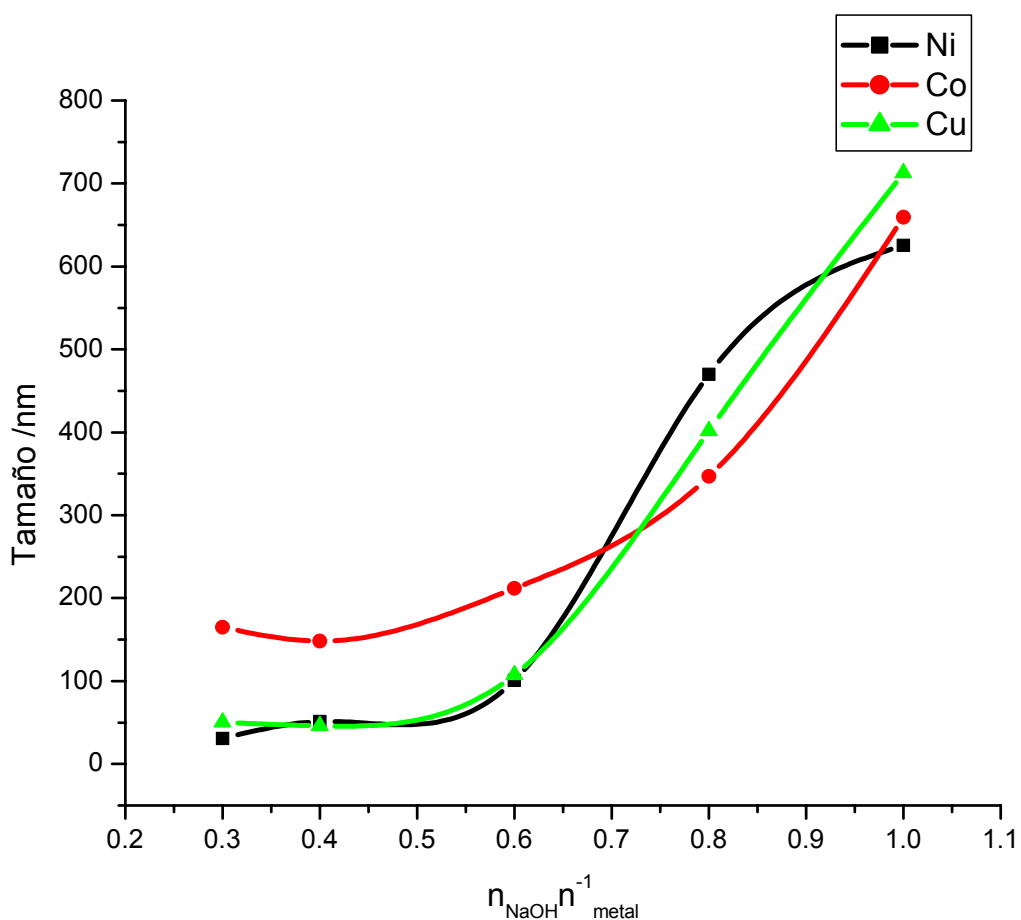


Figura 19. Efecto de la concentración del NaOH en el tamaño de partícula. Se observa que los menores tamaños se obtienen para relaciones de 0.3 y 0.4 para cualquier sistema.

4.6 Efecto de la concentración del ion metálico en el tamaño de partícula.

La concentración de la sal metálica afectará igualmente al tamaño final de las partículas obtenidas, puesto que si la concentración es muy elevada, habrá una mayor cantidad de metal para reaccionar, lo que producirá una mayor cantidad de partículas formadas que podrán crecer más fácilmente al haber mayor cantidad de

ion metálico. Por lo tanto, se analizó el efecto de la concentración del ion metálico en el tamaño de partícula de óxidos metálicos, trabajando con las siguientes condiciones:

- Concentración del ion metálico: $5 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ y $1 \times 10^{-2} \text{M}$ proveniente de cloruro.
- Extractante: Dietilenglicol
- Volumen de muestra: 30 mL
- Tiempo de reflujo: 4 hr
- Modificador de pH: Relación molar de 0.4 con solución metanólica de NaOH 0.05M.
- Dispersante: 1 mL de TBP

En la Figura 20 se muestran los resultados obtenidos. Es claro que los menores tamaños de partículas se obtienen para el intervalo de concentraciones de $1 \times 10^{-3} \text{M}$ a $5 \times 10^{-3} \text{M}$, donde se observa un comportamiento asintótico, es decir, no existe una clara diferencia entre los tamaños obtenidos ambas concentraciones, correspondiendo la que se encuentra al margen de error de las mediciones en el Zetasizer. Cabe mencionar que adicionalmente a las pruebas realizadas, se midieron para el Cu y el Gd las concentraciones de $5 \times 10^{-4} \text{M}$, pero no fue posible comprobar la existencia de nanopartículas con dicha concentración ya que el Zetasizer no ofrece lectura por lo que se considera que los iones metálicos aún se encuentran en solución.

El comportamiento observado era de esperarse, puesto que para que se inicie cualquier proceso de precipitación, es necesario que se alcance una concentración crítica, la cual en el caso estudiado debe de encontrarse cerca de los valores límites declarados anteriormente. Una vez superada dicha barrera, el sistema entrará a una fase de rápido crecimiento, tal como se observa para los valores correspondientes a una concentración de $1 \times 10^{-2} \text{M}$. Puesto que el objetivo de la producción de nanopartículas es reducir lo más posible dicho crecimiento,

habrá de trabajarse con la concentración que produzca tamaños de partícula menores. Respecto a la elección entre los valores límites, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ y a $1 \times 10^{-3} \text{M}$, a pesar de que éste último presenta tamaños menores para el Co y Ni, se preferirá trabajar con la primera puesto que la diferencia no es significativa, y de ésta manera se obtiene más material para análisis.

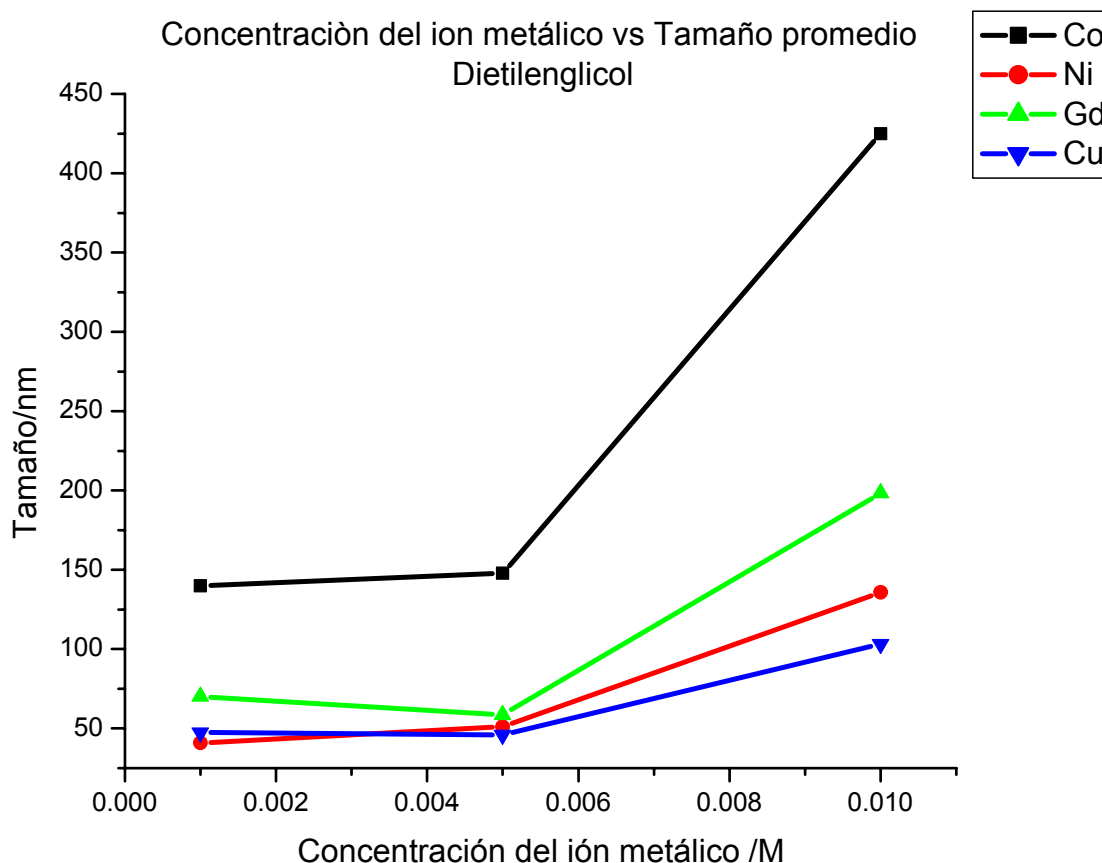


Figura 20. Efecto de la concentración del ión metálico en el tamaño de partícula.

4.7 Efecto de la temperatura en el tamaño de partícula.

Puesto que la nucleación y crecimiento de las partículas son procesos activados térmicamente, es evidente que la temperatura a la cual se lleva a cabo el reflujó afectará directamente su tamaño final por lo que se analizó el efecto de la temperatura durante el proceso de reflujó en el tamaño de partícula, en la

obtención de óxidos metálicos de Cu y Gd, trabajando con las siguientes condiciones:

- Concentración del ion metálico: $5 \times 10^{-3} \text{M}$ proveniente de cloruro.
- Extractante: Dietilenglicol
- Volumen de muestra: 30 mL
- Tiempo de reflujo: 4 hr
- Modificador de pH: Relación molar de 0.4 con solución metanólica de NaOH 0.05M.
- Dispersante: 1 mL de TBP
- Temperatura de reflujo: 180°C, 190°C, 200°C

En la Figura 21 se muestran los resultados obtenidos. Es de esperarse que para que inicie la precipitación de nanopartículas, el sistema debe de traspasar la barrera energética para que se inicie el proceso. Sin embargo, también es claro que si la temperatura es muy elevada, habrá energía suficiente para que se promueva el crecimiento de las partículas debido a que hay energía sobrante para que las reacciones de polimerización sigan llevándose a cabo. Por otro lado, al ser mayor la temperatura, las partículas formadas tendrán mas colisiones entre ellas por mayores movimientos térmicos. Entonces, la temperatura ideal será aquella que sea la mínima para lograr la nucleación y promover las primeras reacciones de polimerización. En el caso estudiado, la temperatura ideal de trabajo será aquella con el menor tamaño de partícula, es decir 180 °C, ya que a partir de ella el tamaño aumenta exponencialmente. No se muestran los resultados obtenidos a 170°C, puesto que el Zetasizer mostró tamaños menores a 0.5nm, los cuales, al estar fuera del límite de detección del equipo no pueden considerarse resultados reales.

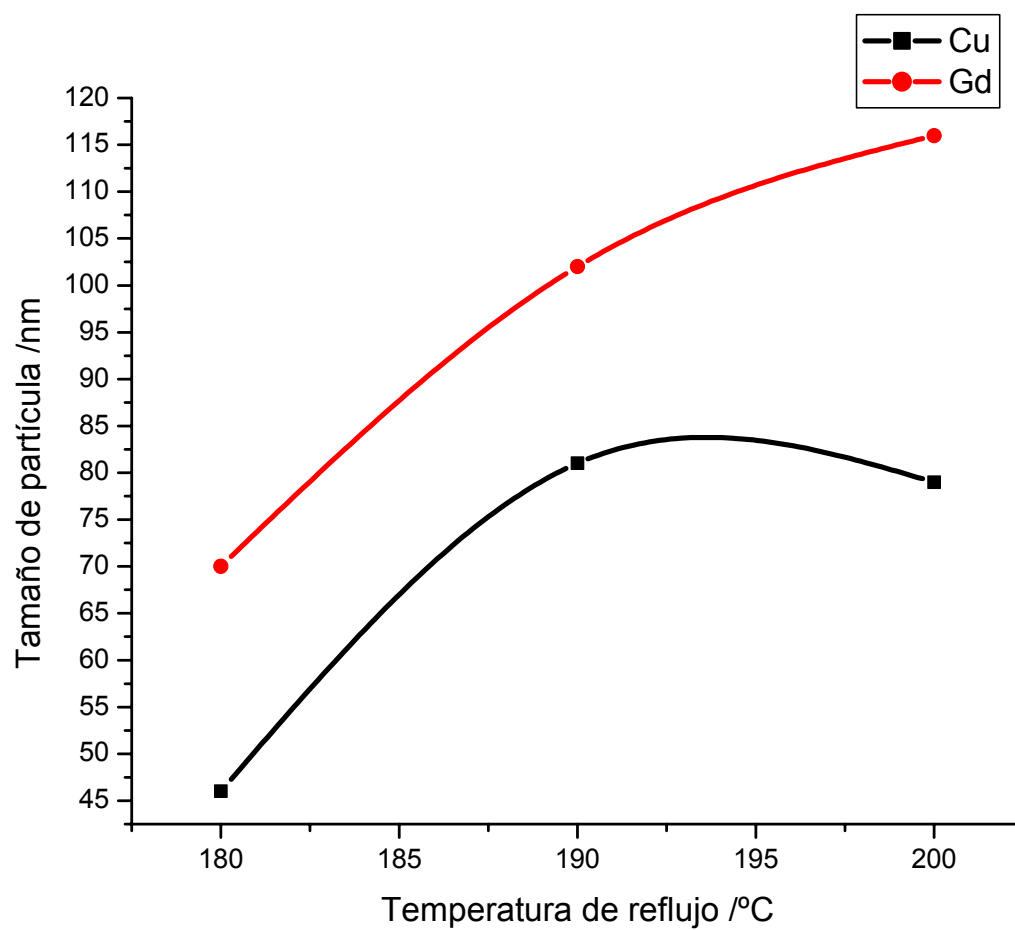


Figura 21. Influencia en el tamaño de partícula de la Temperatura de reflujo

4.8 Coprecipitación de óxidos metálicos de Gd-Cu, Gd-Ni y Gd-Co

La coprecipitación de los óxidos metálicos se realizó con las mejores condiciones obtenidas de los estudios previos, las cuales son:

- Concentración del ion metálico: $5 \times 10^{-3} \text{M}$ proveniente de cloruro.
- Extractante: Dietilenglicol
- Volumen de muestra: 30 mL
- Tiempo de reflujo: 4 hrs.
- Modificador de pH: Relación molar de 0.4 con solución metanólica de NaOH 0.05M.
- Dispersante: 1 mL de TBP
- Temperatura de reflujo: 180°C

Cabe señalar que la elección de las condiciones antes expuestas se realizó en base al criterio de buscar las condiciones que ofrecieran el menor tamaño y menor dispersión de tamaño de partículas respecto a los resultados mostrados anteriormente. Esto es cierto excepto para el caso del sistema Gd-Co, ya que como se mostró anteriormente, para el Co el mejor solvente orgánico, a diferencia de los demás metales, fue el TBP. Sin embargo, como se mencionó, se determinó utilizar también el dietilenglicol porque el tamaño obtenido para el Gd con el TBP es grande y además para poder analizar las muestras en base a los mismos criterios. Por otro lado, después de analizadas las dificultades para la observación en TEM del Gd_2O_3 , se decidió aumentar la cantidad de metanol utilizado durante el proceso de filtración. Así como aumentar el tiempo de permanencia de las muestras en el baño ultrasónico para tratar de diluir el dietilenglicol, cosa que no se logró totalmente, tal como se demuestra posteriormente.

4.9 Sistema Gd-Cu

En el sistema de Gd-Cu, tal como se muestra en la micrografía de TEM mostrada en la Figura 22, se obtuvieron precipitados finos de tamaños menores a 20 nm, con morfología aparentemente esférica y con una distribución de tamaños muy uniforme. Tal como era de esperarse, a pesar de que las muestras presentan una menor cantidad de dietilenglicol respecto a las de las muestras trabajadas inicialmente de nanopartículas de Gd_2O_3 , al contar con más metanol, las nanopartículas siguieron estando atrapadas en las áreas del extractante orgánico (dietilenglicol), produciendo los mismos problemas señalados anteriormente para las observaciones en TEM. Por otro lado, se observa que las nanopartículas se encuentran altamente aglomeradas, a pesar de que antes de ser analizadas, fueron sometidas a 30 minutos en un baño ultrasónico. Esto nos lleva a pensar que el extractante mantiene a las partículas fuertemente atrapadas en su seno, efecto que, como se mostrará, se repitió en los otros sistemas a considerar (Gd-Ni y Gd-Co) y que permite suponer que la cantidad de dietilenglicol a utilizar podría ser menor, debido a que parece unirse muy fuertemente a los sistemas metálicos.

