

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA



OBTENCION DE MATERIALES TECNOLOGICOS DE  $TiO_2$   
(OXIDOS METALICOS DOPADOS CON CERIO, EUROPIO Y GADOLINIO)  
POR EL METODO SOL-GEL.

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

ISMAEL REYES CALZADA

MEXICO, D.F.

1993.

AREA DE QUIMICA INORGANICA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

DIRECTOR DE LA TESIS:

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS

## DEDICATORIA

A mis padres, Victor Manuel Reyes Vargas y Juana Calzada de Reyes, con inmenso cariño por enseñarme la constancia, la responsabilidad y la honradez.

A mi querida esposa, María del Socorro, por el apoyo y su constante estímulo en mi superación profesional.

A mi hija, Erika Berenice, con todo mi cariño y amor.

A mis hermanos, Rodolfo Antonio, María de Lourdes y María Teresa, les doy las gracias por su apoyo.

## A G R A D E C I M I E N T O S

A todas las personas que intervinieron en el desarrollo de esta tesis y especialmente.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el convenio con la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y la importante labor que realizan en la formación profesional.

Al Dr. Antonio Campero Celis, por su importante participación en mi formación profesional, sus aportaciones y sugerencias en el escrito de este trabajo.

Al Ing. Daniel Gómez Bilbao, Subdirector de Servicios Técnicos, por su interés y apoyo en el desarrollo de este estudio en el I.M.P.

Al Ing. Horacio Loyo Miranda, Gerente de Tecnología de Materiales, por las facilidades y apoyo en la realización de la parte experimental en los laboratorios del I.M.P.

Al Dr. Ruben Arroyo, por las facilidades y apoyo en la realización de la parte experimental en los laboratorios de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

A mis maestros, compañeros y amigos, por su apoyo y amistad que me han brindado, mi agradecimiento sincero.

# C O N T E N I D O

	Pág.
CAPITULO I. INTRODUCCION	1
1.1 POLVOS, CERAMICAS Y VIDRIOS PREPARADOS POR EL METODO SOL-GEL	14
1.1.1 ETAPA DE GELACION	15
1.1.2 ETAPA DE SECADO DEL GEL	16
1.2 INFLUENCIA DEL CATALIZADOR DURANTE LA GELACION	16
1.3 PROCESOS DE ELABORACION POR EL METODO SOL-GEL	18
CAPITULO II. OBTENCION DE LOS OXIDOS METALICOS PUROS Y DOPADOS	20
2.1 PREPARACION DEL $TiO_2$ SIN DOPAR Y DOPADO CON Ce, Eu Y Gd, POR EL METODO SOL-GEL	20
CAPITULO III. CARACTERIZACION DE LOS OXIDOS METALICOS PUROS Y DOPADOS	26
3.1 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG) Y ANA- LISIS TERMODIFERENCIAL (ATD)	26
3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	31
3.3 ULTRAVIOLETA-VISIBLE (REFLECTANCIA DI- FUSA)	45
3.4 DIFRACCION DE RAYOS-X	51

3.5 SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA	53
CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS	58
CAPITULO V. CONCLUSIONES	61
RECOMENDACIONES	63
BIBLIOGRAFIA	65

## O B J E T I V O S

Una de las principales finalidades de este trabajo consistió en preparar el óxido de titanio dopado con cerio, europio y gadolinio por el método sol-gel, partiendo de precursores metalorgánicos como el tetraetóxido de titanio (TEOTi) y el tetraisopropóxido de titanio (TIOTi), para la obtención de un material con propiedades tecnológicas como son los compositos, vidrios, cerámicas y polvos.

Otra finalidad fué la de caracterizar el material obtenido utilizando las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico y termodiferencial, espectroscopía infrarroja, ultravioleta-visible, difracción de rayos X y susceptibilidad magnética, para estudiar los efectos de la dopación en la estructura cristalina del óxido de titanio.

## C A P I T U L O I

### I N T R O D U C C I O N

Los procedimientos modernos conocidos como **sol-gel**, utilizados para la obtención de óxidos metálicos, utilizan reacciones de polimerización inorgánica, que pueden llevarse a cabo sea en fase acuosa o en fase orgánica.

Para la implementación en la práctica de este procedimiento se utiliza uno de los dos siguientes grandes grupos de precursores:

- sales inorgánicas (nitratos, cloruros, sulfatos, etc.)
- compuestos metalo-orgánicos, tales como los alcóxidos metálicos.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo y que conducen a la formación de la red polimérica del óxido metálico, consisten en reacciones de hidrólisis que tan pronto como se inician son acompañadas de una compleja serie de reacciones de condensación. Los dos tipos de reacciones que describimos pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente, o cercana a ella.

Los procedimientos sol-gel hacen posible una gran flexibilidad y a veces facilidad, no sólo desde el punto de vista quí-



mico (manipulación de materiales homogéneos a nivel molecular y la obtención de fases nuevas o metaestables), sino también desde el punto de vista de los procedimientos, ya que, por ejemplo, la viscosidad de los soles o geles que se manipulan permite la obtención en forma particularmente fácil de fibras o de películas delgadas depositadas sobre substratos adecuados.

Uno de los principales objetivos de la ciencia de materiales moderna, consiste en lograr la capacidad de preparar éstos con propiedades predichas y fijadas a voluntad, o sea a la medida. Esta meta tan importante, sin embargo, sólo podrá alcanzarse a medida que el químico avance en su comprensión y control de la compleja mezcla de reacciones de hidrólisis y de condensación inorgánica que se mencionó, por lo que en la actualidad una proporción creciente de estudios que se realizan en este campo están enfocados al procedimiento de polimerización.

Con el objeto de controlar algunas de las etapas clave de las reacciones que entran en juego, se acostumbra utilizar, siguiendo a veces criterios en la actualidad todavía empíricos, algunas sustancias que actúan como catalizadores, como ligantes orgánicos, como agentes de control de secado, etc., con lo que se pretende hacer óptimos los desempeños de los materiales así preparados. Dentro de la gran variedad de posibi-

lidades de este tipo, uno de los puntos que se abordarán en este trabajo consistirá en el estudio del efecto del ácido acético, agregado en cantidad igual o superior a la estequiométricamente necesaria para formar un complejo con nuestro precursor, de tipo  $Ti(OR)_3(OAc)$ .

Las propiedades físicas y químicas de un material polimérico tienen su origen en las estructuras internas de las unidades que lo forman, es decir de la microestructura en donde se involucran los átomos y la manera en que éstos se asocian con sus vecinos para formar moléculas y cristales (1).

El proceso **sol-gel** proporciona un control químico de la forma en que se establecen las uniones que ocurren durante la polimerización antes del momento en que sucede la gelificación, así como también un control de la geometría de coordinación de la estructura molecular (2). En la Figura No. 1, se puede observar cómo un polvo controlado química y geométricamente puede tener un mejor funcionamiento tecnológico, obteniéndose vidrios, cerámicas y otros materiales con importantes propiedades ópticas y eléctricas, entre otras de igual importancia.

En los últimos años, el interés de los científicos que se interesan en materiales está encaminado a encontrar nuevos sistemas ("materiales tecnológicos"), o a mejorar las propiedades de los ya conocidos, tratando si es posible de lograrlo a

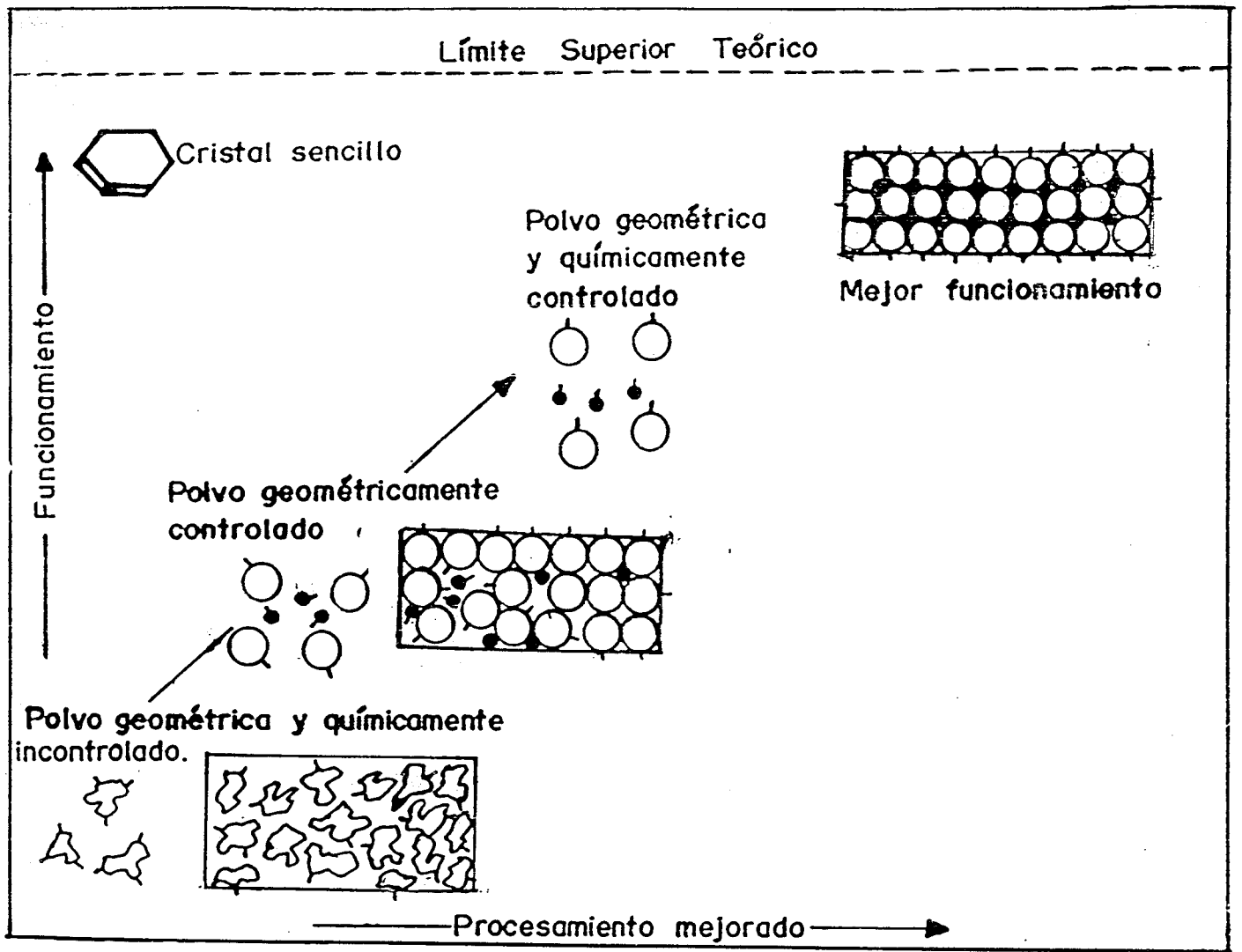


Figura No. 1.

costos y tiempos razonables.

En este trabajo nos interesa la preparación de óxidos de titanio,  $TiO_2$ , utilizando el procedimiento sol-gel, técnica de preparación moderna a la cuál se le concede cada vez mayor interés.

M. F. Yan et al (3) investigaron la cinética de crecimiento de los granos del  $TiO_2$  dopado con Nb, Al, Sn y Zr, con concentraciones de los dopantes de 0 a 2% en mol. Se notó que existe una diferencia microestructural muy significativa en las muestras de  $TiO_2$  dopadas con diferentes tipos de solutos y sinterizadas en diferentes tipos de atmósferas, Figuras No. 2 y No. 3. De esta manera, se concluye que las propiedades dieléctricas de las cerámicas policristalinas se ven fuertemente influenciadas por los agentes dopantes y por su microestructura; especialmente el tamaño de grano, las distribuciones de fases, las condiciones en los límites de grano y las heterogeneidades químicas.

Para que se pueda realizar correctamente el dopado en los sólidos, por la sustitución de un ión dentro de la red por otro diferente que se agrega en pequeña cantidad, los radios de ambos tipos de iones deben ser similares; así mismo, sus estados de oxidación deben de ser iguales. Si se llenan estos dos requisitos, es posible hablar de una solución sólida (4),

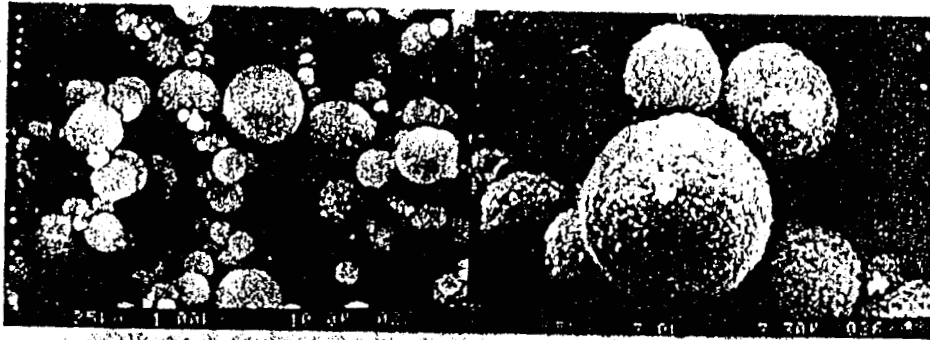


Fig.2 - MICROFIAS ELECTRONICAS DE BARRIDO QUE MUESTRAN AGLOMERADOS DE FORMA ESFERICA DE LOS POLVOS DE  $TiO_2$  SIN DOPAR.

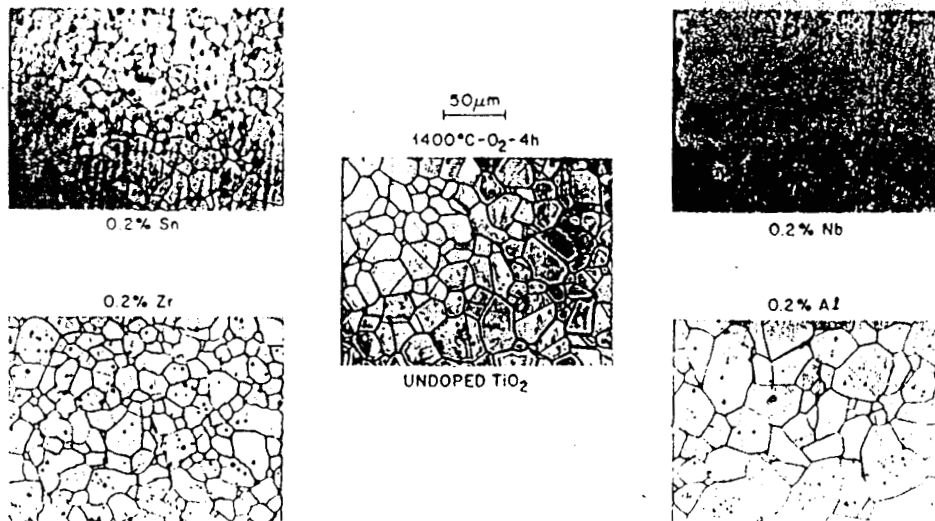


Fig.3. - MICROGRAFIAS OPTICAS QUE MUESTRAN LA MICROESTRUCTURA DEL  $TiO_2$  SIN DOPAR Y DOPADOS CON 0.2% MOL DE Nb, Al, Sn y Zr.

ver Figuras No. 4 y No. 5.

Cuando los compuestos formados no tienen una proporción fija de iones, se les denomina **no estequiométricos** y presentan estructuras con defectos por las irregularidades en el empaquetamiento atómico, debido a las vacantes que son necesarias para balancear las cargas de los iones centrales presentes, Figura No. 6.

Cuando las imperfecciones en los cristales como son las llamadas **vacantes**, involucran a uno o a más iones se les denomina **defectos puntuales**, Figura No. 7. En la Figura No. 8 se observa el área de la frontera de grano que puede ser consecuencia de un empaquetamiento imperfecto durante la cristalización original o puede resultar de vibraciones térmicas de los átomos a temperaturas elevadas, porque a medida que la energía térmica aumenta hay una mayor probabilidad de que algunos átomos se salgan de sus posiciones de más baja energía, formándose así una estructura cristalina muy diferente (1).

En la naturaleza se encuentran tres modificaciones cristalinas del dióxido de titanio que son rutilo, anatasa y brookita; alrededor de cada titanio hay octaedros muy distorsionados de átomos de oxígeno (5).

En la actualidad, las propiedades conductoras, semiconducto-

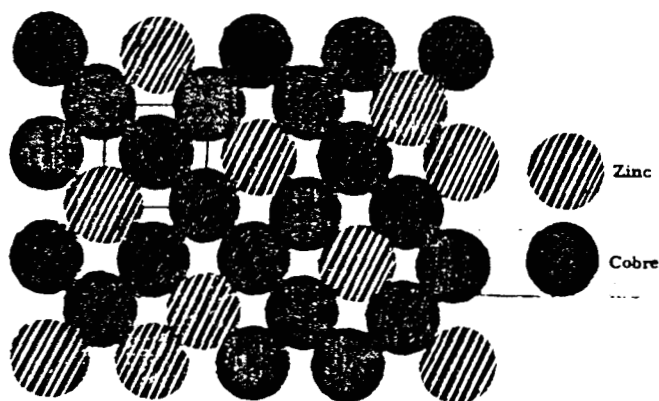


FIG. 4 .- Solución sólida sustitucional al azar (zinc en cobre, esto es, latón). El patrón del cristal no se altera

FIG. 5 .- Solución sólida sustitucional ordenada. La mayoría (aunque no todos) de los átomos están coordinados con átomos de otro tipo. Si el ordenamiento es completo se forma un compuesto

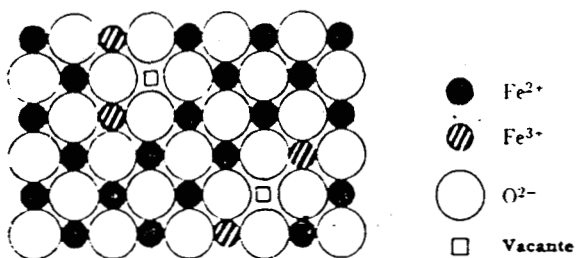
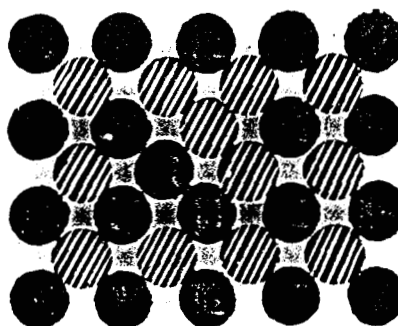


FIG. 6 .- Estructura defectuosa ( $Fe_{1-x}O$ ). Esta estructura es la misma que la del NaCl excepto por algunas vacantes de iones hierro. Debido a que una fracción de los iones hierro son  $Fe^{3+}$  y no  $Fe^{2+}$ , las vacantes son necesarias para balancear las cargas. El valor de  $x$  va desde 0.04 hasta 0.16, dependiendo de la temperatura y de la cantidad de oxígeno disponible

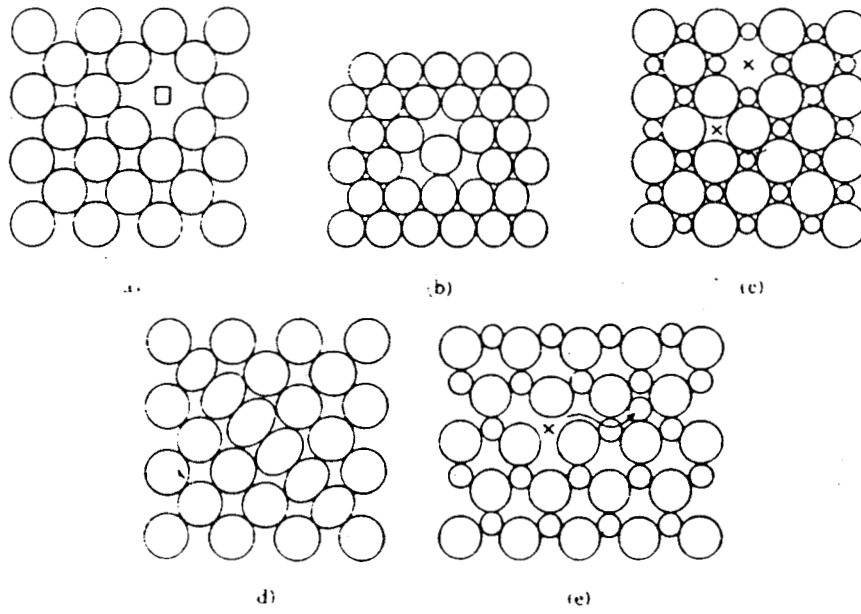


FIG. 7.- Defectos puntuales. (a) Vacante, □. (b) Divacante (ausencia de dos átomos). (c) Defecto de Schottky (vacantes de un par de iones). (d) Intersticialidad. (e) Defecto de Frenkel (desplazamiento de ion)

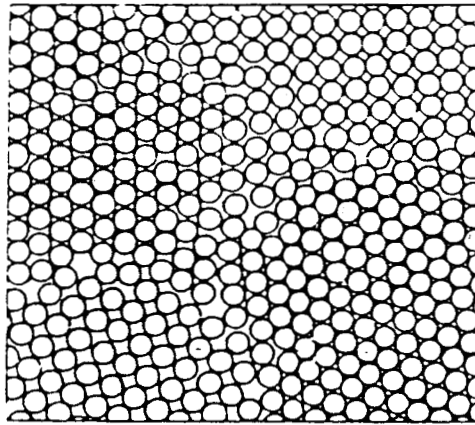
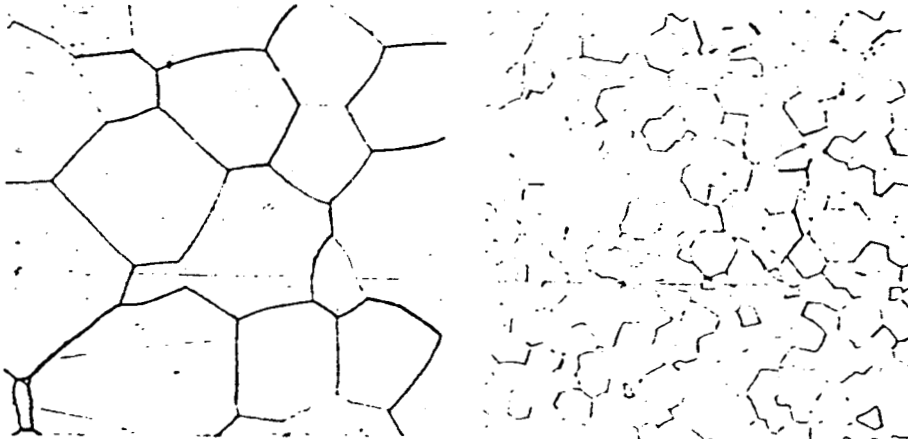


FIG. 8.- Fronteras de grano. Nótese el área de desorden en la frontera





ras o aisladoras, (entre otras), de un material se han vuelto extremadamente importantes. Estas se ven alteradas, debido a que los agentes dopantes modifican las características de la conducción eléctrica de los materiales.

