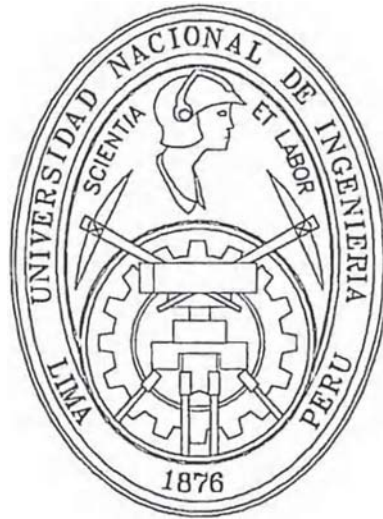


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



**“SINTESIS DE SOLES DE HIERRO (III) VIA EL PROCESO DE
SOL-GEL PARA LA FABRICACION DE PELICULAS DELGADAS
ELECTROCROMICAS DE OXIDO DE HIERRO”**

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

LICENCIADO EN QUIMICA

YURI ZENITAGOYA BUSTAMANTE

LIMA - PERU

2001

A MIS PADRES

Miguel y Paulina

INDICE

PREFACIO

RESUMEN

1. INTRODUCCION	1
1.1 Visión Global	1
1.2 Antecedentes	4
1.3 Objetivos	6
2. CONCEPTOS TEORICOS	
2.1 Oxidos de hierro	7
2.2 Soles y geles	11
2.2.1 Definiciones previas	11
2.2.2 Estabilidad de los soles	13
2.2.3 Estructura de los soles	16
2.2.4 Geles	19
2.2.5 Estructura de los geles	19
2.3 Química del proceso sol-gel	21
2.3.1 Hidrólisis de cationes	21
2.3.2 Modelo de Distribución de Carga Parcial	24
2.3.3 Precursores inorgánicos acuosos	31
2.3.3.1 Formación de precursores	31
2.3.3.2 Análisis Cualitativo	32
2.3.3.3 Análisis Cuantitativo	33
2.3.3.4 Especies catiónicas	34
2.3.3.5 Especies aniónicas	37
2.3.3.6 Especies condensadas	42
2.3.4 Reacciones de condensación	46
2.3.4.1 Reacciones de sustitución nucleofílica	46
2.3.4.2 Reacciones de adición nucleofílica	47

2.3.4.3 Características reactivas de los precursores acuosos	47
2.3.5 Condensación vía olación	49
2.3.6 Policationes	50
2.4 Química de los soles y geles de Fe³⁺	52
2.5 Electrochromismo	58
2.5.1 Materiales Electrocrómicos	58
2.5.2 Fenomenología	58
2.5.3 Electrochromismo en el óxido de hierro	59
3. TECNICAS DE PREPARACION Y METODOS ANALITICOS PARA CARACTERIZAR SOLES Y PELICULAS DELGADAS	60
3.1 Métodos para preparar soles de Fe³⁺ en medio acuoso	60
3.2 Caracterización morfológica y estructural de los soles de Fe³⁺	61
3.2.1 Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	62
3.2.2 Espectroscopía de absorción visible	63
3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	64
3.3 Métodos para fabricar películas delgadas vía la técnica sol-gel	65
3.3.1 Recubrimiento por inmersión	65

3.4 Caracterización morfológica y estructural de películas delgadas de óxido de hierro	67
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	68
3.4.2 Difracción de rayos X (XRD)	69
3.4.3 Espectroscopía Mössbauer	70
3.4.3.1 Conceptos básicos	70
3.4.3.2 Parámetros hiperfinos	70
3.4.3.3 Espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión (CEMS)	74
3.4.3.4 Espectroscopía Mössbauer por transmisión (TMS)	76
3.5 Caracterización óptica y electroquímica de películas delgadas	76
3.5.1 Voltametría cíclica	76
3.5.2 Transmitancia espectral	77
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	79
4.1 Preparación de soles de Fe³⁺	79
4.2 Caracterización estructural y morfológica de los soles de Fe³⁺	81
4.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	81
4.2.2 Espectroscopía visible	84
4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	88
4.3 Fabricación de películas delgadas de óxido de hierro	90
4.3.1 Condiciones de soles de Fe ³⁺ a ser depositados	90
4.3.2 Procedimiento de preparación de las películas delgadas	92

4.4 Caracterización morfológica y estructural de las películas delgadas	94
4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	94
4.4.2 Difracción de rayos X (XRD)	96
4.4.3 Espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión (CEMS)	97
4.4.4 Espectroscopía Mössbauer de transmisión (TMS)	100
4.5 Caracterización óptica y electroquímica	101
4.5.1 Voltametría cíclica	101
4.5.2 Transmitancia espectral	10
5. DISCUSION DE RESULTADOS	103
5.1 Proceso de formación y caracterización de los soles de Fe³⁺	103
5.2 Caracterización de las películas delgadas	121
6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	125
6.1 Conclusiones	125
6.2 Sugerencias para trabajos futuros	126
REFERENCIAS	128
APENDICE A	
APENDICE B	

PREFACIO

El presente trabajo está enmarcado en el programa de investigación de preparación de óxidos de metales de transición y nuevos materiales, obtenidos por medios químicos (en forma de películas delgadas ó recubrimientos) desarrollado en el Laboratorio de Películas Delgadas, para el estudio de sus propiedades ópticas en el rango visible del espectro y su potencial uso para la detección de gases tóxicos.

La parte experimental de la tesis ha sido realizada íntegramente en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería

Parte del presente trabajo fue presentado en:

- Alarcón, A. Medina, Y. Zenitagoya, A. Gutarra and W. Estrada, Electrochromic films of Tungsten oxide and Iron oxide obtained by sol-gel process, (Final Program and Abstracts. IV International Conference on Advanced Materials. Symposium 14. Preparation of Materials vía Soft Chemistry. Cancún-México August 27th - September 1st. 1995).
- Y. Zenitagoya, M. Gómez, W. Estrada y V. Peña, Preparación de soles de Hierro (III) vía el proceso sol-gel para la obtención del óxido de Hierro, (Resúmenes de Trabajos, XIX Congreso Peruano de Química. Sección Química Inorgánica, pag. 77. Lima - Perú, 15-20 Octubre. 1995).
- H. Alarcón, A. Medina, Y. Zenitagoya y W. Estrada, Películas electrocrómicas de óxido de Tungsteno y óxido de Hierro obtenidos vía el proceso sol-gel, (Resúmenes de Trabajos, XIX Congreso Peruano de Química. Sección Electroquímica, pag. 27. Lima - Perú. 15-20 Octubre. 1995)
- Y. Zenitagoya, J. Dávalos, V. Peña and W. Estrada, Electrochromism in iron-oxide-based coatings obtained by sol-gel Process, (Scientific Program of Fifth Latin American Conference on Applications of the Mössbauer Effect, LACAME'96. Cusco-Perú, September 9 -14, 1996).

y publicado en:

- H. Alarcón, Y. Zenitagoya, A. Medina y W. Estrada, Películas electrocrómicas de óxido de Tungsteno y óxido de Hierro obtenidos vía el proceso sol-gel , Información Tecnológica, **8**, 3(1997)101-108. C. I. T. La Serena - Chile.
- Y. Zenitagoya, J. Dávalos, V. Peña and W. Estrada, Electrochromism in iron-oxide-based coatings obtained by sol-gel process", Hyperfine Interactions (C), **2**(1997)120-123

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a mis asesores, al Dr. Walter Estrada por haberme dado la oportunidad de formar parte del Laboratorio de Películas Delgadas, además de su constante apoyo y sugerencias durante la realización de la presente tesis. Así como, al Dr. Jorge Angulo por las discusiones y sugerencias sobre los aspectos químicos del presente trabajo.

Al Dr. Juan Dávalos del Instituto de Química Física "Rocasolano", España, por la toma de los espectros Mössbauer y los difractogramas de rayos X., además de las sugerencias para sus interpretaciones.

A José Aguilar del Laboratorio De Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias, por las fotografías de las muestras obtenidas por TEM y SEM.

A Mónica Gómez del Laboratorio de Películas Delgadas por la toma de los espectros FTIR, durante su estadía en México.

A todos mis amigos del Laboratorio de Películas Delgadas de manera especial a Hugo, Juan, Abel y José, por su constante apoyo y muestras de compañerismo, además de las fructíferas discusiones al realizar la presente tesis.

De manera especial quiero agradecer a mis padres y hermanos por su constante apoyo, particularmente a mi hermano Flavio por su confianza y aliento, sin el cual hubiese sido imposible realizar y escribir éste trabajo.

Finalmente deseo agradecer al International Science Programs in Physics, Uppsala University, Suecia, y al Instituto General de Investigación de la UNI, por el apoyo económico prestado para la realización del presente trabajo.

1. INTRODUCCION

1.1 Visión global

Desde fines de la década de los sesenta hasta los setenta eran conocidos los denominados procesos de ultraestructura los cuales fueron usados en la fabricación de vidrios y cerámicos^[1], fig. 1.1. Un desarrollo ulterior de dichos procesos a finales de los setenta e inicios de los ochenta dio surgimiento al proceso sol-gel, denominado así por que mediante tal técnica es posible sintetizar óxidos, cerámicos¹, vidrios y materiales multicomponentes por medios químicos (*via húmeda*) partiendo de precursores moleculares inorgánicos o metal-orgánicos² (*alcóxidos*) y sus reacciones de polimerización^[2]. Este proceso ofrece muchas ventajas^[2,3,4] comparado con los medios convencionales de fabricación, entre estas tenemos:

- Fácil obtención de sistemas homogéneos multicomponentes a partir de la mezcla de diversas soluciones de precursores moleculares inorgánicos ó metal-orgánicos.
- La microestructura de los geles puede ser controlada pudiendo ellos ser secados dentro de un amplio rango de densidades, áreas y tamaños de poros. Dichas propiedades pueden ser utilizadas para obtener catalizadores, aisladores transparentes, vidrios, cerámicos, etc.
- Las temperaturas que se requieren para procesar dichos materiales son notablemente bajas, comparado con los métodos convencionales.
- Las propiedades reológicas de los soles y geles permiten la formación de fibras, películas ó compositos, según sea el tipo de técnica de recubrimiento utilizado: inmersión, rotación, inyección, impregnación o simple mezcla y vaciado.

¹ Un cerámico es usualmente definido como lo que no es: es una sustancia inorgánica no metálica, algunas veces no es un calcógeno. Se incluyen en estos a los nitruros, carburos cristalinos o no y a los óxidos metálicos.

² Los alcóxidos son miembros de la familia de los compuestos metal-orgánicos, los cuales tienen un ligando orgánico enlazado a un átomo metálico o metaloide a través de un átomo de oxígeno: metal(metaloide) - oxígeno - carbono

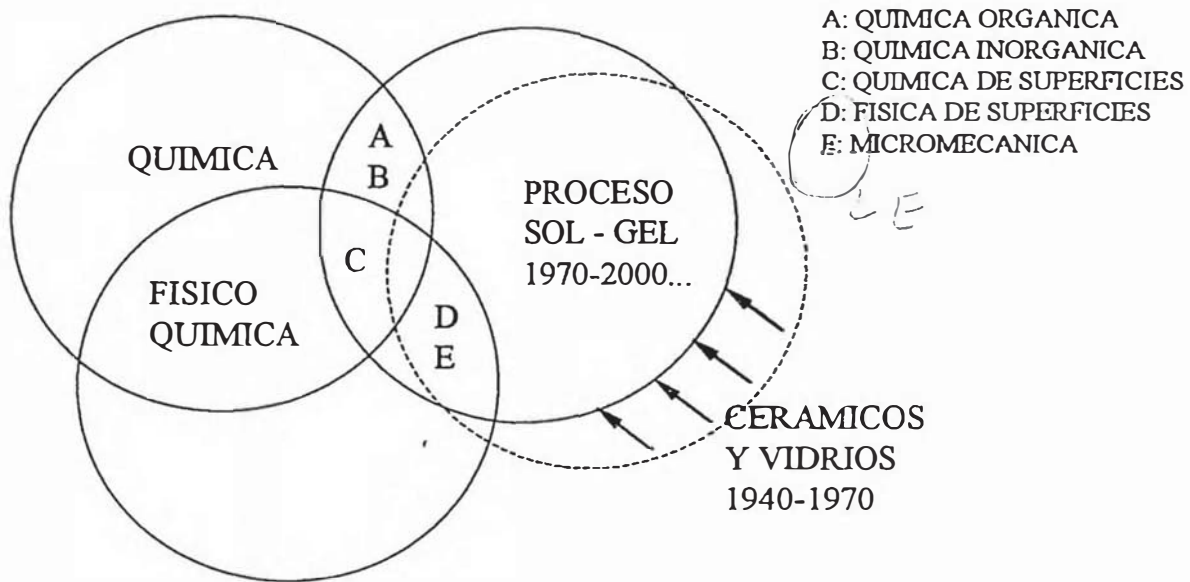


Figura 1.1 Cambios en los roles de la química y física hacia los procesos de ultraestructura ^[1]

Una de las ventajas fundamentales del proceso sol-gel es que permite decidir a priori la estructura final de un compuesto desde el inicio del proceso, es decir, a partir de la solución inicial (precursor molecular) se puede conocer las características finales del producto que se desea obtener. Por consiguiente para una comprensión cabal de este proceso es necesario poner énfasis en relacionar la reactividad química del precursor, para la formación del gel, y la morfología final del producto a preparar.