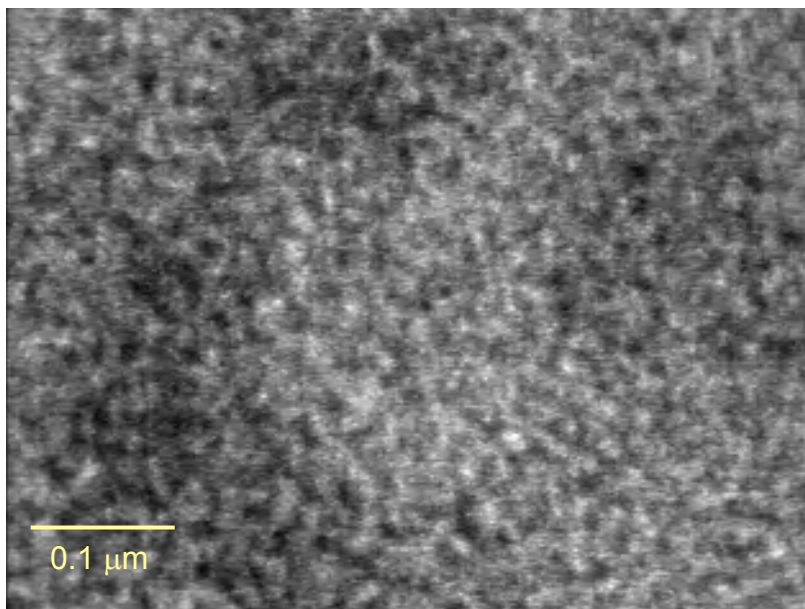
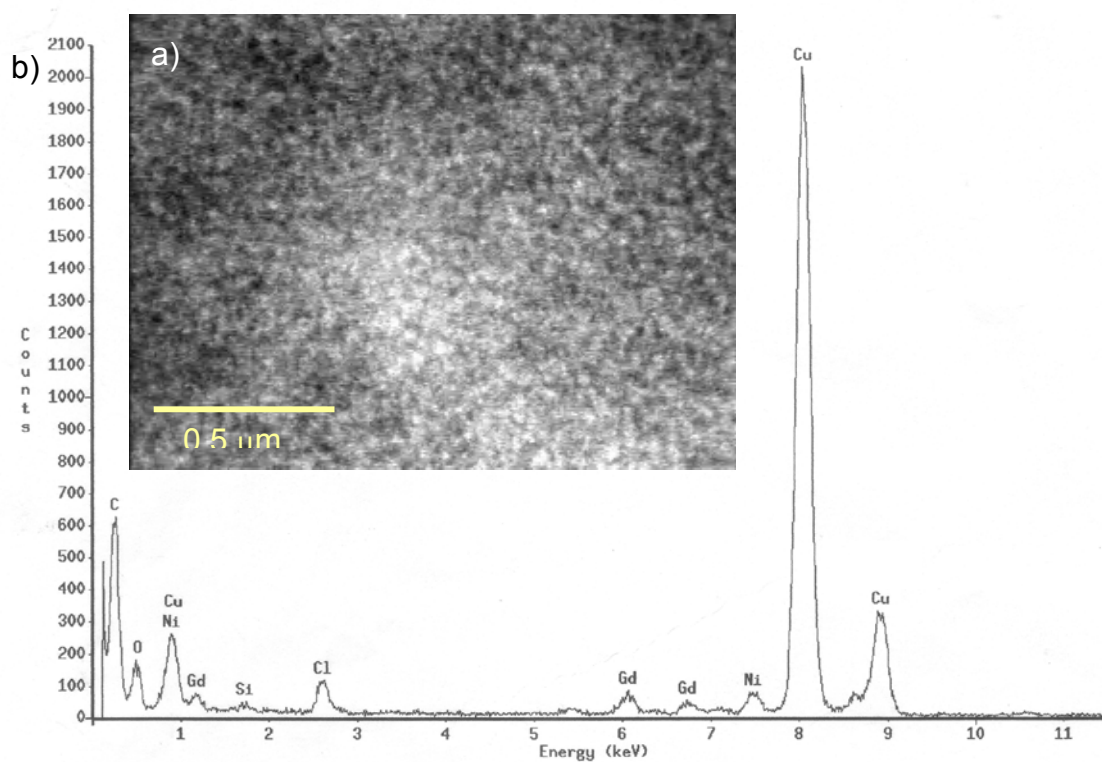


Figura 22. Micrografía de TEM del sistema Gd-Cu.

En la Figura 23a se muestra otra micrografía de la misma muestra, mientras que en las 23b, se muestra el espectro EDS de la misma región. Se puede observar la presencia del Gd y del Cu precipitando en la misma zona, aunque es muy posible que la presencia de éste último se deba a la rejilla donde se montó la muestra para su observación. La presencia de cloro se debe a que las sales precursoras metálicas son cloruros, mientras que la presencia de silicio se debe seguramente a que durante el proceso de reflujo, se utilizó vidrio Pirex, y es probable que una porción de éste se disuelva por efecto de la relativamente temperatura y el pH.



aprecia que las mismas presentan una morfología esférica, 200kX b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Cu

Ahora bien, el simple análisis EDS de las partículas para el caso del sistema Gd-Cu no permite esclarecer si efectivamente se precipitó un óxido mixto de Gd y Cu, debido además a que para éste sistema a diferencia de los otros dos, no fue posible obtener un patrón de difracción de las zonas estudiadas, por lo que fue necesario la utilización de otra técnica. En éste caso, la difracción de Rayos X no

podía ser utilizada debido a que la cantidad de muestra es muy pequeña, del orden de 0.1g, cantidad obviamente insuficiente para un difractor. Así, la espectroscopia de Raman, surgió como una técnica útil para éste caso, al poder discernir acerca de la naturaleza química de los sólidos en el sol.

En el Apéndice III se muestra el espectro Raman del dietilenglicol puro, donde es posible observar la presencia de dos corrimientos principales a 2880 y 2990 cm^{-1} , además de otros menores a 1470, 1280, 1090, 901 y 820 cm^{-1} .

En la Figura 24 se muestra el espectro de Raman de la muestra de Gd-Cu. En ella es posible observar las bandas características del dietilenglicol (a 2940, 2830, 1460 y 1280 cm^{-1}), así mismo aparece un pico de corrimiento característico del Gd_2O_3 a 1030 cm^{-1} , (el espectro muestra del Gd_2O_3 característico se muestra en el Apéndice II), mientras que el pequeño doblete a 900 cm^{-1} aproximadamente, corresponderá a la presencia de CuO . De ésta manera, el EDS muestra que se encuentran precipitados el Cu y el Gd en la misma zona, mientras que la espectroscopia de Raman muestra que los precipitados corresponden a los óxidos de Gd_2O_3 y CuO .

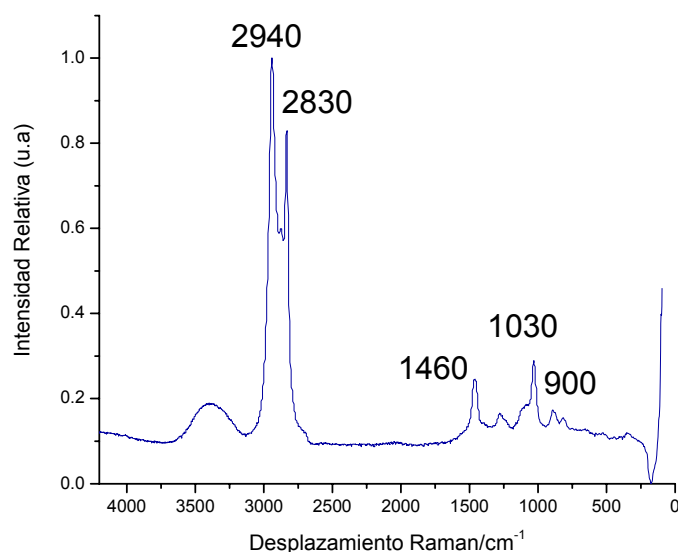


Figura 24. Espectroscopia de Raman de sistema Gd-Cu en Dietilenglicol.

4.10 Sistema Gd-Ni

En la Figura 25a, se muestran las nanopartículas obtenidas para éste sistema. Como era de esperarse, las mismas se encuentran distribuidas en el extractante orgánico, el dietilenglicol, y además puede observarse que las mismas preferentemente se ubican en las regiones limítrofes del mismo al analizar las zonas ampliadas en la misma Figura, donde además se observa que la morfología de las partículas es aparentemente esférica. Adicionalmente, en la Figura 25b se muestra el análisis EDS para la misma zona, donde se aprecia claramente que tanto el Gd como el Ni se encuentran precipitados en la misma área.

En las Figuras 26 y 27, se muestran micrografías obtenidas por el HSTEM, en donde es posible apreciar como las nanopartículas, con morfología esférica, se encuentran atrapadas en el dietilenglicol (las zonas de puntos blancos en la Figura). Para mayor facilidad, en la Figura 26b se muestra una zona donde se señalan algunas partículas. Al analizar 100 partículas provenientes de 38 micrografías, el tamaño promedio obtenido es de 5.49 nm, con la distribución de tamaños mostrada en la Figura 28, donde se observa que la misma, a pesar de no tener un comportamiento Gaussiano, presenta un intervalo muy pequeño, el cual va desde 1 nm hasta tamaños de 20 nm, demostrando que el proceso se encuentra produciendo nanopartículas con una distribución cerrada.

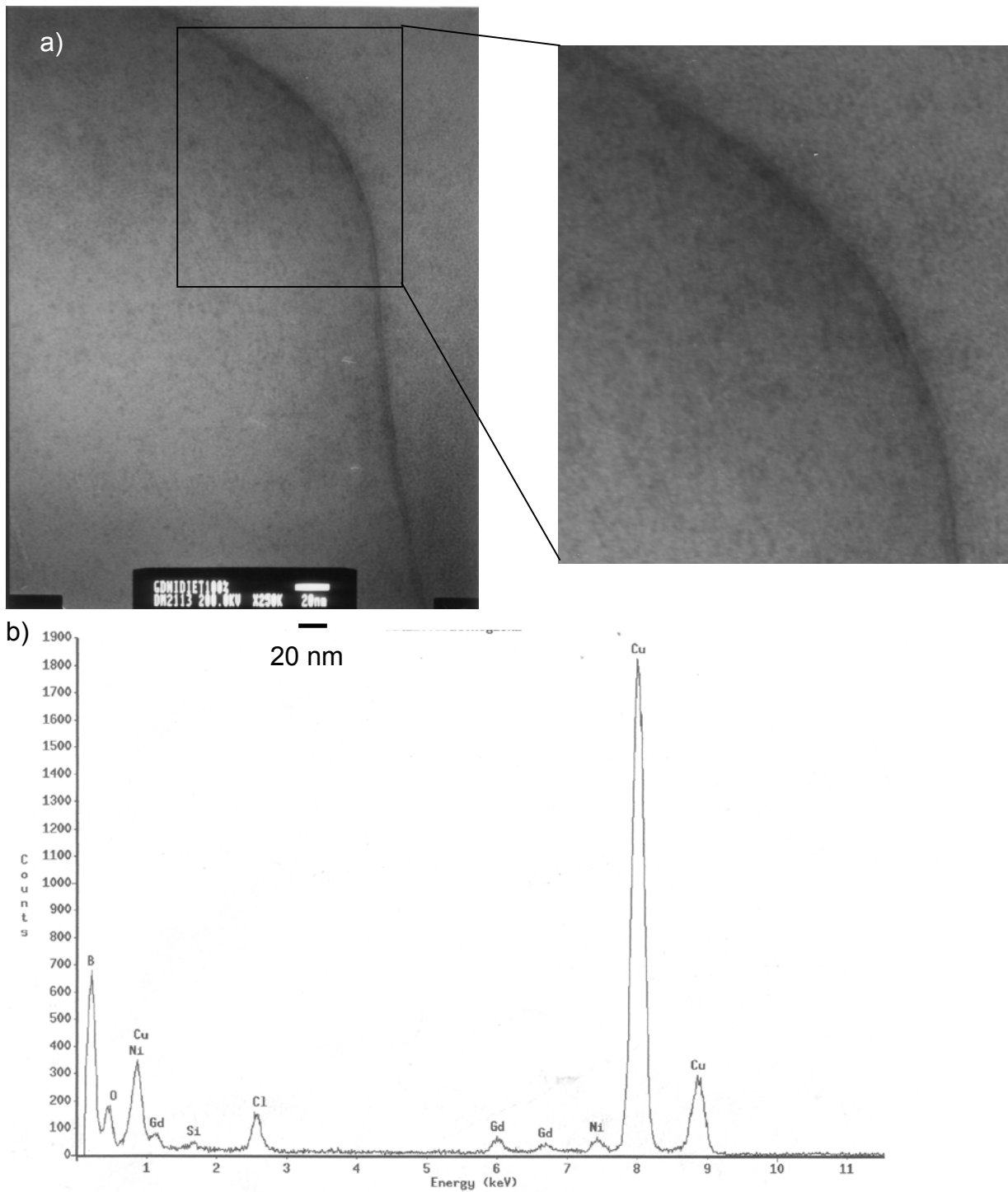


Figura 25. a) Micrografía de TEM de nanopartículas de Gd_2O_3 -NiO donde se aprecia que las mismas se encuentran principalmente en los límites e interior del solvente orgánico, 250kX. La parte ampliada se encuentra a 500kX b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Ni

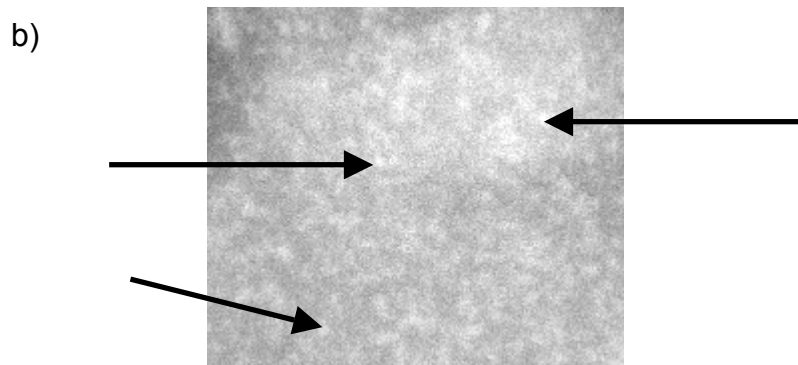
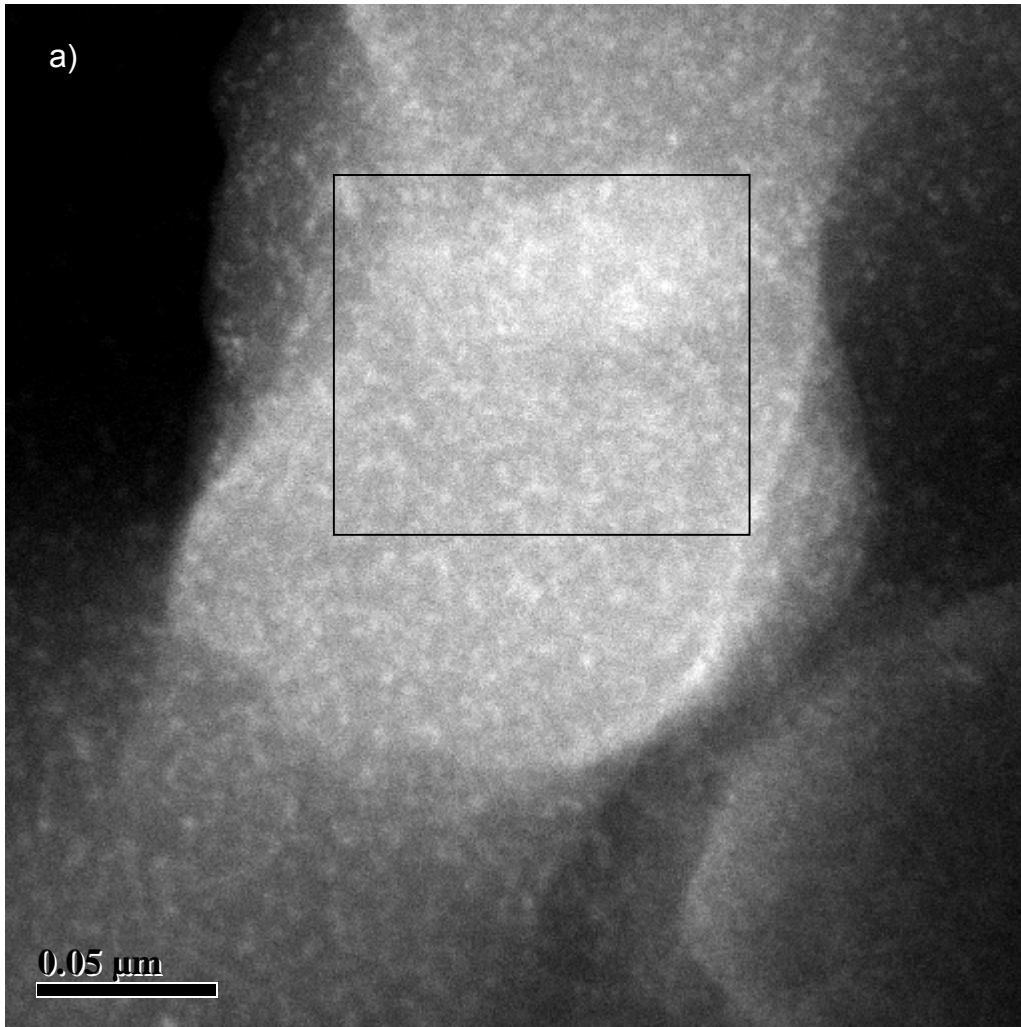