Los elementos dopantes utilizados en este trabajo fueron el cerio, europio y gadolinio, los cuales pertenecen al grupo denominado lantánidos, ó "elementos de transición interna", Bloque f.

Los elementos representativos (Bloque s y p) y los de transición (Bloque d) tienen más semejanza verticalmente dentro de cada grupo, en nuestro caso el grupo IV-B del titanio, zirconio y hafnio. Uno de los rasgos más notables de este grupo es la gran semejanza de las propiedades del zirconio y del hafnio. En cambio en los elementos de transición interna (Bloque f), las semejanzas son más marcadas horizontalmente, conforme se avanza en la serie. Su química, en particular la de los lantánidos, está dominada por la fácil pérdida de los electrones  $4d^1$  y  $5s^2$  para formar iones  $M^{3+}$ . Esta carga iónica tiene el efecto de disminuir la energía de los orbitales 4f a tal grado que penetra en la coraza electrónica inerte que son de tan baja energía que no participan en la formación de enlaces químicos (1).

Cuando una serie de orbitales se ocupa gradualmente, la

atracción electrostática entre los electrones de valencia y la carga nuclear, la cuál necesariamente aumenta, se acrecienta y causa una contracción del átomo. En el caso de la serie de los lantánidos, donde se está ocupando la antepenúltima capa, puede suponerse que los electrones 4f se protegen entre sí del aumento de la carga nuclear, lo mismo que los electrones de valencia 6s y 5d, evitando así la contracción.

Sin embargo, aunque la protección de los electrones 4f es débil, existe una contracción pequeña, pero claramente constante, al recorrer la serie. Esto puede advertirse en los tamaños de los radios atómicos o covalentes y en el radio iónico trivalente, Figura No. 9.

Entónces, debido a la contracción lantánida, Figura No. 9, los radios covalente y cristalino del titanio son casi idénticos a los del zirconio y hafnio, Tabla No. 1; y por consiguiente con los de la serie lantánida.

En la Tabla No. 2, se muestran los resultados de L. Springer y M. F. Yan (6), los que partiendo de la hidrólisis de los precursores metalorgánicos como por ejemplo isopropóxido de titanio, butóxido de titanio y etóxido de titanio, sintetizaron el  $\text{TiO}_2$  Puro, así como también, dopado con Al, Nb y Ta. En la Tabla No. 2, se muestra la caracterización de los polvos de  $\text{TiO}_2$  después de calcinados a 550 °C por 16 horas

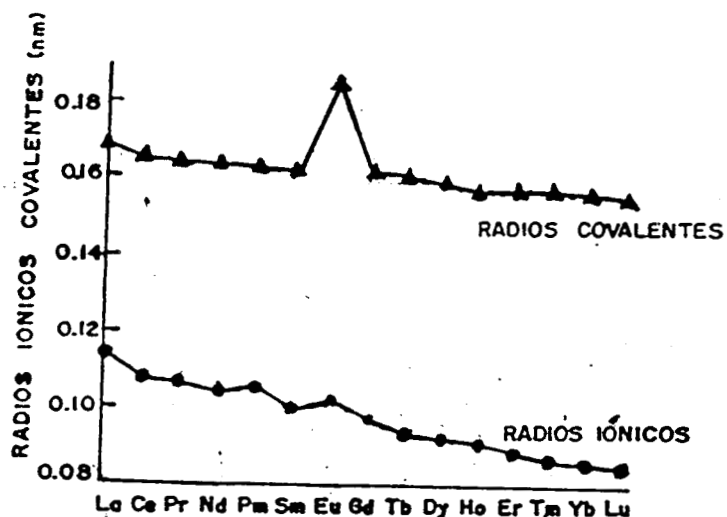


Figura No. 9.- Contracción Lantánida.

TABLA No. 1.- PROPIEDADES FÍSICAS.

	Ti	Zr	Hf
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	4.50	6.53	13.29
Punto de fusión (°C)	1675	1852	2150
Punto de ebullición (°C)	3260	3578	5400
Radio covalente (nm)	0.146	0.145	0.144
Radio cristalino del M <sup>+4</sup> (nm)	0.068	0.080	0.08
Valencia (más común)	+4 (d <sup>0</sup> )	+4 (d <sup>0</sup> )	+4 (d <sup>0</sup> )

TABLA No. 2.- CARACTERIZACION DEL POLVO. (A 550°C)

POLVO TiO <sub>2</sub>	AREA SUPER- FICIAL. (m <sup>2</sup> /g)	DIAMETRO DEL TAMAÑO DE PARTICULA ( $\mu$ m).	FASE PRESENTE
Ti-ISOPROPOXIDO	52.0	0.030	3% RUTILO 97% ANATASA
Ti-BUTOXIDO	24.0	0.064	7% RUTILO 93% ANATASA
Ti-ETOXIDO	10.0	0.150	43% RUTILO 57% ANATASA
Ti-BUTOXIDO Al-DOPANTE	44.0	0.036	100% ANATASA
Ti-ETOXIDO Ta-DOPANTE	82.0	0.019	100% ANATASA
Ti-ETOXIDO Nb-DOPANTE	67.0	0.024	100% ANATASA
TiO <sub>2</sub> FISHER	7.8	0.200	100% ANATASA

TABLA No.3-EFECTOS POR LA DILUCION Y LA TEMPERATURA DE CALCINACION.

TEMP. DE CALCINACION (°C)	Ti-ISOPROPOXIDO 100% /ALCOHOL 0%		
558	14.3	0.110	12% RUTILO 88% ANATASA
625	11.6	0.120	78% RUTILO 22% ANATASA
700	4.3	0.330	99.5% RUTILO 0.5% ANATASA
800	2.3	0.610	100% RUTILO
	Ti-ISOPROPOXIDO 10% /ALCOHOL 90%		
558	57.3	0.025	72% RUTILO 28% ANATASA
625	46.9	0.031	81% RUTILO 19% ANATASA
700	8.4	0.170	99% RUTILO 1% ANATASA
800	3.2	0.441	100% RUTILO

(6), en donde se observa la fase cristalina presente sin dopar y una vez dopado, estudio que realizaron por medio de difracción de rayos X. Asimismo, en la Tabla No. 3 se observa el cambio de fase a rutilo el cuál se llevó a cabo hasta los 800 °C de calcinación, partiendo del precursor isopropóxido de titanio en concentraciones del 10 y 100 % en peso diluido en alcohol (6).

Por todo lo anterior, en este trabajo se estudió la obtención del óxido de titanio dopado con cerio, europio y gadolinio, por el método sol-gel partiendo de los precursores metalorgánicos como el tetraisopropóxido de titanio (TIOTi) y el tetraetóxido de titanio (TEOTi), mientras que los dopantes fueron introducidos a partir del nitrato de cerio (III) hexahidratado, acetato de europio (III) hidratado y acetato de gadolinio (III) hidratado, respectivamente. Se utilizó la ruta llamada semi-alcóxida, presentada más adelante, como una fuente para obtener estos compuestos, debido a razones de costo, disponibilidad y conveniencia, ya que algunos metales son agregados como sales solubles (7).

#### 1.1 POLVOS, CERAMICAS Y VIDRIOS PREPARADOS POR EL METODO SOL-GEL.

Los vidrios de los óxidos inorgánicos son usualmente produci-

dos a altas temperaturas para obtener una fusión homogénea y así formar un compuesto. La preparación de los vidrios por el proceso sol-gel, no requiere de tan altas temperaturas, ya que la formación de las redes inorgánicas por la hidrólisis y condensación de los compuestos metalorgánicos (alcóxidos), sucede en la fase líquida a temperaturas bajas, cercanas a la ambiente (8). Únicamente se aplican temperaturas en la cercanía de  $T_v$  (Temperatura de transición vítrea), durante la etapa de densificación para la obtención de vidrios monolíticos. Debido a que esta temperatura se encuentra en el intervalo de 500 °C en adelante, ningún compuesto orgánico incorporado en la red sobrevive a este tratamiento (8).

#### 1.1.1 ETAPA DE GELACION DEL SOL.

En el proceso sol-gel, la polimerización de los alcóxidos que conduce a la gelificación, se efectúa siguiendo un mecanismo compuesto de dos tipos de reacciones que proceden simultáneamente.

El sol es un sistema coloidal en el cuál partículas sólidas se encuentran dispersas en un líquido compuesto de partículas con un diámetro situado aproximadamente entre los 10 y 1000 Å. Inicialmente, el alcóxido en presencia de agua se hidroliza en un disolvente que permita obtener una solución homogé-

nea; a este solvente se le puede agregar si es necesario o conveniente la sal que se pretende utilizar como impureza. A partir de esta primera reacción de hidrólisis, comienzan las reacciones del segundo tipo (condensación) que conducen a la formación de los enlaces  $M-O-M$ , obteniéndose un gel cuando el peso molecular de los polímeros obtenidos es suficientemente elevado, ver la Figura No. 10.

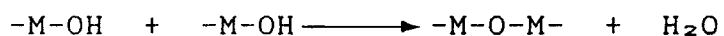
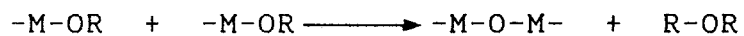
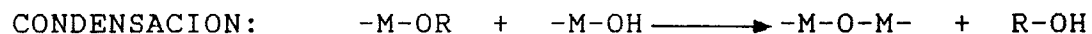
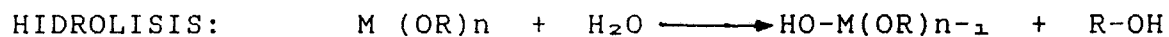
#### 1.1.2 ETAPA DE SECADO DEL GEL.

El proceso **sol-gel** químicamente es muy importante, debido a que durante la hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos se determina la estructura primaria y el estado de coagulación de las partículas que rigen la formación de los geles y el comportamiento de sus propiedades en el secado (9).

En el secado del **gel húmedo** y en el calcinado, ocurre la vaporización del alcohol y agua, resultando en una considerable reducción del volumen del **gel** durante el tratamiento térmico.

#### 1.2 INFLUENCIA DEL CATALIZADOR DURANTE LA POLIMERIZACION.

La hidrólisis de los alcóxidos metálicos se lleva generalmen-



Para nuestro caso:

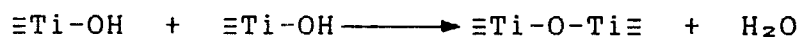
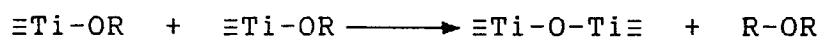
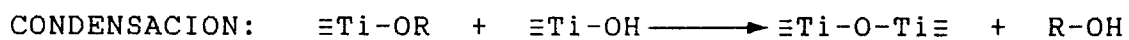
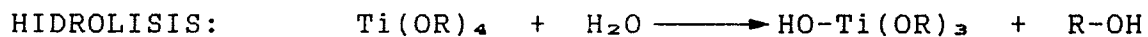


Figura No. 11.



te a cabo en presencia de un catalizador ácido o básico, de tal forma que se controla la velocidad y el mecanismo de la reacción (10), del cuál dependerán las propiedades y características del gel, tales como área superficial, distribución y tamaño de poro. Estos catalizadores son conocidos como promotores de sustitución nucleofílica (11). La gelación del  $\text{SiO}_2$  es muy rápida cuando se usa catálisis básica. Pope y Mackenzie mostraron que con catálisis ácida ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), el tiempo de gelificación aumenta (12), siendo sin embargo menor al observado en ausencia de catalizador.

### 1.3 PROCESOS DE ELABORACION POR EL METODO SOL-GEL.

La aplicación de este tipo de reacción en donde más de una especie sencilla es involucrada cae en dos categorías:

1) aquella en donde todos los elementos catiónicos son introducidos como alcóxidos, denominada también **ruta totalmente-alcóxida**, y

2) aquella donde, por razones económicas, de adquisición o simplicidad, algunos componentes son agregados como sales solubles del metal, llamada también **ruta semi-alcóxida** (7). En la Figura No. 11, se muestra un resumen de los diferentes pasos que se siguen para llevar a cabo el procedimiento de la ruta totalmente alcóxida; y en la Figura No. 12, se encuentra un resumen de la ruta semi-alcóxida, en la cuál se utiliza

Figura No. 11

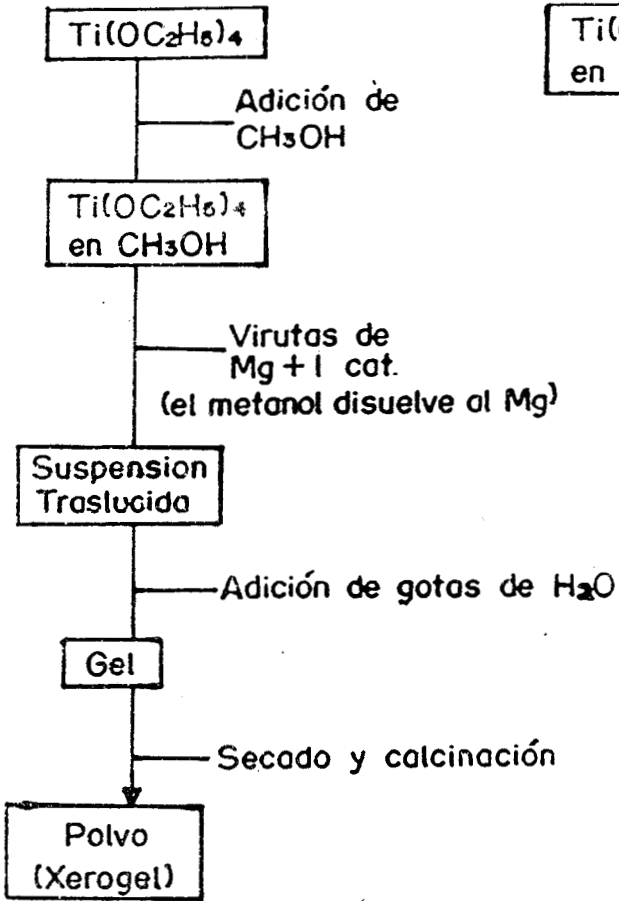


Figura No. 12

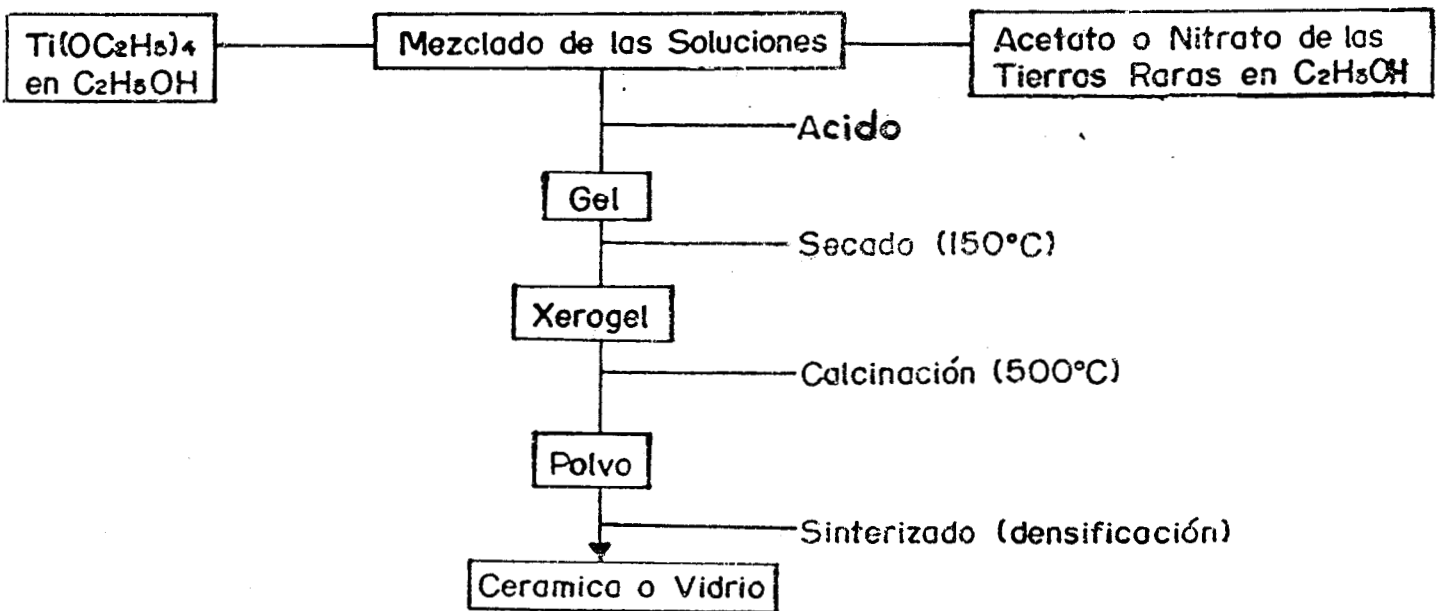
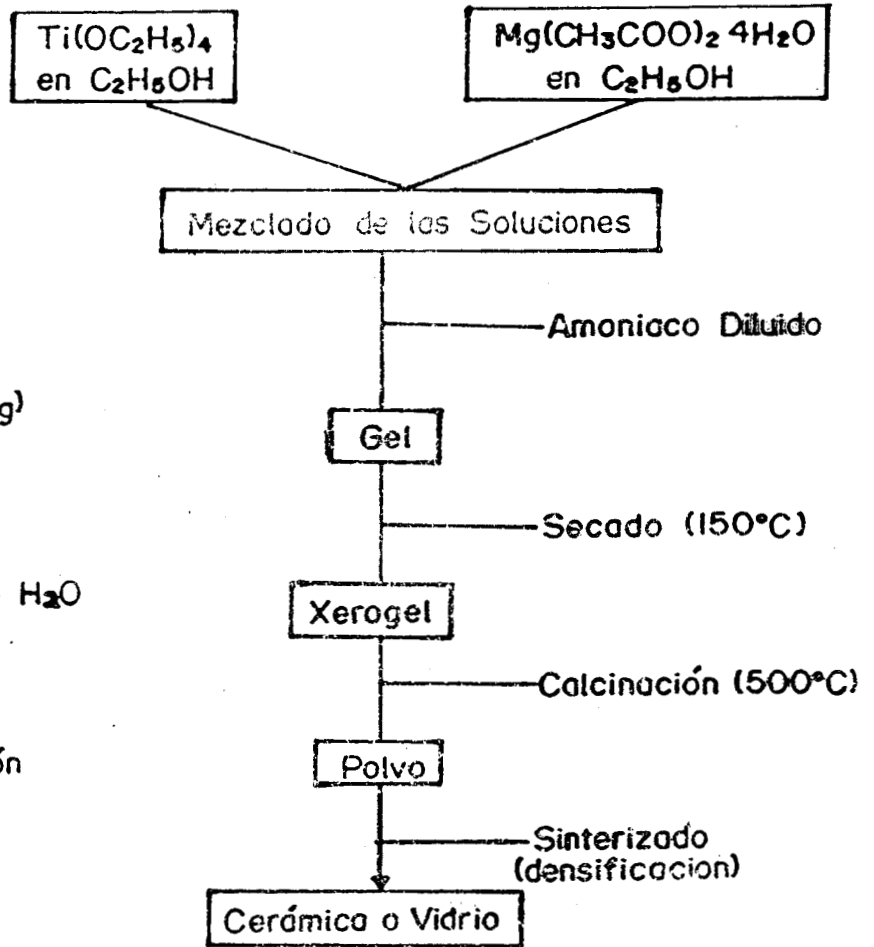


Figura No. 13

como catalizador amoniaco diluido (7).