La utilidad de ésta técnica dependerá del dominio de su proceso, es decir de la comprensión de los aspectos físicos y químicos como: el control de las propiedades fisicoquímicas de las posibles estructuras homogéneas, las dimensiones de las fases a escala muy fina (1-1000 Å), gradientes de composición superficial, etc., con los cuales actualmente se obtienen productos con propiedades muy específicas^[1]. Por todo ello, el proceso sol-gel es una tecnología que actualmente se desarrolla enormemente y que permitirá en un futuro muy cercano, obtener nuevos productos hasta hace muy poco insospechados (fig. 1.2).

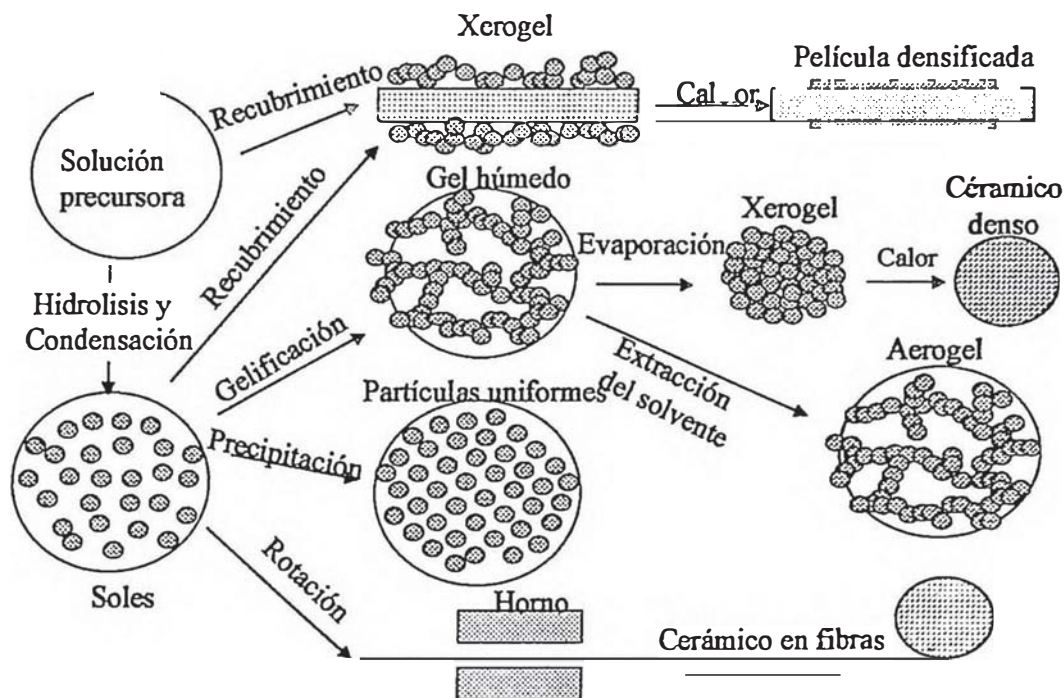


Figura 1.2 El proceso sol-gel, sus etapas de evolución y los productos que pueden obtenerse mediante dicha tecnología^[5]

Las películas delgadas y recubrimientos en general representan una de las primeras aplicaciones a nivel comercial de la tecnología sol-gel. Las películas delgadas con espesores menores de $1\mu\text{m}$ son fabricadas de manera muy fácil en pequeñas áreas. De otro lado los recubrimientos pueden ser hechos en pequeñas y grandes áreas; así mismo los recubrimientos pueden ser hechos de manera simétrica en el plano y axialmente en forma de tubos, varillas y fibras. Estas simetrías no pueden ser hechas con facilidad por los métodos convencionales de fabricación. Una de las primeras aplicaciones de las películas delgadas obtenidas por la tecnología sol-gel, fue en el campo de los materiales ópticos^[5].

Actualmente se ha incrementado el número de sus aplicaciones hacia materiales con propiedades electrónicas, protectoras y como sensores de estado sólido para diversos gases. La Tabla 1.1 nos describe de manera resumida, los diversos productos obtenidos por la técnica sol-gel y sus aplicaciones de acuerdo a las propiedades que poseen.

Tabla 1.1 Productos obtenidos por el proceso sol-gel y sus diversas aplicaciones^[3]

<u>TOPICO</u>	<u>APLICACIONES</u>
Películas delgadas y recubrimientos Monolitos	Propiedades ópticas, electrónicas y protectoras. Superaisladores transparentes, vidrios de expansión ultrabaja
Pulverizados, granos y esferas Fibras	Cerámicos y abrasivos. Refractarios.
Compositos Geles porosos y membranas	Matrices para fibras y partículas reforzadas. Vidrios porosos y soportes catalíticos.

1.2 Antecedentes

Las bases empíricas del proceso sol-gel se remontan a la síntesis del primer alcóxido de silicio, preparado a partir de SiCl_4 y alcohol realizado por Ebelmer (1846) estableciendo que dicho compuesto gelificaba al exponerlo a la atmósfera. Por otro lado los geles inorgánicos de silicio, obtenidos de sus sales acuosas, fueron ampliamente estudiados por Thomas Graham (1864) aprovechando sus propiedades reactivas con solventes orgánicos. En 1930 Geffcken estableció que a partir de los alcóxidos era posible sintetizar óxidos en forma de películas. En 1932 Kistler inventó el secado super-crítico para producir aerogeles³, verificando la existencia de un esqueleto sólido en el gel y estudió su estructura. Paralelamente, los mineralogistas como Ewell (1935), Barrer - Hinds (1950) y ceramistas como R.Roy (1956) prepararon soles y geles para obtener pulverizados homogéneos y estudiar sus equilibrios de fases. Sin embargo dichos trabajos no estaban orientados en comprender el mecanismo de la gelación, sino, en la preparación de monolitos⁴. En la década de los 60s y 70s el proceso sol-gel dio un desarrollo vertiginoso a la industria de cerámicos y vidrios. Se prepararon vidrios multicomponentes a partir de hidrólisis y condensación controladas de alcóxidos desarrolladas por Levene-Thomas (1972) y Dislich (1971). Por otra lado Yoldas (1975,1977) y Yamame y colaboradores (1968,1974) fabricaron monolitos mediante un cuidadoso secado de los geles^[5].

³ Producto obtenido después de un secamiento supercrítico de los geles, en su mayor parte es aire, conteniendo fracciones de volumen de sólidos de ~1%.

⁴ Geles fabricados con dimensiones mayores de algunos milímetros.

De lo mencionado en el párrafo precedente, podemos afirmar que históricamente la tecnología precedió al desarrollo científico del proceso sol-gel. Esto ha motivado que en los 80s y 90s se desarrollen estudios muy profundos para comprender su base científica y funcionalidad tecnológica.

Actualmente a nivel internacional los estudios del proceso sol-gel se han orientado a diversas áreas, entre ellas a la síntesis de nuevos materiales que incluyen a los compuestos nanocrystalinos^[6,7,8,9], los óxidos de metales de transición con propiedades electrocrómicas^[10,11,12], así como en la síntesis de materiales amorfos cuyas propiedades superficiales permiten usarlos como sensores de gases de estado sólido^[13]. En el área biológica se aprovechan sus propiedades de microencapsulación para biomoléculas y poder estudiar sus propiedades espectroscópicas^[14].

A nivel nacional, el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, desarrolla el primer programa de investigación acerca del proceso sol-gel. Uno de los primeros materiales obtenidos vía éste proceso ha sido el óxido de hierro. Es conocido que los óxidos de hierro desde hace mucho tiempo tienen una enorme aplicación como tintes industriales y como medios de registro magnético. Además la gran mayoría de las investigaciones de éste material se han orientado al estudio de sus propiedades electrónicas, pero muy poco acerca de sus propiedades ópticas, como semiconductor y sus propiedades como recubrimientos amorfos. Esto nos ha motivado que dicho programa de investigación se oriente al estudio de sus propiedades ópticas como películas delgadas electrocrómicas^[10] y en recubrimientos amorfos como sensores^[15] de gases de estado sólido.

Una de las dificultades que se presentó al realizar el presente trabajo de investigación fue preparar el precursor, por la imposibilidad de obtener una solución reactiva adecuada para la fabricación de películas delgadas homogéneas. Para tal efecto estudiamos los métodos conocidos para preparar los soles de hierro (III) en medio acuoso, sin embargo, como dichas técnicas se basan en procesos envejecimiento o por formación de complejos (a partir de soluciones diluídas) ninguna de ellas era adecuada para nuestros objetivos.

Esto nos motivo a buscar un método alternativo, mediante el cual los soles de hierro (III) sean preparadas al precipitar los iones Fe^{3+} en medio básico y luego estabilizándolo con un agente acomplejante, obteniéndose una solución adecuada para fabricar las películas delgadas de óxido de hierro.

1.3 Objetivos

Sobre la base de estos antecedentes, en el presente trabajo de investigación, nos planteamos los siguientes objetivos:

1. Preparar soles de hierro (III) en fase acuosa y el estudio de sus propiedades químicas y morfológicas.
2. Fabricar películas delgadas de óxido de hierro por la técnica de recubrimiento por inmersión y el estudio de sus propiedades estructurales y morfológicas.

2. CONCEPTOS TEORICOS

2.1 Oxidos de Hierro

Los óxidos de hierro^[16] son muy comunes en la naturaleza, en su mayoría son componentes de las gangas de hierro en concentraciones hasta ~ 100%. Como constituyentes de las rocas y suelos se encuentra en concentraciones < 1%.

En procesos inorgánicos y biológicos los óxidos de hierro pueden precipitar y disolverse; además están relacionados con productos orgánicos biogeoquímicos. Industrialmente los óxidos de hierro, generalmente son empleados como colorantes inorgánicos y como medios de registro magnético.

Se ha establecido que el hierro, sin tener cuenta su estado elemental, forma dos óxidos estables con estados de oxidación +2 y +3 en forma natural. En general las estructuras de la mayoría de los óxidos de hierro pueden ser descritas como planos de empaquetamiento compacto de átomos de oxígeno y de hierro en los cuales los átomos de hierro ocupan las posiciones octaédricas, en algunos casos las posiciones tetraédricas.

El apilamiento de los planos que contienen a los átomos de oxígeno pueden ser: hexagonal de empaquetamiento compacto ABAB (forma α) o cúbica de empaquetamiento compacto ABCABC (forma γ).

En los oxohidróxidos los átomos de hidrógeno de los grupos OH⁻, están situados usualmente encerrando a un átomo de oxígeno, particularmente dentro de un sitio octaédrico vacante adyacente.