Figura 26. a) Micrografía HSTEM donde se aprecian partículas precipitadas en el seno del dietilenglicol, 250kX. B) Detalle de la Figura 26a donde se han señalado algunas partículas para su mejor visualización

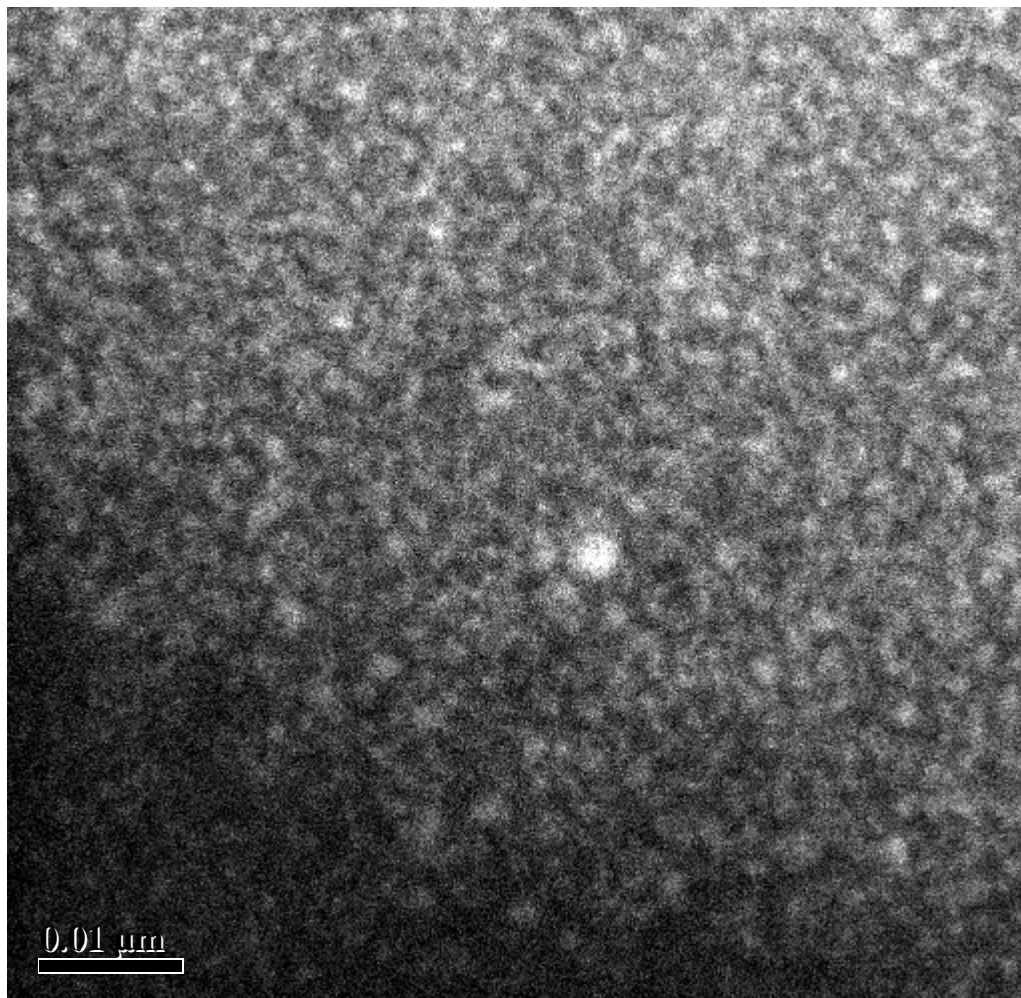


Figura 27. Micrografía HSTEM de la región mostrada en la Figura 26. De estas imágenes se obtiene la distribución de la Figura 28, 1,000 kX.

Por otro lado, este tamaño promedio de partículas obtenido de 5.49nm varía considerablemente de todas las observaciones realizadas en el Zetasizer, a pesar de que este sistema no fue caracterizado por HSTEM, sin embargo, hay que recordar que en las mediciones realizadas por separado para los óxidos de Gd y Ni, el tamaño promedio obtenido nunca rebaso los 58.5 y 51 nm respectivamente. Si bien es cierto que no es lo mismo el precipitar los óxidos por separado que en un sistema conjunto, era de esperarse que el régimen de tamaño no variara de forma tan dramática como fue la observada. Existen varias razones por las que esto puede suceder: en primer lugar el tamaño obtenido se encuentra en el límite

de detección del Zetasizer (5nm). Se descarta la posibilidad de una muestra estadística pequeña debido a la cantidad tanto de micrografías como de partículas medidas, siendo lo más probable, y a juzgar por los tamaños de las bolsas de dietilenglicol en las micrografías de TEM y de HSTEM que lo confirman, es que en realidad el Zetasizer se encuentra midiendo éstas bolsas que se encuentran repletas de nanopartículas, y es que al encontrarse las mismas tan aglomeradas, no le es posible al equipo discernir efectivamente entre las mismas para cuantificarlas por separado.

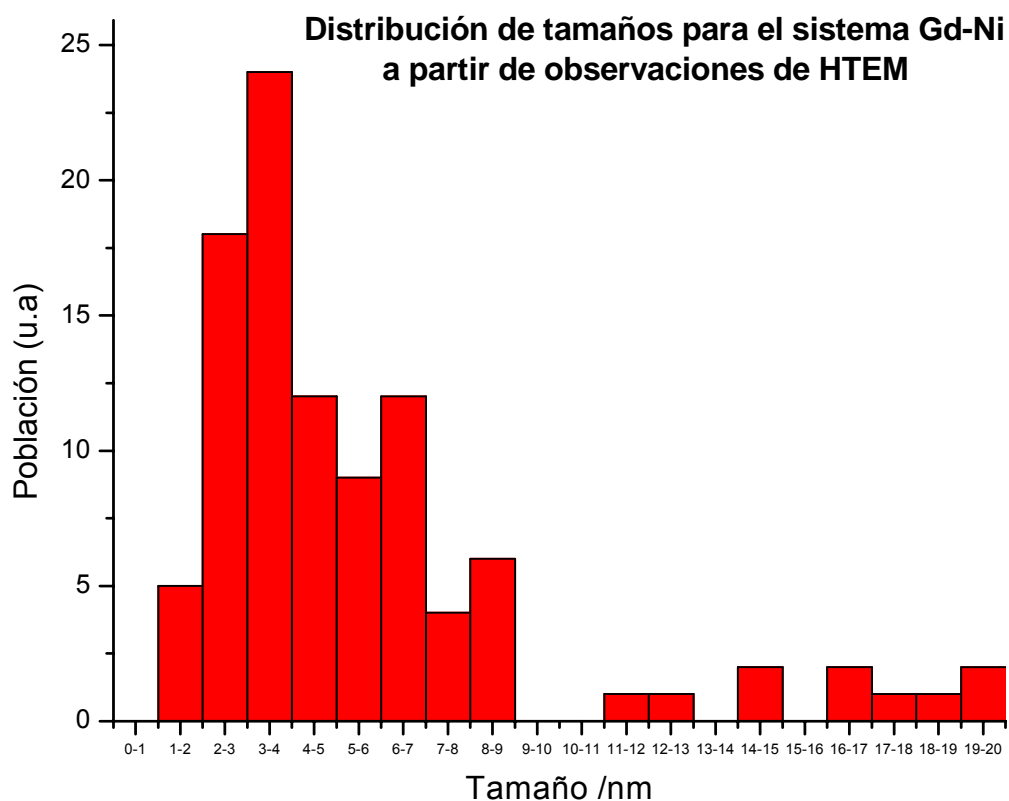


Figura 28. Distribución de tamaños para una muestra del sistema Gd-Ni obtenida a partir de micrografías obtenidas en el HSTEM

A continuación, se muestra en la Figura 29a una micrografía por HSTEM del sistema analizado, acompañada en 29b por el análisis EDS de la región marcada en el recuadro. Se observa que efectivamente, tanto el Gd como el Ni se encuentran precipitados en la misma área. Una vez más, la presencia de Si demuestra que durante el proceso de reflujo, una parte del vidrio se está disolviendo y está pasando al sol. En las Figuras 29c y 29d se muestran dos mapeos de la misma zona para el Gd y el Ni respectivamente. Se observa que, la mayor cantidad de Ni y Gd se encuentran precipitados dentro del área delimitada por la gota de dietilenglicol, la cual se comprobó posteriormente se encontraba repleta de nanopartículas.

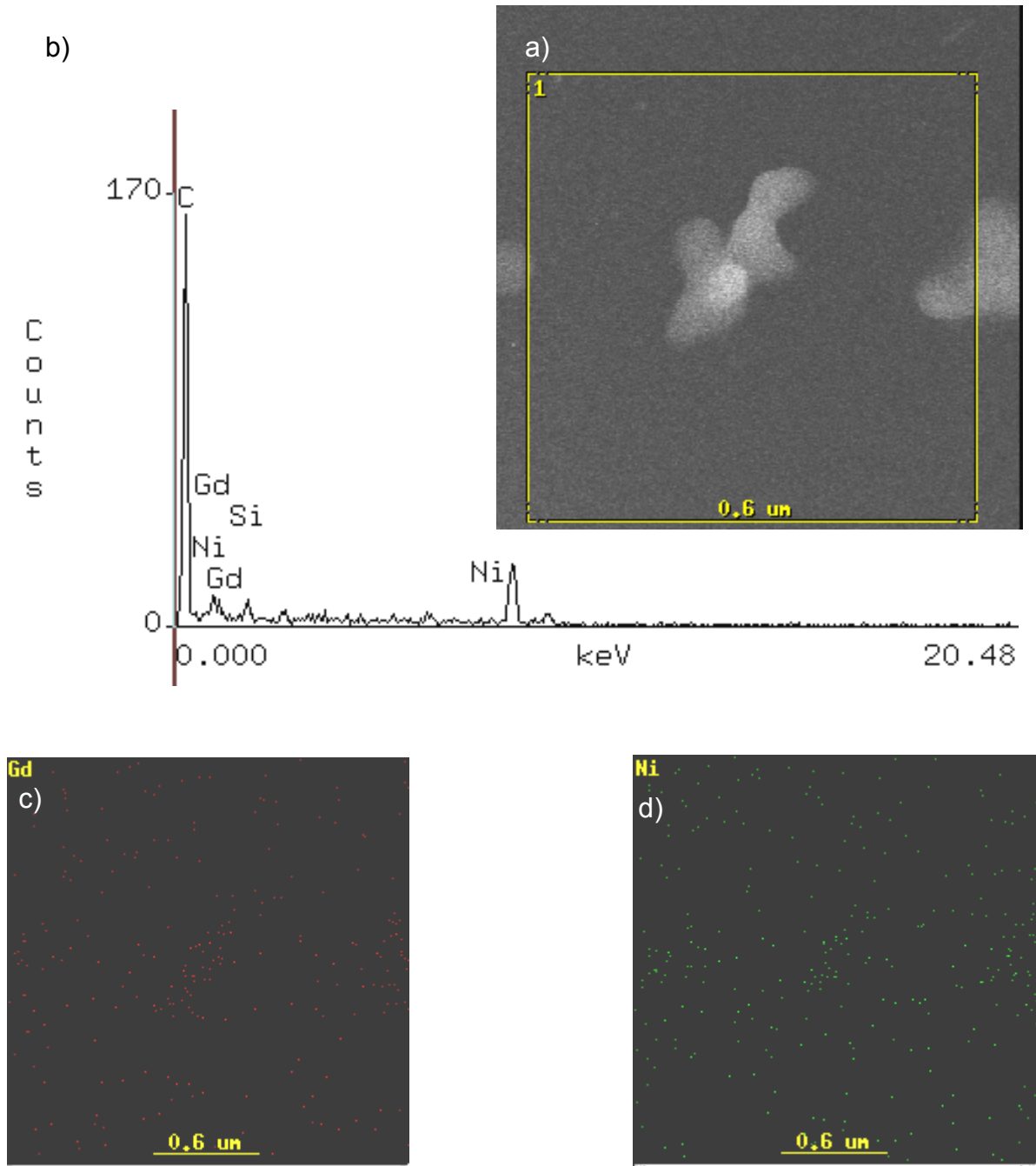


Figura 29. a) Micrografía de HSTEM de nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ donde se aprecia una bolsa de dietilenglicol al centro de la misma b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Ni. c) Mapeo de Gd, c) Mapeo de Ni.

Una vez que ha quedado claro que tanto el Gd como el Ni se encuentran precipitados juntos en las mismas zonas, ahora corresponde elucidar acerca de la forma en como lo están. Una de las ventajas del HSTEM es que permite medir directamente la distancia interplanar. En éste caso, en la Figuras 30 y 31 se muestran dos micrografías a las que se les midió esta distancia, recordando que las nanopartículas corresponden a las zonas donde se observa acomodamientos cristalinos, mientras que las zonas amorfas corresponden a la película de carbono de la rejilla utilizada. Las distancias interplanares se compararon con la carta 271146 JCPDS correspondiente al compuesto Gd_2NiO_4 (Gd_2O_3NiO).

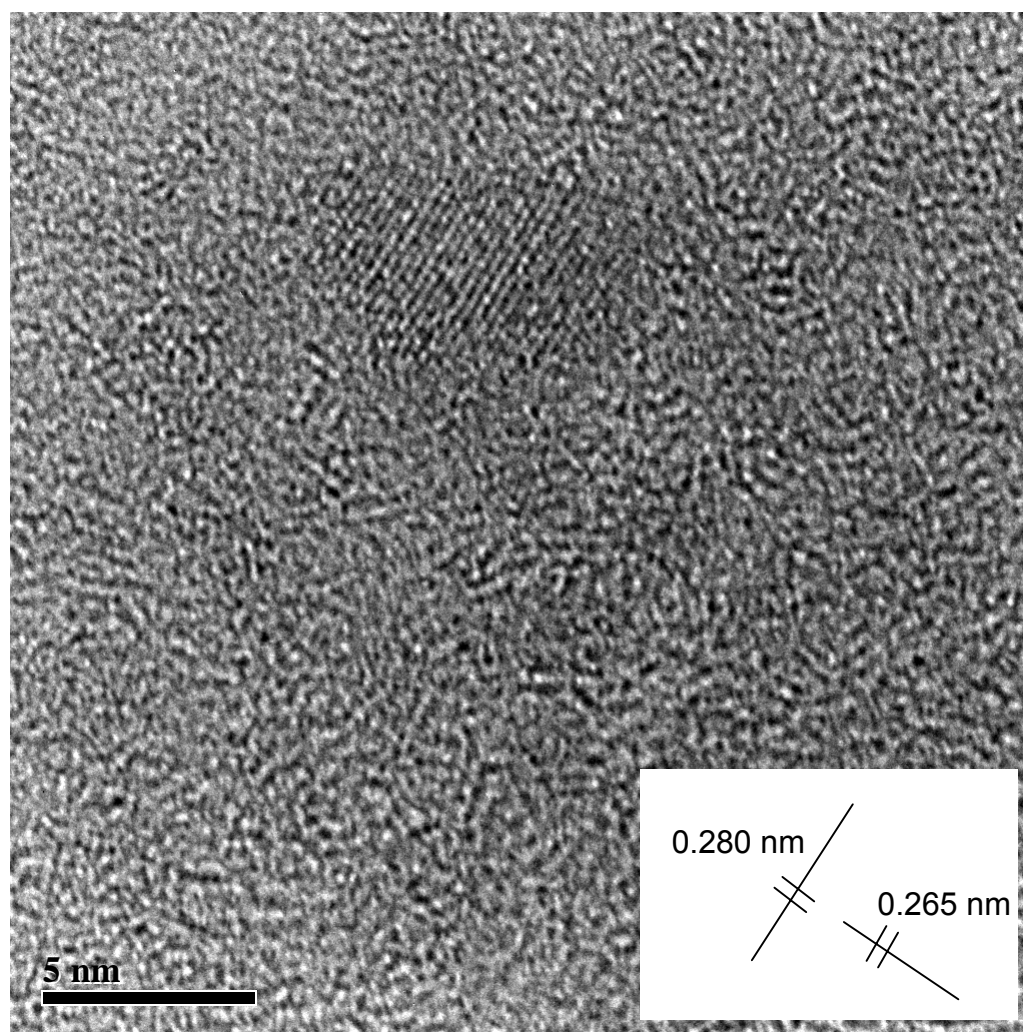


Figura 30. Micrografía de HSTEM de una nanopartícula de 6.617 nm de Gd_2NiO_4 . En el recuadro inferior se muestra la distancia interplanar correspondiente a las direcciones señaladas.