En nuestro estudio se siguió la ruta semi-alcóxida, debido sobre todo a necesidades prácticas en el problema de adquisición de los reactivos y se usó como catalizador ácido clorhídrico y ácido acético, Figura No. 13.

## C A P I T U L O   I I

### OBTENCION DE LOS OXIDOS METALICOS PUROS Y DOPADOS.

#### 2.1 PREPARACION DEL $TiO_2$ SIN DOPAR Y DOPADO CON Ce, Eu Y Gd, POR EL METODO **SOL-GEL**.

En la Figura No. 13, se observa esquemáticamente el procedimiento utilizado para la obtención del  $TiO_2$  dopado con los elementos de las tierras raras. A los precursores metalorgánicos, tetraisopropóxido de titanio (TIOTi) y al tetraetóxido de titanio (TEOTi) se les adicionó alcohol isopropílico y alcohol etílico respectivamente, aumentandose así la estabilidad del sol y se asegura su homogeneidad (7).

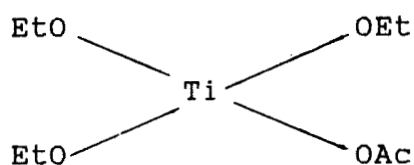
El nitrato de cerio (III) hexahidratado fué disuelto en alcohol isopropílico y también en alcohol etílico, para después mezclarse con el TIOTi y TEOTi respectivamente, mientras que el acetato de europio (III) hidratado y el acetato de gadolinio (III) hidratado, solamente se pudieron disolver en alcohol etílico, por lo que unicamente se mezclaron con el TEOTi.

La hidrólisis y la condensación se realizó empleando una agitación magnética fuerte y constante, y la adición gota a gota de HCl al 30 % de dilución y en su caso ácido acético glacial

diluido con agua en una relación molar [HOAc/alcóxido]=[1/1]; para todos los casos la relación molar [H<sub>2</sub>O/alcóxido]=[4/1].

En la Tabla No. 4, se muestra un resumen de las proporciones estequiométricas empleadas para preparar los geles de TiO<sub>2</sub> sin dopar y dopados al 2 % en peso de cerio, europio y gadolinio con respecto al óxido de titanio, por el método **sol-gel** utilizando la ruta semialcóxida.

En el caso de esta tesis, en donde se usa una relación molar [Ti(OR)<sub>4</sub>:HOAc] = [1:1], el HOAc es más bien un ligando que forma por ejemplo, el complejo ( o alcóxido modificado )



que se convierte entónces en un precursor modificado como más adelante se explicará con los análisis termogravimétrico y termodiferencial.

En los casos en los que se preparó muestras dopadas o que se utilizó ácido acético como agente modificador del precursor, se notó una reacción ligeramente exotérmica presentándose la formación del **gel** a temperatura ambiente.

El tiempo de gelación fué definido como el tiempo en el cuál la muestra no fluye más cuando el contenedor es inclinado 45°

TABLA No.4

RELACION DE LAS PROPORCIONES ESTEQUIOMETRICAS EMPLEADAS PARA EL PROCESO SOL-GEL POR LA RUTA SEMI-ALCOXIDA

VOL. ALCOXIDO	VOL. ALCOHOL	SAL DOPANTE (2% -EN PESO)	VOL. ALCOHOL	m1. CAT. + m1. H2O	VOL. H2O - CAT. GASTADO	COLOR DEL GEL
20 ml. TIOTi	20 ml. Isopropílico	-	-	2.1 HCl+4.8 H2O	3.8 ml. HCl aq	Amarillo opaco
20 ml. TIOTi	20 ml. Isopropílico	-	-	4.0 HOAc+4.8 H2O	4.8 ml. HOAc aq	Naranja opaco
20 ml. TIOTi	10 ml. Isopropílico	0.3395g. Ce(NO3)3.6H2O	10 ml. Isoprop.	2.1 HCl+4.8 H2O	3.5 ml. HCl aq	Amarillo transp.
20 ml. TIOTi	10 ml. Isopropílico	0.3395g. Ce(NO3)3.6H2O	10 ml. Isoprop.	4.0 HOAc+4.8 H2O	4.8 ml. HOAc aq	
20 ml. TEOTi	10 ml. Etílico	0.48195g. Ce(NO3)3.6H2O	10 ml. Etílico	2.9 HCl+6.9 H2O	4.0 ml HCl aq	
20 ml. TEOTi	10 ml. Etílico	0.48195g. Ce(NO3)3.6H2O	10 ml. Etílico	5.7 HOAc+6.9 H2O	6.9 ml. HOAc q	Naranja transp.
20 ml. TEOTi	10 ml. Etílico	0.3307g. (CH3CO2)3 Gd.H2O	10 ml. Etílico	2.9 HCl+6.9 H2O	4.0 ml. HCl aq	Incoloro transp.
20 ml. TEOTi	10 ml. Etílico	0.3307 g. (CH3CO2)3 Gd.H2O	10 ml. Etílico	5.7 HOAc+6.9 H2O	6.9 ml. HOAc aq	Blanco lechoso
10 ml. TEOTi	10 ml. Etílico	0.1684 g. (CH3CO2)3 Eu.H2O	10 ml. Etílico	1.5 HCl+3.4 H2O	2.0 ml. HCl aq	Incoloro transp.
10 ml. TEOTi	10 ml. Etílico	0.1684 g. (CH3CO2)3 Eu.H2O	10 ml. Etílico	2.9 HOAc+3.4 H2O	3.4 ml. HOAc aq	Incoloro transp.

(10). El tiempo de gelación para las muestras catalizadas con HCl fué de 10 minutos y para las muestras tratadas con HOAc fué de 15 minutos.

El secado de los geles se realizó a 65 °C durante 24 horas y posteriormente se elevó la temperatura a 100 °C durante otras 24 horas, sufriendo los geles una pérdida de volumen y un cambio de coloración durante el secado. En la Tabla No. 5, se muestra un resumen de los cambios sufridos por los vidrios durante el secado de 65 °C a 100 °C para obtener el xerogel.

Posteriormente, los vidrios fueron calcinados a 550 °C y a 850 °C durante 16 horas (5). En la Figura No. 14, se observan las rampas de temperaturas o curvas de tratamiento térmico a las que fueron sometidas las muestras. Estas temperaturas fueron seleccionadas debido a que como se verá más adelante en los análisis termogravimétrico y termodiferencial a la temperatura de 420 °C, las muestras sufren una oxidación de los productos de la carbonización, obteniéndose posteriormente, al incrementarse la temperatura aún más, una cristalización del  $TiO_2$ . Para asegurar la transformación completa de la forma amorfa del  $TiO_2$  a la cristalina se eligió la temperatura de 550 °C y para el cambio de una estructura cristalina a otra (anatasa-rutilo) se eligió 850 °C.

TABLA No. 5

CAMBIO DE COLORACION DE LOS GELES DURANTE EL SECADO DE 25° A 100°C (XEROGEL)

GEL	25°C	65°C	100°C
TIOTi/HCl sin dopar	Incoloro transparente	Incoloro transparente	Incoloro transparente
TIOTi/HOAc sin dopar	Incoloro transparente	Incoloro transparente	Incoloro transparente
TIOTi/HCl 2% peso Ce	Amarillo opaco	Amarillo opaco	Anaranjado opaco
TIOTi/HOAc 2% peso Ce	Anaranjado opaco	Anaranjado opaco	Vidrio anaranjado opaco
TEOTi/HCl 2% peso Ce	Amarillo transparente	Vidrio color vino claro	Vidrio color ambar
TEOTi/HOAc 2% peso Ce	Anaranjado transparente	Vidrio color vino oscuro	Vidrio color ambar oscuro
TEOTi/HCl 2% peso Gd	Incoloro transparente	Incoloro transparente	Vidrio incoloro transparente
TEOTi/HOAc 2% peso Gd	Blanco lechoso opaco	Blanco lechoso opaco	Vidrios blancos
TEOTi/HCl 2% peso Eu	Incoloro transparente	Incoloro transparente	Amarillo transparente
TEOTi/HOAc 2% peso Eu	Incoloro transparente	Incoloro transparente	Anaranjado transparente



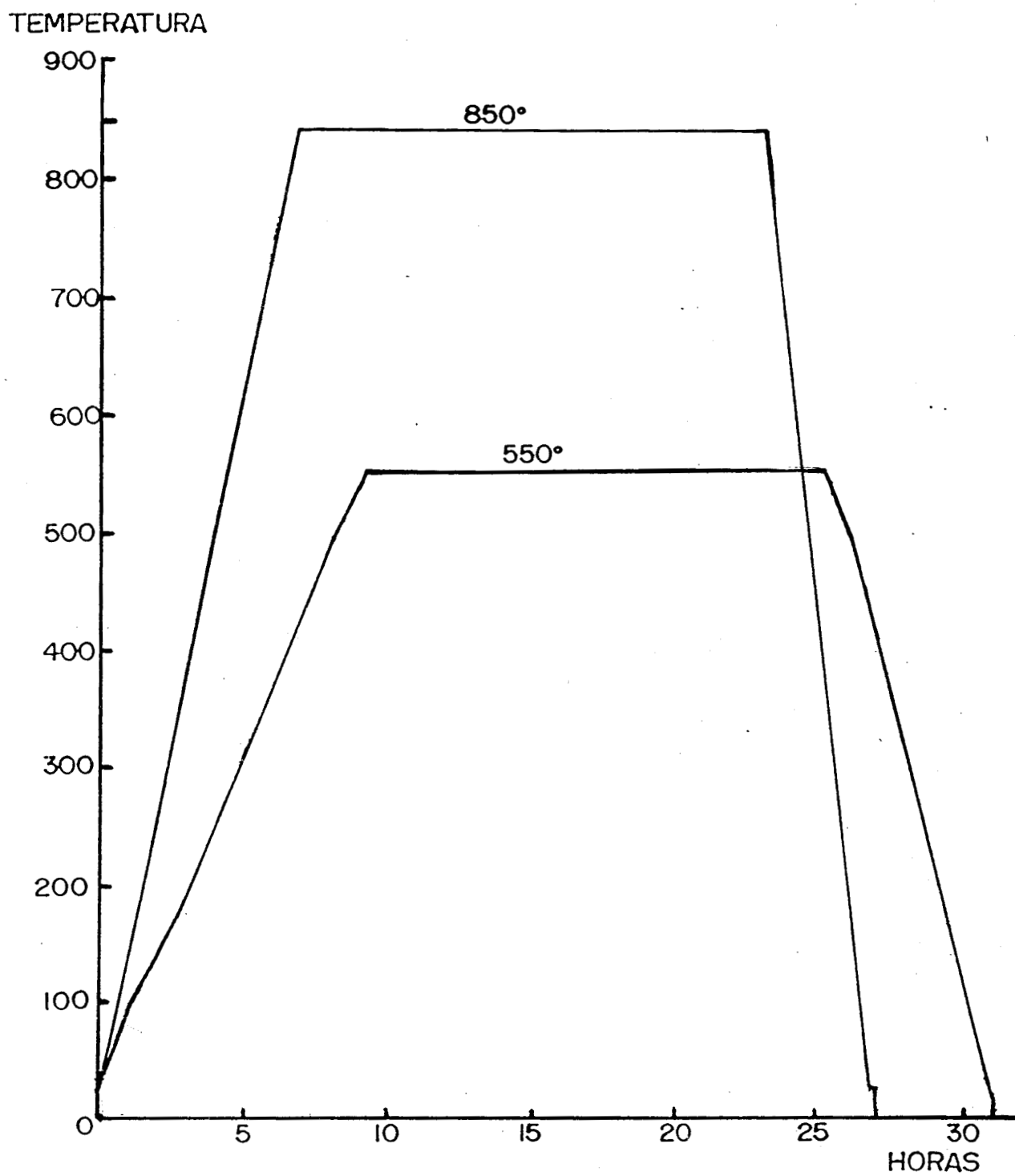


Figura No. 14.- RAMPA DE TEMPERATURA PARA EL TRATAMIENTO TERMICO.

## C A P I T U L O    I I I

### CARACTERIZACION DE LOS OXIDOS METALICOS PUROS Y DOPADOS.

Los estudios de caracterización de estos materiales fueron realizados utilizando las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico (ATG) y termodiferencial (ATD) en un analizador térmico Shimadzu 30 en una atmósfera de Nitrógeno, la espectroscopía infrarroja en un equipo Miram-980 y se utilizó pastillas de KBr, las transiciones electrónicas del Ti-O fueron observadas en los espectros de reflectancia difusa obtenidos en el equipo de ultravioleta-visible Cary 17D, la difracción de Rayos X en un equipo Siemens D500/50 utilizando un ánodo de cobre y la susceptibilidad magnética en un equipo CAHN, a las muestras a 550 y 850 °C.

#### 3.1 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG) Y ANALISIS TERMODIFERENCIAL (ATD).

Los xerogeles obtenidos por secado a la temperatura de 100 °C por 24 horas, fueron estudiados por medio de ATG y ATD. Como se puede observar en las Figuras No. 15 y No. 16, el proceso de descomposición depende del catalizador ácido usado en el método sol-gel.

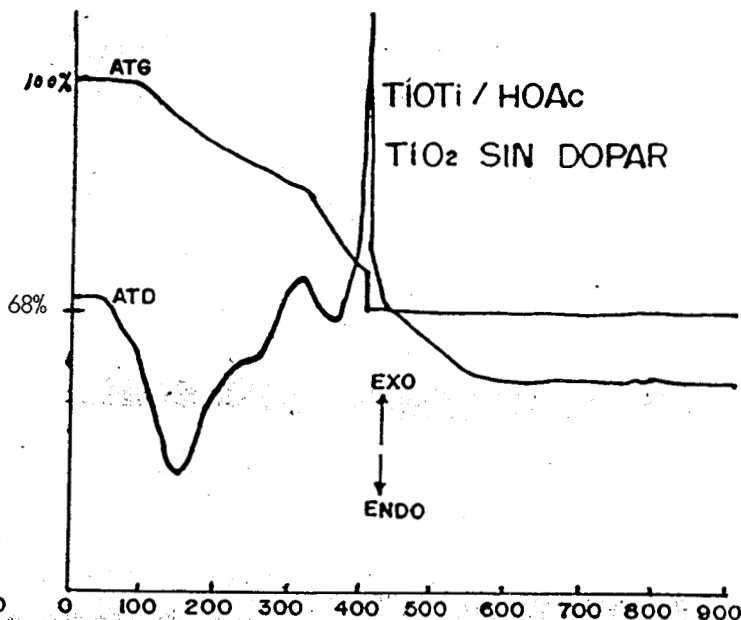
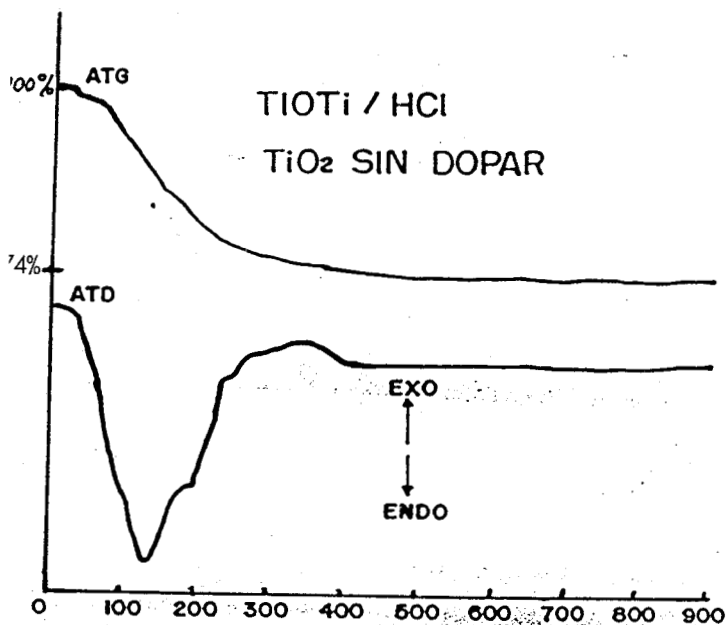
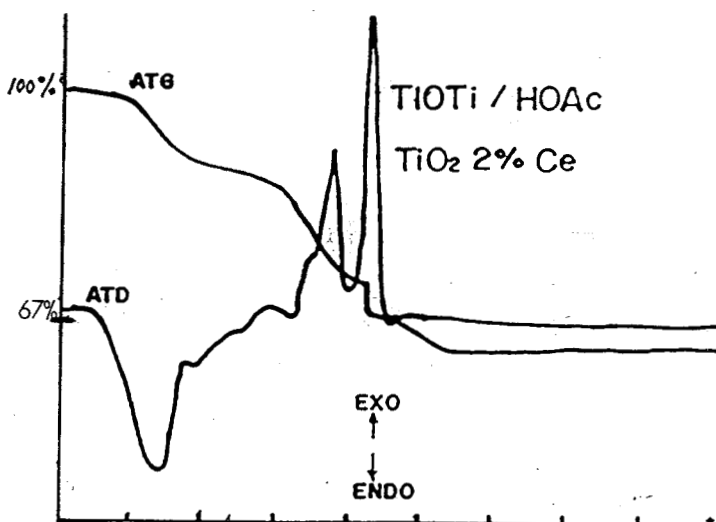
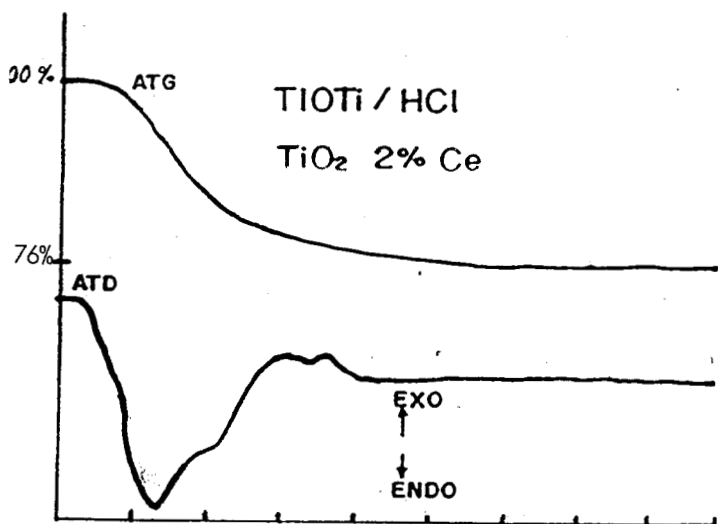
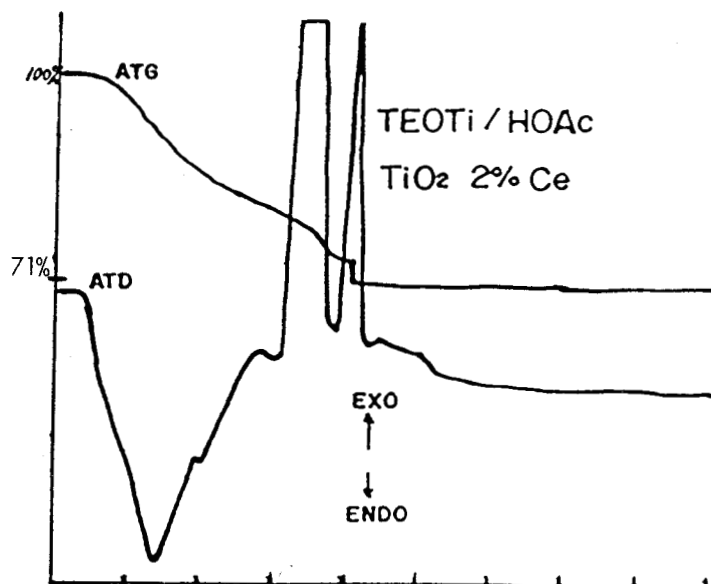
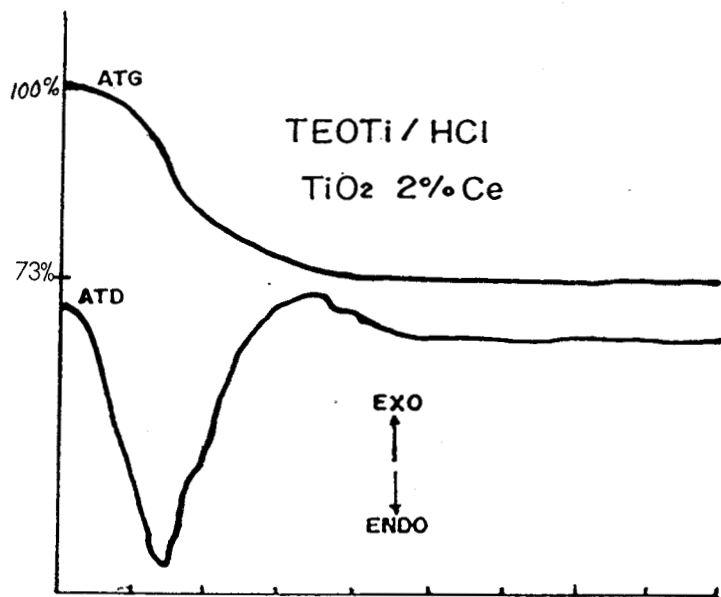