A continuación en la Tabla 2.1 se muestran los datos cristalográficos de los óxidos de hierro más importantes:

Tabla 2.1. Datos cristalográficos de los óxidos de hierro más importantes^[16]

Fórmula de la celda	Mineral	Sistema cristalino	Tipo de estructura	Celda unitaria (nm)
Fe ₃ O ₄	Magnetita	Cúbico	Espinela inversa	a = 0,8391
FeO	Wustita	Cúbico	Defecto NaCl	a = 0,428-0,431
γ-Fe ₂ O ₃	Maghemita	Cúbico ó tetragonal	Defecto espinela	a = 0,834, c = 2,501
α-Fe ₂ O ₃	Hematita	Hexagonal	Corundum	a = 0,534, c = 1,3752
FeTiO ₃	Ilmenita	Hexagonal	Corundum	a = 0,5088, c = 1,4080
α-FeCOH	Goetita	Ortorrómico	Diáspora	a = 0,4608, b = 0,9956 c = 0,3022
β-FeOOH	Akaganeita	Tetragonal	Hollandita*	a = 1,053, c = 0,303
γ-FeOOH	Lepidocrocita	Ortorrómico	Bohemita	a = 0,388, b = 1,254 c = 0,307
δ-FeOOH	Ferroxihita	Hexagonal	CdI ₂	a = 0,293, c = 0,460
δ'-FeCOH		Hexagonal	CdI ₂ desordenado	a = 0,293, c = 0,460
ε-FeOOH		Ortorrómico	InOOH	a = 0,4937, b = 0,4432 c = 0,2994
Fe ₅ HO.4H ₂ O	Ferrihidrita	Hexagonal	Defecto corundum	a = 0,508, c = 0,94

* Posiblemente con una superestructura impuesta

El óxido de hierro más difundido en las rocas ígneas, es la *magnetita* (Fe₃O₄), el cual es un miembro del grupo de las espinelas. La magnetita contiene átomos de hierro en estados de oxidación +2 y +3.

La *wustita*, teóricamente FeO, es muy raro que se presente en forma natural, pero puede existir en escorias de artefactos antropogénicos. Su estructura se relaciona con el de la magnetita, con iones Fe⁺² ocupando los intersticios en un arreglo de empaquetamiento cúbico compacto de átomos de oxígeno (puede ser considerado estructuralmente como un defecto de la red de NaCl).

Otros óxidos litogénicos son la *hematita* (α-Fe₂O₃), ver fig. 2.1, y la *maghemita* (γ-Fe₂O₃). Esta última contiene iones Fe⁺² mientras que la hematita contiene Fe⁺³, ambas tiene estructuras similares basadas en empaquetamientos compactos hexagonales de oxígeno y sólo hierro respectivamente, estos átomos de hierro, ocupan las dos terceras partes de los intersticios octaédricos. La maghemita posee una estructura de espinela y está relacionada con la magnetita, tiene vacancias catiónicas compensadas por la oxidación de Fe⁺² a Fe⁺³.

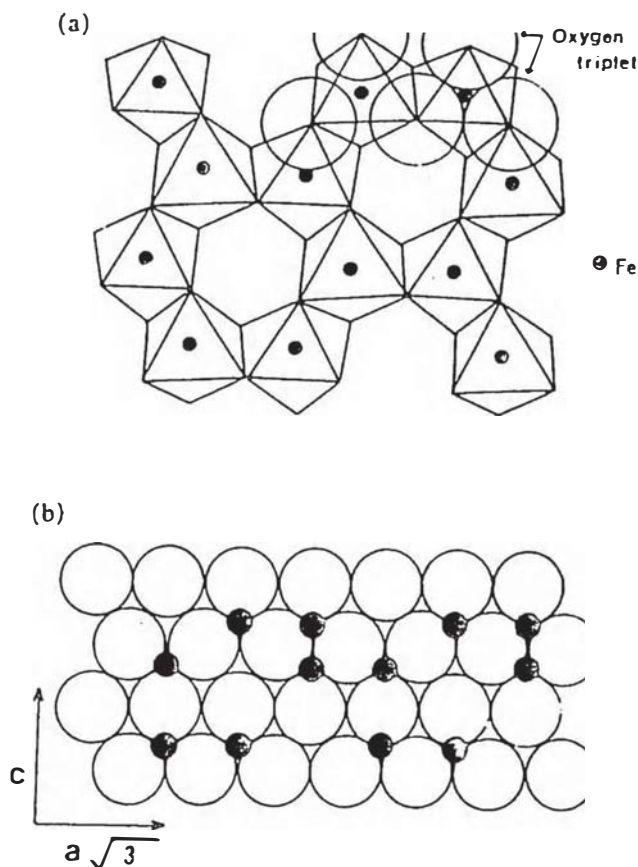
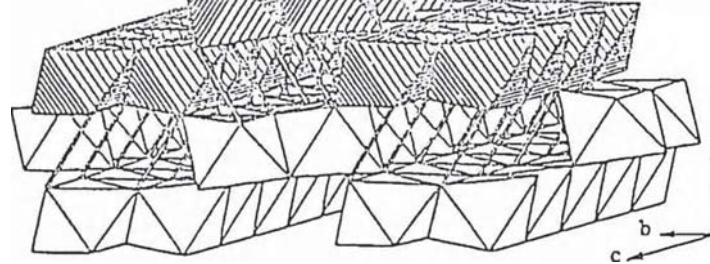


Figura 2.1 La estructura de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): (a) vista por debajo del eje hexagonal c , mostrando los arreglos de los iones Fe^{3+} centrales y octaédricos; también se muestran los oxígenos triplete para dos de los octaédros. (b) vista por debajo del eje a mostrando la formación de oxígenos y los arreglos de Fe^{3+} en pares alternados^[16].

En contraste con los óxidos de hierro libres de H_2O y OH^- , los oxohidróxidos de Fe^{3+} y ferrihidritas se forman a bajas temperaturas y en presencia de agua, esto es, bajo condiciones de fluctuación hidrotérmicas al medio ambiente. De estos minerales la *goetita* ($\alpha\text{-FeOOH}$) posee una estructura de empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de oxígeno (fig. 2.2). La *lepidocrocita* ($\gamma\text{-FeOOH}$) que tiene una estructura cúbica compacta cerrada de átomos de oxígeno (Fig.2.3).

La *ferroxihita* ($\delta'\text{-FeOOH}$) y *ferrihidrita* ($\sim\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tienen estructuras basadas en arreglos de átomos de oxígeno con empaquetamiento compacto hexagonal cerrado y tiene características semejantes a la hematita. De otro lado los *polímeros de hierro* y sus *óxidos verdosos* (*green rusts*) se producen por la hidrólisis de sales de hierro presentando similitudes estructurales con algunos óxidos de hierro.



(b)

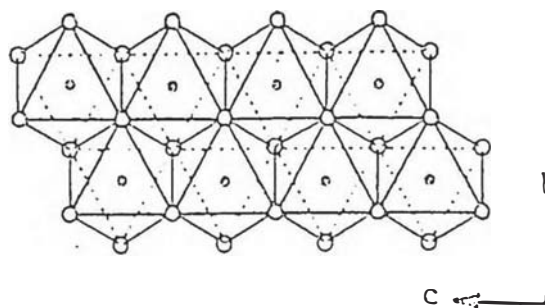


Figura 2.2 La estructura de la goetita (α -FeOOH) mostrando: (a) la vía en las cuales las dobles cadenas del octaedro se enlazan hacia las dobles cadenas vecinas por las regiones octaedrales a lo largo de los extremos de los ejes c; estos también son hidrógenos enlazantes (dobles líneas) a través de las cavidades de los túneles (b) la cadena doble unitaria del Fe(O,OH) octaédrico^[16].

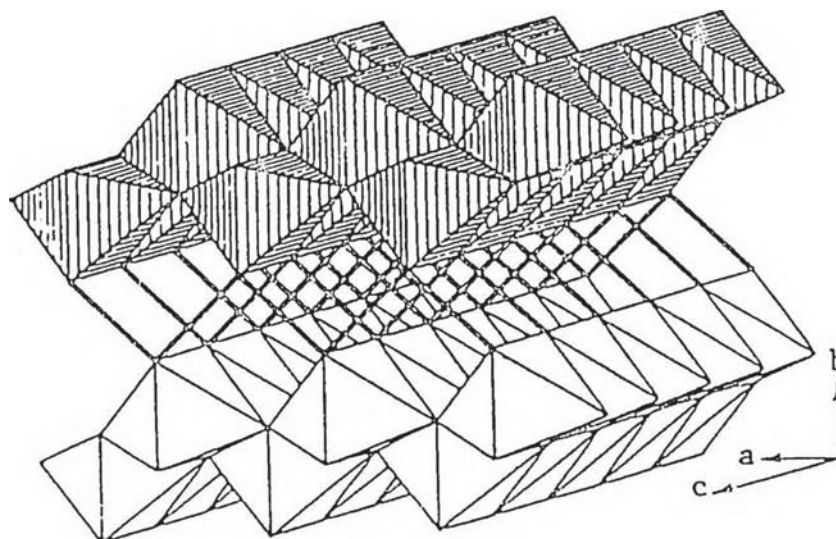


Figura 2.3 La estructura de la lepidocrocita (γ -FeOOH) mostrando los enlaces de dobles cadenas compartidos por los bordes del octaedro hasta formando láminas. Dichas láminas son hidrógenos enlazados muy juntos. La unidad de la doble cadena es idéntica al de la goetita^[16]

2.2 Soles y geles

2.2.1 Definiciones previas

Coloide : Es una suspensión, donde la fase dispersa tiene dimensiones aproximadamente de 1-1000 nm. Las interacciones predominantes en dichos sistemas son las fuerzas de corto alcance tales como las de Van der Waals atractivas y debido a las cargas superficiales.

Sol : Suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Donde el término *partícula* describe aquellos soles, formadas en medio acuoso, en las cuales la fase dispersa contiene *partículas sólidas no poliméricas*. En soluciones no acuosas se define el término de *sol polimérico* para aquellos sistemas donde la fase sólida no contiene partículas de óxido mayores que 1 nm.

Monómero : Unidad básica para la formación de los polímeros.

Polímero : Es una molécula gigante llamada también macromolécula formada por cientos o miles de unidades llamadas monómeros que son capaces de formar por lo menos dos enlaces.

Oligómero: Es una molécula de tamaño intermedio, mucho más grande que un monómero y mucho menor que una macromolécula.

Funcionalidad: Se denomina así al número de enlaces que puede formar un monómero.

Gel: Sistema de dos fases, formada por un sólido continuo y un fluido, de dimensiones coloidales.

Xerogel : Se denomina así a los geles que son secados por evaporación bajo condiciones normales, que por presión capilar origina una contracción de la red del gel. Su volumen se reduce en un factor de dos comparado con el gel húmedo original.

Aerogel : Se denomina así a los geles que son secados bajo condiciones supercríticas .

Punto gel : Es el tiempo (o grado de reacción) durante el cual se forma el último enlace para originar una molécula gigante.

Ligando: Especies químicas, formadas por átomos o grupos de átomos, neutras ó cargados capaces de formar enlaces covalentes.

Precursor : Compuesto inicial que consiste de un elemento metálico ó metaloide rodeado por varios ligandos que se emplea para la preparación de coloides

Complejo : Unidad molecular, compuesta de un átomo central enlazado con un número fijo de átomos ó grupos de átomos denominados ligandos.

Estructura fractal: Se origina cuando un monómero polifuncional (funcionalidad: $f > 2$) forma enlaces aleatoriamente o cuando los soles poliméricos se agregan.

Masa fractal : Se distingue de un objeto Euclidiano convencional por que la masa fractal (m) se incrementa con el radio (r) según la relación: $m \propto r^{d_f}$, dónde d_f se conoce como la masa de dimensión fractal del objeto. Para un objeto Euclidiano, $m \propto r^3$, pero para un objeto fractal $d_f < 3$, así su densidad ($\rho \propto m/r^3$) decrece cuando el objeto es grande.

Envejecimiento : Este término se aplica al proceso por el cual cambian las propiedades y estructuras después de la gelación.