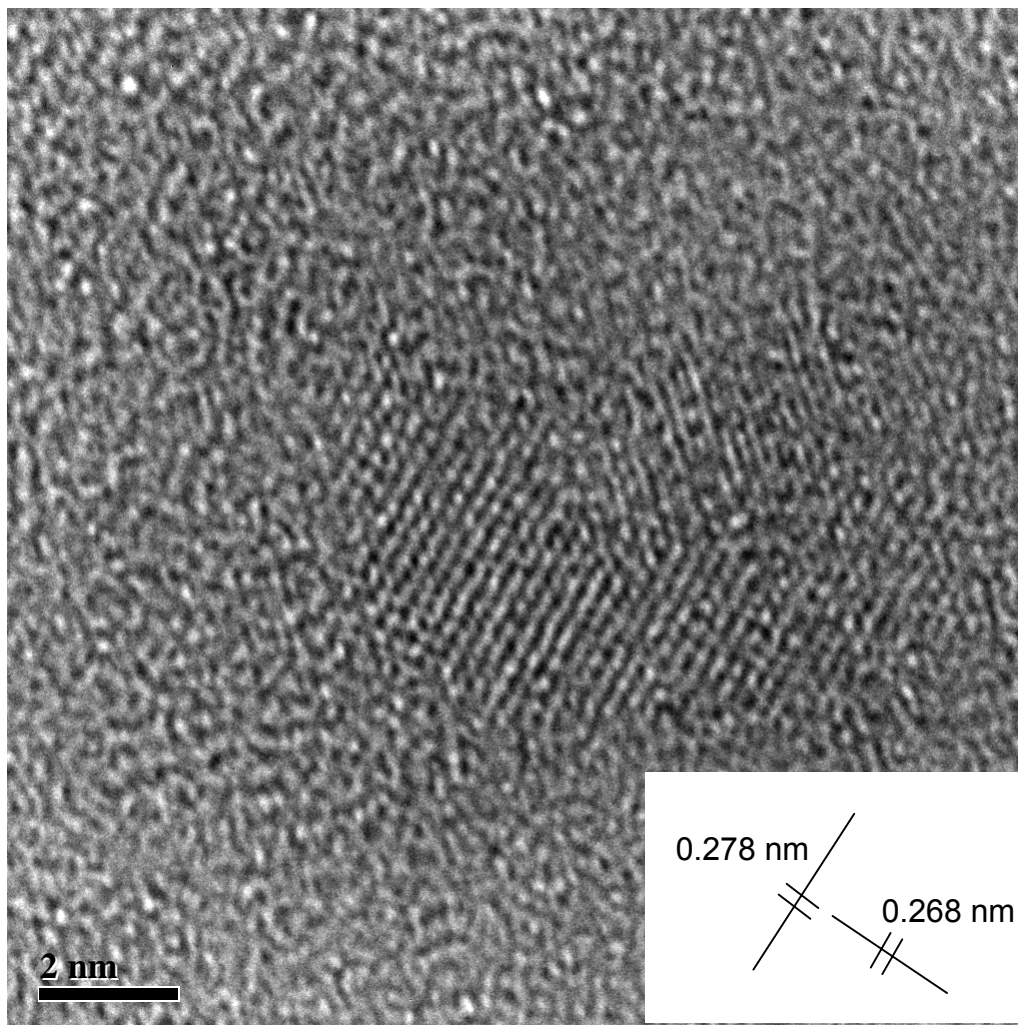


Figura 31. Micrografía de HSTEM de una nanopartícula de 8.5x3.11 nm de Gd_2NiO_4 . En el recuadro inferior se muestra la distancia interplanar correspondiente a las direcciones señaladas.

De las Figuras 30, y 31, y comparando con la carta JCPDS, se concluye que los planos presenten corresponden a los (103) y (110) Gd_2NiO_4 , tal como se muestra en la Tabla XII. En la misma se podrá notar que existe una diferencia entre el valor encontrado experimentalmente y el teórico, lo cual se debe a que, tal como lo demostró Yacamán [5] en nanopartículas de Au, cuando un material llega al régimen nanométrico, debido a la presencia de menos átomos, las celdas

crystalinas tienden a disminuir su tamaño para poder mantener su neutralidad eléctrica, siendo la distancia interplanar hasta un 5% menor a la del régimen macrométrico.

Tabla XII. Planos encontrados en las micrografías 30 y 31 para nanopartículas de Gd_2NiO_4 . Carta JCPDS 431014

Figura	Distancia interplanar experimental /nm	Distancia interplanar teórica /nm	% de diferencia	Plano correspondiente
30	2.80	2.848	1.68	(103)
	2.65	2.730	2.93	(110)
31	2.79	2.848	2.04	(103)
	2.68	2.730	1.83	(110)

Es claro ahora que el proceso polyol propuesto ésta logrando llevar a cabo la coprecipitación de óxidos de Gd y Ni para producir nanopartículas con una distribución de tamaños pequeña del óxido mixto Gd_2NiO_4 .

4.11 Sistema Gd-Co

En la Figura 32a se muestra una micrografía de TEM para este sistema, donde es posible observar las mismas características presentes en los anteriores sistemas, es decir, que las nanopartículas se encuentran precipitadas dentro del dietilenglicol. En la Figura 32b, se muestra el análisis por EDS de la región correspondiente a la micrografía, donde se comprueba la existencia tanto del Gd como del Co en la zona de análisis, mientras que en la Figura 33 se muestra una zona ampliada de la misma donde se aprecian más fácilmente las nanopartículas.

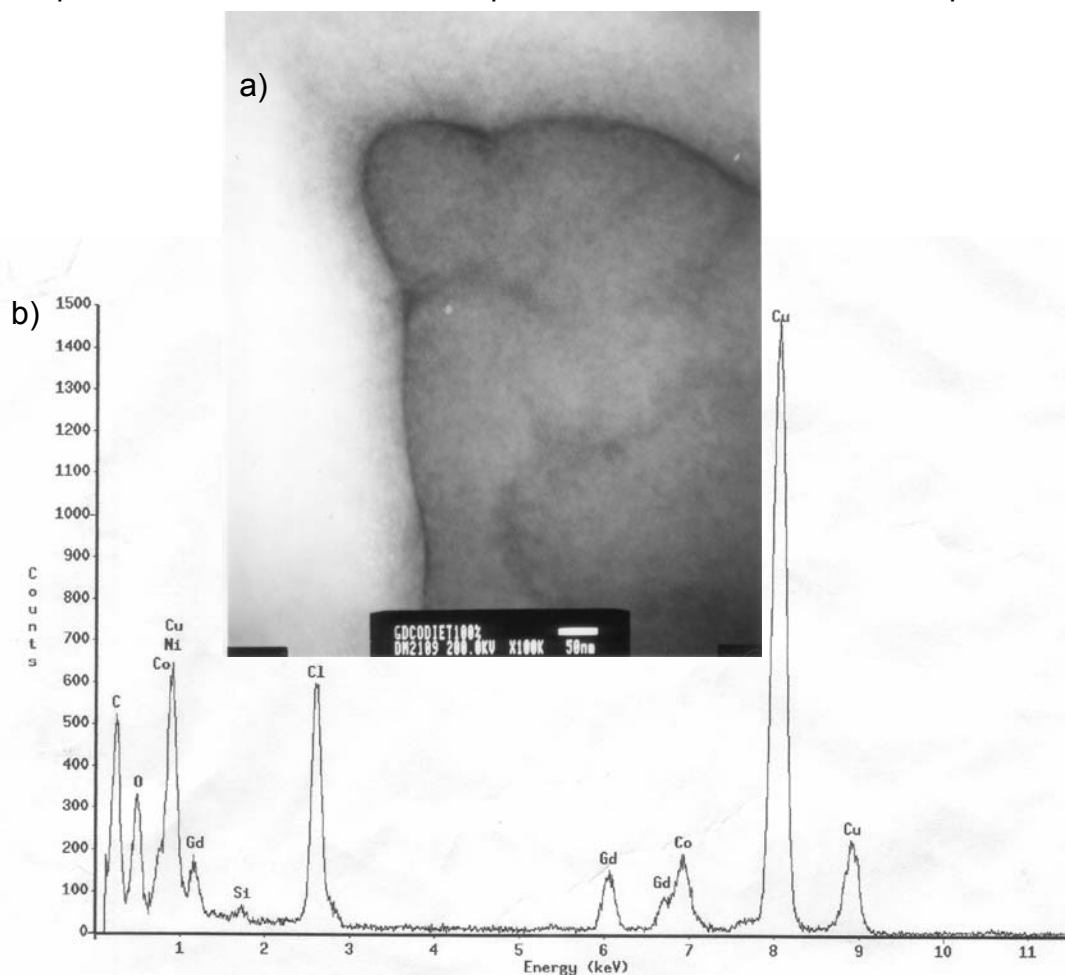


Figura 32. a) Micrografía de TEM de nanopartículas de $Gd_2O_3-Co_2O_3$ donde se aprecia que las mismas se encuentran principalmente en los límites del solvente orgánico, 100kX b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Co.

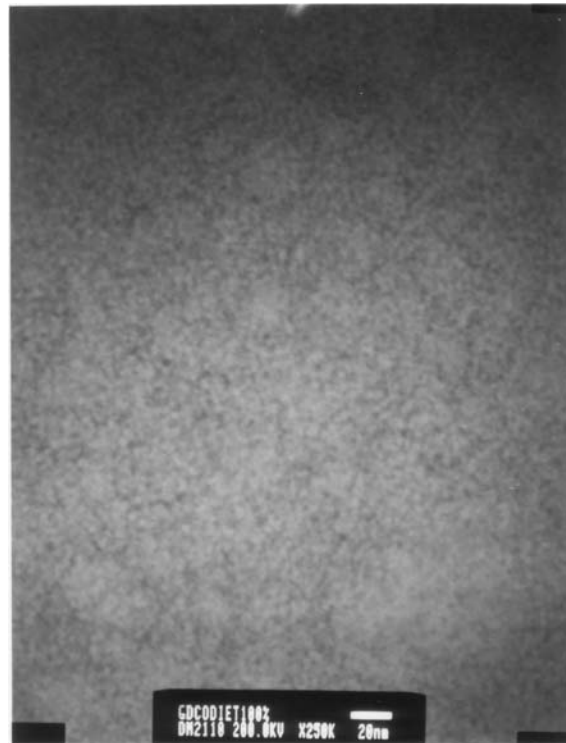


Figura 33. Nanopartículas de $Gd_2O_3-Co_2O_3$ dentro del dietilenglicol, región tomada de la micrografía de la Figura 32, 250kX.

Era de esperarse que en este caso, el sistema reportara tamaños promedios superiores a encontrados para los sistemas Gd-Cu y Gd-Ni, puesto que es el comportamiento que se observó en todas las pruebas preliminares. En este sistema, fue posible obtener un patrón de difracción de anillos de una nanopartícula de más de 80nm. La micrografía se muestra en la Figura 34a, y el patrón de difracción de anillos en la 34b. Una vez indexado el patrón, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla XIII y con los que se concluye que el sistema precipita en forma del óxido mixto $GdCoO_3$ ($Gd_2O_3-Co_2O_3$) ortorrómbico, correspondiente a la carta JCPDS 251057.

Tabla XIII. Distancias interplanares obtenidas de la Figura 34b y comparadas con los valores de la carta 251057 JCPDS y sus planos correspondientes.

Distancia interplanar experimental / Å	Distancia interplanar JCPDS / Å	Plano
3.7185	3.73	(002)
2.5257	2.533	(021)
1.8422	1.874	(220)
1.6128	1.667	(114)
1.1341	1.1674	(225)

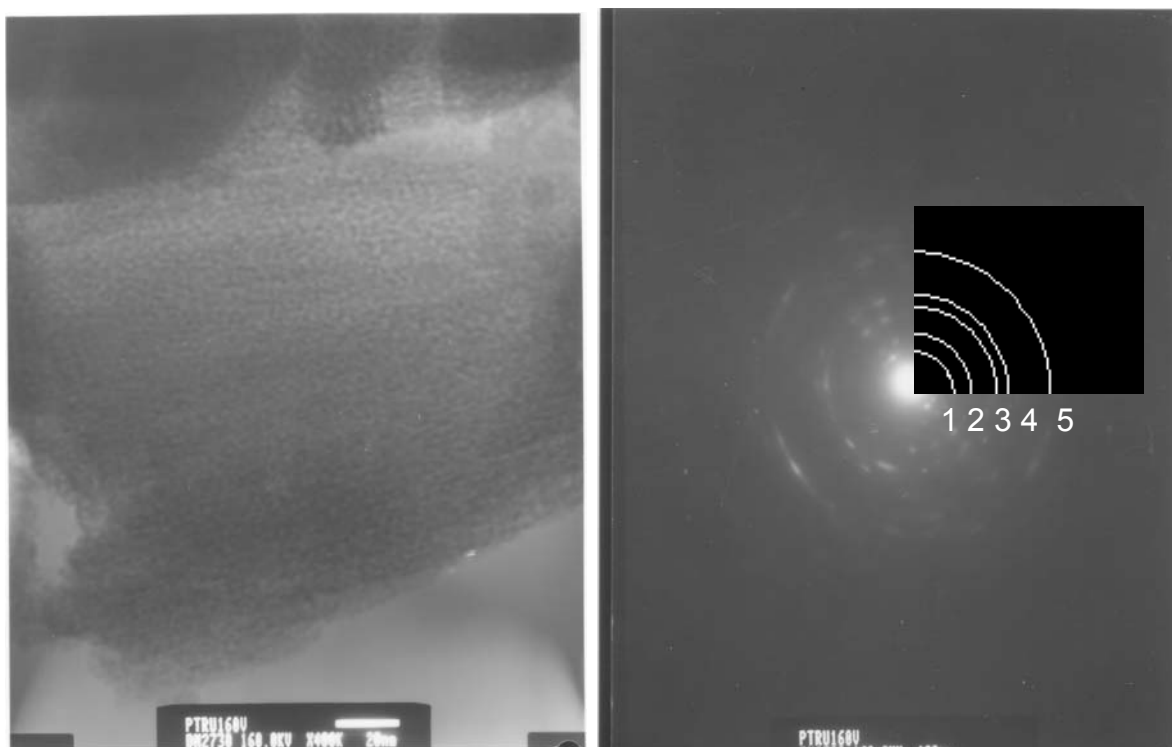


Figura 34. a) Micrografía de TEM de nanopartículas de GdCoO_3 400kX. b) Patrón de anillos perteneciente a la micrografía, con los planos: 1.- (002), 2.- (021), 3.- (220), 4.- (114) y 5.- (225) correspondientes al sistema ortorómbico del GdCoO_3 .

En las Figura 35, se muestra una micrografía del HSTEM. Con éste tipo de micrografías, se determinó la distribución de tamaños mostrada en la Figura 36, contabilizando 114 nanopartículas individuales en 22 micrografías, obteniéndose un tamaño promedio de 50.43nm, sin embargo, es claro que más del 50% de las nanopartículas se encuentran en la región de 0-20 nm, con una distribución, tal como se esperaba, resulta ser mayor que la observada en el caso del Gd_2NiO_4 , puesto que los sistemas en los que se presenta el Co registraron los mayores valores de tamaño.