Figura No.15.- TERMOGRAMAS.

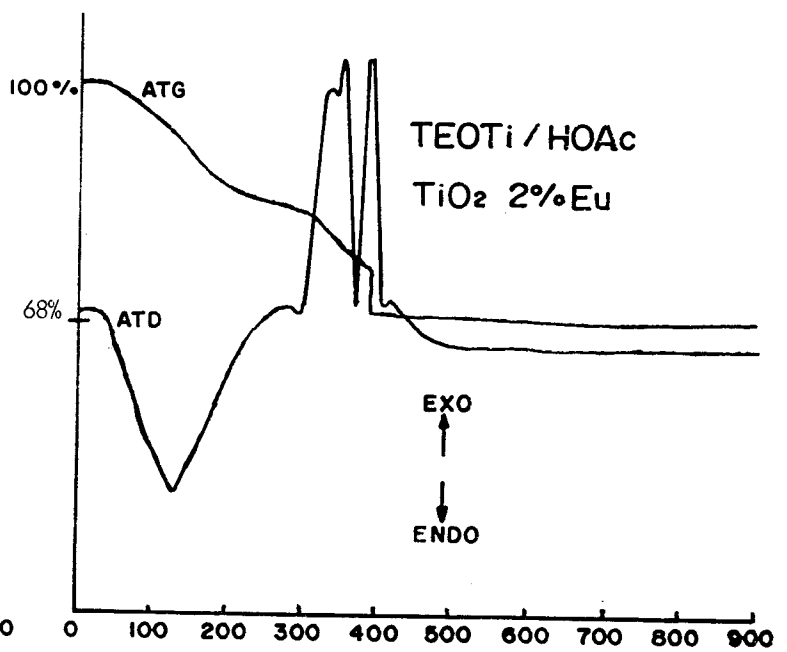
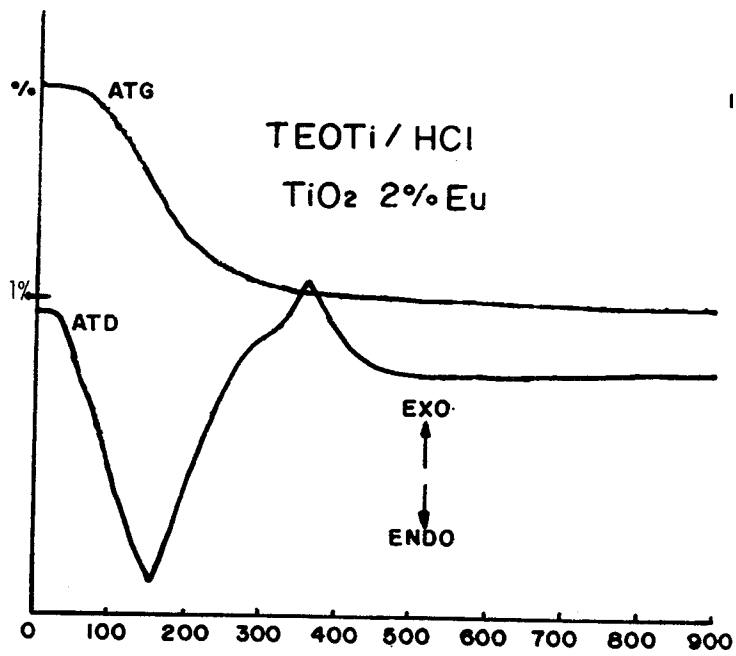
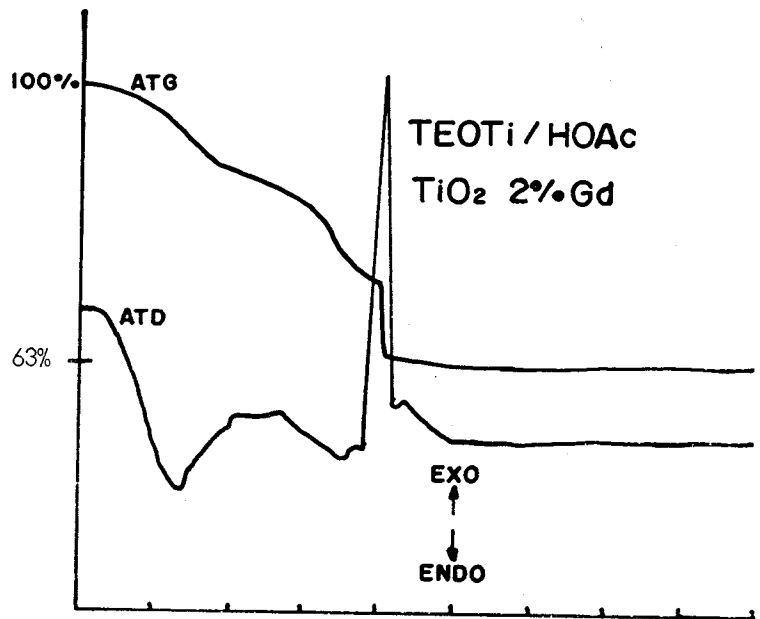
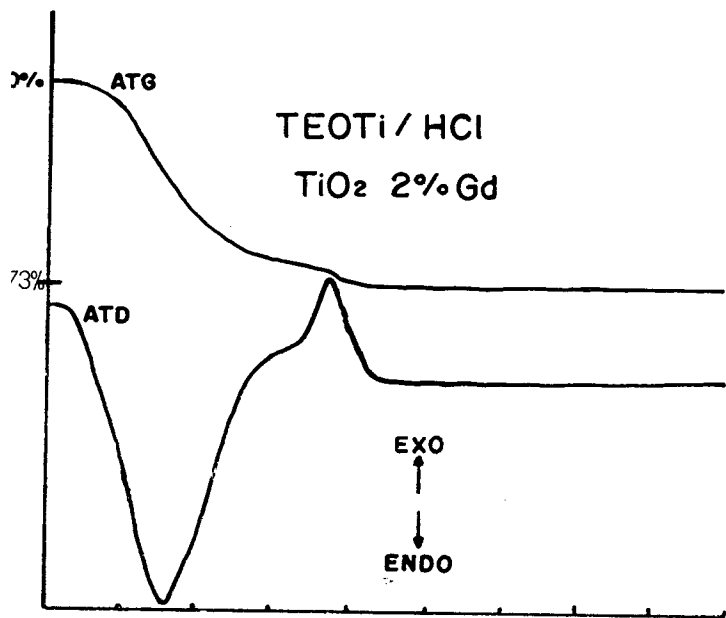
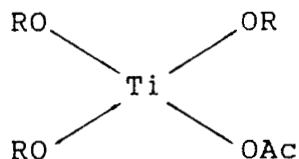


Figura No. 16.- TERMOGRAMAS.

Los termogramas ATG para las muestras preparadas con el catalizador de ácido clorhídrico, muestran una pérdida gradual y constante de peso, con una sola inflexión. Por otro lado, los termogramas de las muestras preparadas con ácido acético revelan tres puntos de inflexión y entre los 400 a 410 °C existe una caída muy marcada de peso en todas las muestras y ésto puede ser explicado al observar las curvas de los termogramas del ATD, en donde aproximadamente a los 380°C comienza un pico exotérmico y termina alrededor de los 420 °C debido a la oxidación de las especies orgánicas (7). En los termogramas ATG, la primer pérdida de peso puede deberse al desprendimiento del agua y el disolvente orgánico físicamente adsorbidos en el sólido, la segunda y tercera pérdida comienzan a los 180 °C y representa la descomposición de dos clases de compuestos, los grupos orgánicos y los grupos que contienen nitratos.

Las curvas ATD de las muestras preparadas con ácido acético, muestran un fuerte pico endotérmico centrado para cada muestra entre los 130 y 160 °C, el cuál se debe a la pérdida de agua y solventes orgánicos adsorbidos físicamente, las inflexiones endotérmicas entre los 220 y 340°C son causadas por la carbonización de los grupos -OR y los aniones nitrato, el siguiente pico endotérmico que se presenta centrado entre los 360 y 380 °C, se debe a la descomposición de los grupos acetato ligados al metal (7). La presencia de estos picos endo-

térmicos es característica de la descomposición de los grupos acetato y muestra que la hidrólisis del alcóxido se realiza sobre una molécula modificada por la substitución de un ligando -OR por un ligando acetato:



A. Campero et al (10), realizaron un trabajo en el que estudiaron la modificación química del tetraetoxisilano (TEOS) con el ácido acético, en el que muestran que la adición del grupo acético es anterior a la hidrólisis permitiendo una modificación química del alcóxido. Finalmente se observa un pico intenso exotérmico a los 410 °C, debido a la cristalización del TiO<sub>2</sub>. Se ha visto que este efecto es debido a la formación de la forma cristalográfica anatasa (13), como se explicará más adelante en la difracción de rayos X.

En lo que se refiere a las muestras preparadas con ácido clorhídrico como catalizador, presentan en todos los termogramas ATD un pico endotérmico entre los 125 a 140 °C, debido a la pérdida de solventes orgánicos y un pico exotérmico entre los 320 a 350 °C causado por la carbonización de los grupos orgánicos y nitratos, además de la oxidación de dichos productos.

A continuación se enlista la máxima pérdida de peso que se observa en las curvas ATG:

TiO <sub>2</sub>	% de pérdida en peso	
	TIOTi/HCl	TIOTi/HOAc
Puro	26	32
2 % en peso Ce	24	33

TiO <sub>2</sub>	% de pérdida en peso	
	TEOTi/HCl	TEOTi/HOAc
2 % en peso Ce	27	29
2 % en peso Gd	27	37
2 % en peso Eu	29	32

### 3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

En las Figuras No. 17, 18 y 19, se presentan los espectros de las muestras de TiO<sub>2</sub> sin dopar y dopadas con 2 % en peso de Ce, preparadas con ácido clorhídrico, secadas a 100 °C y calcinadas a 550 y 850 °C respectivamente, partiendo de precursores organometálicos TIOTi y TEOTi. En las Figuras No. 20, 21 y 22, se observan los espectros de las muestras de TiO<sub>2</sub>

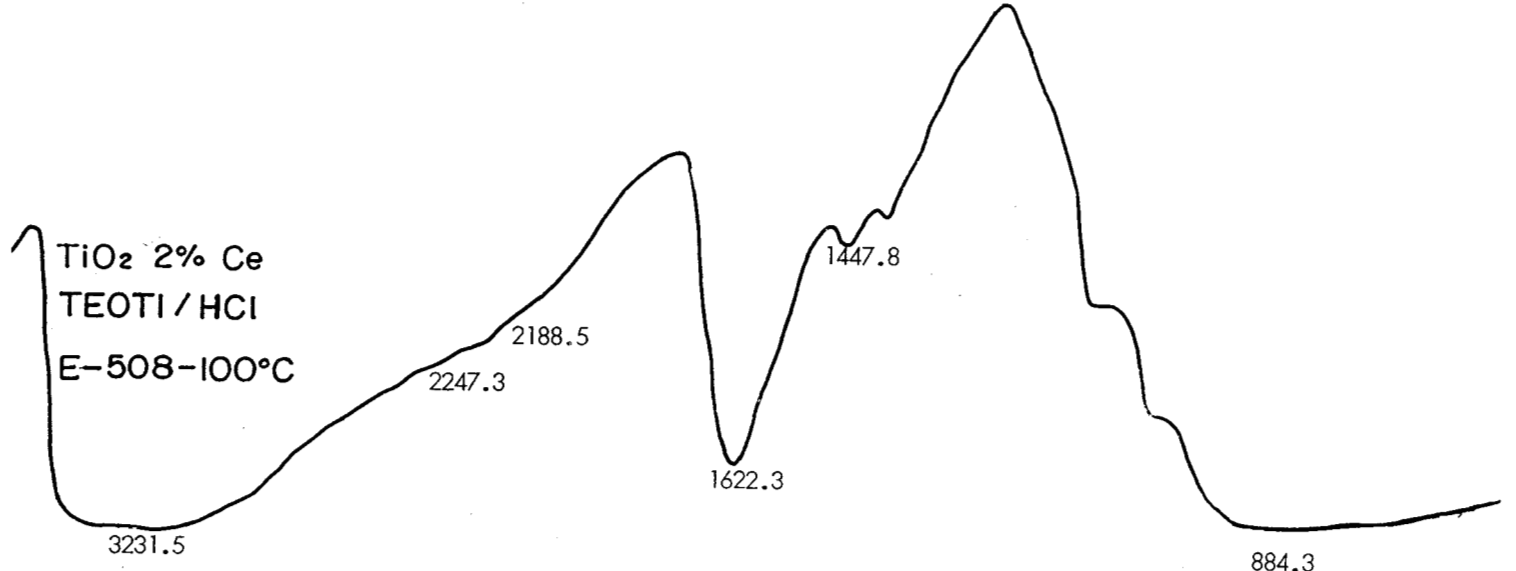
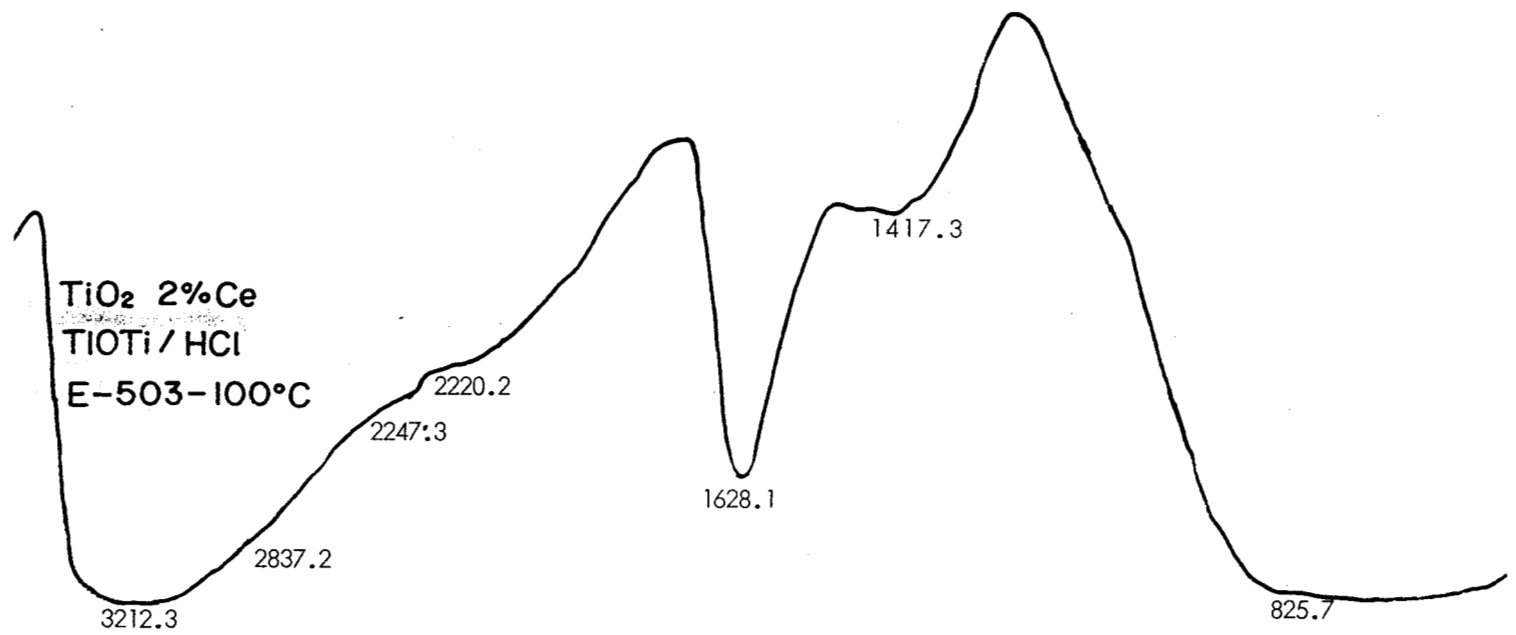
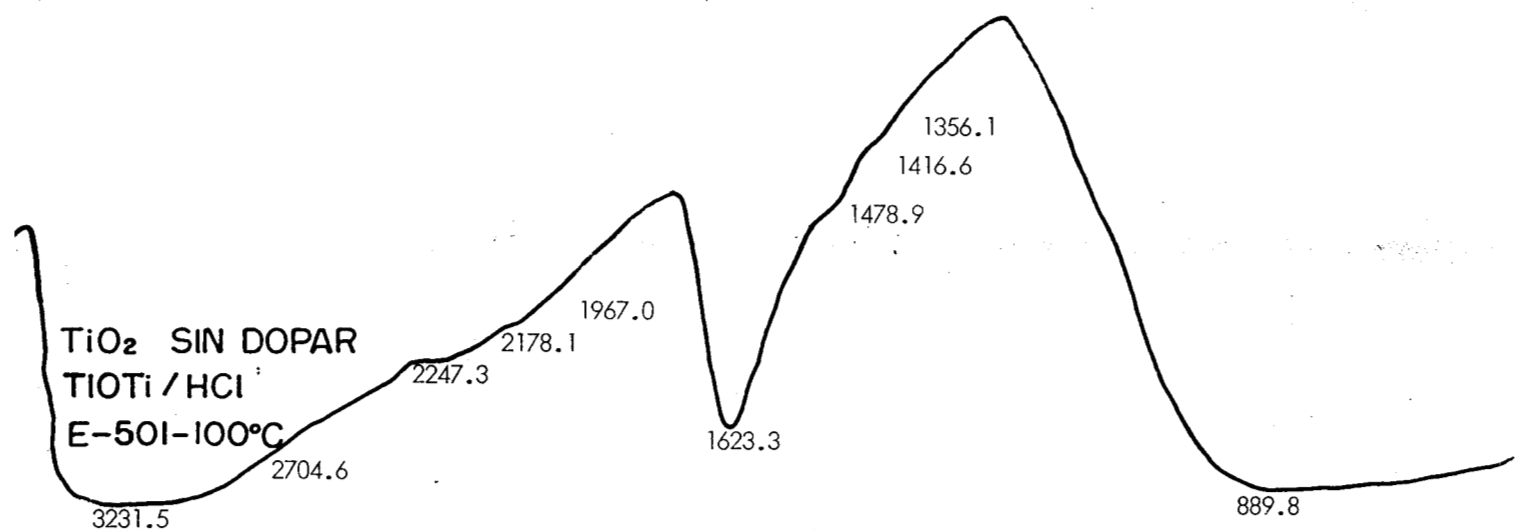