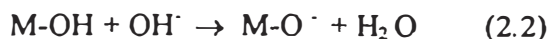
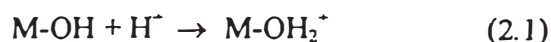
Sineresis : Contracción espontánea que ocurre en las redes de algunos geles, por formación de un enlace o atracción entre partículas que originan la contracción de la red y expulsión del solvente contenido en los poros de su estructura.

Sinterizado : proceso por el cual colapsan los poros contenidos en la estructura de un gel, originados por la energía superficial, cuando son tratados térmicamente a elevadas temperaturas.

2.2.2 Estabilidad de los soles

Los estudios sobre la estabilidad y coagulación de los soles se han basado en comprender las interacciones que existen entre dichas partículas. Fundamentalmente son dos tipos de interacciones las que se presentan y son de naturaleza coulombica: por efecto de la *doble capa eléctrica* (interfase sólido/líquido) y las fuerzas de *Van der Waals* (interacciones dispersivas). Las fuerzas de Van der Waals o de dispersión¹ son el resultado de tres tipos de interacciones: dipolo permanente - dipolo permanente (*fuerzas de Keesom*), dipolo permanente - dipolo inducido (*fuerzas de Debye*) y dipolo transitorio - dipolo transitorio (*fuerzas de London*). Las partículas coloidales también presentan interacciones de largo alcance denominadas *fuerzas de London*^[5].

La estabilización coloidal por repulsión electrostática fue desarrollada dentro de la llamada teoría DLVO². Esta plantea que la fuerza neta que existe entre partículas en suspensión, se produce por la suma de las fuerzas atractivas de Van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostática creadas por cargas adsorbidas sobre ellas. Dichas barreras repulsivas dependen de los iones que forman la doble capa eléctrica, es decir, de los iones que determinan la carga superficial de la partícula y los contraiones que están en la solución. Para los óxidos acuosos, los que determinan la carga son los iones H⁺ y OH⁻, los cuales establecen la protonación o desprotonación de los enlaces M-OH^[5,18]



La facilidad de remover o adicionar protones depende del átomo metálico, dicho de otro modo, de la acidez de la especie M-OH³.

¹ El término dispersión según Napper se ha empleado por comparación al fenómeno de dispersión óptica, debido a que las fuerzas de London son oscilaciones eléctricas idénticas a las ópticas

² Iniciales de los nombres de los creadores de dicha teoría: Derjagun, Landau, Verwey y Overbeek

³ Dichos iones originan una carga superficial neta y una diferencia de potencial (potencial zeta) entre la superficie del óxido y el medio líquido. La carga eléctrica sobre la superficie de las partículas da origen a la formación de una capa cargada adyacente y difusa del líquido de tal manera que se mantenga la electroneutralidad de la interfase.

Dos parámetros importantes que influyen en el comportamiento de las partículas coloidales, son el *punto isoeléctrico* (IEP) donde la movilidad de aquellas es cero y el *punto de carga cero* (PZC) donde estas tienen carga superficial cero a un determinado pH. Cuando el $\text{pH} > \text{PZC}$ gobierna la ecuación (2.2) donde la partícula está cargada negativamente; mientras a $\text{pH} < \text{PZC}$ gobierna la ecuación (2.3) donde la partícula está cargada positivamente. Los valores del PZC de diversos óxidos se muestran en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2 Punto de Carga Cero (PZC) de diversos óxidos^[5]

TIPO DE OXIDO	RANGOS TIPICOS	PZC
M ₂ O		11.5 < pH
MO		8.5 < pH < 12.5
M ₂ O ₃		6.5 < pH < 10.5
MO ₂		0 < pH < 7.5
M ₂ O ₅ , MO ₃		pH < 0.5
	EJEMPLOS	
OXIDO		PZC
MgO		12.0
FeOOH		6.7
Fe ₂ O ₃		8.6
Al ₂ O ₃		9.0
Cr ₂ O ₃		8.4
SiO ₂		2.5
SnO ₂		4.5
TiO ₂		6.0

Por consiguiente la magnitud del potencial superficial (ϕ_o) de las partículas coloidales depende de la desviación del pH con respecto al PZC y de los potenciales atractivos opuestos de los contraiones que pueden estar presentes en la solución^[5].

Otro parámetro importante que presentan las partículas coloidales es el *potencial zeta*⁴ (ζ), ϕ_z , potencial que se origina por el movimiento que realizan las partículas a lo largo de la capa absorbida y la nube de los contraiones y que además determina la velocidad de la partícula en el campo generado. El movimiento de las partículas se realiza a través de *el plano de deslizamiento*, que separa la región del líquido que se mueve con la partícula de aquella región del líquido que fluye libremente. Dicho plano se ubica dentro de la capa de Gouy (fig. 2.6). Por lo general el potencial zeta tiene un valor más pequeño⁵ que el

⁴ El pH cuando ϕ_z es cero, se denomina Punto isoeléctrico (IEP), por lo general dicho parámetro es diferente al Punto de Carga Cero (PZC).

⁵ La magnitud del potencial zeta, para que las partículas coloidales permanezcan estables, debe tener un valor $\geq 30-50 \text{ mV}$

superficial, ϕ_0 , debido al efecto de apantallamiento de los contraiones ubicados en el plano de deslizamiento.

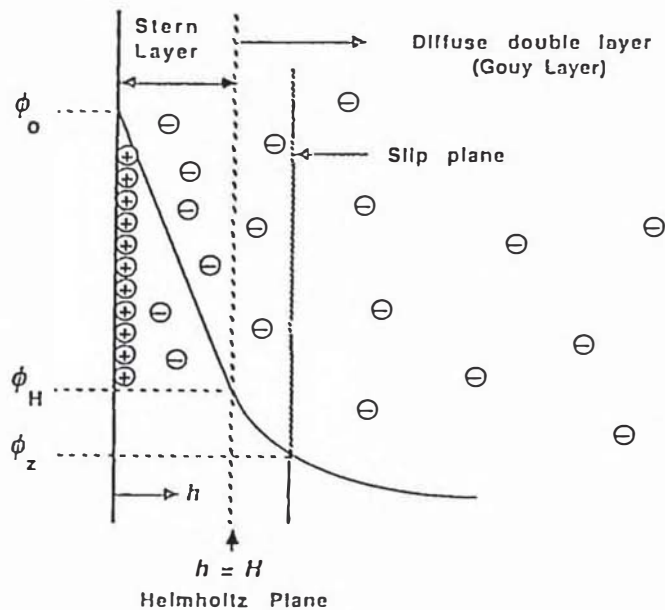


Figura. 2.6 Modelo de la doble capa eléctrica en base a los modelos de Gouy y Stern, se asume que la carga superficial sobre las partículas es positiva^[5].

Otro aspecto importante que debemos considerar es la influencia de las fuerzas dispersivas, fuerzas repulsivas y el tamaño de las partículas sobre la estabilidad energética de los soles. Respecto a la estabilidad se sabe que muy cerca de la partícula existe un potencial energético mínimo, producido por las fuerzas de Van der Waals atractivas; lejos de ella existe un potencial energético máximo (barreras repulsivas) producida por la doble capa eléctrica. Para valores de potenciales de barrera mayor de $10 k_B T$, las colisiones debidas al movimiento Browniano no sobrepasan la barrera energética y causan la agregación de los soles. Además, cuando las fuerzas atractivas permanecen constante la barrera repulsiva se reduce, originando un nuevo potencial que no supera el potencial repulsivo inicial y permite la formación de enlaces entre las partículas. Idealmente las partículas coloidales deberían tener una morfología simple (esférica, cúbica, etc.) y un tamaño similar promedio (partículas *monodispersas*) lo suficientemente estables como para determinar sus propiedades superficiales. Sin embargo esto no se observa experimentalmente, debido a la influencia que ejerce la barrera repulsiva que rodea a las partículas.

Para tener una idea sencilla de dicho efecto debemos considerar que inicialmente el núcleo formado es inestable, pero una vez que haya crecido lo suficiente en tamaño, la barrera repulsiva se incrementa suficientemente como para prevenir la coagulación (o un crecimiento ulterior). De otro lado la dependencia entre el tamaño de la partícula y el potencial que existe entre ellas tiene una consecuencia sorprendente, esto significa: si los soles contienen partículas de tamaño variable, las más pequeñas pueden agregarse con las más grandes, sin embargo también pueden ser capaces de formar partículas estables de tamaños similares^[20].

Hay dos consecuencias importantes de la influencia de las fuerzas dispersivas y repulsivas sobre la estabilidad de los soles: uno es el fenómeno de *coagulación* o *floculación* y el otro el de la *peptización*. El primero ocurre cuando hay una reducción de la doble capa como resultado de la disminución del potencial superficial (por variación del pH) ó por incremento de la concentración del electrolito (contraiones); el otro fenómeno es un proceso mediante el cual se redispersa o reforma los enlaces de un coloide que previamente ha sido coagulado. Algunas veces es posible lograrlo mediante un simple lavado, para remover los contraiones que causan la coagulación, sin embargo para los iones polivalentes la fuerte adsorción de aquellos a la superficie imposibilitan dicha remoción. Una manera alternativa de peptizar soles es mediante iones que puedan crear cargas absorbentes y así poder reestablecer la doble capa eléctrica^[5].

2.2.3 Estructura de los soles

Numerosos estudios se han realizado para tratar de dilucidar la estructura de los soles, es decir, si dichas partículas presentan un determinado ordenamiento^[5,21]. Además, se ha estudiado el crecimiento de partículas hasta su densificación, mediante simulaciones por computadora. Como resultado los conglomerados presentan empaquetamientos con ligeras modificaciones en sus dimensiones fractales; contrariamente la densidad de empaquetamiento, a escala local, es muy grande^[22]. Las técnicas instrumentales que actualmente se emplean, para dilucidar la estructura de los soles^[5], son la dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS) y la dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS).

Otro aspecto importante que debe considerarse, es la variabilidad de la estructura de los soles, dependiendo del sistema estudiado. Es decir, existen sistemas con más de un catión disuelto, cuya estabilidad es variable^[5] y otros, donde los soles de cada catión permanecen estables de manera independiente cuando se mezclan; dichos casos se presentan cuando existe una mayor atracción entre partículas grandes y pequeñas^[23].

Algunas veces, el campo de fuerza formado alrededor de las partículas induce un ordenamiento no uniforme, como se ilustra en la fig. 2.7, en donde observamos que tres de las partículas llegan a formar un cúmulo, dando facilidad que otra se aproxime más hacia el borde que a la cara^[24].

Las partículas coloidales pueden tener un símil al comportamiento de átomos en un gas o líquido y pueden precipitar formando una estructura cristalina o amorfa (estructura desordenada). Adicionalmente, los coloides pueden exhibir una separación de fases en las cuales las partículas agregadas se ubican en regiones concentradas, rodeadas de los soles diluidos^[5]. Como consecuencia de dicho comportamiento los coloides pueden formar los ordenamientos siguientes (fig. 2.8):

Coacervatos : Se denominan así a las regiones concentradas de partículas que se atraen pero que no están enlazadas unas a otras, dichas regiones son suspensiones viscosas.

Tactoides : Son partículas que presentan un arreglo ordenado, no están enlazadas rígidamente unas de otras; cuya viscosidad es no newtoniana. El ordenamiento es inducido por la anisotropía de la doble capa eléctrica que rodean a dichas partículas.

Cristaloides : Este tipo de ordenamiento se presenta cuando los tactoides son secados lentamente o la doble capa que los rodea, se reduce gradualmente. Aquí las partículas se enlazan irreversiblemente hasta formar dichas estructuras.

Aglomeraciones : Se forman por la rápida agregación de partículas dando lugar a la formación de cúmulos desordenados.