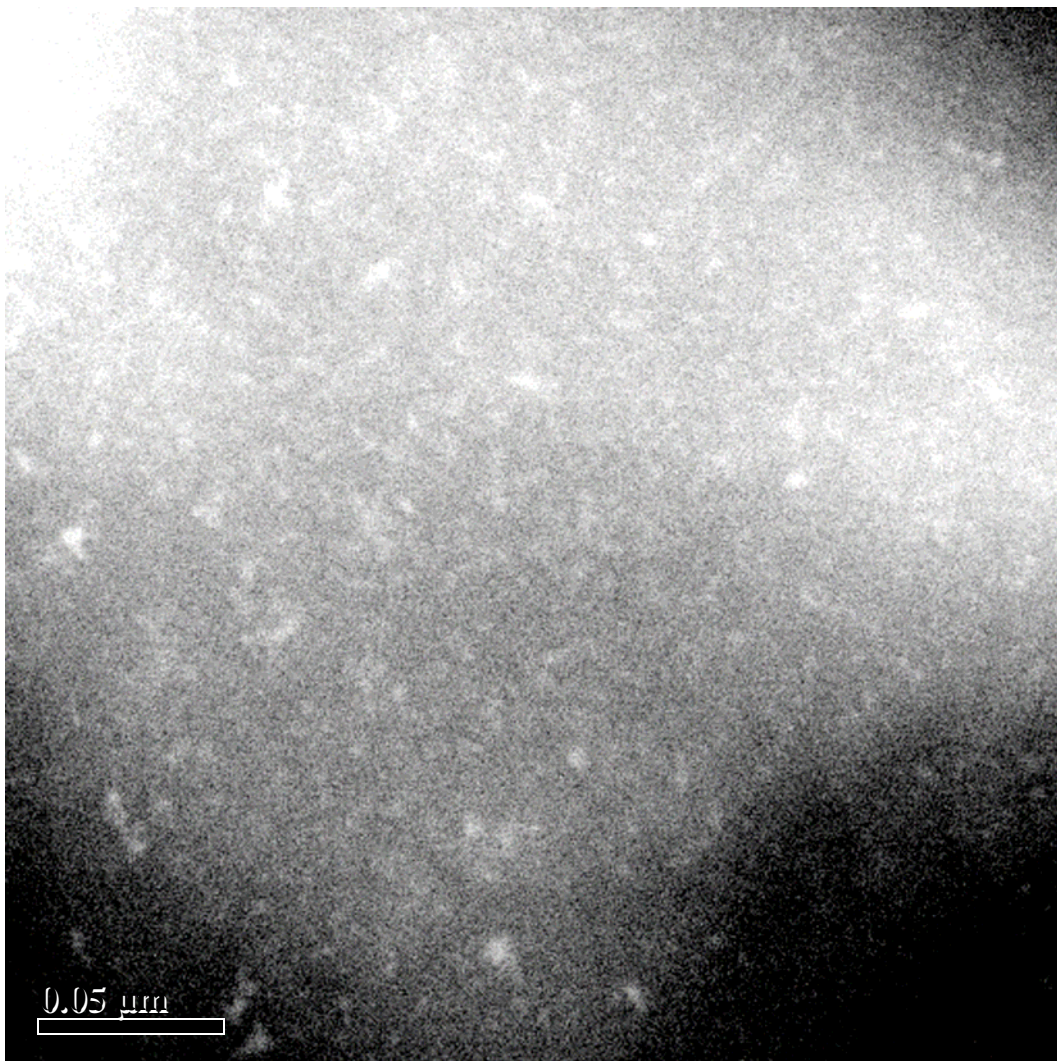


Figura 35. Micrografía HSTEM donde se aprecian partículas precipitadas en el seno del dietilenglicol, 250kX.

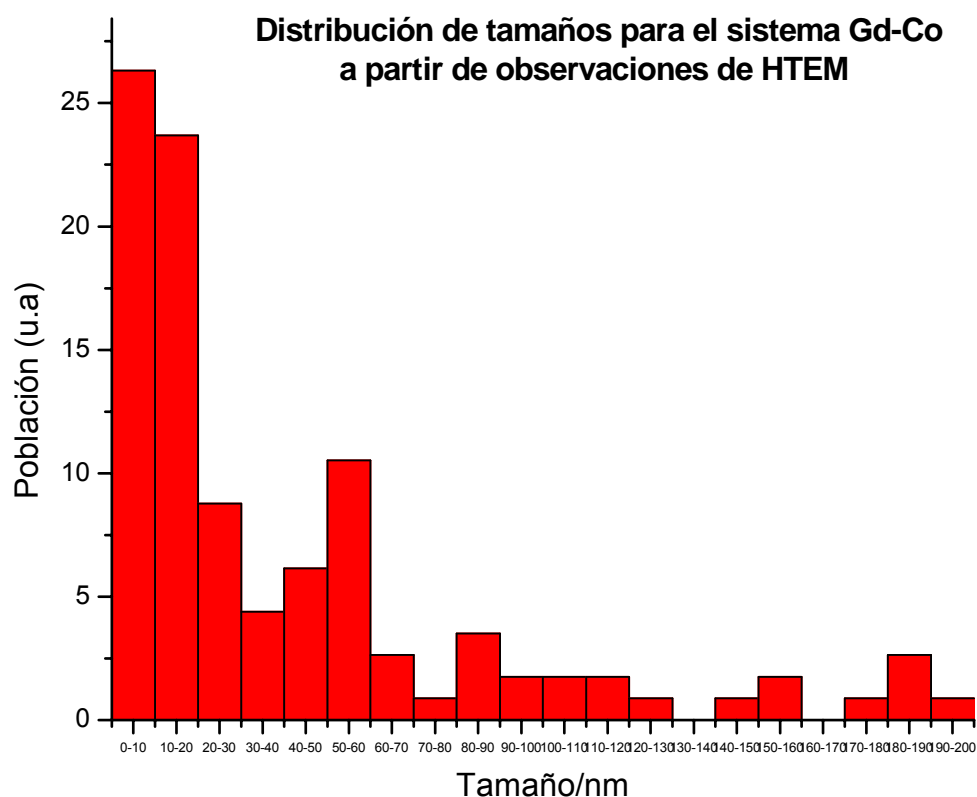


Figura 36. Distribución de tamaños para una muestra del sistema del GdCoO_3

Adicionalmente la morfología que presentan las nanopartículas de GdCoO_3 observadas, tiende a ser más irregular que en el caso del Ni, donde las mismas se acercaron más a una forma esférica en las observaciones de HSTEM, Figuras 25 y 26, o en el caso del Gd_2CuO_3 , donde también se observa un comportamiento similar en las observaciones de TEM, Figuras 22 y 22a, caso parecido al del Gd_2O_3 mostrado en las Figuras 15, 16a y 17a, debido a esto, y considerando que las condiciones de experimentación son las mismas, no es posible obtener una correlación entre la morfología de la partícula y el extractante utilizado, siendo lo más probable que sea función de la naturaleza de la nanopartícula.

En la Figura 37 se muestra una micrografía de HSTEM del sistema del GdCoO_3 donde es posible observar una nanopartícula (superior izquierda) que se encuentra rodeada por una capa de material amorfo, el cual es en realidad el extractante orgánico que se encuentra adsorbido a la superficie de la nanopartícula, lo que confirma la hipótesis de que efectivamente el extractante

esta funcionando como una agente que cubre la superficie sólida, lo que le impide a la nanopartícula entrar en contacto con otros sólidos, y por lo tanto inhibe su crecimiento.

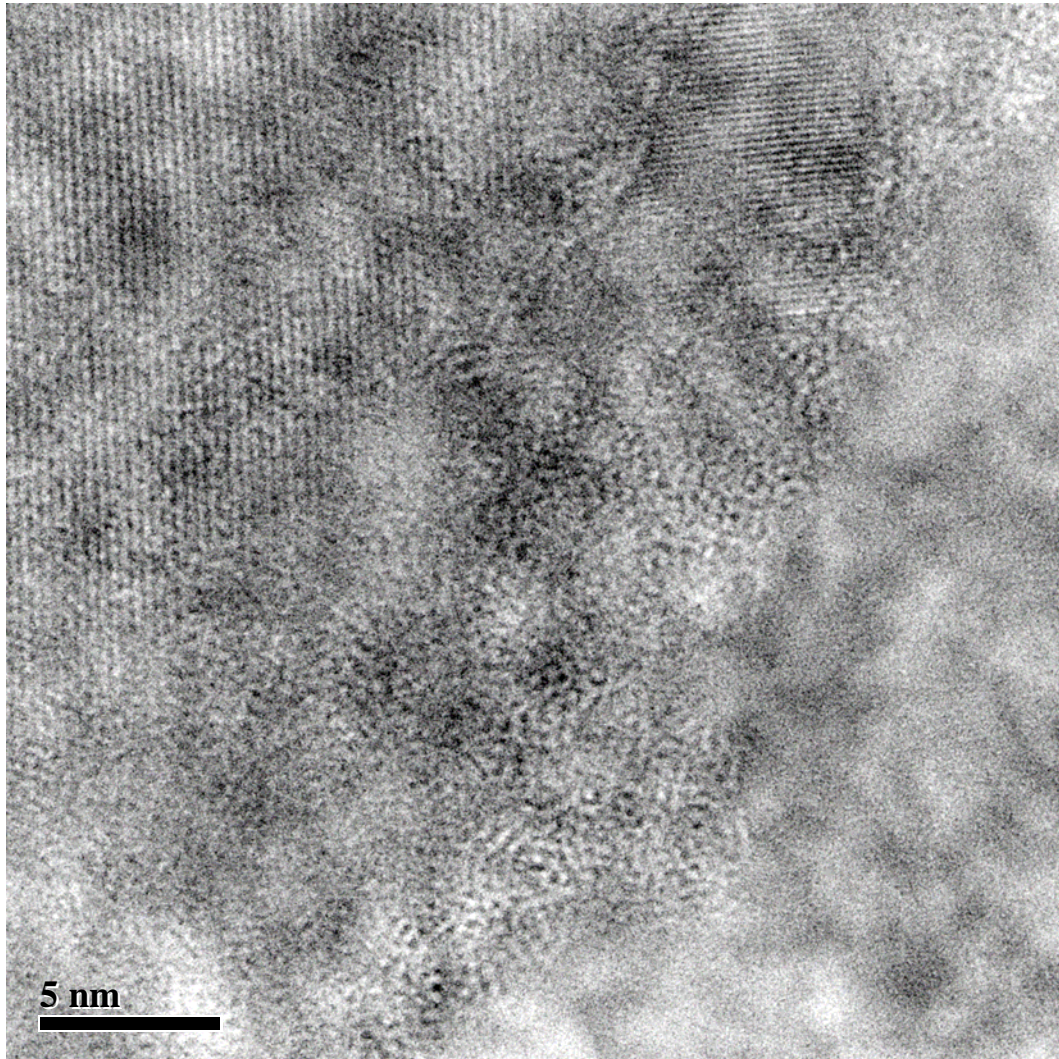


Figura 37. Micrografía HSTEM donde aprecia una nanopartícula de $GdCoO_2$ (parte superior izquierda) que se encuentra rodeada por un material amorfo, en éste caso el Dietilenglicol, adsorbido a la partícula, 4000kX.

Por otra parte, para comprobar que efectivamente tanto el Gd y el Co se encuentran precipitados en la misma zona, se realizó en la zona de la micrografía mostrada en la Figura 38a, un análisis EDS, 38b. En las Figuras 38c y 38d, se

muestran los mapeos correspondientes a la micrografía para el Gd y el Co, respectivamente. Es claro que ambos metales se encuentran precipitados en la misma zona de la bolsa de dietilenglicol mostrada en la micrografía.

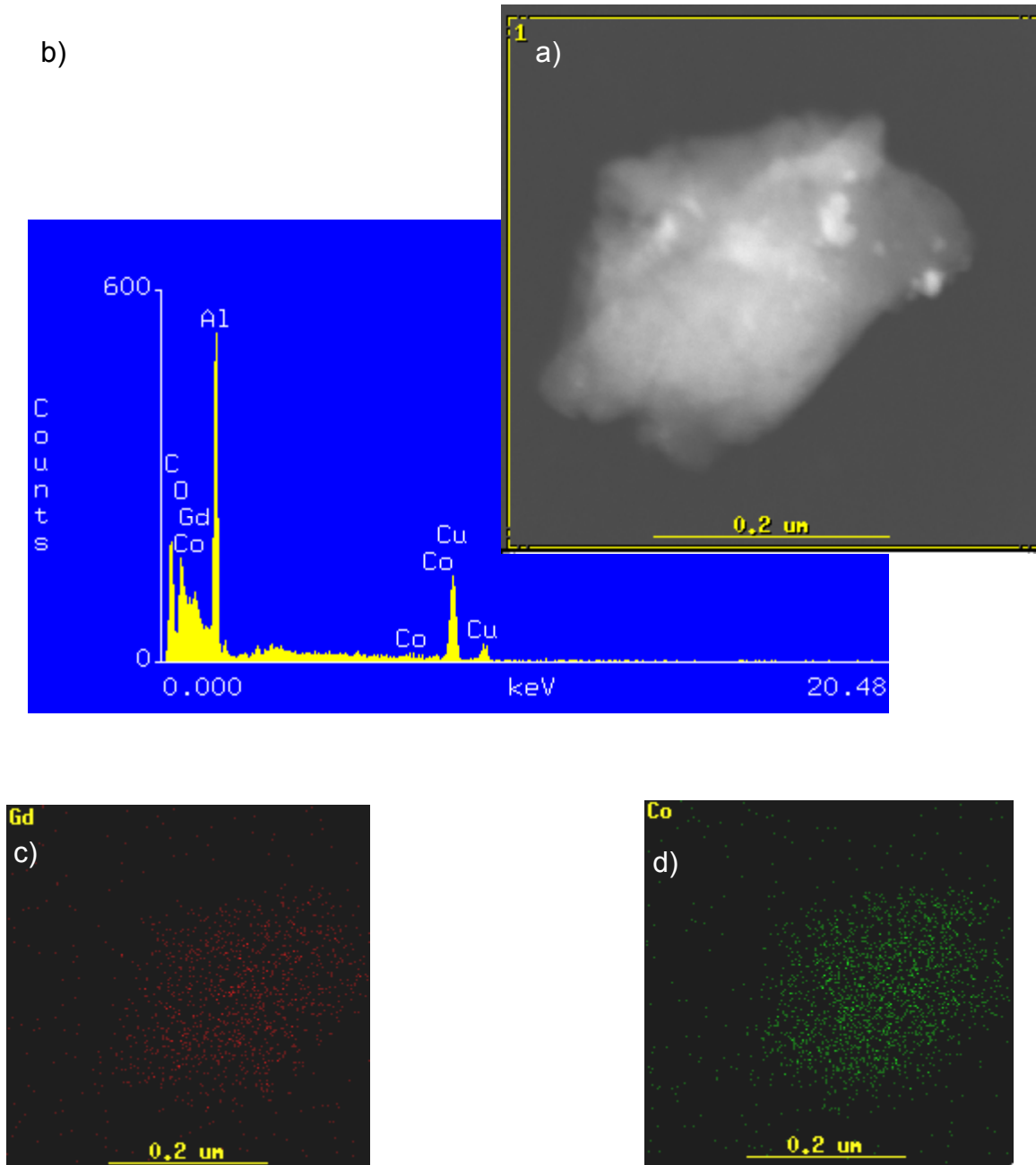


Figura 38. a) Micrografía de HSTEM de nanopartículas de GdCoO_3 donde se aprecia una bolsa de dietilenglicol al centro de la misma. b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Co c) Mapeo de Gd, c) Mapeo de Co.

En la Figura 39 y 40 se muestran las micrografías de HSTEM con las cuales se construyó la Tabla XIV, en la cual se muestra la distancia interplanar medida y la distancia interplanar teórica para el GdCoO_3 , correspondiente a la carta JCPDS 251057. Como se aprecia, las distancias interplanares medidas son nuevamente menores a las teóricas, por las mismas razones expuestas anteriormente, sin embargo, permiten, junto con los resultados mostrados anteriormente afirmar que efectivamente es dicho compuesto el que se encuentra precipitando mayoritariamente, aunque parece no ser lo único, como se verá posteriormente.