Figura No. 17



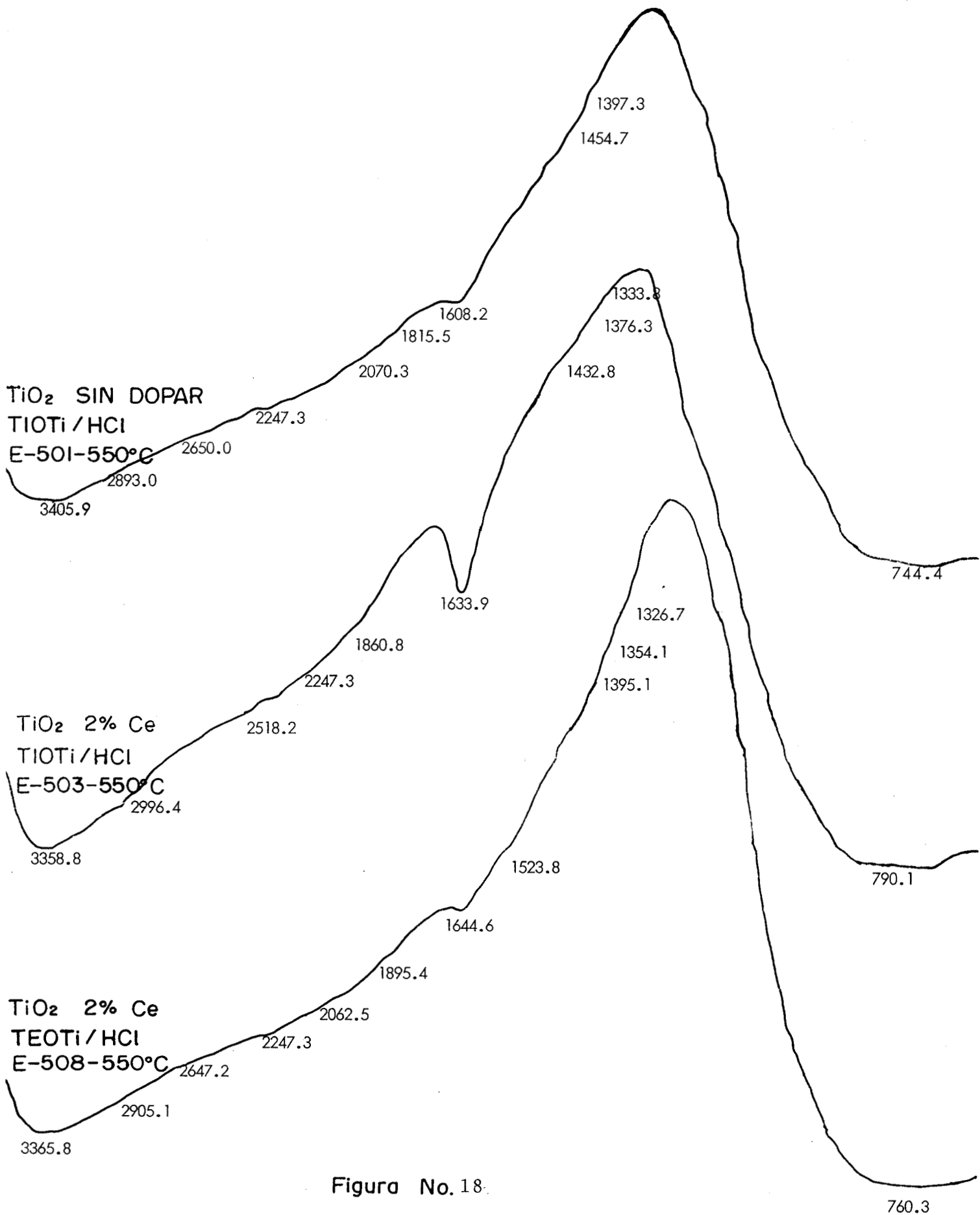


Figura No. 18.

TiO<sub>2</sub> SIN DOPAR  
TiOTi / HCl  
E-501-850°C

3410.7

2247.3

1898.0

1561.7

1406.5

742.6

TiO<sub>2</sub> 2% Ce  
TiOTi / HCl  
E-503-850°C

3425.1

2830.6

2247.3

2159.4

1874.8

1734.5

1607.2

1521.3

1367.5

1324.8

1436.5

1541.7

744.3

TiO<sub>2</sub> 2% Ce  
TEOTi / HCl  
E-508-850°C

3410.7

2247.3

2188.5

1870.9

1645.6

746.1

Figura No. 19.

3500 3000 2500 2000 1500 1000 689

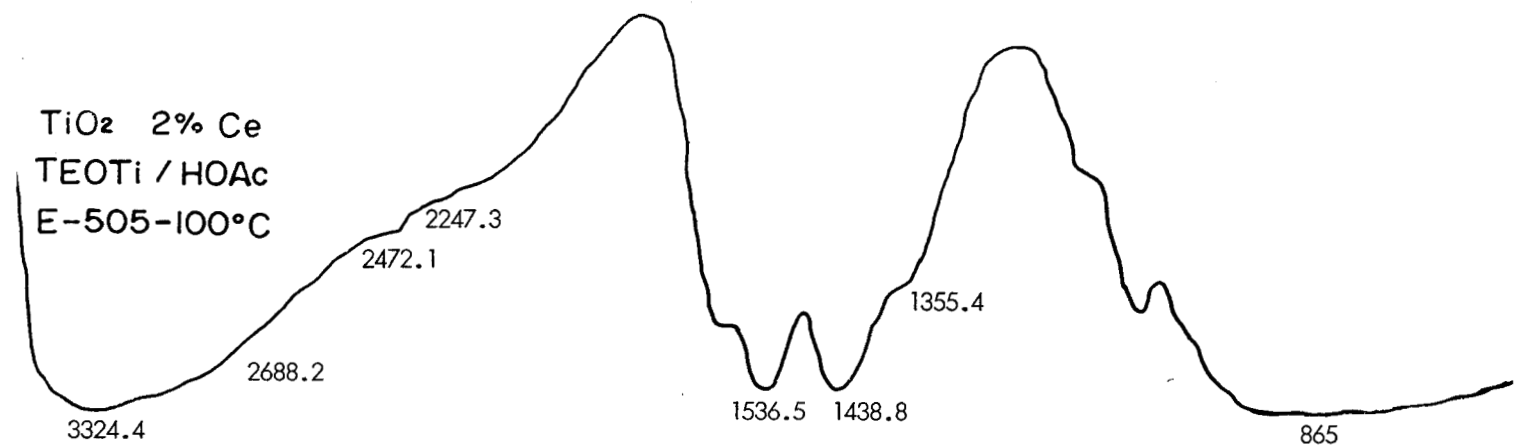
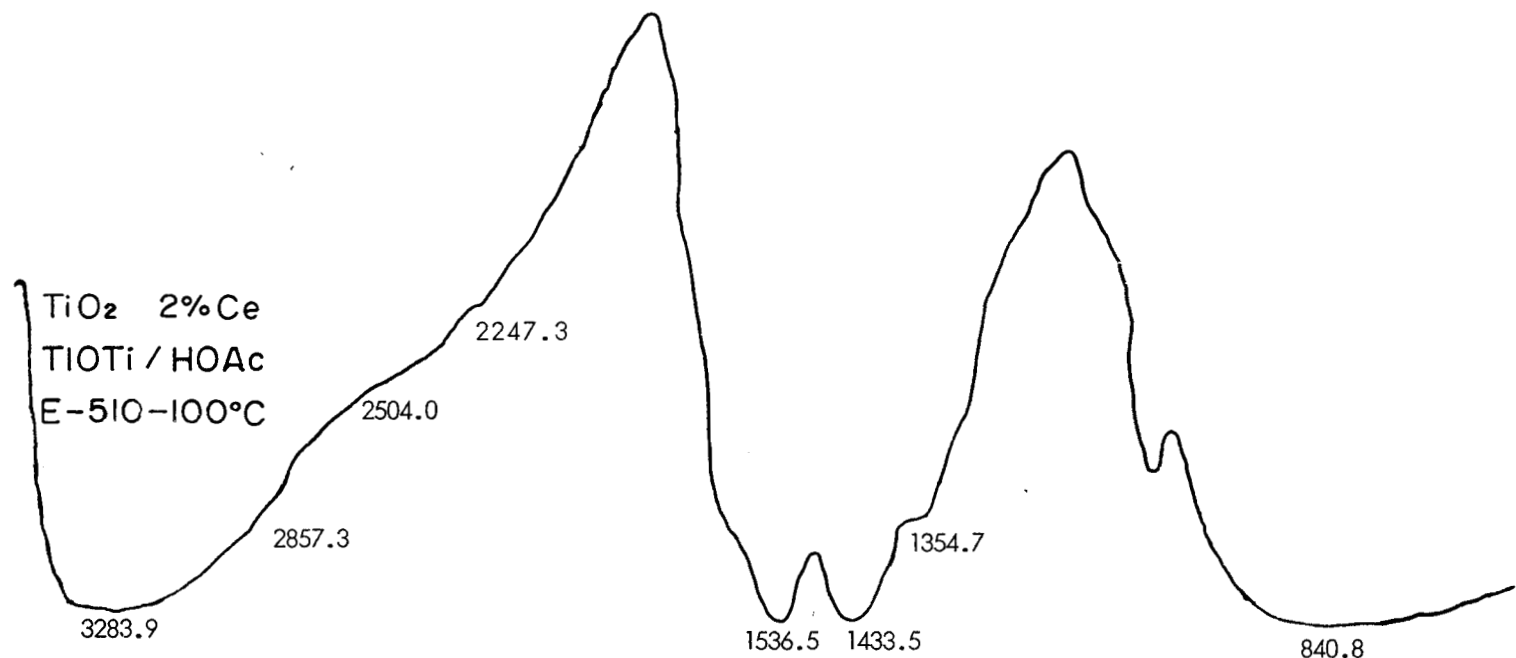
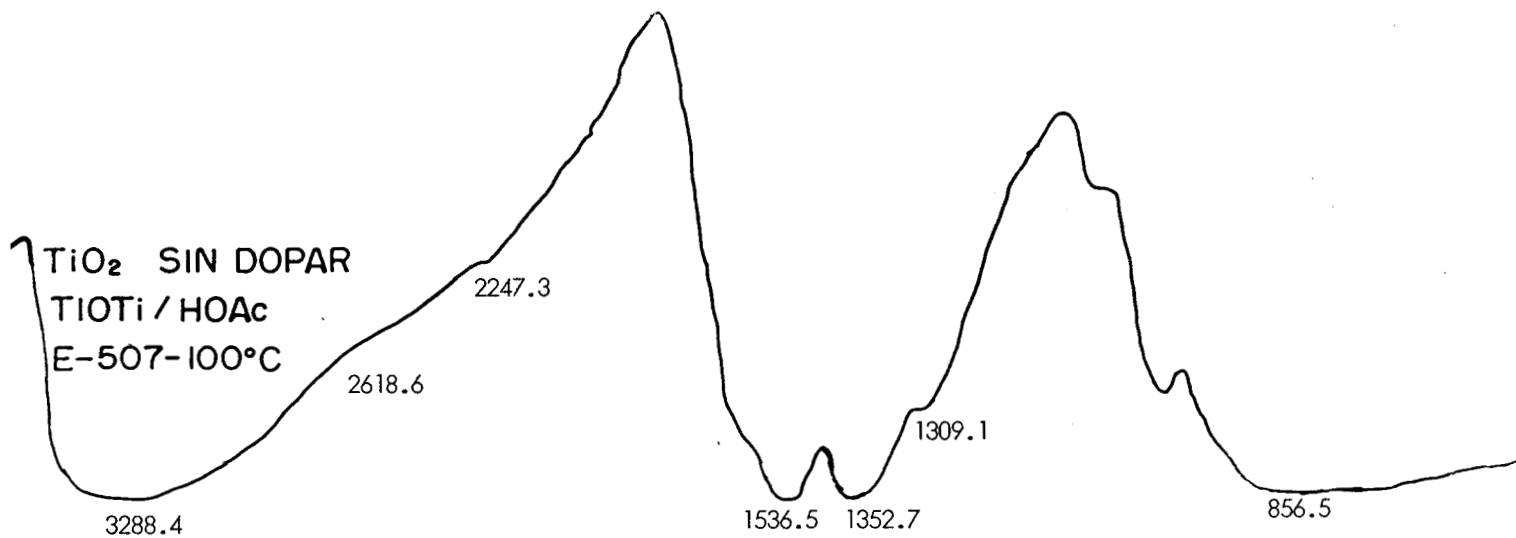