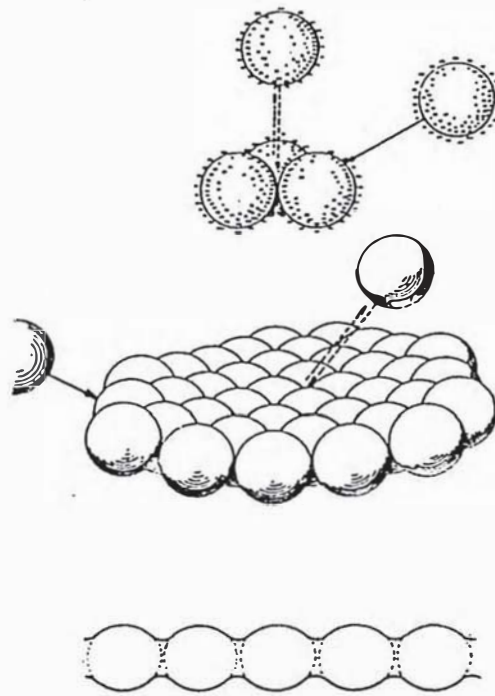


Figura 2.7 Mecanismo de agregación de partículas dentro de láminas: Las partículas se acercan a los bordes de la lámina donde la fuerza electrostática repulsiva es menor que en la cara^[24].

	COACERVATES	TACTOIDS	CRYSTALLOIDS	FLOCKS
RODS				
PLATES				
SPHERES				

Figura 2.8 Principales tipos de agregados, formados por partículas coloidales rígidas^[5].

2.2.4 Geles

Para tener una idea más adecuada sobre como es la formación de los geles, debemos tener en cuenta los siguientes antecedentes^[5]:

- Dependiendo del medio reactivo y de los parámetros experimentales, los soles pueden ser desestabilizados originando la formación de geles.
- Los agregados se forman como resultado del colapsamiento de la doble capa eléctrica.
- En soluciones diluídas, los agregados tienen un crecimiento del tipo fractal y forman geles cuando se encuentran a elevadas concentraciones.
- Para la mayoría de los óxidos, la razón de gelación se incrementa continuamente hasta cuando su valor se aproxime al valor de su punto isoeléctrico.

Una forma sencilla de explicar la formación de geles, es de la siguiente manera: cuando un cúmulo (“cluster”) crece, ya sea por condensación de polímeros o agregación de partículas, colisiona con otro, entonces se enlazan y forman un *cúmulo gigante* al que se denomina *gel*. Una característica de este cúmulo gigante (gel) es que reacciona de una forma particular dependiendo del recipiente que lo contiene. Al formarse el gel , muchos de los cúmulos pueden estar todavía en la fase de soles, pero a medida que transcurre el tiempo, ellos de manera progresiva llegan a interactuar hasta formar redes y se incrementa la rigidez del gel. Los enlaces formados en el punto de gelación son los mismos antes y después de formados las redes. Sin embargo proporcionan elasticidad a los cúmulos para la creación continua de las redes. Durante la formación del gel no hay liberación de calor latente de formación, pero si hay un incremento abrupto de su viscosidad. Como resultado de ello, el gel formado tiene propiedades reológicas no newtonianas^[5].

2.2.5 Estructura de los geles

En la actualidad no existe una teoría única y coherente con los resultados experimentales, que permita discernir como son las estructuras de los geles. Las diversas teorías desarrolladas hasta la actualidad tratan de explicar fundamentalmente los aspectos básicos de la fenomenología de la gelación, es decir, de los cambios de las propiedades que ocurren en los soles al transformarse en geles.

A continuación haremos una breve descripción de las tres teorías más importantes y sus fundamentos, sobre las cuales se han desarrollado las demás:

Teoría Clásica

Fue desarrollada por Flory^[25]. Lo más destacado de ésta teoría es que ha desarrollado las ecuaciones matemáticas básicas más importantes, mediante las cuales ha sido posible entender el fenómeno de gelación, en sus aspectos primarios. Los resultados más importantes de la teoría clásica son los siguientes: a) Permite determinar el grado de reacción en el punto de gelificación y la distribución de los pesos moleculares en los soles y b) Las ecuaciones matemáticas obtenidas, predicen adecuadamente la fenomenología de gelación para los sistemas monoméricos; análisis similares son posibles de realizar para sistemas que involucran diversos tipos de monómeros y grupos funcionales.

Teoría de Percolación

La teoría de percolación, comparado con la teoría clásica, ofrece una descripción del fenómeno de gelación, incluyendo la formación de anillos dentro del polímero. Además predice una densidad coherente para los cúmulos en crecimiento.

La desventaja fundamental de ésta teoría, es no dar soluciones analíticas de las propiedades de gelación, tal como el *inicio de percolación* o la *distribución del tamaño de los polímeros*; sin embargo los rasgos principales de tales propiedades pueden ser determinados con gran precisión mediante simulaciones computarizadas, teniendo resultados del todo diferentes a los obtenidos por la teoría clásica^[5].

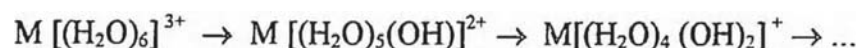
Teoría cinética

Una vía alternativa a las teorías clásica y de percolación, para conocer la estructura de los geles, se conoce como teoría cinética ó de Smoluchowski^[5]. Sus fundamentos se basan en el proceso de agregación de los soles, prediciendo la cinética del crecimiento y la estructura fractal de los cúmulos. Esta teoría se basa en la denominada *ecuación de Smoluchowski* que describe la proporción del número, n_s , de los cúmulos de tamaño s que varían conforme transcurre el tiempo, t , durante el proceso de agregación^[5].

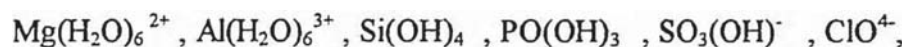
2.3 Química del proceso Sol - gel

2.3.1 Hidrólisis de cationes

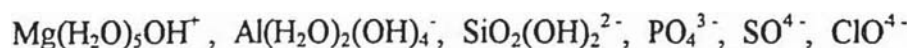
El estudio de la hidrólisis de los cationes, se inició con el trabajo sobre la hidrólisis de Cr^{3+} , en base a dichos estudios se consideró que la adición de especies mononucleares origina la formación de especies polinucleares. También se propuso el concepto de “*acidez acuosa*”, considerando a la hidrólisis de cationes como el proceso de remover protones de las moléculas de agua enlazadas al catión metálico^[26]



Se demostró la utilidad de este concepto, al considerar las especies acuosas formadas por los iones $2s^2 2p^6$ de la tercera fila de la tabla periódica, es decir, desde el Na^+ hasta el Cl^{7+} . Según dicho criterio en soluciones ácidas, las especies formadas serían^[26]:



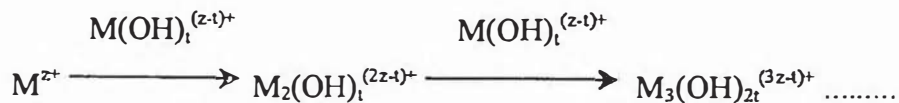
mientras en soluciones básicas las especies formadas serían:



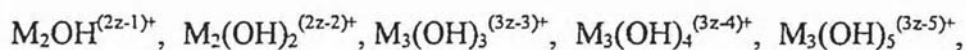
Según Baes y Mesmer^[26] hay una tendencia clara de los iones acuosos de liberar un protón, probablemente relacionada con la densidad de carga alrededor del catión metálico, sin variación de su número de coordinación.

El concepto de “*acidez acuosa*” no fue del todo aceptado, porque la mayoría de estudios realizados consideraban que el proceso de hidrólisis sólo involucraba al catión. Con el incremento de los métodos experimentales, particularmente con las mediciones del pH realizadas por medio del electrodo de vidrio, se logró una mejor interpretación de los equilibrios de las especies polinucleares mediante cálculos por métodos gráficos^[26,27].

De acuerdo con dichos resultados se propuso un mecanismo más general para la hidrólisis, mediante el cual los grupos $M(OH)_i^{(z-1)+}$, se adicionan uno a uno al catión^[26] :



La hipótesis de polimerización continua (denominada hipótesis “*núcleo-enlace*”), permitió una efectiva evaluación de algunas de las constantes de equilibrio. Dichos cálculos dieron como resultado un interesante patrón de comportamiento de los cationes, los cuales generalmente se hidrolizaban para formar especies mononucleares a concentraciones suficientemente bajas, sin embargo muy pocos de ellos se pudieron clasificar en dímeros, trímeros y tetrameros^[26], como se muestra a continuación:



ocasionalmente había una probable formación de oligómeros, tales como:



Sin embargo la identificación de dichas especies fue una tarea dificultosa e incompleta, por la enorme cantidad de especies posibles de formarse y por la falta de técnicas instrumentales adecuadas.

En la actualidad con el desarrollo de técnicas instrumentales como las mediciones potenciométricas, de solubilidad, de extracción líquido-líquido, absorciométricos, de dispersión de luz, de ultracentrífuga, etc., y de los métodos matemáticos de procesamiento de datos, se ha incrementado el conocimiento y la caracterización de las especies formadas por efecto de la hidrólisis^[26].

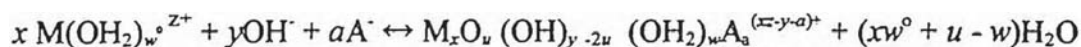
Según los conceptos modernos, se denomina *hidrólisis* a las reacciones químicas en las cuales una sustancia determinada reacciona con el agua. La química inorgánica aplica éste término a las reacciones que ocurren en las soluciones de sales inorgánicas, con formación

de nuevas especies: iónicas y precipitados (óxidos, hidróxidos o sales básicas); dichas reacciones involucran al catión, al anión o ambos. Pero fundamentalmente la hidrólisis de los cationes está orientado al estudio de los hidróxidos, óxidos complejos solubles y en menor medida a las especies no solubles de dichos compuestos.

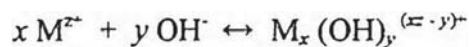
Las reacciones de hidrólisis son comunes a la mayoría de los cationes por dos razones:

- (1) La mayoría de los cationes de los metales de transición forman fuertes enlaces con los átomos de oxígeno.
- (2) Los ligandos OH^- están siempre presentes en el agua a concentraciones (>1 a $<10^{-14}$ molal) de acuerdo a la constante de disociación del agua :

La reacción general de formación de una especie soluble, debido a la hidrólisis, puede ser representado por:



y considerando solo la presencia del ligando hidroxio:



que en la mayoría de los casos puede ser una representación concisa para el estudio adecuado de la hidrólisis de cationes.

El gran número y la diversidad de especies complejas que pueden formarse en solución acuosa, es consecuencia de las propiedades químicas del catión metálico para un estado de oxidación en particular, pudiendo tener una función complicada respecto al pH y la concentración^[26].

2.3.2 Modelo de Distribución de Carga Parcial

En base a los trabajos de N. Bjerrum (hidrólisis de cationes en medio acuoso), A. Werner y P. Peiffer (concepto de acidez acuosa), L.G. Sillen (formación de productos polinucleares), M. T. Pope (polimeros de Mo y W)^[29], se han logrado obtener datos más precisos sobre el proceso de hidrólisis. Dichos datos cuantitativos han permitido proponer un modelo teórico de reacciones de polimerización inorgánica^[2,30], en medio acuoso⁶ de especies⁷ catiónicas y aniónicas. Estos se basan en cálculos de distribución de carga parcial, los que permiten predecir la reactividad química de tales especies y comprender sus mecanismos de reacción. Dicha teoría se denomina *Modelo de Distribución de Carga Parcial* y se fundamenta en estudios teóricos sobre la electronegatividad realizados por R.T. Sanderson^[31], R. Iczkowski-J. Margrave^[32] y G. Klopman^[33]. Según Iczkowski-Margrave^[32], los aspectos cuantitativos de la electronegatividad han presentado dificultades en su comprensión, debido a que no hay una definición precisa de dicho parámetro y no tener una escala absoluta de electronegatividades. Establecieron una relación a partir de la extrapolación de los potenciales ionización sucesivos para obtener las afinidades electrónicas, mediante una ecuación de la forma:

$$E(q)_A = aq + bq^2 + cq^3 + dq^4 + \dots + \quad (2.3)$$

donde $E(q)$ representa la energía de los sucesivos potenciales de ionización del núcleo A, q es el número de electrones en la capa de valencia del núcleo A, siendo a , b , c , y d coeficientes. Dicha ecuación da una buena aproximación, por que toma en cuenta la energía de los átomos en varios estados de ionización (todos los electrones pertenecen al mismo nivel $(n-1)$). La derivación de la ecuación (2.3) con respecto a q , resulta:

$$\frac{\partial E}{\partial q} = a + 2bq + 3cq^2 + 4dq^3 + \dots + \quad (2.4)$$

⁶ Dicho modelo también se puede aplicar para el medio orgánico (alcóxidos) en los que la reactividad química es controlada por la proporción entre la cantidad de agua y la cantidad de alcóxido que se va a condensar.
Se incluyen también las especies condensadas que pueden formar tanto los cationes como los aniones.