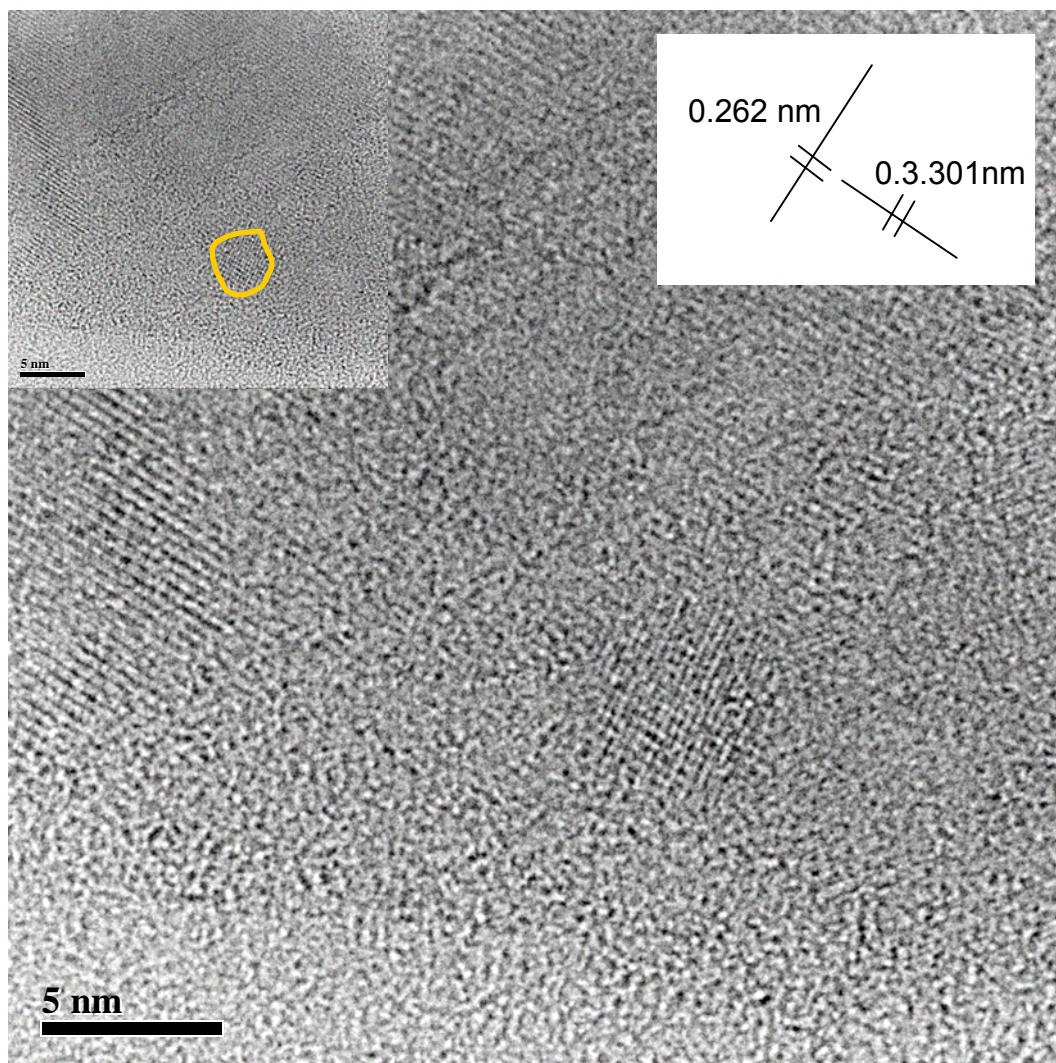


Figura 39. Micrografía de HSTEM de una nanopartícula de 5.771 nm de GdCoO_3 . En el recuadro superior se muestra la distancia interplanar correspondiente a las direcciones señaladas.

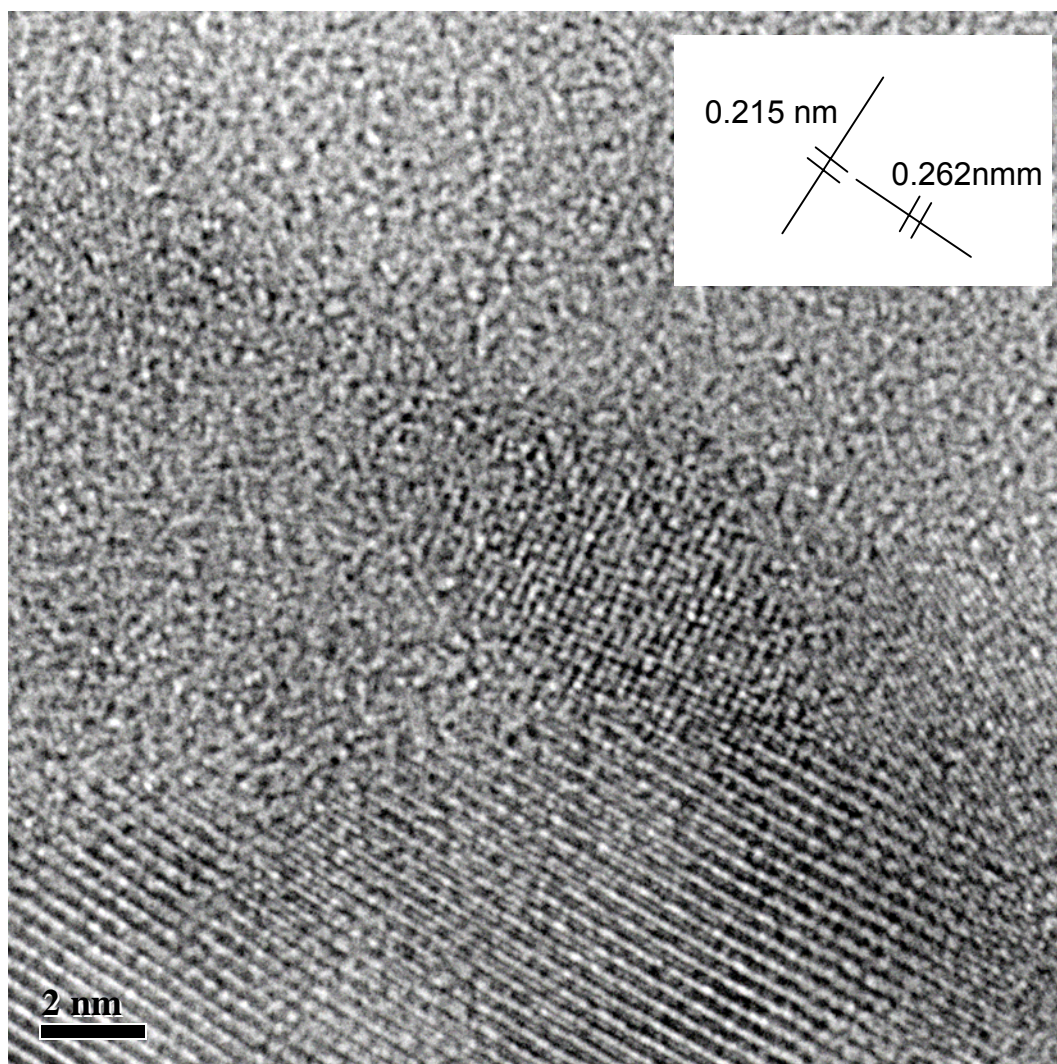


Figura 40. Micrografía de HSTEM de una nanopartícula de 6.895 nm de GdCoO_3 . En el recuadro superior se muestra la distancia interplanar correspondiente a las direcciones señaladas.

Tabla XIV. Planos encontrados en las micrografías 39 y 40 para nanopartículas de GdCoO₃.

Figura	Distancia interplanar experimental /nm	Distancia interplanar teórica /nm	% de diferencia	Plano correspondiente
39	3.302	3.34095	1.17	(111)
	2.625	2.63918	0.53	(112)
40	2.620	2.63918	0.73	(112)
	2.148	2.18104	1.51	(022)

Adicionalmente, a las nanopartícula mostrada en la Figura 41a, se le realizó un análisis EDS, mostrado en la Figura 41b. Resulta clara la presencia de Gd y Co en el área de la nanopartícula, sin embargo, también es de destacar la existencia de Si y Cl en la misma, produciendo una marcada contaminación en la misma, proviniendo el primero de la disolución del matraz donde se realiza el proceso, mientras que el segundo un remanente de la sal inicial de un proceso (cloruro). Hay que hacer notar que no fue posible determinar la naturaleza del material precipitado mostrado en la micrografía, ya que no corresponde al GdCoO₃, ni tampoco a los óxidos separados ni los cloruros de los mismos metales, siendo por lo tanto una partícula contaminada.

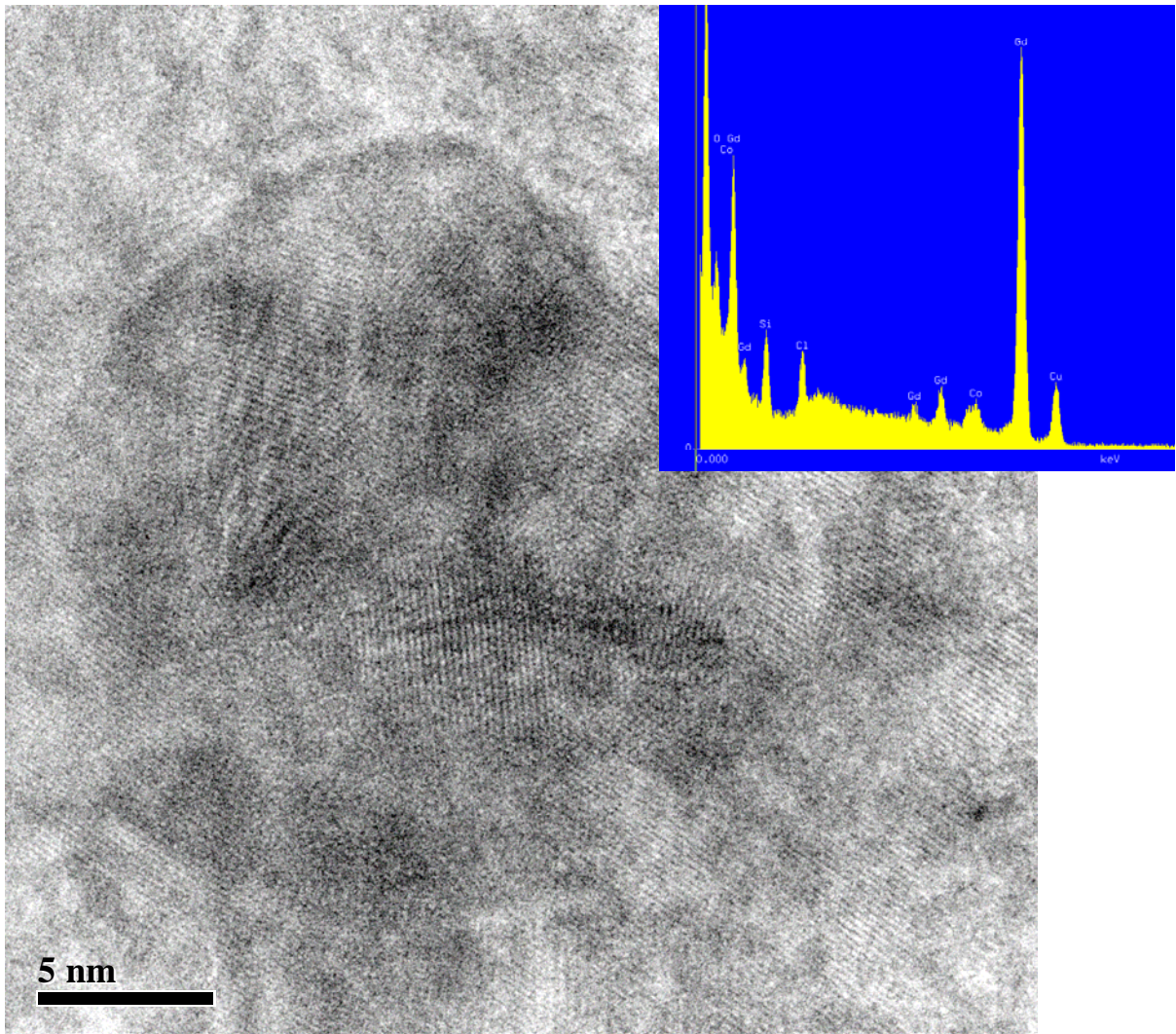


Figura 41. a) Micrografía de HSTEM de nanopartículas, cuya naturaleza no fue posible identificar, b) Espectro EDS de la región donde se observa la presencia de Gd y Co, además de contaminantes de Si y Cl.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, mediante el proceso de polyol es posible obtener partículas de los óxidos compuestos: Gd_2CuO_4 , Gd_2NiO_4 , $GdCuO_3$, en el régimen nanométrico y con una distribución cerrada de tamaño y de manera económica. Las conclusiones emanadas de éste trabajo son:

1. El mejor extractante para el proceso es el dietilenglicol, el cual produjo los promedios de partículas más pequeños para los óxidos de Cu, Ni y Gd, produciendo además las distribuciones de tamaño más cerradas. La única excepción a éste comportamiento fue con el óxido de Co.
2. Se demostró que utilizando cloruros metálicos como sales precursoras, se obtienen tamaños promedios de partículas más pequeños, así como las distribuciones más cerradas.
3. El efecto de la concentración del modificador de pH sobre el tamaño de partícula es exponencial, con valores ideales de trabajo de entre 0.3 y 0.4 moles de OH^{-1} /moles del metal. Una vez superado éste valor crítico, las partículas crecerán rápidamente.
4. La temperatura de trabajo tiene un efecto directamente proporcional sobre el tamaño promedio de partículas, sin embargo, también existe un valor mínimo de trabajo, que para efectos de éste trabajo resulto ser de $180^{\circ}C$, superado éste valor, las nanopartículas crecerán rápidamente.

5. La concentración del ion metálico tiene también un efecto exponencial, y en éste caso el valor que produce los menores tamaños de partícula se encuentra entre $1 \times 10^{-3} \text{M}$ y $5 \times 10^{-3} \text{M}$.
6. Para el caso del Gd_2O_3 , se demostró por TEM que efectivamente es éste compuesto el que se encuentra precipitado, y una vez indexado el patrón de difracción, se comprobó que efectivamente existe una disminución de la distancia interplanar entre el material nanométrico y el material macrométrico.
7. En base a las observaciones por HSTEM, se comprobó que las nanopartículas quedan atrapadas en bolsas de dietilenglicol así como en las periferias de éstas, por lo que el extractante se encuentra funcionando efectivamente como un agente que inhibe el crecimiento de las partículas, al evitar el contacto directo entre las mismas.
8. Se observó que las mediciones de la distribución de tamaños para el Gd_2NiO_4 y GdCuO_3 observadas a través de mediciones en el HSTEM son menores a las esperadas en base al comportamiento de las mediciones preliminares en Zetasizer, lo cual se debe a que el agente extractante mantiene a las partículas altamente agregadas, evitando probablemente a que el equipo pueda discernir efectivamente entre las partículas sólidas, produciendo que lo que mida sean las bolsas de dietilenglicol.
9. En base mediciones de distancias interplanares obtenidas en el HSTEM para el Gd_2NiO_4 , y el GdCuO_3 , así como mediciones por espectroscopia Raman para el Gd_2CuO_4 , se pudo comprobar que efectivamente el proceso está precipitando dichos óxidos mixtos. Adicionalmente a dichas mediciones, los análisis por EDS ya sea en TEM o en HSTEM demuestra que los elementos de interés (Gd y Cu, Ni o Co) se encuentran coprecipitados en las mismas zonas.
10. No es posible relacionar directamente la morfología de las nanopartículas obtenidas exclusivamente en las variables del proceso, ya que bajo las

mismas condiciones el Gd_2CuO_4 y el Gd_2NiO_4 presentaron morfologías esféricas, mientras que el GdCoO_3 presento una morfología irregular.

11. Existe la desventaja en el proceso que, a pesar de que el dietilenglicol permite obtener un tamaño promedio de partículas en el régimen nanométrico y con una distribución cerrada, no fue posible aislar, una vez que se tenían los soles preparados, a las nanopartículas del extractante, produciendo problemas en las etapas de caracterización.
12. Una de las características que ha de tener un proceso efectivo para la producción de nanopartículas es el de evitar la presencia de contaminantes, debido a que por las características de los nanomateriales, una pequeña contaminación puede propiciar la aparición de precipitados con composición química diferente, tal como quedo de manifiesto en el sistema Gd-Co, donde la presencia de Si y Cl produjo sólidos que no corresponden a la composición buscada de GdCuO_3 .