Figura No. 20

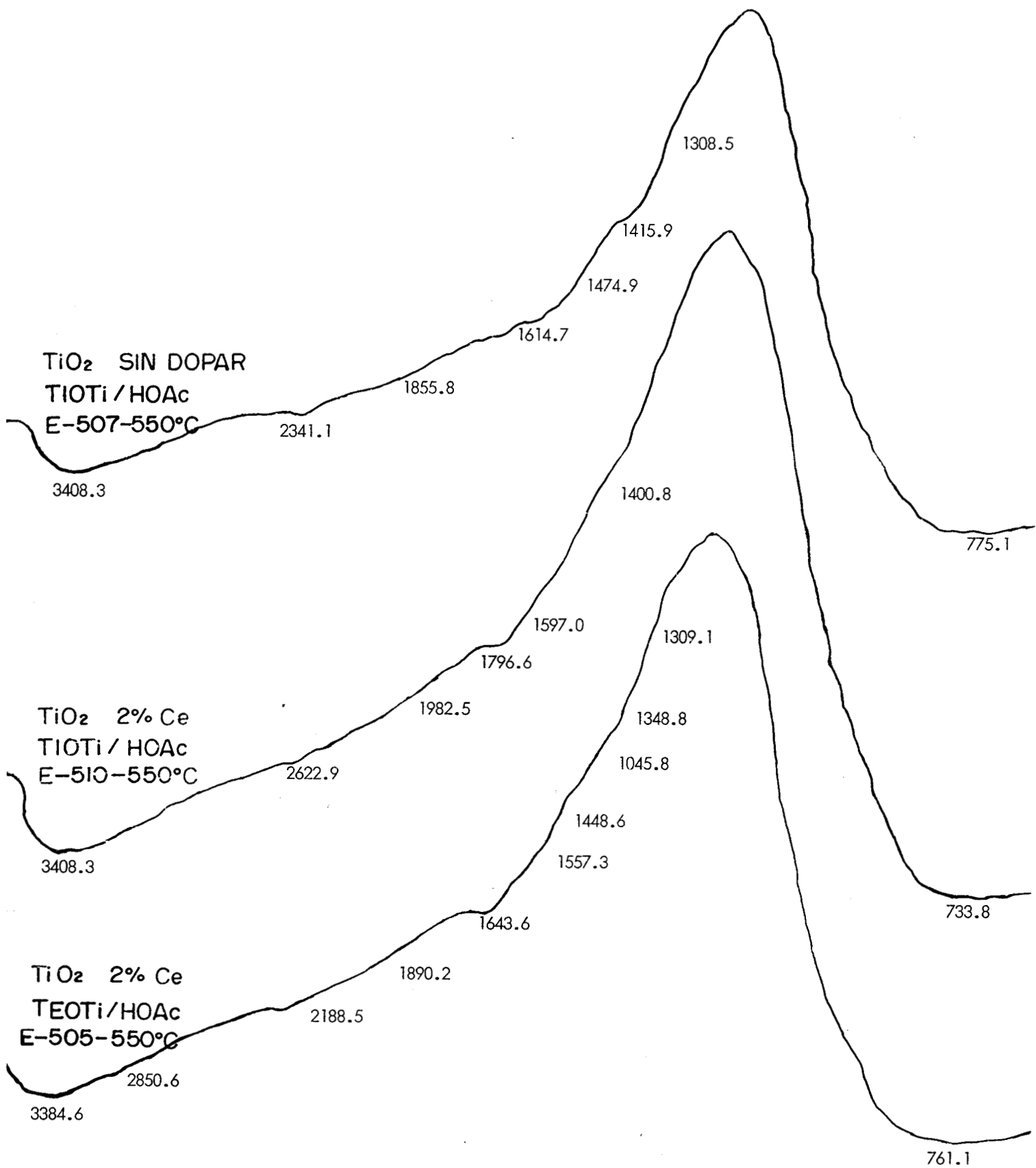


Figura No. 21

3500 3000 2500 2000 1500 1000 689

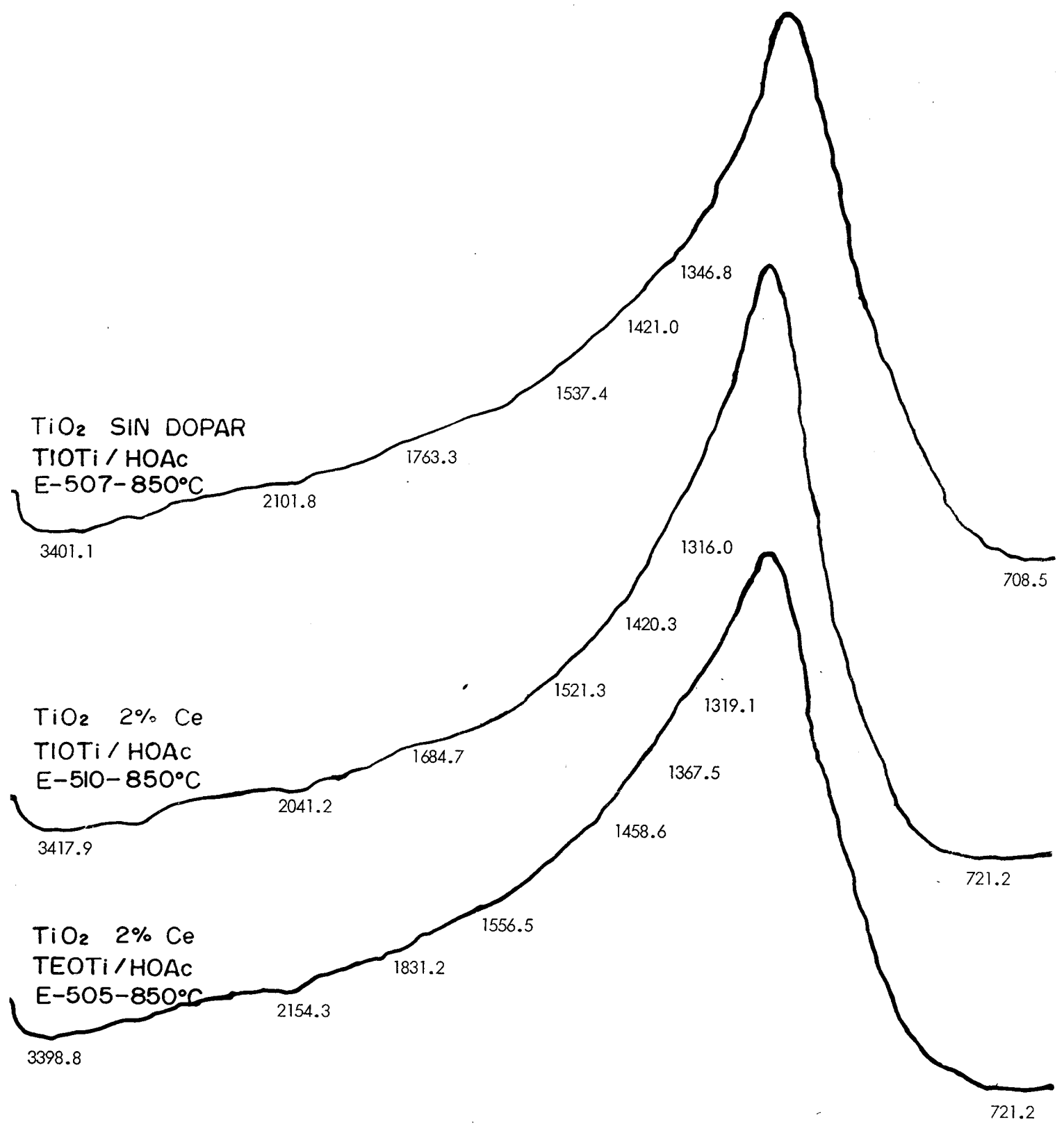
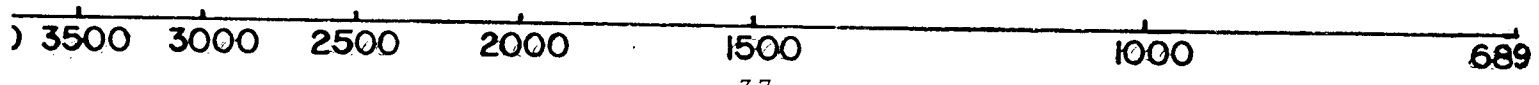
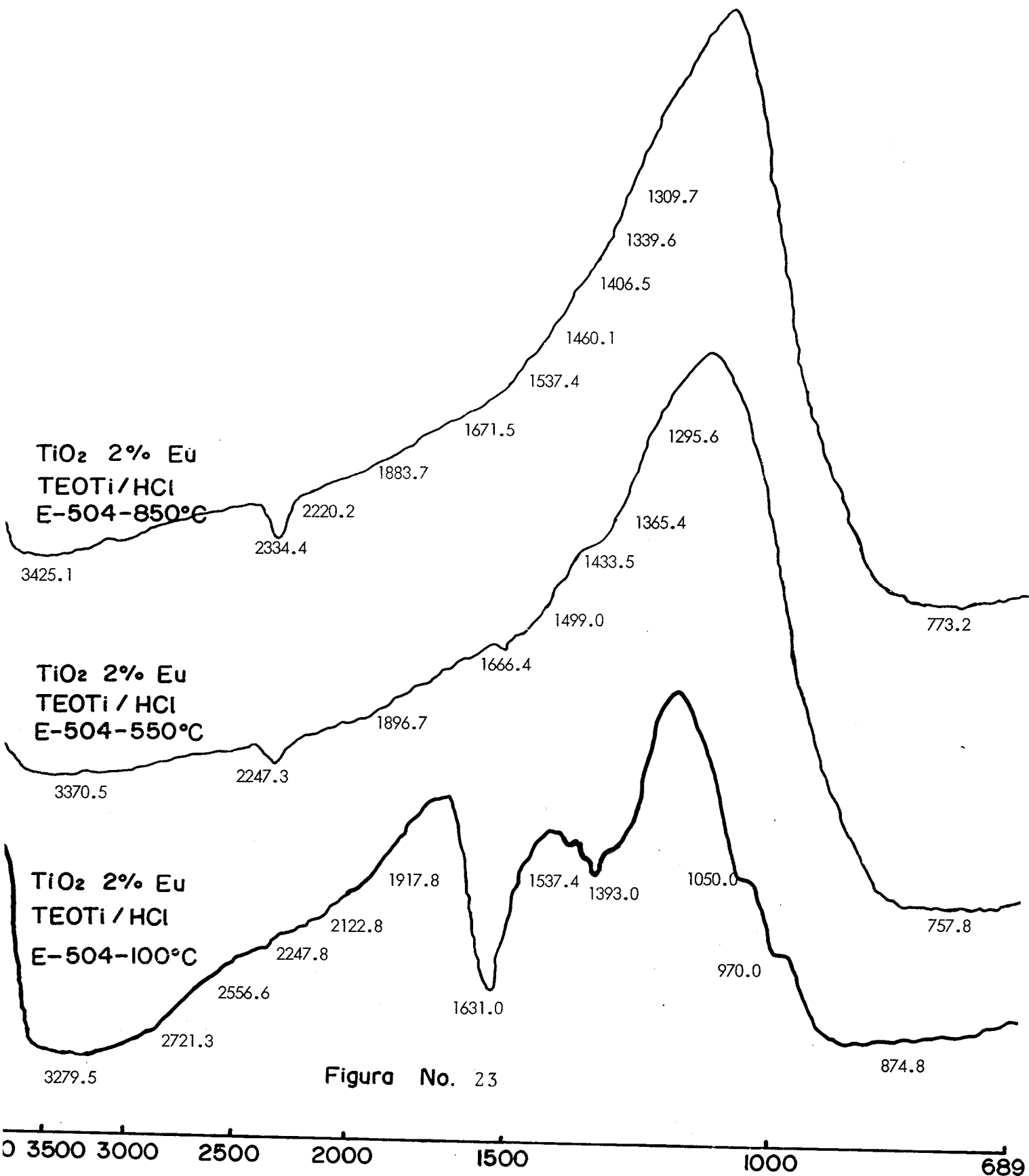


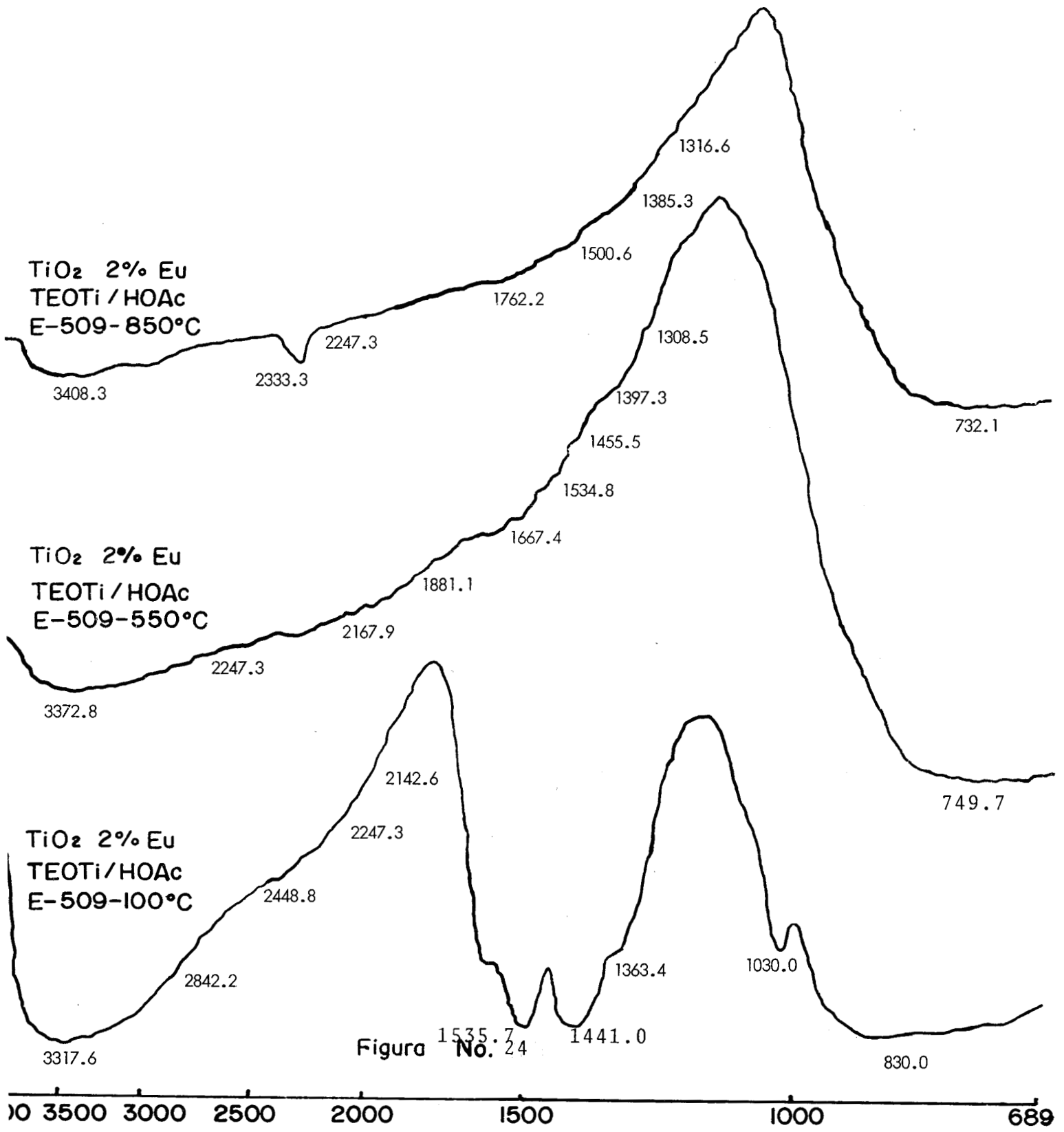
Figura No. 22



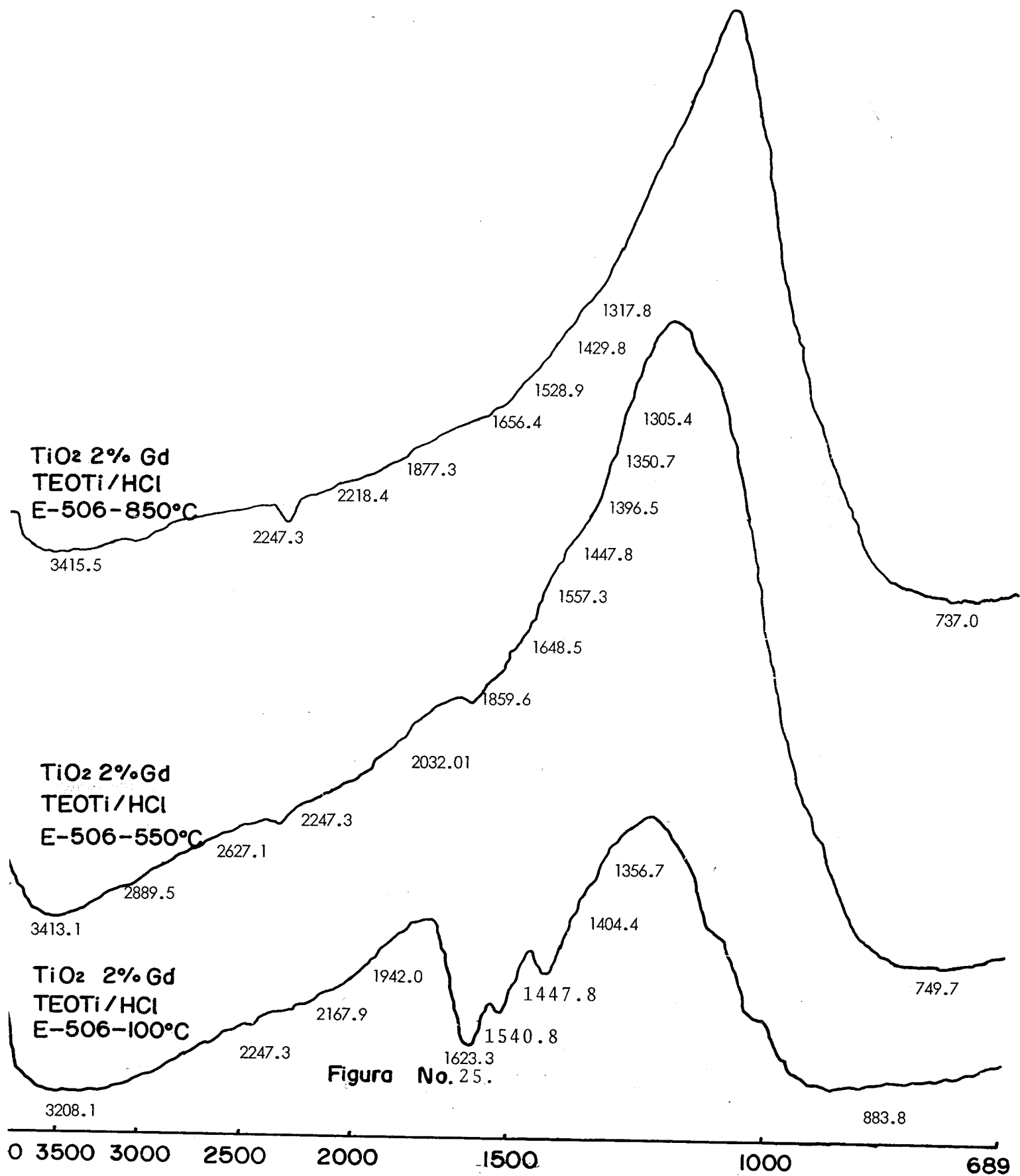
sin dopar y dopadas con 2 % en peso de Ce, preparadas con ácido acético, secadas a 100 °C y calcinadas a 550 y 850 °C respectivamente, partiendo del TIO<sub>2</sub> y TEOT<sub>2</sub> como precursores metalorgánicos. En la Figura No. 23, se muestra el espectro del TiO<sub>2</sub> dopado con 2 % en peso de Eu en ácido clorhídrico, secado a 100 °C y calcinado a 550 y 850 °C, teniendo como precursor el TEOTI y en la Figura No. 24 se presentan el de las muestras preparadas con ácido acético. En la Figura No. 25 y No. 26, se muestran los espectros de TiO<sub>2</sub> dopados con 2 % en peso de Gd, secadas a 100 °C y calcinadas a 550 y 850 °C, partiendo del TEOTI y usando como catalizador ácido clorhídrico y acético, respectivamente.

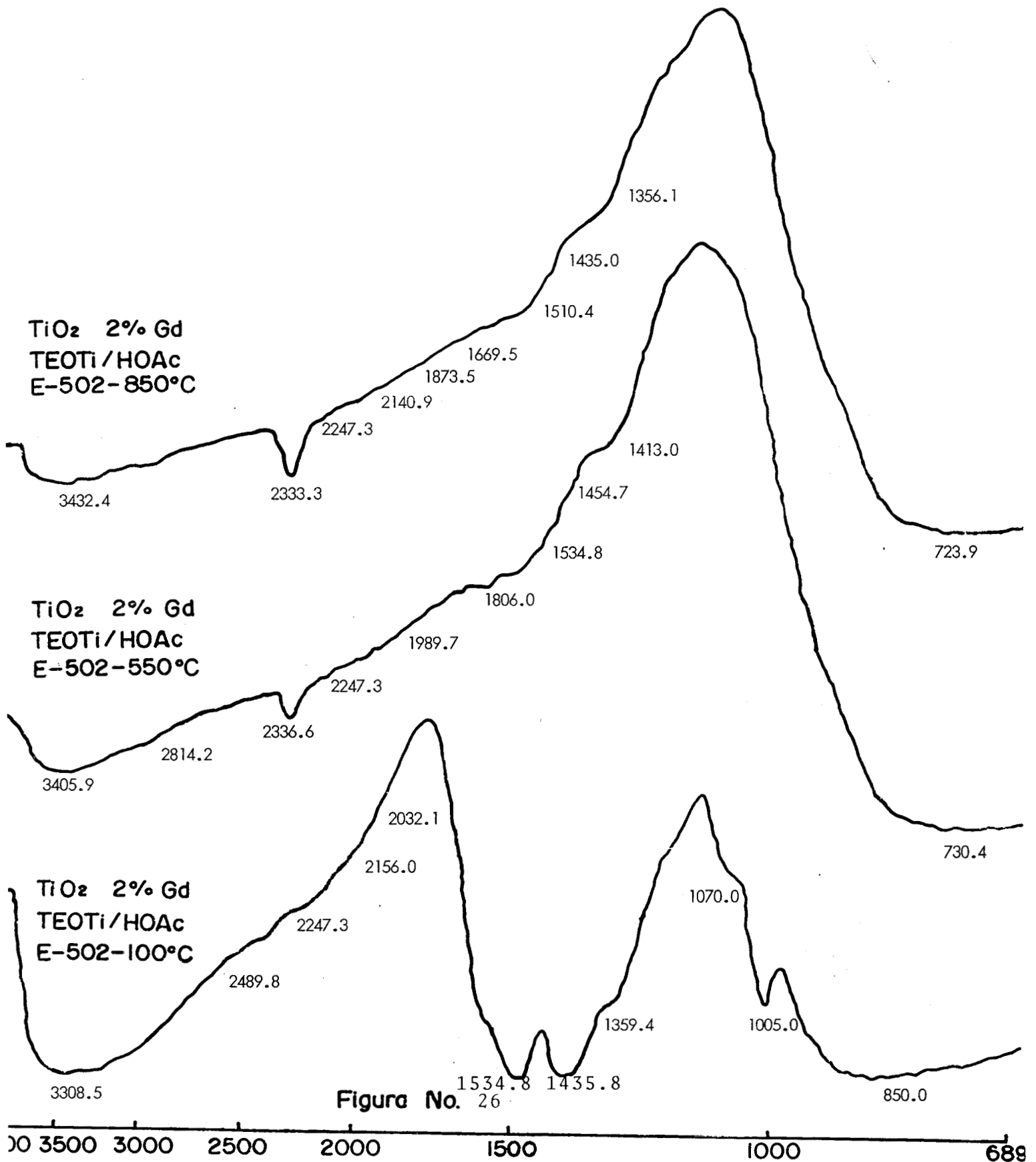
Los espectros en la región del infrarrojo para los xerogeles de las muestras preparadas con HCl secadas a 100 °C, muestran una banda ancha a los 3500 y 3200 cm<sup>-1</sup> característico del O-H<sub>ST</sub>. A 1625 cm<sup>-1</sup> podemos ver el momento vibracional de flexión del agua libre. Para las muestras preparadas con HOAc como catalizador, los xerogeles secados a 100 °C muestran una banda ancha a los 3500 y 3200 cm<sup>-1</sup> que corresponde al modo O-H<sub>ST</sub>. La banda a 1625 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo de flexión del agua libre, está enmascarada por las bandas a 1750 cm<sup>-1</sup> del modo C=O<sub>ST</sub> (monómero) característico del ácido acético libre, a los 1735 cm<sup>-1</sup> el modo C=O<sub>ST</sub> (dímero), a los 1350 cm<sup>-1</sup> la deformación asimétrica CH<sub>3</sub>; y a los 1300 cm<sup>-1</sup> la deformación simétrica del CH<sub>3</sub> y el modo de flexión del COH.







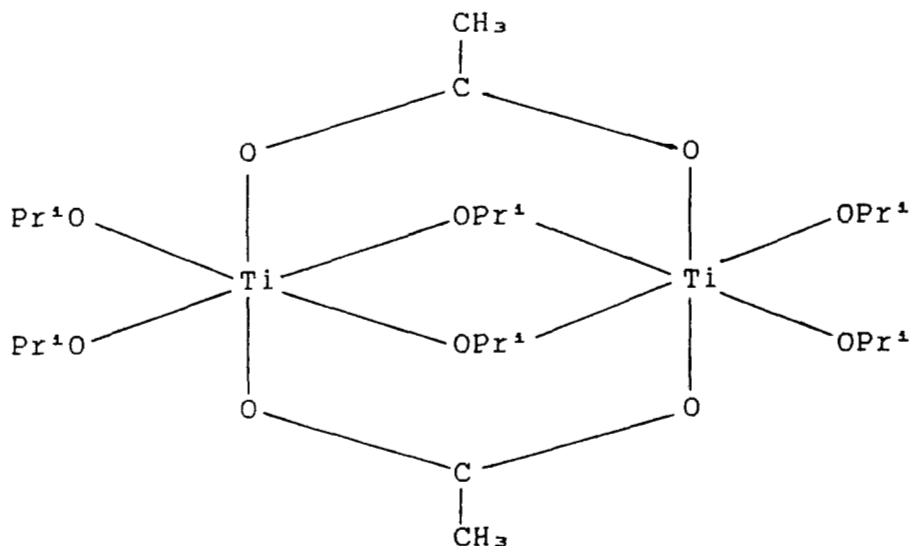




De acuerdo a la literatura (10), las bandas a 1740 y 1240  $\text{cm}^{-1}$ , pudieran ser asignadas a las vibraciones (C=O) y (C-O) de un ester etil-acetato.