Relacionando los incrementos energéticos para sucesivas ionizaciones con q , lograron determinar los coeficientes a , b , c , y d .

De la fig. 2.9 se observa que la relación entre la energía de los potenciales de ionización y la carga es lineal, necesitándose como primera aproximación sólo los dos primeros términos de la ecuación (2.3) se obtiene:

$$E = aq + bq^2 \quad (2.5)$$

que al derivar nos da:

$$\frac{\partial E}{\partial q} = a + 2bq \quad (2.6)$$

Además el área bajo la curva (fig. 2.9), para dos valores de q (en particular q_1 y q_2) da la energía para adicionar $q_2 - q_1$ electrones.

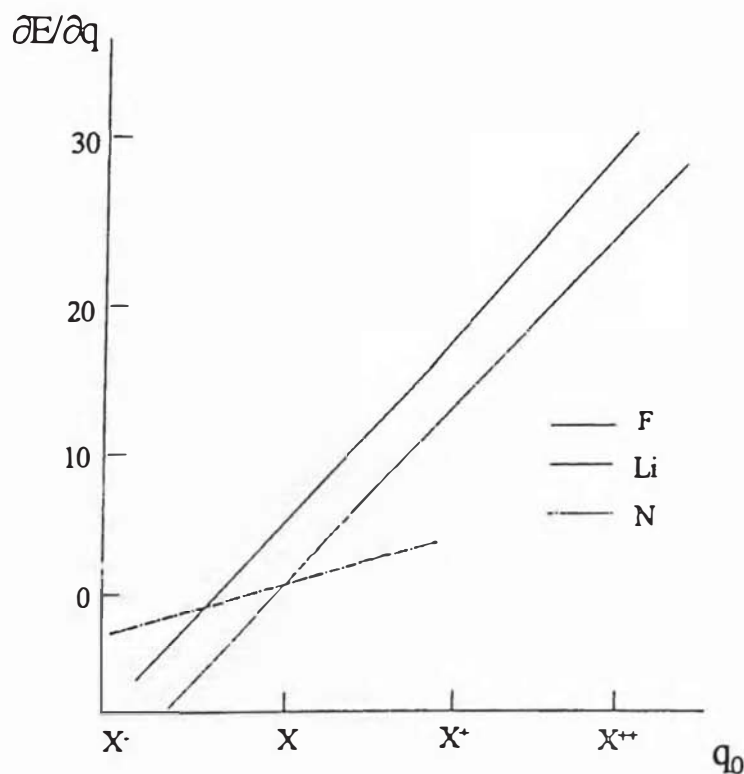


Figura 2.9 Variación de la energía atómica diferencial con respecto al número de de electrones alrededor del núcleo^[33].

Por su parte Klopman^[33], da un enfoque diferente a la definición dada por Pauling sobre la electronegatividad (*tendencia de un átomo en una molécula para atraer electrones*), definiéndola como el *potencial alrededor del átomo*, denominándola *orbital electronegativo* y representada por $(\partial E/\partial q)$. Puntualiza además, que dicha definición lleva a interesantes resultados pero también a imprecisiones, porque no se tiene en cuenta la contribución del espín del electrón. Los resultados más importantes son los siguientes:

(a) Se puede dar una relación matemática directa entre la energía y la electronegatividad de un átomo (asumiendo diversas aproximaciones). Por ejemplo, para el caso de un átomo X monovalente:

Si $q = 1$ (estado de valencia del átomo X), la ecuación (2.5) resulta:

$$E = a + b = I_v \quad (2.7)$$

Si $q = 2$ (estado de valencia del ión X^-), la ecuación (2.5) resulta:

$$E = 2a + 4b = I_v + E_v \quad (2.8)$$

donde I_v es la energía de ionización y E_v la afinidad electrónica del átomo X en su estado de valencia. Resolviendo las ecuaciones (2.7) y (2.8) obtenemos los coeficientes a y b:

$$a = \frac{(3I_v - E_v)}{2} \quad \text{y} \quad b = \frac{(E_v - I_v)}{2}$$

Cuando $q = 1$ (estado de valencia de X) la electronegatividad esta dada por la ecuación (2.6) y tiene una expresión similar a la propuesta por Mulliken :

$$X = \left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_{q=1} = a + 2b = \frac{(I_v - E_v)}{2} \quad (2.9)$$

(b) De acuerdo con (a) una molécula es estable cuando la tendencia de un electrón de ir de un átomo a otro, en la molécula, es la misma:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_A} \right)_{q_A} = \left(\frac{\partial E}{\partial q_B} \right)_{q_B} = \text{grupo electronegativo}$$

es decir, que el promedio de electronegatividades de ambos átomos en la molécula es la misma. Dicha idea inicialmente fue sugerida por R.T. Sanderson^[31] y se conoce como *Principio de igualdad de la electronegatividad*.

(c) De acuerdo con la definición de electronegatividad (ecuación 2.9), el potencial es determinado por la densidad electrónica total alrededor del átomo.

Sin embargo de acuerdo a Klopman^[33], las imprecisiones serían las siguientes:

- Si (b) fuese correcto, entonces mediante la ecuación (2.6) se podría calcular el carácter iónico de los enlaces ya que esta relaciona la electronegatividad con la densidad de carga q ; sin embargo esto no es cierto, porque la energía E en $(\partial E/\partial q)$ representa la energía de toda la molécula en donde se incluye, no sólo los términos atómicos iniciales sino también los términos de intercambio⁸.
- Lo dicho en (c) implica dos casos: (i) que el número de ocupación q (número de electrones alrededor del átomo) puede tener valores integrales y no integrales. (ii) la energía de un átomo es una función continua y diferenciable de q .
- Usando un tratamiento teórico mediante combinación lineal de orbitales atómicos y moleculares (CLOA-OM), es posible obtener una fracción del número de ocupación de un orbital atómico teniendo en cuenta su espín.

Aunque, tal como lo expresa la ecuación (2.7), no es posible hacer una diferencia entre sistemas de un electrón y espín orbital (como el átomo de hidrógeno, donde no hay repulsión) de aquellos sistemas con dos espines orbitales, cada uno de ellos tiene un número de ocupación fraccional (como en la molécula de hidrógeno, que tiene dos electrones con espines opuestos). Como consecuencia, el potencial alrededor del núcleo, no depende de como la carga de la partícula está sometida respecto a dicho potencial, esto

⁸ Los términos de intercambio se refieren a los denominadas integrales de intercambio (funciones de onda), que se presentan en moléculas polares y contribuyen al potencial molecular total.

quiere decir que: $\partial E/\partial q \neq f(q)$. Por consiguiente, la ley de Coulomb tiene la forma Ze^2/r , si se asume que la energía de atracción promedio ejercido por el núcleo hacia el electrón (considerado como la interacción en un campo central) tiene la forma de $E = aq$, para un núcleo dado y a una distancia fija. Por lo tanto, cuando el sistema involucra un sólo electrón, entonces el término bq^2 en la ecuación de Iczkowski-Margrave puede ser despreciado. Además las integrales de Coulomb (términos diagonales en la aproximación de Hückel para un electrón), los cuales tiene dimensiones de energía, usualmente se igualan a la energía de ionización de los átomos aislados⁹. Experimentalmente, se ha demostrado que la manera adecuada de representar la distribución de carga (y también las energías de enlace), es relacionarlos con las electronegatividades de los átomos.

Como resultado Klopman^[33] ha demostrado una vía alternativa para definir la electronegatividad y la integral de Coulomb¹⁰, empleando tratamientos mecánico-cuánticos para los cálculos de los términos atómicos y moleculares, expresados como funciones de onda. Dichas ecuaciones incluyen los espines de los orbitales, los términos de intercambio y demuestran que la ecuación empírica hallada por Iczkowski - Margrave es un caso particular de una ecuación más general, deducida por el.

Igualdad de la electronegatividad y distribución de carga parcial

Según Livage-Henry^[30]: “cuando dos átomos se combinan, ocurre una transferencia electrónica, que depende principalmente de la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Uno de los átomos, inicialmente con una elevada electronegatividad, atrae electrones y puede adquirir una *carga parcial negativa*, decreciendo su atracción por los electrones. Así, cuando la electronegatividad decrece, el otro átomo adquiere una *carga parcial positiva* y su electronegatividad se incrementa. La transferencia electrónica se detiene cuando ambas electronegatividades se igualan”.

⁹ En la aproximación de Hückel, la energía total viene expresada por $E = na - m\beta$ donde na es la suma de los potenciales de ionización de los átomos aislados y $m\beta$ representa la energía de enlace.

¹⁰ La integral de Coulomb es la aproximación de Hückel (CLOA-OM) representa la energía del átomo aislado para una configuración electrónica particular.

El *principio de igualdad de la electronegatividad* fué establecido por R. T. Sanderson^[31] y dice: “cuando dos o más átomos inicialmente con electronegatividades diferentes se combinan, ellos se ajustan hasta llegar a tener una electronegatividad promedio en el compuesto”. Según los conceptos modernos de la electronegatividad, ésta representa al potencial químico electrónico, consiguientemente el principio enunciado por Sanderson es simplemente el principio termodinámico de la igualdad del potencial químico en el estado de equilibrio^[2,30]. En consecuencia, la electronegatividad de un átomo no es constante y varía con la carga parcial, δ_i , del átomo. Klopman^[33] ha demostrado que la relación entre la electronegatividad, χ_i , y la carga parcial δ_i del átomo, es lineal, entonces:

$$\chi_i = \chi_i^\circ + \eta_i \delta_i \quad (2.10)$$

donde χ_i° es la electronegatividad del átomo neutro y η_i es la dureza según el modelo ideado por Pearson. De otro lado, Livage-Henry^[30] proponen:

$$\eta_i = k\sqrt{\chi_i^\circ} \quad (2.11)$$

donde k es una constante que depende de la escala de electronegatividad usada. En la escala de Pauling $k = 1,36$.

Asumiendo que un compuesto tiene X_i átomos con una estequiometría p_i , entonces la conservación de la carga total es:

$$Z = \sum p_i \delta_i \quad (2.12)$$

reemplazando las ecuaciones (2.12) y (2.11) en (2.10) obtenemos la ecuación que representa matemáticamente la electronegatividad promedio:

$$\tilde{\chi} = \frac{\sum_i p_i \sqrt{\chi_i^\circ} + 1,36z}{\sum_i p_i / \sqrt{\chi_i^\circ}} \quad (2.13)$$

donde p_i corresponde a la estequiometría del i -ésimo átomo y Z representa la carga total de las especies iónicas presentes. Reemplazando las ecuaciones (2.11) y (2.13) en (2.10) obtenemos la relación que permite calcular la distribución de carga parcial:

$$\delta_i = \frac{\tilde{\chi} - \chi_i^\circ}{1,36\sqrt{\chi_i^\circ}} \quad (2.14)$$

Como observamos en la ecuación (2.14), la carga parcial de una especie química puede calcularse si se conoce la electronegatividad χ_i° de cada uno de los átomos que lo conforman y la composición estequiométrica la carga total Z .

Además, debemos tener en cuenta que la electronegatividad promedio de una molécula diatómica AB, se puede calcular a partir del promedio geométrico de sus electronegatividades:

$$\tilde{\chi}_{AB} = (\chi_A^\circ \cdot \chi_B^\circ)^{1/2} \quad (2.15)$$

Ventajas

Las ventajas que presenta el modelo de carga parcial son las siguientes:

- Ofrece una buena aproximación termodinámica y permite cuantificar los efectos inductivos de las especies químicas durante la reacción.
- Sus cálculos pueden aplicarse para los alcóxidos de los metales de transición (y metaloides como Si, Al, B).