PERSPECTIVAS

- Existe la posibilidad de que existan mejores solventes orgánicos para la producción de nanopartículas, por lo que se propone el estudio en un sistema de las diversas posibilidades.
- Es necesario caracterizar el mecanismo de reacción mediante el cual se está llevado el proceso polyol.
- Es necesario un estudio más profundo en HSTEM, en el cual se busque caracterizar principalmente que porcentaje de los precipitados corresponde efectivamente, por ejemplo, al Gd_2O_3 , así como la naturaleza química de los contaminantes.
- Para la eliminación del dietilenglicol o cualquier extractante remanente se propone estudiar tres posibilidades: un proceso de diálisis, un proceso de liofilización o un proceso de electromembrana.

- Para el estudio del mecanismo de reacción, se propone el estudio en un sistema con Cu, debido a la facilidad de encontrar bibliografía adecuada.

6. REFERENCIAS

1. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>T. Conferencia dictada el 29 de Diciembre de 1959 durante la reunión anual del American Physical Institute en el California Institute of Technology.
2. M. J. Yacamán “**The role of Nanosized Particles. A frontier in Modern Materials Science, from Nanoelectronics to Environmental Problems**” , Metallurgical and Materials Transactions 29 (1998) 713-725
3. P. K. Sharma, M. H. Jilavi, R. Nass y H. Schmidt “**Tailoring the particle size from $\mu\text{m} \Rightarrow \text{nm}$ scale by using a surface modifier and their size effect on the fluorescence properties of europium doped yttria**”, Journal of Luminescence, 82 (1999) 187-193
4. F. Kruis, H. Fissan y A. Peled “**Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications**”, J. Aerosol Sci 29 (1999) 511-535
5. Y. Xia, B. Gates, y. Yin y Y. Lu “**Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications**” Advanced Materials 12 (2000) 693-713
6. B. Jirgensons y M. E. Straumanis, “**Compendio de Química Coloidal**”, Ed. Continental S.A, (1965) 31-42
7. H. Brian y M. Tissue, “**Synthesis of nanophase ZnO, Eu_2O_3 , and ZrO_2 by gas phase condensation with cw- CO_2 laser heating**” Materials Letters 24 (1995) 261-265

-
-
8. K. S. Hong , R. S. Meltzer, B. Dihardi, D. K. Williams y B. M. Tissue
“Spectral hole burning in crystalline Eu_2O_3 and Y_2O_3 : Eu^{3+} nanoparticles” Journal of Luminiscence 76 & 77 (1998) 234-237
 9. Horst Weller, **”Quantum size colloids: from size-dependent properties of discrete particles to self-organized superstructures”**, Materials Aspects, pp. 194-199
 10. R F Khairutdinov **“Chemistry of semiconductor nanoparticles”** Russian Chemical Reviews 67 (1998) 109-122
 11. Chikara Hayasi. **“Ultrafine Particles”** Physics Today, (1987) 44-51
 12. W.G. Becker y A. J. Bard **“Photoluminescence and Photoinduced Oxygen Adsorption of Colloidal Zinc Sulfide Dispersions”** J. Phys. Chem, 87 (1983) 4888-4893
 13. H. Eilers y B. M. Tissue, **“Laser spectroscopy of nanocrystalline Eu_2O_3 and $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ”** Chemical Physics Letters 251 (1996) 74-78.
 14. R. P. Andrés, R. S. Averback, W. L Brown, L. E. Brus, W. A. Goddard, A. Kaldor, S. G. Louie, M. Moscovits, P. S. Peercy, S. J. Riley, R. W. Siegel, F. Spaepen y Y. Wang, **“Research opportunities on clusters and cluster-assembled materials—A Department of Energy, Council on Materials Science Panel Report”**, Journal of Materials Research, 4 (1989) 704-705
 15. D. Arbuthnot, X. Wang y E.T Knobbe, **“Spectroscopic study of 8-hydroxyquinoline -5-sulfonic-acid-doped sol—gel transition metal ion optrode materials”**, Journal of Non-Crystalline Solids 178 (1994) 52-57.
 16. T. Johannessen y S. Koutsopoulos, **“One-Step Flame Synthesis of an Active Pt/TiO₂ Catalyst for SO₂ Oxidation- A Possible Alternative to Traditional Methods for Parallel Screening”**, Journal of Catalysis, 205 (2002) 404-408
 17. G. González, J. A Freites y C. E. Rojas **“Synthesis and characterization of nanophase particles obtained by D.C sputtering”**, Scripta Materiala 44 (2001) 1883-1887
 18. D. Chakravorty and A. K. Giri, **“Nanomaterials”**, Chemistry of Advanced Materials, 1993, 217-235
-
-

-
-
19. M. Gamero-Castaño y J. Fernandez de la Mora, **“Modulations in the Abundance of Salt Clusters in Electrosprays”**, *Analytica Chemistry*, 72 (2000) 1426-1429
 20. T. Tsuzuki, E. Pirault y P.G. McCormick, **“Mechanochemical synthesis of gadolinium oxide nanoparticles”** *Nanostructured Materials*, 11 (1999) 125-131
 21. L. M. Crukov, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, et al., **“SnO₂ nanoparticles prepared by mechanochemical processing”**, *Scripta Materiala* 44 (2001) 1787-1790
 22. S. V. Dobatkin ” **Nanocrystalline structure formation during severe plastic deformation of Al-5.9%, Mg-0.3%, Sc-0.18% alloy**”, *Physics and Technique of High Pression* 10 (2001) 14-21
 23. P. Vaquero, M. P. Crosnier-Lopez y M. A. Lopez-Quintanella, **“Synthesis and Characterization of Yttrium Iron Garnet Nanoparticles”**, *Journal of Solid State Chemistry*, 126 (1996) 161-168
 24. C. P. Ballard, A.J. Fanelli, **“Sol-gel Route for Materials Synthesis”**, *Chemistry of Advanced Materials*, (1993) 1-18
 25. G. Counio, S. Snouf, T. Gacoiny j. P. Boilot **“CdS:Mn Nanocrystals in Transparent Xerogels Matrices: Synthesis and Luminiscence Properties”**, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 20021-20026
 26. Wenxui Que, Y. Shor, Y. L. Lam, Y. C. Chan, H. T. Tan, y C. H. Kan, **“Sol-gel Processed Silica/Titania/ γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane composite Materials for Phothonic Applications”**, *Journal of Electronic Materials*, 29 (2000) 1052-1058.
 27. Ye Tao, G. Zhao, X. Ju, X. Shao, W. Zhang y S. Xia ,”**EXAFS studies of luminescence centers in Eu³⁺ doped nanoscale phosphors**”, *Materials Letters* 28 (1996) 137-140
 28. D. K. Williams, H. Yuan y B. M. Tissue **“Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of Eu³⁺:T₂O₃ nanocrystals”**, *Journal of Luminescence* 83-84 (1999) 297-300
-
-

-
-
29. A. López Quintela y J. Rivás “**Chemical reactions in microemulsions: a powerful method to obtain ultrafine particles**”, Journal of Colloid and Interface Science, 158 (1993) 446-451
30. L. Levy, D. Inger, N. Feltin y M.P. Pileni, “**Cd_{1y}Mn_yS nanoparticles: absorption and photoluminescence properties**”, Journal of Crystal growth, 8 (1998) 377-382
31. E. Avila, “**Obtención de Nanopartículas de óxido de gadolinio dopadas con europio**”, Tesis de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica, ESQIE IPN México (2004)
32. Bhattacharyya S. y Agrawal D. C., “**Preparation of tetragonal ZrO₂-Gd₂O₃ powders**”, Journal of Materials Science, 30 (1998) 1945-1499
33. P. Vaquero, M.P Crossnier-López y M. A. López Quintana, “**Synthesis and Characterization of Yttrium Iron Garnet Nanoparticles**”, Journal of Solid State Chemistry, 126 (1996) 161-168
34. C. N. Rao, “**Chemistry of Advanced Materials**”, Blackwell Scientific Publications, Oxford, Great Britain, (1993) 218
35. R. M. Wilenzick, Journal of Chemical Physics, 47 (1967) 533.
36. M. Carey Lea, American Journal of Science, 37 (1889) 479
37. A. Horváth , A. Beck, A. Sárkány y L. Gucksy, “**TPO Characterization of Etanol reduced Pd nanoparticles supported on SiO₂**”, Solid State Ionics, 148 (2002) 219-225
38. S. Ayyappan, G. N. Subbanna, R. Srinivasa y C. N. Rao, “**Nanoparticles of Nickel and Silver produced by Polyol Reduction of the Metals Salts Intercalated in Montmorillonite**”, Solid State Ionics, 84 (1996) 271-281
-
-

-
-
39. Qiang Li, Lian Gao y Dongshen Gang, **Effects of Grain Size on Wavelength of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Emission Spectra**”, Nanostructured Materials, 8 (1997) 825-831
40. M. Tata, S. Banerjee, V. J. John, Y. Waguespavk y G. L. McPherson, **“Fluorescence quenching of CdS nanocrystallites in AOT water-in-oil microemulsions”**, Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 127 (1997) 39-46
41. T. Nütz, U. Felde y M. Haase, **“Wet-Chemical Synthesis of Doped Nanoparticles: Blue-colored Colloids of n-doped $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ”**, The Journal of Chemical Physics, 110 (1999) 12142-12150
42. W. Peter Hsu, L. Ronnquist y E. Matijevic, **“Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds. 2. Cerium(IV)”**, Langmuir, 4 (1988) 31-37
43. A. Huingard, T. Gacoin y colaboradores, **Memoria Técnica: Groupe de Chimie du Solide, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR CNRS 7643. Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France**
44. K. Riwotski y M. Haase, **“Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$)”**, Journal of Physical Chemical B, 102 (1998) 10129-10135
45. U. Koch, A. Fortkif, H. Weller y A. Hemglein, , **“Photochemistry of semiconductor colloids. Preparation of extremely small ZnO particles,**
-
-

- fluorescence phenomena and size quantization effects**", Chemical Physics Letters, 122 (1985) 507-510
46. P. Vaqueiro, M. P. Crosnier-López y M. A. López Quintela, "**Synthesis and Characterization of Yttrium Iron Garnet Nanoparticles**", Journal of Solid State Chemistry, 126 (1996) 161-168
47. R. D. Zysler, M. Vasquez-Mansilla, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra y C. Saragovi, "**Structure and magnetic properties of thermally treated nanohematite**", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 224 (2001) 39-48
48. C. Feldman, PHILIPS Research Laboratories Weisshausstrasse 2, D-52066 Aachen, Germany
49. G. Mitrikas, C. C. Trapalis y G. Kordas, "**Tailoring the particle size of sol-gel derived silver nanoparticles in SiO₂**", Journal of Non-Crystalline Solids, 286 (2001) 41-50
50. H. Hirashima, E. Onishi y M. Nakagawa, "**Preparation of PZT powders from metal alkoxides**", Journal of Non-Crystalline Solids, 121 (1990) 404-406
51. T. Ogihara y N. Mizutami, "**Dispersed state of magnetic powder and examination of resin adsorption form**" Journal of Society Powder Technology of Japan, 31 (1994) 624-629

52. W. T. Minehan y G. L. Messing, **“Emulsion synthesis of spherical TiO₂-SiO₂ colloids from metal alkoxides”**, Journal of Non Crystalline Solids, 121 (1990) 375-382
53. Miguel A. Blesa **“Possibilities and Limitations in the Growth of Mixed Metal Oxide Particles from Aqueous Media”**, Fine particles Science and Technology, editado por Ezio Pelizzeti, EUA (1995) 33-45
54. J. Bawend, C. B. Murray y D. J. Norris, **“Synthesis and Characterization of nearly monodispersed CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites”** Journal of the American Chemical Society 115 (1995) 8706-8715
55. M. Green y P. O'Brien **“The synthesis of cadmium phosphide nanoparticles using cadmium diorganophosphide precursors”**, Journal of Materials Chemistry 9 (1999) 243-247
56. G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson y J. L. Hutchison **“Synthesis and Properties of sub-50 nm Europium Oxide Nanoparticles”**, Journal of Colloid and Interface Science 215 (1999) 179-182
57. Alain C. Pierre, **“Introduction to Sol-Gel processing”**, Kluwer Academic Publishers, The Kluwer International Series in Sol-Gel Processing: Technology and Applications, (1998) 29-37
58. M. P. Pileni, L. Motte y C. Petit, **“Synthesis of Cadmium Sulfided in situ Reverse Micelles: Influence of the Preparation Modes on Size, Polydispersity and Photochemical Reactions”** Chemical Materials, 4 (1992) 338-345

-
-
59. L. Motte, C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon y M. P. Pileni, "**Synthesis of Cadmium Sulfide in situ in Cadmium Bis(ethyl-2-sulfosuccionate Reverse Micelle: Polydispersity and Photochemical Reaction**", *Langmuir*, 8 (1992) 1049-1053
60. M. P. Pileni, L. Motte y C. Petit, "**Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in reverse Micelles: Influence of the Preparation Modes on size, Polydispersity, and Photochemical Reactions**", *Chemical Materials*, 4 (1992) 338-345
61. L. Levy, J. F. Hochepeid y M. P. Pileni, "**Control of the Size and Composition on Three Dimensionally Diluted Magnetic Semiconductor Cluster**" *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996), 18322-18326
62. L. Yiping, G.C. Hdjipanayis, C. M. Sorensen y K. J. Kablunde "**Magnetic Properties of fine cobalt particles prepared by metal atom reduction**", *Journal of Applied Physics* 67 (2000) 4502-4504
63. Gangopadhyay S y Hadjipanayis G. C "**Nanophase materials: Synthesis-Processes-Applications**", *Applied Sciences*, (1991) 573
64. J Connolly, T. G: St Pierre, M. Rutnakornpituk y J. D Riffle "**Cobalt nanoparticles formed in polysiloxane copolymer micelles: effect of production methods on magnetic properties**", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (2004) 2475-2482
65. C. Luna, Ma. Del Puerto Morales, C. J. Serna y M. Vázquez "**Exchange anisotropy in Co₈₀Ni₂₀/oxide nanoparticles**", *Nanotechnology*, 15 (2004) S293-S297
-
-

66. Yeong Il Kim, Don Kim y Choong Sub Lee **“Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method”**, Physica B, 337 (2003) 42-51
67. B. Martinez, A. Roig, E. Molins T. González Carreño y J. Serna, **“Magnetic characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles fabricated by aerosol pyrolysis”**, Journal of Applied Physics, 83 (1998) 3256-3262
68. Jianmin Zhao, Frank E. Huggins, Zhen Feng y Gerald P. Huffman, **“Surface-induced superparamagnetic relaxation in nanoscale ferrihydrite particles”**, Physical Review B 54 (1996) 3403-3407
69. C. A. Ross, M. Farhoud, M. Hwang, H. I. Smith, M. Redjadal y F. B. Humphrey, **“Micromagnetic behavior of conical ferromagnetic particles”**, Journal of Applied Physics, 89 (2001) 1310-1319
70. F. Bodker, C. Bender Koch, K. Lefmann, y S. Morup **“Magnetic properties of hematite nanoparticles”**, Physical Review B 61 (2000) 6826-6838
71. Raul Pozas, M. Ocaña, M. Puerto Morales, P. Tartaj, N. O Nuñez y C. J. Serna **“Synthesis of acicular Fe-Co nanoparticles and the effect of Al addition on their magnetic properties”**, Nanotechnology, 15 (2004) S190-S196

- 72.P. Poddar, J. L. Wilson, H. Srikanth, S. A. Morrison y E. E. Carpenter
“Magnetic properties of conducting polymer doped with manganese-Zinc Ferrite Nanoparticles”, Nanotechnology, 15 (2004) S570-S574
- 73.N. Hanh, O. K. Quy, N. P. Thuy, L. D. Tung y L. Spinu, **“Synthesis of cobalt ferrite nanocrystallites by forced hydrolysis method and investigations of their magnetic properties”**, Physica B: Condensed Matter 327 (2003) 382-384
- 74.J. M. D. Coey, **“Rare Earth Iron Permanent Magnets”**, Claredon Press United Kingdom, Oxford Monographs on the Physics and Chemistry of Materials 54, (1996) 27-55
- 75.C. H Shek y Y. Z. Shao, **“Characteristics of Growth Fractal of Nano-sized Gadolinium Powder and its Abnormality in Magnetic Susceptibility”**, Scripta Materiala, 44 (2001) 959-964
- 76.V.O Vas´kovskiy, **“Structure and magnetic properties of Gd/Ni and Gd/Cu multilayered films”**, Physica B 66 (2002) 143-149
- 77.M. Rotter M. Doerr, M. Loewenhaupt, A. Lindbaum, H. Müller, J. Enser y E. Gratz **”Magnetic Exchange driven magnetoelastic properties in GdCu₂”**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 236 (2001) 267-271
- 78.W. Y. Ching y Zong-Quan Gu, **“Electronic Structure and Spin Density of Gd₂Fe₁₄B”** Journal of Applied Physics 63 (1988) 3716-3718