En la Figura No. 17, es importante observar que existe un desplazamiento de la banda que corresponde al momento vibracional de flexión del agua libre, el cuál puede ser explicado al tomar como referencia al espectro del  $\text{TiO}_2$  sin dopar que tiene como precursor el  $\text{TiOTi/HCl}$  en donde la banda se encuentra ubicada a 1623.3  $\text{cm}^{-1}$  y para el  $\text{TiO}_2$  dopado, y con el mismo precursor, es de 1628.1  $\text{cm}^{-1}$ ; dicho desplazamiento es probable que se deba a la interacción del cerio como dopante, se presenta de igual manera para el  $\text{TiO}_2$  dopado con cerio que tiene como precursor el  $\text{TEOTi/HCl}$  y cuya banda se encuentra a 1622.3  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Figura No. 20, se presentan dos muy importantes bandas que se deben a la acción del grupo  $\text{AcO}^-$  actuando como un ligando. Nakamoto et al, realizaron un estudio con  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)/\text{AcOH}$  en donde presenta dos bandas, una a 1580  $\text{cm}^{-1}$  y la otra a 1450  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones de elongación del grupo  $\text{COO}^-$  ( $\nu\text{C-O}$  y  $\nu\text{C=O}$ ) (14). Estas son características de un grupo acetato fijado sobre el átomo de titanio. La diferencia  $\nu = 130$ , indica al grupo acetato actuando como ligando bidentado puente.



La primera banda se encuentra a  $1536.5 \text{ cm}^{-1}$  y que está desplazada ( $1580 \text{ cm}^{-1}$  en  $\text{Ti}(\text{OPr}^1)/\text{AcOH}$ , (15) ) debido a la interacción del ión cerio como dopante, también se observa en la Figura No. 24, que esta misma banda está desplazada a  $1535.7 \text{ cm}^{-1}$  para el ión gadolinio y en la Figura No. 26 se encuentra a  $1534.8 \text{ cm}^{-1}$  debido a la interacción del ión europio.

La segunda banda se encuentra situada alrededor de  $1438.8 \text{ cm}^{-1}$  y que está desplazada (a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  en  $\text{Ti}(\text{OPr}^1)/\text{AcOH}$ , (15) ) debido al ión dopante cerio (Figura No. 20), para el ión europio a  $1441.0 \text{ cm}^{-1}$  (Figura No. 24) y para el ión gadolinio a  $1435.8 \text{ cm}^{-1}$  (Figura No. 26).

En la Tabla No. 6, se observa un resumen de la naturaleza de las vibraciones de los grupos que pueden ser asignadas a cada banda de acuerdo al número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) encontrado en cada

espectro de absorción infrarroja.

Todos los espectros de las muestras calcinadas a 550 y 850 °C presentan similares rasgos, así como la curva característica de la interacción del Ti-O, desde que se comienza a correr el análisis a los 4000  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 689.7  $\text{cm}^{-1}$  en que termina la prueba, con los reportados en el trabajo realizado por CHENG Ji-jian y WANG Dong-wei (13), en el que trata la formación estructural del sistema  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y en el cuál se observa una banda fuerte a los 560-550  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la unión Ti-O *st*.

TABLA No. 6.- NATURALEZA DE LOS GRUPOS VIBRACIONALES (13)

OH <i>st</i> (polímero)	3500	A	2500 $\text{cm}^{-1}$
C-H <i>st</i>	3000	A	2700 $\text{cm}^{-1}$
C=O <i>st</i>	1750	A	1600 $\text{cm}^{-1}$
C-O <i>st</i>	1350	A	1000 $\text{cm}^{-1}$
C-O-C <i>st</i>	1050	A	900 $\text{cm}^{-1}$
Ti-O <i>st</i>	560	A	550 $\text{cm}^{-1}$

### 3.3 ULTRAVIOLETA-VISIBLE (REFLECTANCIA DIFUSA).

En las Figuras No. 27, 28 y 29, se observan las muestras tra-

Figura No. 27.- ESPECTROS ELECTRONICOS DE LAS MUESTRAS TRATADAS A 100°C.

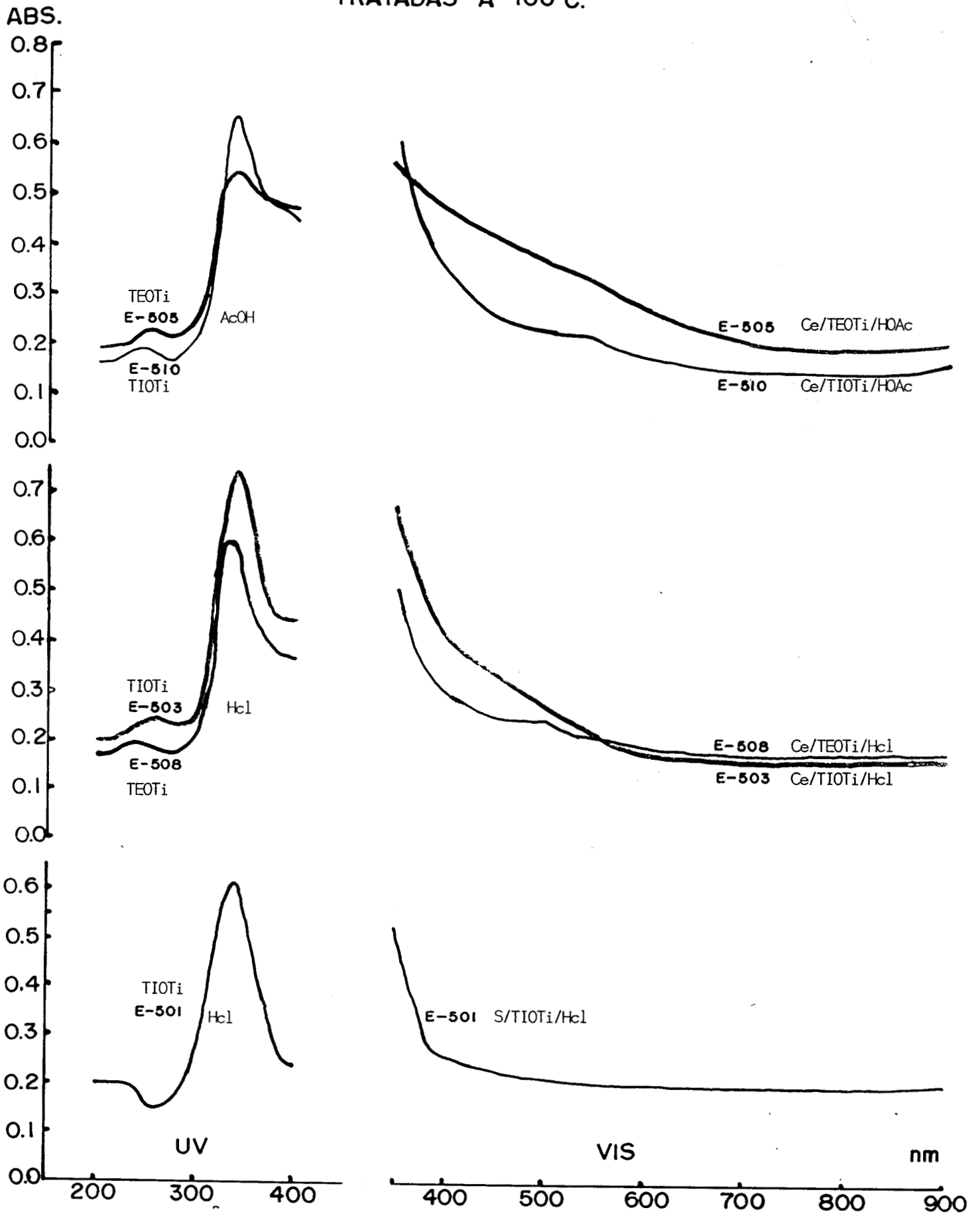


Figura No. 28. - ESPECTROS ELECTRONICOS DE LAS MUESTRAS TRATADAS A 550 °C.

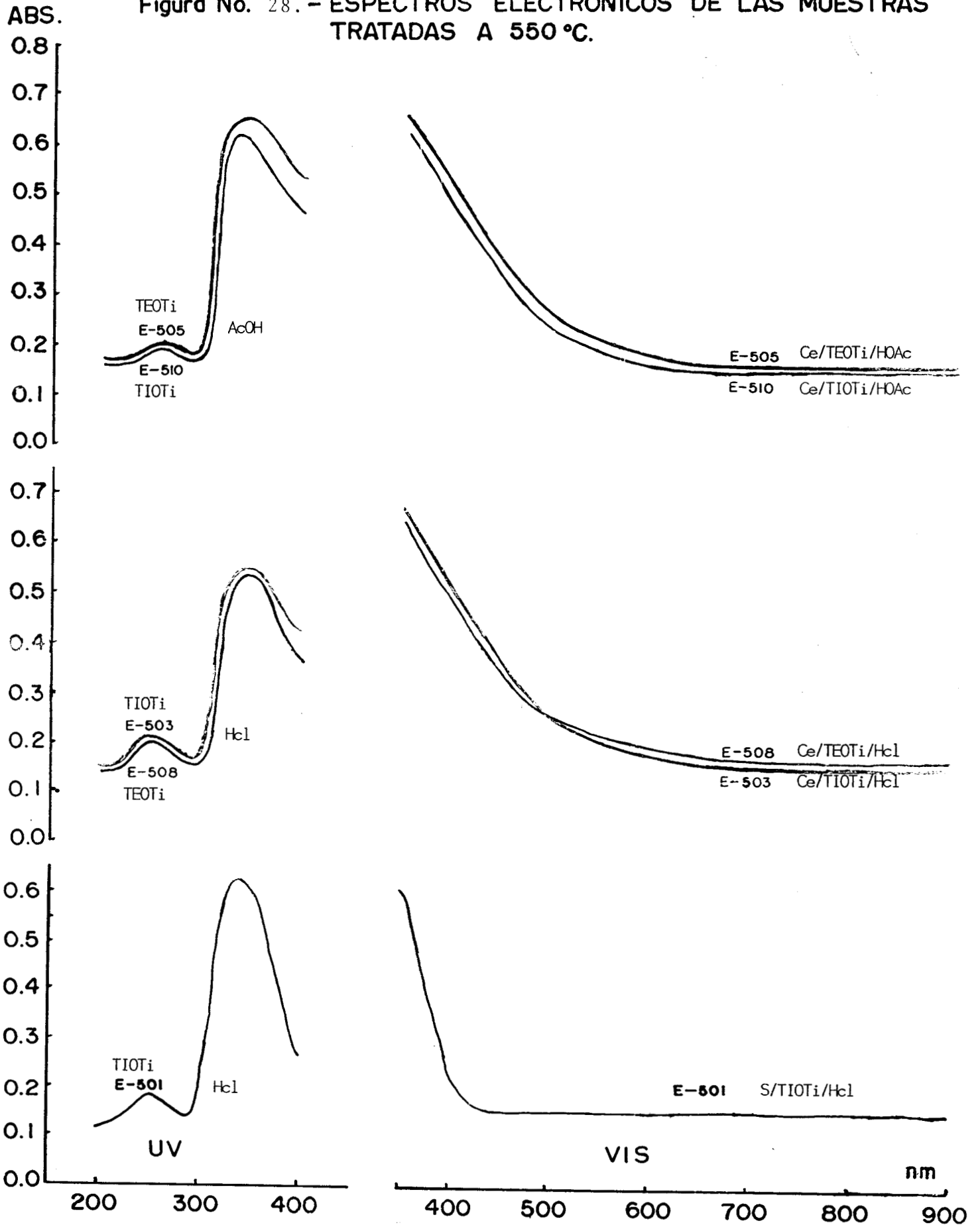
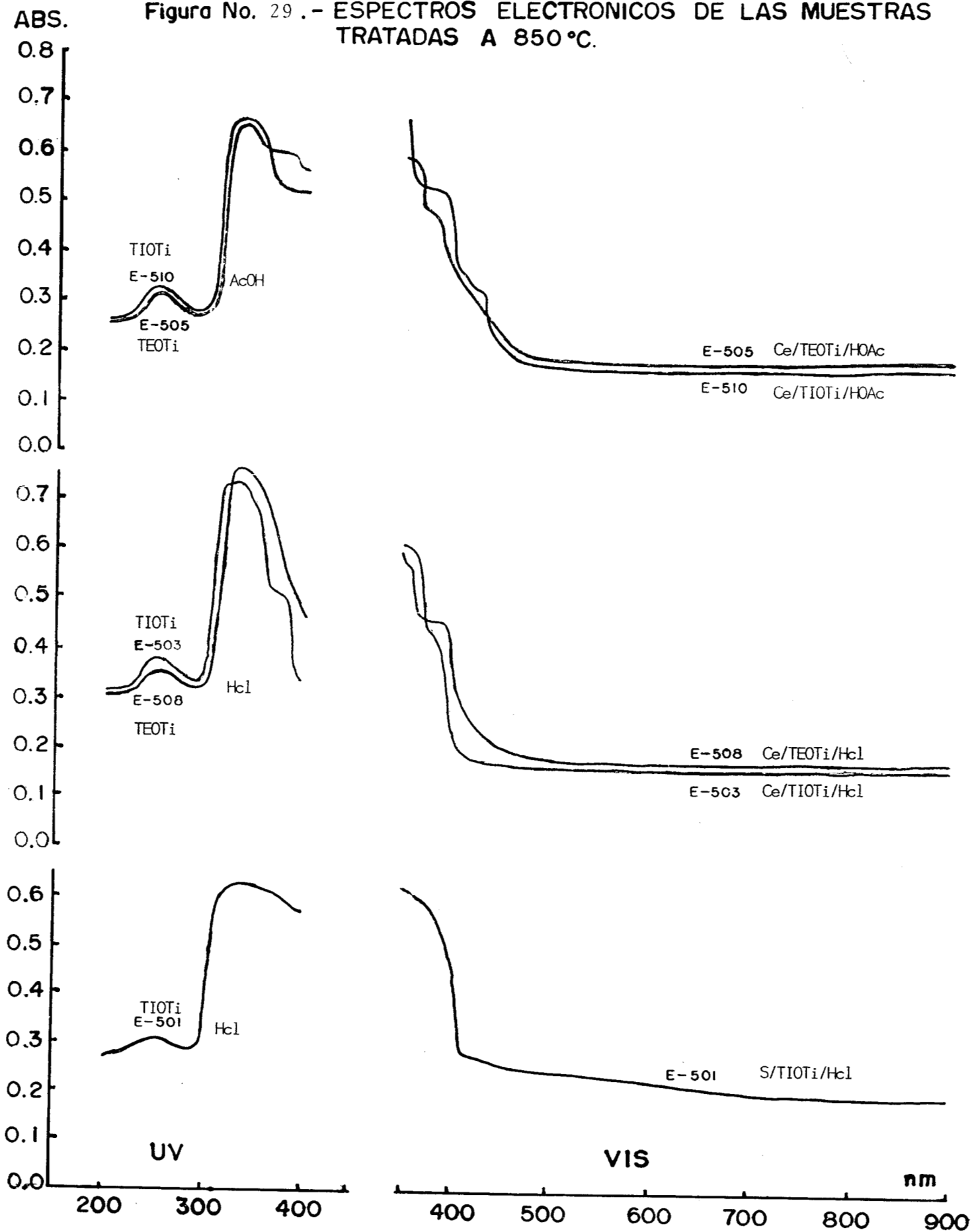


Figura No. 29.- ESPECTROS ELECTRONICOS DE LAS MUESTRAS TRATADAS A 850 °C.





tadas térmicamente a los 100, 550 y 850 °C respectivamente, en donde se muestra que en la región del ultravioleta a menos de 400 nm se observa la interacción del ión dopante cerio el cuál aparece aproximadamente a los 340 nm ( $29,411.7 \text{ cm}^{-1}$ ). En las muestras dopadas con cerio y tratadas a 100 y 550 °C (E-503, E-505, E-508 y E-510), se observa unos picos débiles en el espectro de la región del visible, independientemente de que se haya usado TIO<sub>2</sub> ó TEOTi, o catalizada con HCl ó HOAc; comenzando a ensancharse la banda de absorción aproximadamente a los 500 nm ( $20,000 \text{ cm}^{-1}$ ), en donde es probable que se tenga la presencia de Ti<sup>3+</sup> (d<sup>1</sup>), muestras coloridas; pudiendo ser atribuida a la transición  ${}^2E_g \longleftarrow {}^2T_{2g}$ , en donde la intensidad de la banda es consistente con el acoplamiento vibratorio del mecanismo para la relajación de la regla de selección de Laporte. Esta alteración del espectro se debe a que el complejo "octaédrico" formado sufre una distorsión impidiendo alcanzar la perfecta simetría octaédrica debido al tamaño o geometría de los ligandos a causa de la simetría de la capa d del metal, a esto se le conoce como efecto de Jahn-Teller.

En los complejos octaédricos se presenta un tipo común de distorsión; dos de los ligandos situados en un eje, el cuál definiremos como el eje Z, están más alejados del metal que los otros cuatro. A esta distorsión se le llama "distorsión tetragonal" y en un caso extremo cuando los dos ligandos se



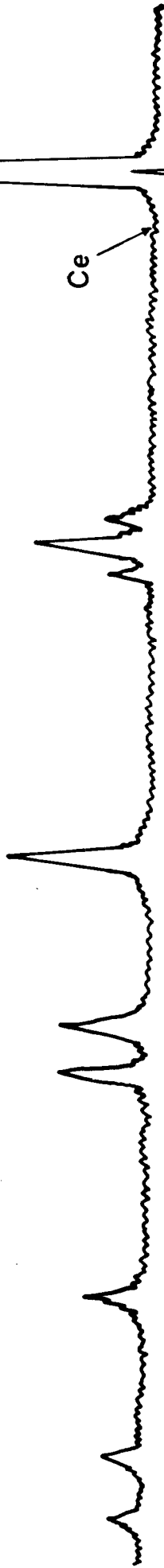
La separación ulterior de los niveles  $d$ , a causa de la distorsión, acrecienta el número de transiciones electrónicas posibles. En un complejo distorsionado de Ti (III), la separación entre los niveles  $e_g$  y  $a_{1g}$  difiere de la existente entre los  $a_{1g}$  y el  $b_{1g}$ , y son posibles dos transiciones más. Las bandas de absorción originadas por estas transiciones se sobreponen una con la otra. Como se ve en la Figura No. 29, las muestras que fueron tratadas a 850 °C muestran una serie de "escalones" en la región alrededor de 375 nm. Este hecho se puede hacer plausible suponiendo que el ión  $Ce^{3+}$  está expuesto a diversas geometrías de ligandos  $O^{2-}$  en la red del  $TiO_2$ .

#### 3.4 DIFRACCION DE RAYOS-X.

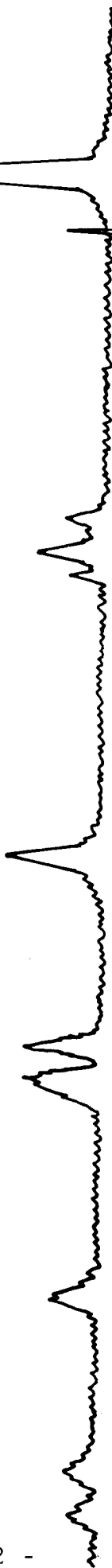
La muestra de  $TiO_2$  sin dopar tratada a 550 °C presenta en el espectro de difracción de rayos X únicamente la fase cristalina anatasa; mientras que a 850 °C la fase cristalina presente es 100 % rutilo, Figura No. 30. Es muy importante enfatizar en este punto que a los 600 ó 650 °C ya existe en mayor proporción la fase cristalina rutilo, mientras que las muestras dopadas con Gd, y sobre todo con Eu y Ce sólo se observa a estas temperaturas la fase anatasa. Este efecto retardante de la transformación de anatasa a rutilo tiene mucha importancia tecnológicamente como se explicará más adelante.