Limitaciones

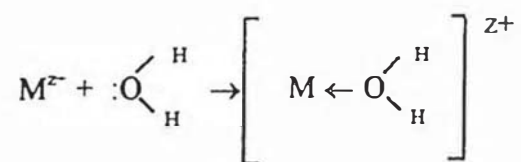
Las limitaciones de éste modelo son las siguientes:

- En la forma presente el modelo de carga parcial no toma en cuenta la estructura real de cada especie química.
- No se incluyen en éste modelo los efectos de resonancia ni el traslape π .
- No se toma en cuenta las variaciones del número de coordinación del catión durante el proceso reactivo.

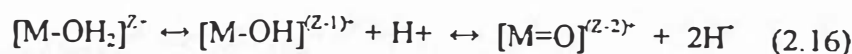
2.3.3 Precursores inorgánicos acuosos

2.3.3.1 Formación de precursores

Cuando se disuelve una sal inorgánica en agua químicamente pura, los cationes M^{z+} se solvatan al interactuar con las moléculas del agua formando especies hidratadas $[M(OH_2)_N]^{z+}$, donde z es la carga del catión y N su número de coordinación. En los iones de los metales de transición dicho proceso de solvatación origina la formación de enlaces covalentes parciales que provienen de los orbitales enlazantes llenos de las moléculas de agua hacia los orbitales d vacíos de los cationes metálicos^[2]. Como consecuencia la carga parcial positiva de los átomos de hidrógeno se incrementa y la molécula de agua llega a ser más ácida:



Dependiendo de la magnitud de la transferencia electrónica (tipo σ), pueden presentarse las siguientes reacciones químicas en equilibrio:



como observamos en (2.16), los equilibrios ocurren con formación de los ligandos H_2O , OH^- y O^{2-} .

2.3.3.2 Análisis cualitativo

La naturaleza de las especies que se forman en un medio acuoso dependen principalmente del estado de oxidación Z del catión y del pH de la solución. Como se observa en la fig. 2.10, una vía cualitativa para predecir el tipo de precursor formado, es mediante el uso del diagrama **carga-pH**^[2,30,34].

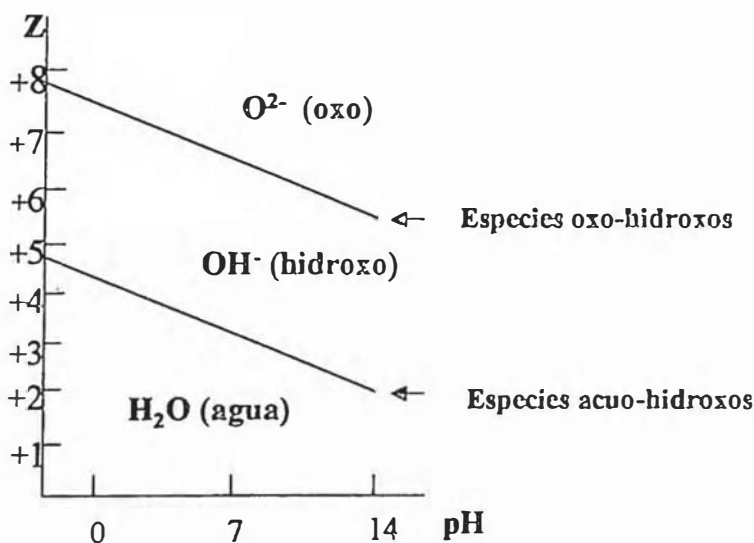


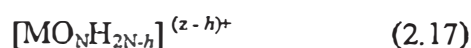
Figura 2.10 Diagrama Carga-pH

Mediante dicho diagrama podemos establecer que :

- Los cationes con estados de oxidación ($z < +4$) forman complejos acuo-hidroxos y/o hidroxos sobre un amplio rango de pH.
- Los cationes con altos estados de oxidación ($z > +5$) forman complejos oxo-hidroxos y/o hidroxos también sobre un amplio rango de pH (ejm. W, Mo, etc.)
- Los cationes con $z = +4$ y $+6$ se encuentran en los límites (borde de la línea recta, en la fig. 2.10) forman un gran número de precursores.

2.3.3.3 Análisis cuantitativo

La consecuencia más importante del modelo es la información cuantitativa de los efectos inductivos que presentan las especies iónicas cuando se hidrolizan, es decir, de su reactividad química. Dichas especies pueden ser divididas en: catiónicas, aniónicas y condensadas. De manera genérica podemos representar a cualquier precursor inorgánico acuoso mediante la siguiente fórmula aproximada^[2]:



donde N es el número de coordinación del catión metálico M^{z+} y h es la razón molar de hidrólisis. De la ecuación (2.17) podemos establecer los siguientes casos:

a. Si $h = 0$: el precursor es un complejo acuoso $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$

b. Si $h = 2N$: el precursor es un complejo oxo $[\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$

Para éste caso se considera a los cationes con $z > +4$ que originan especies aniónicas o no protonadas.

c. Si $2N > h > 0$: tenemos los dos siguientes subcasos:

c.1. Si $h > N$: el precursor es un complejo oxo-hidroxo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N-x-z)-}$

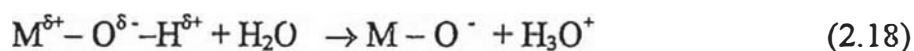
c.2. Si $h < N$: el precursor es un complejo acuo-hidroxo $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$

d. Si $h = N$: el precursor es un complejo hidroxo $[\text{M}(\text{OH})_N]^{(N-z)-}$

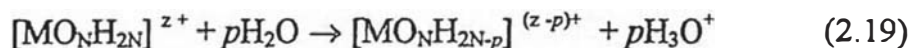
2.3.3.4 Especies catiónicas

Reacciones en condiciones ácidas

Las especies catiónicas reaccionan bajo estas condiciones y ocurre cuando el catión es fuertemente hidratado por moléculas de agua, originando la formación de especies $[M(OH_2)_N]^{z+}$. En este medio se considera que el átomo metálico soporta una gran polarización debido al rompimiento del enlace O-H (debido a la transferencia σ)^[2,30]:



esto ocurre siempre que en el precursor la carga parcial del oxihidrilo $\delta_{(OH)} > 0$. Si generalizamos la ecuación (2.18) y teniendo en cuenta (2.17) reemplazamos $h = p$, obtenemos^[2,30]:



Es decir las moléculas de agua coordinadas tienen un comportamiento más ácido que aquellas que forman parte del solvente, decreciendo el pH de la solución acuosa. Dicho proceso de desprotonación continúa hasta que $\delta_{(OH)}$ permanezca positivo, porque si los grupos OH se cargan negativamente estos atraen protones impidiendo una desprotonación ulterior.

La reacción se detiene cuando $\delta_{(OH)} = 0$ debido a la formación de especies iónicas estables, cuya forma general viene expresado por : $[MO_NH_{2N-p}]^{(z-p)+}$. Los valores de p pueden ser calculados con las siguientes condiciones (Apéndice 1-A):

Electronegatividad promedio

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_{(OH)} = 2,71$$

Conservación de la carga

La conservación de la carga, de acuerdo con la ecuación (2.19), viene expresada de la siguiente manera:

$$p = \frac{z - N\delta_{(H)} - \delta_{(M)}}{1 - \delta_{(H)}} \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) podemos representarlo de manera explícita en función de la carga parcial del protón y del catión metálico (Apéndice 1-A y 2-A), por medio de la siguiente ecuación^[2]:

$$p = 1,45Z - 0,45N - \frac{1,07(2,71 - \chi_M^\circ)}{\sqrt{\chi_M^\circ}} \quad (2.21)$$

de la ecuación (2.21) podemos concluir que:

- El número de protones p removidos del precursor, por efecto de la hidrólisis espontánea, depende de la carga z , del número de coordinación N y de la electronegatividad del catión; estos dos últimos parámetros son función directa del tamaño del átomo metálico.

Aplicando la relación (2.21) podemos tener tres posibles casos:

i) $p < 0 \rightarrow 2N - p > 2N$:

El precursor es $[M(OH_2)_N]^{z-}$, no puede ser desprotonado y no exhibe un comportamiento ácido. La hidrólisis puede iniciarse agregando una base al precursor. Dicho comportamiento tienen los cationes Ag^+ y Mn^{2+} (Apéndice 2-A y 3-A)

ii) $p > 2N, 2N - p < 0$:

El precursor es $[MO_N]^{2N-z}$, no exhibe ningún comportamiento básico, por lo que no puede ser protonado en medio ácido. Un ejemplo típico de tal comportamiento lo presenta el Ru^{8+} (Apéndice 3-A)

iii) $0 < p < 2N \rightarrow 0 < 2N-p < 2N$:

- Bajo condiciones ácidas, se forman dos especies $h = f(p)$ y $h = f(p+1)$ que se encuentran en equilibrio (Apéndice 3-A al 8-A)

- Se tienen que analizar tres subcasos, para obtener la forma de representar los precursores, estos son: $p > N$, $p < N$ y $p = N$.

- Los cationes que presentan dicho comportamiento son V^{5+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} y Zr^{4+} .

A continuación en la Tabla 2.3, se describe las especies catiónicas que se forman en condiciones ácidas y sus parámetros en base al Modelo de Carga Parcial.

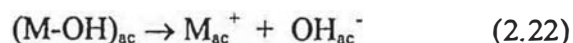
Tabla 2.3 Precursores inorgánicos acuosos formados en condiciones ácidas^[2]

M	Z	N	χ_{an}	$2N-p$	Especies en equilibrio
Ru	+8	4	1,78	-1,1	$[RuO_4]^0$
Mn	+7	4	1,63	0,5	$[MnO_3(OH)]^0 / [MnO_4]^-$
Cr	+6	4	1,59	2,1	$[CrO(OH)_3]^- / [CrO_2(OH)_2]^0$
V	+5	6	1,56	8,4	$[VO(OH)(OH_2)_4]^{2-} / [VO_2(OH_2)_4]^-$
Ti	+4	6	1,32	10,2	$[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3-} / [TiO(OH_2)_4]^{2-}$
Zr	+4	8	1,29	15,1	$[Zr(OH_2)_8]^{4-} / [Zr(OH)(OH_2)_7]^{3-}$
Fe	+3	6	1,72	11,2	$[Fe(OH_2)_6]^{3-} / [Fe(OH)(OH_2)_5]^{2-}$
Mn	+2	6	1,63	12,7	$[Mn(OH_2)_6]^{2-}$
Ag	+1	2	1,68	4,3	$[Ag(OH_2)_2]^-$

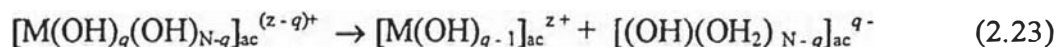
2.3.3.5 Especies aniónicas

Reacciones en condiciones básicas

En condiciones básicas, la reacción está limitada por el rompimiento del enlace M-O originado por la baja polarización del átomo metálico^[2]:



Esta reacción ocurre tan pronto como se forma un ion OH^{-} por efecto de la solvatación, si reemplazamos $h = q$, el precursor en forma genérica puede ser representado como $[M(OH)_q(OH_2)_{N-q}]_{ac}^{(z-q)^+}$ y la ecuación (2.22) toma la forma:



La condición límite se presenta cuando el precursor $\delta(OH) = -1$, lo que nos lleva a las siguientes resultados (ver Apéndice 9-A):

Electronegatividad promedio:

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_{(OH)_{ac}} = 2,49$$

Conservación de la carga:

De la ecuación (2.23) obtenemos la conservación de la carga:

$$q = \frac{z - \delta_{(M)}}{(1 - \delta_{(H)})} \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24) puede expresarse más explícitamente, si se calcula la carga parcial del protón y del catión metálico, en función de la electronegatividad promedio. Como resultado obtenemos la siguiente relación (Apéndice 9-A y 10-A):

$$q = 1 + 1,25z - \frac{0,92(2,49 - \chi_{(M)}^{\circ})}{\sqrt{\chi_{(M)}^{\circ}}} \quad (2.25)$$

De la ecuación (2.25) podemos concluir que:

- En condiciones básicas q representa el número de protones que no pueden ser removidos del precursor acuoso.