-
-
79. Z. G. Zhao, F. R. Boer y K.H.K. Busch, "**Magnetic properties of rare earth compounds of the type $GdCo_{5-x}B_x$** ", Journal of Alloys and Compounds 278 (1998) 67-71
80. K. Latka, R. Kmieć, A. W. Pacyna, R. Mishra y R. Pöttgen, "**Magnetism and hyperfine interactions in Gd_2Ni_2Mg** ", Solid State Sciences 3 (2001) 545-558
81. S. Pechev, J. -L. Bobet, B. Chevalier, B. Darriet y F. Weill, "**Relationship between the Synthesis Conditions and Structural, Electrical, Magnetic and Hydrogen Absorption Properties of the Ternary Compounds $GdNi_3X_2$ with $X=Al, Ga$ or Sn** ", Journal of Solid State Chemistry 150 (2000) 62-71
82. F. Huang J. K. Liang, Q. L. Liu, X. L. Chen y Y. Chen, "**Structure and Magnetic Properties of Intermetallic Compounds of the Composition $Gd_2(Fe,Ni)_{28}(Nb,Mo)$** ", Journal of Alloys and Compounds 291 (1999) 239-243
83. X. Z. Wei S, J. Hu, D. C. Zeng, Z. Y. Liu, E. Brück, J. C. P. Klaasse, F. R. de Boer y K. H. J. Buschow, "**Structure and Magnetic Properties of $Gd_2Co_{17-x}Si_x$ compounds**", Physica B: Condensed Matter 266 (1999) 249-255
84. W. Choi, G. J. Miller y E. M. Levin, "**Magnetism and Crystal Structure of Gd_2MgGe_2** ", Journal of Alloys and Compounds 329 (2001) 121-130
85. K. Yoshii "**Magnetic Properties of perovskite $GdCrO_3$** ", Journal of Solid State Chemistry 159 (2001) 204-208
-
-

86. M. Baran, V. Dyakonov, L. Gładczuk, G. Levchenko, S. Piechota y H. Szymczak, **“Influence of Pressure on the magnetic superconducting properties of (Gd,Y)Ba₂Cu₄O₈”**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **140-144** (1995) 1327-1328
87. A. Meerschaut, A. Lafond, V. Meignen y C. Deudon **“Crystal Structure and Magnetic Properties of a New Oxyselenide of Gadolinium and Titanium: Gd₄TiSe₄O₄”**, Journal of Solid State Science 162 (2001) 187-182
88. H. Martinho, A. A. Martin, N. O. Moreno, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, S. B. Oseroff, Z. Fisk, P. G. Pagliuso y J. L. Sarrao **“Weak ferromagnetism above T_N in Gd₂CuO₄”**, Physica B: Condensed Matter 305 (2001) 48-55
89. J. Mira, J. Rivas, D. Fiorani, R. Caciuffo, D. Rinaldi, C. Vázquez Vázquez, J. Mahía, M. A. López Quintela y S. B. Oseroff **“Size and Structural effects on the magnetic behavior of Gd₂CuO₄ particles”**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 164 (1996) 241-250
90. William F. Smith, **“Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales”**, Mc. Graw Hill Americana, (1997) 689-697

7. APÉNDICES

7.1 Magnetismo y nanopartículas magnéticas [90]

Las fuerzas magnéticas se originan a partir del movimiento de los electrones. En una material, el magnetismo se debe al movimiento de los electrones, pero en el caso de las nanopartículas los campos magnéticos y las fuerzas son originadas por el spin de los electrones y su orbital alrededor del núcleo, resultado de los movimientos orbitales y del spin de los electrones, de los momentos magnéticos de electrones, y de los momentos magnéticos resultantes entre átomos e iones. El magnetismo es, por lo tanto, el resultado del fenómeno de mecánica cuántica, dependiendo de la carga del spin de un electrón y del principio de exclusión de Pauli. El núcleo de los átomos también tiene momentos magnéticos, que pueden contribuir a las propiedades magnéticas de un material bajo condiciones especiales.

Los electrones en átomos libres y en iones poseen momentos magnéticos que se encuentran asociados con el momento magnético angular de spin (s), debido a la rotación intrínseca del mismo, y al momento orbital angular (l) debido a su rotación relativa alrededor del núcleo. La relación entre el momento magnético angular y el momento magnético resultante de un electrón es diferente para el movimiento debido al spin y al movimiento orbital. Si se considera el momento magnético total m de un átomo, la configuración electrónica y los niveles de energía toman un papel importante en la determinación del momento magnético. Los electrones en capas llenas no contribuyen al momento magnético angular J o al momento magnético m debido a que el spin total y el momento angular L de los electrones

se encuentran completos y ambos son iguales a cero. Esto sigue el principio de exclusión de Pauli, que dice que dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos números cuánticos. Como resultado, el momento del spin de electrones individuales en una capa llena se cancelan completamente unos a otros. Cuando una capa se llena solo parcialmente, se obtiene un momento angular y un momento magnético. En general, los momentos magnéticos en un material se encuentran ordenados con respecto a otros solo en pequeñas áreas limitadas, llamadas dominios magnéticos.

Tipos de magnetismo

- Diamagnetismo. Un campo magnético actúa sobre los átomos de un material desequilibrando ligeramente sus electrones de sus orbitas y creando un pequeño dipolo que se opone al campo aplicado.
- Paramagnetismo. Es la pequeña susceptibilidad magnética positiva en presencia de un campo magnético que presentan algunos materiales, el cual desaparece cuando se elimina el campo aplicado.
- Ferrimagnetismo. Son aquellos materiales que pueden conservar o eliminar los campos magnéticos. Existen 5 materiales ferromagnéticos naturales: Fe, Ni, Co, Gd y Dy, y sus propiedades se deben a que el sentido de giro de los espines de los electrones internos desapareados que se alinean con las estructuras cristalinas (anisotropía cristalina).
- Ferromagnetismo. En algunos materiales cerámicos, diferentes iones poseen diferentes magnitudes para sus momentos magnéticos, y cuando dichos momentos se alinean de manera antiparalela, no existe momento magnético en ninguna dirección.

Átomos e iones de elementos de capas f.

Las tierras raras 4f ($Z= 57$ a 71) tienen capas f llenas parcialmente que se encuentran más cerca del núcleo que los electrones de las capas d. Como

resultado de la gran localización de los electrones 4f, las interacciones entre los spin y los momentos angulares son mayores, teniendo valores de magnetización m mayores que los elementos de capas d (Fe, Ni, Co, Cu). Además, los efectos debidos a las interacciones provocadas por las redes cristalinas son menores para los iones 4f, debido a que se encuentran “cubiertos” por las capas 5s y 5p y además de que son más grandes que los iones 3d. Los iones 4f trivalentes, retienen sus momentos magnéticos libres en sistemas sólidos, por lo que pueden ser estudiados como iones aislados. Además, los iones 4f comúnmente retienen sus caracteres magnéticos.

Propiedades características de los materiales magnéticos.

Las aplicaciones tecnológicas de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos se controlan por su microestructura magnética, el proceso de magnetización y por los efectos relacionados con la anisotropía magnética, forma y tamaño. Las propiedades intrínsecas son determinadas primariamente por la composición y por la estructura cristalina e incluyen la magnetización de saturación M_s , la temperatura de Curie T_c , la anisotropía cristalina K y la magnetorestricción λ . Las propiedades magnéticas extrínsecas que son determinadas por la microestructura del material incluyen el campo de coerción H_c , la susceptibilidad magnética χ , la magnetización remanente M_r , y el área y la forma del anillo de histéresis.

Procesos de magnetización y curvas de magnetización

Cuando se aplica un campo magnético H a un sólido magnético, una magnetización macroscópica M aparecerá, conforme los momentos de los dominios individuales respondan a éste campo. Como los campos moleculares internos debidos a los momentos magnéticos locales son grandes, el efecto de un campo débil es el de reorientar los dominios y por lo tanto sus magnetizaciones. Estos cambios en la microestructura de los dominios pueden provocar en el

movimiento de la paredes de los dominios y de la rotación de la dirección de magnetización M_i . La curva típica de éste proceso se muestra en la Figura 42 Se aplica un campo magnético H y se mide la inducción magnética B . A medida que aumenta el campo aplicado, B aumenta a lo largo de la curva OA , hasta que se alcanza la inducción de saturación (σ) en el punto A . Cuando empieza a decrecer el campo aplicado a cero, la curva no vuelve atrás, y allí permanece una densidad de flujo magnética llamada inducción remanente B_r (punto C). Cuando decrece la inducción magnética a cero, se debe aplicar un campo inverso de la misma cantidad H_c llamado fuerza coercitiva (punto D) Si el campo magnético negativo sigue aumentando, eventualmente el material alcanzará la inducción de saturación en el campo magnético inverso en el punto E . Bajo la eliminación del campo inverso, la inducción llegara a F que es el punto de inducción remanente, y bajo la aplicación de un campo magnético positivo el sistema completará una vuelta. El área interna de la curva es una medida de la energía perdida o del trabajo hecho en el proceso. La susceptibilidad magnética máxima χ_{\max} corresponde al valor máximo del relación B/H de la curva.

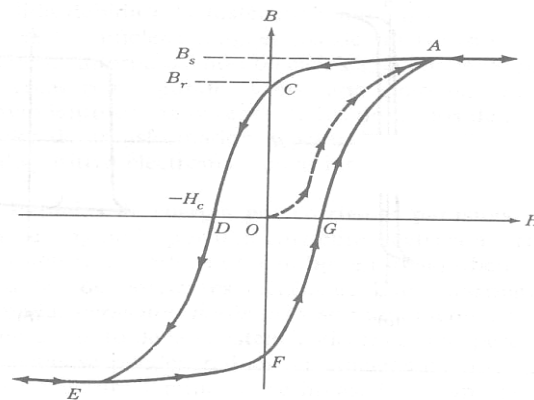


Figura 42. Curva de histéresis

La forma de la curva determina si el material es magnético blando o magnético duro, el primero presenta curvas delgadas y es fácil de magnetizar o desmagnetizar, mientras que los segundos presentan curvas anchas y son difíciles de magnetizar o desmagnetizar. En general, las curvas de las nanopartículas magnéticas son blandas, debido que cada nanopartículas se comporta como un dipolo magnético.

7.2 Gadolinio

El gadolinio constituye el 6.2×10^{-4} % en peso de la corteza. El nombre proviene de la gadolinita, un mineral nombrado en honor del químico finlandés Johan Gadolin y el metal se obtiene de este mineral. Se encuentra en otros minerales: la monacita (CePO_4 con Y, Th, La) y bastnasita ($(\text{Ce,La,Dy})[\text{CO}_3\text{F}]$) son las dos fuentes comerciales. Con el desarrollo de las técnicas de intercambio iónico, es posible disponer de éste y de las demás tierras raras de una manera relativamente abundante y a precios rentables.

Como los otros metales lantánidos, el gadolinio es blanco plateado, con brillo metálico, pesado, blando, maleable y dúctil. Es ferromagnético. El gadolinio es único por su alto momento magnético y por su baja temperatura de Curie (16°C). Esto sugiere aplicaciones en dispositivos magnéticos que puedan captar cambios de temperatura.

Presenta dos modificaciones: a temperatura ambiente cristaliza en el sistema hexagonal, $\alpha\text{-Gd}$; por encima de 1235°C se transforma en $\beta\text{-Gd}$, cúbica centrada en el cuerpo. El metal reacciona lentamente con agua y se disuelve en ácidos diluidos.

El gadolinio, tienen excelentes características de captura de neutrones térmicos (la más alta de cualquier elemento conocido), pero si están presentes en bajas concentraciones. Como consecuencia, el gadolinio se calienta rápidamente por lo que su uso en las varillas de control nuclear es limitado.

Los granates de gadolinio-itrinio tienen aplicación en microondas y los compuestos de gadolinio en los tubos de televisión en color (el rojo $(\text{Y-Gd})\text{BO}_3$ dopado Eu(III)), además, tiene extraordinarias propiedades superconductoras. También es utilizado como aditivo en cerámicos. Una gran cantidad de éstas posibles aplicaciones se deben a la peculiar configuración electrónica del Gd,

7.3 Espectroscopia Raman

- Dietilenglicol

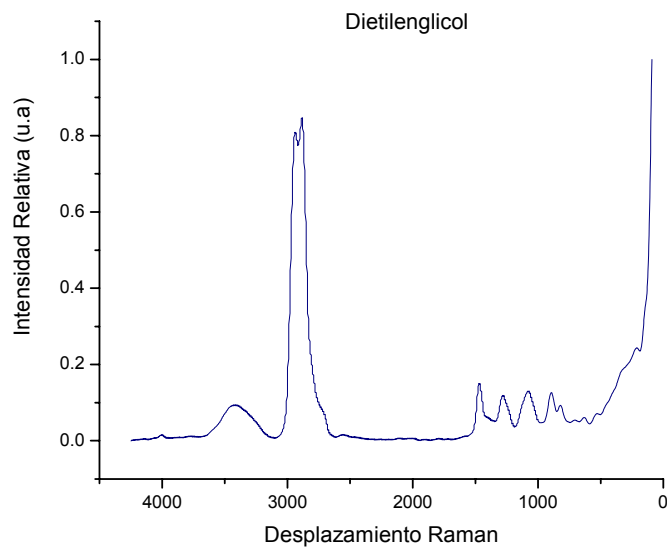


Figura 43. Espectroscopia de Raman de Dietilenglicol

- Gd_2O_3

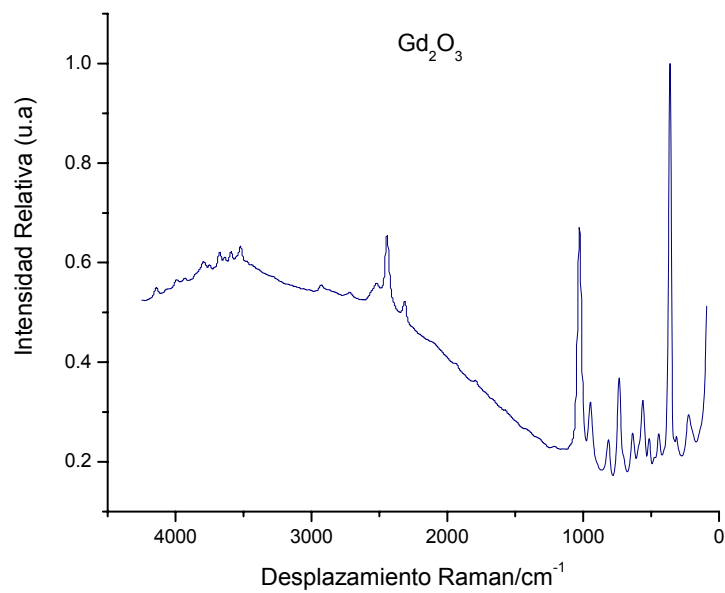


Figura 44. Espectroscopia de Raman de Dietilenglicol

- CuO

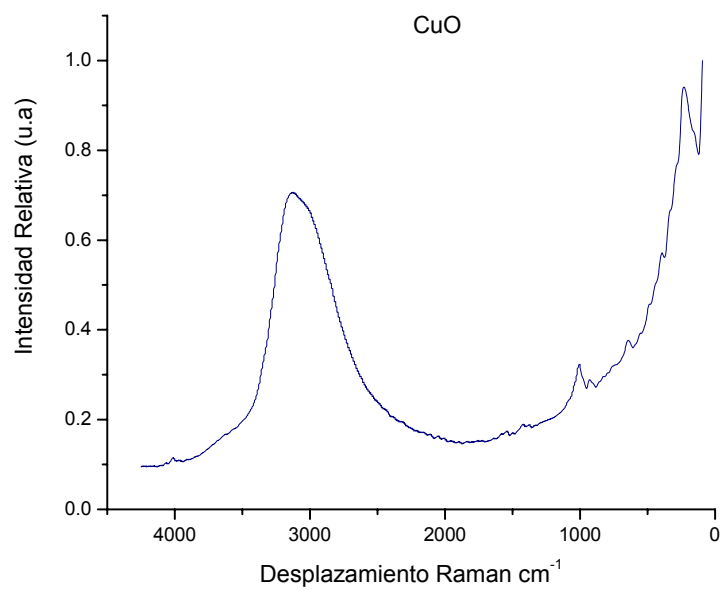


Figura 45. Espectroscopia de Raman de CuO