Figura No. 30.

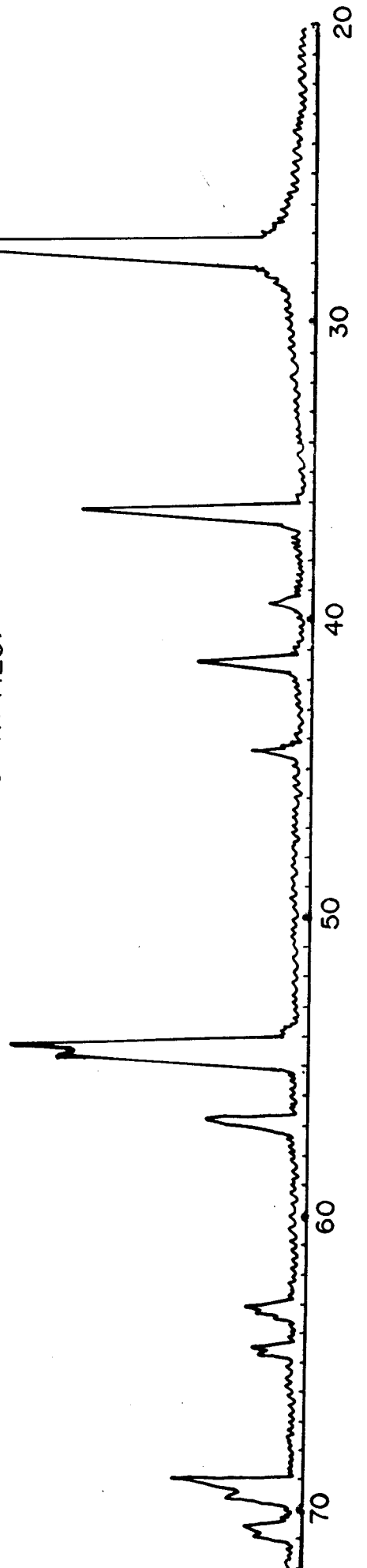
TiO<sub>2</sub> 2% Ce 850°C (ANATASA)



TiO<sub>2</sub> SIN DOPAR 550°C (ANATASA)



TiO<sub>2</sub> SIN DOPAR 850°C (RUTILO)



En los espectros de difracción de rayos X de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con cerio y europio tratadas a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , Figuras No. 30 y 31, se observa que la fase cristalina presente es anatasa 100 % y no se obtiene aún la estructura cristalina de rutilo como era de esperarse, debido a que en las muestras de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, Figura No. 30, a dicha temperatura ya se encuentra formado al 100 % la fase rutilo. Mientras que para el  $\text{TiO}_2$  dopado con gadolinio, Figura No. 31, se observa una mezcla de las fases de anatasa y de rutilo, éste último en menor cantidad.

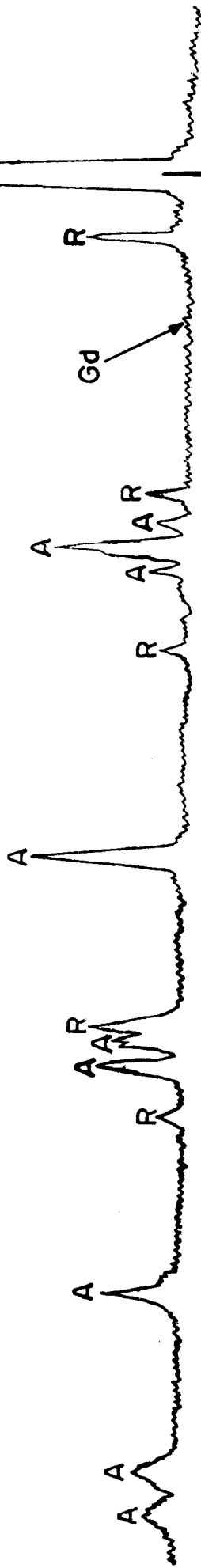
### 3.5 SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.

Según la regla de Hund, en un átomo que posee orbitales degenerados, los electrones se colocarán en ellos de modo que el número de electrones desapareados sea máximo. Por esta razón, el paramagnetismo es común entre los compuestos de los elementos de transición y los de transición interna, en tanto que los compuestos de los elementos representativos casi invariablemente son diamagnéticos (4).

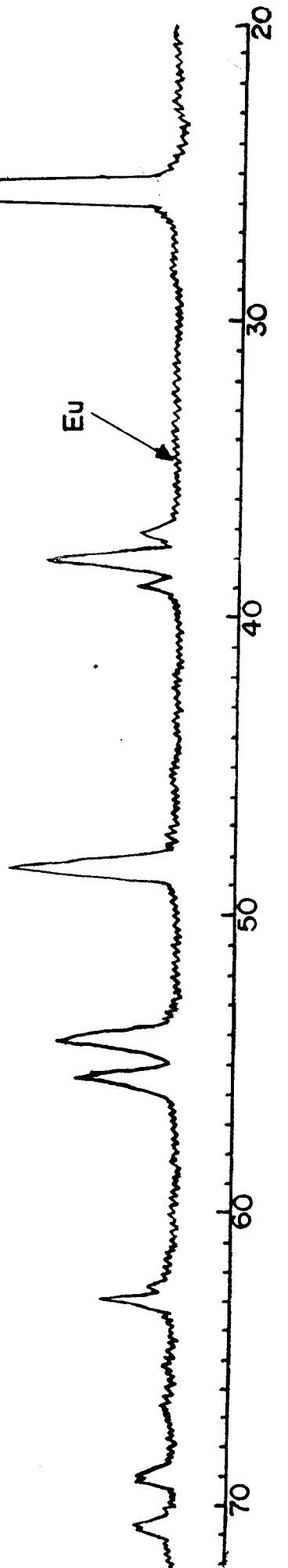
Los lantánidos, aunque son paramagnéticos, muestran una mínima variación en sus estados de oxidación. En sus compuestos, los electrones desapareados están bastante protegidos por los electrones *s* y *p*, de la influencia de otros átomos. De

Figura No. 31

TiO<sub>2</sub> 2% Gd 850°C (ANATASA Y RUTILO)



TiO<sub>2</sub> 2% Eu 850°C (ANATASA)



acuerdo a los resultados de la Tabla No. 7, se puede decir que tenemos dentro de la estructura  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Gd^{3+}$ .

La fórmula que se empleó para los cálculos de la susceptibilidad magnética fué

$$\chi_M = \frac{\Delta m^* m_o}{\Delta m_o^* m} \chi_o$$

en donde el compuesto de referencia fué  $Hg[Co(SCN)_4]$  y cuya  $\chi_o = 16.44 \times 10^{-6}$  uem/g a  $20^\circ C$  y se tomó en cuenta las correcciones por diamagnetismo.

El momento magnético efectivo, fué calculado con la siguiente ecuación

$$\mu_{\text{e.f.}} = 2.839 [\chi_M \cdot T]^{1/2} \quad \therefore T = 293 \text{ K}$$

y el momento magnético efectivo teórico se tomó de las Tablas de la literatura.

Las propiedades magnéticas de un ión de transición o de un lantánido dependen, como se dijo anteriormente, del número de electrones desapareados  $d$  ó  $f$ , respectivamente (16).

Para el ión  $Ti^{3+}$  su configuración es  $3d^2$  y el término fundamental  ${}^2D_{3/2}$ . Para el caso de la configuraciones  $f^n$ , estos se caracterizan por tener un valor máximo de  $m_L$  igual a tres.

MOMENTO MAGNETICO EFECTIVO CALCULADO DEL Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> Y Gd<sup>3+</sup>

DOPANTE	TRATAMIENTO TERMICO (°C)	CONFIGURACION	TERMINO BASE	X <sub>M</sub> (uem/mol)	$\mu_{\text{ef. EXPER.}}$ (MB)	$\mu_{\text{ef. TEOR.}}$ (MB)
Ce <sup>3+</sup>	550	4f <sup>1</sup>	2F <sub>5/2</sub>	4.59 X 10 <sup>-3</sup>	3.3	2.56
Ce <sup>3+</sup>	850	4f <sup>1</sup>	2F <sub>5/2</sub>	4.58 X 10 <sup>-3</sup>	3.3	2.56
Eu <sup>3+</sup>	550	4f <sup>6</sup>	7F <sub>0</sub>	1.08 X 10 <sup>-2</sup>	5.0	3.40 A 3.51
Eu <sup>3+</sup>	850	4f <sup>6</sup>	7F <sub>0</sub>	1.01 X 10 <sup>-2</sup>	4.9	3.40 A 3.51
Gd <sup>3+</sup>	550	4f <sup>7</sup>	8S <sub>7/2</sub>	2.83 X 10 <sup>-2</sup>	8.2	7.94
Gd <sup>3+</sup>	850	4f <sup>7</sup>	8S <sub>7/2</sub>	2.94 X 10 <sup>-2</sup>	8.3	7.94



Los siete orbitales f conducen al esquema de niveles de energía con uno no degenerado y dos triplemente degenerados, característicos de los iones en estados F tripletes y cuádrupletes (17). La interpretación de las propiedades magnéticas es bastante más complicada que la de los iones de transición.

En la Tabla No. 7, se puede apreciar la configuración y el término fundamental asignados para el cerio, europio y gadolinio. También se observa que las muestras presentan un paramagnetismo que fué cuantificado calculando el número de magnetones de Bohr. Tomando como ejemplo las muestras dopadas con  $Ce^{3+}$ , vemos que el momento magnético experimental (3.30 MB) es mayor que el momento magnético teórico (2.56 MB). Esto nos hace pensar que el tratamiento térmico (a 550 y 850 °C) que sufrieron estas muestras, al descomponerse la materia orgánica proveniente de los grupos orgánicos residuales, causó la reducción de una cierta proporción del  $Ti^{4+}$  de la red de  $TiO_2$



para dar  $Ti^{3+}$  ( $d^1$ ) paramagnético, que puede aumentar así el paramagnetismo de las muestras, tal como se observa experimentalmente (18).

## C A P I T U L O    I V

### DISCUSION DE RESULTADOS.

En las Figuras No. 15 y No. 16, se observan los análisis termogravimétrico y termodiferencial en donde es importante hacer hincapié en las diferencias que existen en la descomposición de las muestras catalizadas con ácido clorhídrico y ácido acético en donde este último está actuando también como ligando bidentado puente, debido probablemente a la interacción química de los grupos acetato ligados al ión metálico (7) que no han sido desplazados.

También es importante observar la pérdida de peso del xerogel obtenido en cada uno de los procedimientos aplicados. Para las muestras catalizadas con ácido acético la pérdida de peso es mayor que para las catalizadas con ácido clorhídrico.

Las muestras catalizadas con HCl cambian su estructura amorfa a ordenada a una temperatura entre los 320 y 350 °C, mientras que las catalizadas con HOAc lo realizan entre los 410 y 420 °C.

Se observó que la velocidad de reacción es mucho mayor cuando se adiciona gota a gota el HCl acuoso, debido a que es más

directa la etapa de la sustitución nucleofílica durante la hidrólisis que con ácido acético, con el cuál la adición del grupo acetato como ligando es anterior a la hidrólisis, como lo demuestra C. Sánchez et al (15) y A. Campero et al (10) en su trabajo sobre la modificación química del TEOS con el ácido acético.

En los espectros de la región infrarroja en las muestras calcinadas a 550 y 850 °C se puede apreciar las bandas características del alargamiento del enlace Ti-O. En la Figura No. 20, para las muestras catalizadas con **HOAc** es relevante observar en los espectros dos muy importantes bandas asignadas al grupo **AcO<sup>-</sup>** que actúa como un **ligando** bidentado puente al ión central Ti.

Con la aplicación de los análisis de ultravioleta-visible por reflectancia difusa, se observa principalmente la interacción del ión dopante **Ce<sup>3+</sup>** en la región del ultravioleta y es de notarse los picos débiles aproximadamente a los 500 nm en la región del visible, para las muestras dopadas con cerio y que puede ser atribuida a la existencia del **Ti<sup>3+</sup>**.

Los análisis de la difracción de rayos X demuestran que el **TiO<sub>2</sub>** sin dopar a los 550 °C presenta la fase cristalina anatasa en un 100 % y a los 850 °C la fase cristalina presente es rutilo 100 %, mientras que las muestras de **TiO<sub>2</sub>** dopadas

con Ce y Eu, a los 850°C presentan unicamente la fase anatasa en un 100 %, y con Gd se observa una mezcla de anatasa y rutilo, este último en menor proporción.

Debido a que el  $\text{TiO}_2$  tiene como ión central a  $\text{Ti}^{4+}$ , un ión  $d^0$  diamagnético, el estudio de la susceptibilidad magnética de de las muestras preparadas, dopando el  $\text{TiO}_2$  con iones paramagnéticos lantánidos es muy importante en la caracterización. El paramagnetismo observado es debido a los siguientes dos factores acumulativos

- a) el paramagnetismo del ión dopante por un lado, y
- b) el ión  $\text{Ti}^{3+}$  ( $d^1$ ) proveniente de la reducción de algunos iones  $\text{Ti}^{4+} + e^- \longrightarrow \text{Ti}^{3+}$ .

Al realizarse los cálculos del momento magnético efectivo en Magnetones de Bohr (MB), se encontró que en todas las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopado con lantánidos, preparadas en este trabajo y calentadas a las temperaturas de 550 y 850 °C, los valores obtenidos son mayores a los del momento magnético teórico encontrados en las Tablas de la literatura; se propone por lo tanto que dentro de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  diamagnético se encuentra también presente además del ión  $\text{Ce}^{3+}$  con que se dopó, el  $\text{Ti}^{3+}$  que es paramagnético y que está influyendo en el valor total calculado.

## C A P I T U L O V

### CONCLUSIONES.

- Todas las muestras preparadas por el método sol-gel produjeron vidrios amorfos a bajas temperaturas después de que se secaron los geles a 100 °C.
- Si se usa como catalizador el ácido acético disminuye la velocidad de reacción. Además, el mecanismo de reacción es modificado, al sustituirse parcialmente los grupos -OR por los grupos  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  produciendo especies mucho más estables a la hidrólisis.
- Como se puede observar en los termogramas ATG y ATD, durante la calcinación de las muestras preparadas con HOAc se necesita mayor energía térmica para oxidar los residuos de la carbonización, lo cual ocurre aproximadamente a los 420 °C; mientras que las muestras preparadas con HCl, la temperatura necesaria es de 350 °C aproximadamente.
- Hasta donde lo permite la sensibilidad de la espectroscopía IR, se observa que los óxidos de titanio preparados usando como catalizador el HCl o HOAc son prácticamente idénticos, ya que en todos los casos se obtiene un patrón similar una

vez calcinados a 550 y a 850 °C.

- En el análisis por ultravioleta-visible de las muestras dopadas se observa un corrimiento de la banda de transición Ti-O en el pico de la transferencia de carga desde la región del UV (340 nm) hasta la región del Visible (400 nm) debido a que los elementos dopantes alteran la estructura cristalina de la red a causa de la distorsión tetragonal. Se observa la presencia de una débil cantidad de Ti (III) proveniente de la reducción del  $Ti^{4+}$  de  $TiO_2$ .
- Los iones dopantes se encuentran dentro de la red y modifican la estructura cristalina evitándose así la formación de la fase rutilo en un 100 % a 850 °C, como lo demuestran los estudios de rayos X; obteniéndose así una fase anatasa muy estable hasta los 850 °C.
- La susceptibilidad magnética nos indica que los iones dopantes presentes se encuentran en un estado de oxidación  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Gd^{3+}$ , además es probable que exista dentro de la estructura la formación del ión  $Ti^{3+}$ , debido a que en los resultados obtenidos el momento magnético efectivo es mayor el valor calculado que el teórico.

## R E C O M E N D A C I O N E S .

- El  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina anatasa es utilizado como soporte catalítico a bajas temperaturas ( $< 600\text{ }^\circ\text{C}$ ), ya que a una temperatura mayor pierde superficie activa originado por una alteración estructural del soporte catalítico por los efectos térmicos del sinterizado (19). De ahí que, es interesante el hecho de que la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  anatasa mediante el dopado con cerio y europio, se mantenga invariable hasta los  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por sus propiedades adecuadas y por su alta área superficial propia de la anatasa (20), puede ser usado el polvo como soporte catalítico en un amplio rango de temperaturas.
- Otras de las aplicaciones tecnológicas que sería interesante estudiar, es el de la preparación de sensores para bajas temperaturas por el método **sol-gel** (21), que en nuestro caso sería con los cristales de  $\text{TiO}_2$  dopado con cerio, europio y gadolinio. Una de las características más importantes de los vidrios para sensores es que la medida de la capacitancia sería independiente del campo magnético y con suficiente sensibilidad a temperaturas ultra-bajas.
- Por último, el proceso **sol-gel** ofrece la posibilidad de preparar componentes electrónicos, fotoelectroquímicos, ca-

pacitores, elementos piezoeléctricos y películas con propiedades ópticas.



## B I B L I O G R A F I A

- (1) A. Earnshaw y T. J. Harrington. Química de los Elementos de Transición. Serie Oxford de Química. (1977).
- (2) Z. Xu and D. A. Payne. Electron microscopy studies of BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> Ceramics. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Edited By Larry L. Hench and Donald R. Ulrich. J. Wiley & Sons. (1984).
- (3) Yan M. F. y Rhodes W. W. Effects of Solutes on the Grain Boundary Mobility of TiO<sub>2</sub>. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Edited By Larry L. Hench and Donald R. Ulrich. J. Wiley & Sons. (1984).
- (4) Van Vlack L. H. Elements of Materials, Science and Engineering. (1985).
- (5) Cotton y Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Ed. Limusa. (1980).
- (6) L. Springer and M. F. Yan. Sintering of TiO<sub>2</sub> from Organometalic Precursors. Ultrastructure Processing of Ceramics , Glasses and Composites. Edited By Larry L. Hench and Donald R. Ulrich. J. Wiley & Sons. (1984).

- (7) S. El Hadigui, S. Vilminot and J.C. Bernier. Influence of sol-gel Processing on the Morphology and Crystallization of  $Mg_2TiO_4$  Powders. Materials Science and Engineering, A 109. 221-225. (1989).
- (8) G. Philipp and H. Schmidt. New Materials For Contact Lenses Prepared From Si- and Ti-Alcoxides By The Sol-Gel Process. Journal of Non-Crystalline Solids 63. 283-292. (1984).
- (9) Sumio Sakka. Chemical Preparation of Glass. (Advances in the Fusion of Glass). Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto-Fu 611, Japan. Referencia: 337625/163547.
- (10) A. Campero, R. Arroyo, C. Sánchez y J. Livage. Chemical Modification of TEOS with Acetic Acid. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Edited By John D. Mackenzie and Donald R. Ulrich. J. Wiley & Sons. 1988.
- (11) J. Livage and M. Henry, in: J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Eds., Ultra Structure Processing of Ceramics Glasses and Composites. J. Wiley and Sons. (1986).
- (12) E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 87, 185-198. (1986).

- (13) CHENG Ji-jian and WANG Dong-wei. Structural Transformation of the  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  System Gel during Heat-treatment. *J. of Non-Crystalline Solids* 100, 288-291.(1988)
- (14) Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Ed. J. Wiley, Interscience. (1962).
- (15) C. Sánchez, F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, Ultra Structure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, J. Wiley, San Diego. (1987).
- (16) Norman Edelstein. Electronic Structure and Optical Spectroscopy of  $f^n$  Ions and Compounds. J. Wiley, New York. (1986).
- (17) Juan A. Mc Millan. Paramagnetismo Electrónico. Solid State Science Division. Argonne National Laboratory. OEA, Washington, D.C., 20006.
- (18) Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 4th. Edn., J. Wiley, New York. (1971).
- (19) Wanke S. E., Szymura J. A., Tu Y. Y., Prac. Int. Symp. Catal. Deact. 3rd. (Petersen and Bell Eds.) New York. (1986).

(20) Matsuda S., Kato A., Applied Catal. 8, 149. (1983).

(21) P. Strehlow. Low Temperature Sensors Prepared By The Sol-Gel Process. J. of Non-Cryst. Solids. 121. 463-464. (1990).