- Dicho comportamiento no depende del número de coordinación del catión, debido a la solvatación del precursor y su ionización espontánea.

Se pueden encontrar dos casos aplicando la relación (2.25):

i) $q > 2N \rightarrow 2N - q < 0$:

El precursor formado bajo dicha condición es un complejo oxo $[\text{MO}_N]^{(2N - z)-}$. Los cationes que presentan dicho comportamiento, en su forma más básica, son el Ru^{8+} y Mn^{7+} (Apéndice 10-A y 11-A).

ii) $0 < q < 2N \rightarrow 2N > 2N - q > 0$:

Pueden presentarse dos subcasos, si $q > N$ y $q < N$.

ii.1) $q > N$:

Las especies que se forman bajo estas condiciones viene representado por la expresión $[\text{MO}_{q-N}(\text{OH})_{2N-q}]^{(q-z)-}$. Los cationes que presentan dicho comportamiento son el Cr^{6+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} y Fe^{3+} (Apéndice 11-A al 13-A).

ii.2) $q < N$:

La fórmula genérica para representar dichas especies, obtenidas en tales condiciones viene representada por $[M(OH)_q(OH_2)_{N-q}]^{(z - q)^+}$. Los cationes que presentan dicho comportamiento son el Mn^{2+} y Ag^+ (Apéndice 13-A y 14-A).

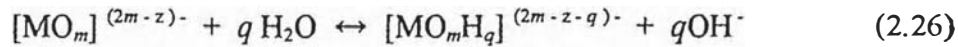
En la Tabla 2.4 se muestran algunos de los precursores inorgánicos que se forman en condiciones básicas y sus parámetros calculados en base al Modelo de Carga Parcial.

Tabla 2.4 Precursores inorgánicos acuosos formados en condiciones básicas^[2]

M	Z	N	χ_{an}°	$2N-q$	Especies en equilibrio
Ru	+8	5	1,78	-0,5	$[RuO_5]^{2-}$
Mn	+7	4	1,63	-1,1	$[MnO_4]^-$
Cr	+6	4	1,59	0,2	$[CrO_4]^{2-} / [CrO_3(OH)]^-$
V	+5	4	1,56	1,4	$[VO_3(OH)]^{2-} / [VO_2(OH_2)]^-$
Ti	+4	5	1,32	5,0	$[TiO(OH)_4]^{2-} / [Ti(OH)_5]^-$
Zr	+4	5	1,29	5,0	$[ZrO(OH)_4]^{2-} / [Ti(OH)_5]^-$
Fe	+3	4	1,72	3,8	$[FeO(OH)_3]^{2-} / [Fe(OH)_4]^-$
Mn	+2	3	1,63	3,1	$[Mn(OH)_3]^- / [Mn(OH)_2(OH_2)]^0$
Ag	+1	2	1,68	2,3	$[Ag(OH)_2]^- / [Ag(OH)(OH_2)]^0$

Especies aniónicas no protonadas

Se consideran a las especies aniónicas del tipo $[\text{MO}_m]^{(2m-z)-}$ que no se encuentran protonadas y tienen $z \geq 4$. Dichas especies cargadas negativamente son capaces de atraer protones de las moléculas de agua que los rodean^[30]:



la protonación se lleva a cabo cuando $\delta_{(\text{H})} < 0$ y se detiene cuando $\delta_{(\text{H})} = 0$. Los valores de q pueden ser calculados de acuerdo a las siguientes condiciones (Apéndice 15-A y 16-A):

Electronegatividad promedio:

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_{(\text{H})} = 2,1$$

Conservación de la carga:

La conservación de la carga, de acuerdo con (2.26), viene expresado por

$$q = \frac{1}{(1 - \delta_{(\text{H})})} \left[2m - z + \delta_{(\text{M})} + m\delta_{(\text{O})} \right] \quad (2.27)$$

la ecuación (2.27) se representa de manera explícita calculando la carga parcial del átomo de oxígeno y del catión metálico, reemplazando en (2.27) obtenemos^[30]:

$$q = 1,45m - Z + \frac{0,74(2,1 - \chi_{(\text{M})}^{\circ})}{\sqrt{\chi_{(\text{M})}^{\circ}}} \quad (2.28)$$

La ecuación (2.28) nos posibilita calcular:

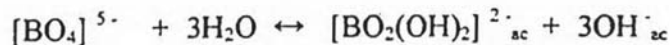
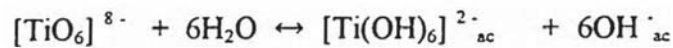
- El número de protones que puede atraer el complejo oxo, valor que no depende del número de coordinación del catión metálico, sino sólo de su estado de oxidación Z y de la electronegatividad del átomo metálico.

Algunas de las especies que se forman bajo las condiciones mencionadas se describen en la Tabla 2.5

Tabla 2.5 Algunas especies acuosas aniónicas no protonadas^[30]

M	Z	χ_{00}	m	q	Formula teórica	Fórmula experimental
V	+5	1,59	4	1,1	$[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$	$[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$
Si	+4	1,74	4	2,0	$[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$	$[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$
Ti	+4	1,32	6	5,2	$[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$	-
Zr	+4	1,29	5	3,8	$[\text{ZrO}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Zr}(\text{OH})_5]^{-}$
B	+3	2,02	4	2,8	$[\text{BO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$	$[\text{B}(\text{OH})_4]^{-}$
Al	+3	1,47	4	3,2	$[\text{AlO}(\text{OH})_3]^{2-}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$

Las reacciones de ionización de tales especies son las siguientes:



2.3.3.6 Especies condensadas

La precipitación de las especies condensadas en solución acuosa, ocurre a temperatura ambiente y a pH correspondientes al punto de carga cero. Alrededor de dicho valor las repulsiones electrostáticas no son suficientes para neutralizar las interacciones entre las partículas formándose especies condensadas (geles ó precipitados)^[30].

Condensación de especies catiónicas

Se presenta cuando el pH se incrementa por adición de iones OH^- . La precipitación del precursor $[\text{M}(\text{OH})_p(\text{OH}_2)_{N-p}]^{(z-p)+}$ ocurre en el punto de carga cero cuando $p = z$.

Condensación de especies aniónicas

Se presenta cuando se disminuye el pH por adición de iones H^+ . La precipitación de los precursores: $[\text{MO}_{q-N}(\text{OH})_{2N-q}]^{(q-z)+}$ o $[\text{MO}_m\text{H}_q]^{(2m-z-q)-}$ ocurre cuando $q = z$ ó $q = 2m - z$, respectivamente. En todos los casos, la expresión que representa al precursor que se condensa corresponde a la especie neutra $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-z}]^0$. El proceso de condensación se lleva a cabo por mecanismos de olación y oxolación.

En los tres casos, el proceso se inicia con la adición nucleofílica del ligando OH^- hacia el ión metálico. La condensación no se lleva a cabo cuando $\delta_{(\text{OH})} = 0$, sin embargo cuando $\delta_{(\text{OH})} = 0$ mediante el modelo de carga parcial es posible hallar una expresión que nos permita discernir que especies se condensan o no.

Electronegatividad promedio:

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_{(\text{OH})}^{\circ} = 2.71$$

Conservación de la carga:

Viene representado por (Apéndice 16-A):

$$\delta_{(M)} + N \delta_{(O)} + (2N - z)\delta_{(H)} = 0 \quad (2.29)$$

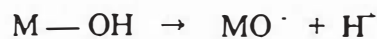
Si reemplazamos $M = A$ en la ecuación (2.29), y los valores de las electronegatividades de los átomos de oxígeno e hidrógeno, obtenemos la siguiente ecuación (ver deducción en Apéndice 16-A y 17-A):

$$\sqrt{\chi_{(A)}^{\circ}} = 0.21(N - Z) + \left[2,71 + 0,04(Z - N)^2 \right]^{1/2} \quad (2.30)$$

Los resultados de la ecuación (2.30) nos lleva a dos posibilidades:

i) $\chi_M^{\circ} > \chi_A^{\circ}$, $\delta_{(OH)} > 0$:

En éste caso no se presenta la condensación, debido a que el protón presente en el grupo OH tiene una carga positiva muy alta . Como consecuencia se presenta una ionización espontánea y las especies se comportan de manera similar a los ácidos:

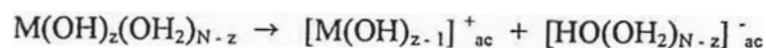


ii) $\chi_M^{\circ} < \chi_A^{\circ}$, $\delta_{(OH)} < 0$:

En éste caso, se forman especies condensadas, es decir, geles y precipitados. Estos se pueden obtener a pH cercanos al punto de carga cero. Dichas especies se denominan *Polianiones*.

Ionización básica espontánea

En general la condensación no sólo se presenta cuando $\delta_{(OH)} < 0$. También puede ocurrir una ionización básica espontánea^[30] cuando $\delta_{(OH)}$ sea aproximadamente igual a -1:



La ionización es posible si $\delta[M(OH)_{z-1}] = +1$, originando otro punto crítico, que puede ser determinado por el modelo de carga parcial con las siguientes condiciones particulares (ver Apéndice 17-A):

Electronegatividad promedio:

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_{(OH)_{ac}} = 2,49$$

Conservación de la carga:

Por conservación de la carga obtenemos:

$$\delta_{(M)} + (z-1) \delta_{(OH)} = +1 \quad (2.31)$$

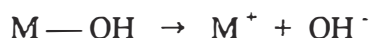
Si reemplazamos $M = B$ en la ecuación (2.31), y usando los valores de la electronegatividad del grupo OH (calculado en la sección 2.4.3.1) obtenemos la siguiente ecuación (Apéndice 18-A):

$$\sqrt{\chi_{(B)}^{\circ}} = -0.06(Z+10) + \left[2,49 + 0,004(Z+10)^2 \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

Se pueden presentar dos casos:

$$\text{i) } \underline{\chi_{(M)}^{\circ} < \chi_{(B)}^{\circ}}:$$

En éste caso no se observa la condensación. Se presenta una ionización espontánea y las especies se disocian como una base:



$$\text{ii) } \underline{\chi_{(M)}^{\circ} > \chi_{(B)}^{\circ}}:$$

En éste caso se presenta el proceso de condensación. Las especies condensadas forman geles ó precipitados, a valores de pH cercanos al punto de carga cero. Dichas especies se denominan *Policationes*.

Los resultados de los análisis mencionados se muestran en la Tabla 2.6. De acuerdo con ellos los elementos de la Tabla Periódica pueden ser divididos en tres clases:

$$\text{Clase I: } \chi_{(M)}^{\circ} > \chi_{(A)}^{\circ}.$$

No ocurre la condensación. Las especies que se forman son los complejos oxo (iones oxo) y se comportan de manera similar a los ácidos.

$$\text{Clase II: } \chi_{(M)}^{\circ} < \chi_{(B)}^{\circ}.$$

No ocurre la condensación. Las especies que se forman son los complejos acuosos (iones acuo) y se comportan de manera similar a las bases.

$$\text{Clase III: } \chi_{(A)}^{\circ} < \chi_{(M)}^{\circ} < \chi_{(B)}^{\circ}.$$

Estos cationes forman especies condensadas y originan la formación de geles o precipitados.

Tabla 2.6 Las tres clases de elementos dependientes de su electronegatividad, los que forman iones acuosos básicos, iones oxo ácidos o especies condensadas^[30]

Z	Iones acuo	$\chi_{(B)}^{\circ}$	Especies condensadas	$\chi_{(A)}^{\circ}$ (N)	Iones oxo
1	Li, Na, K	1,03	Ag, Cu, Au	3,50(2)	—
2	—	1,01	Hg, Cd, Co, Cu, Ni, Zn	2,71(2)	—
3	—	0,99	B, Cr, Fe, Al	2,10(2)	—
4	—	0,98	Si, Ge, Sn, Ti, Zr	2,71(4)	S
5	—	0,97	Sb, V, Nb, Ta	2,10(4)	N, Cl, P, As
6	—	0,95	Cr, Mo, W	1,63(4)	S, Se
				2,71(6)	
7	—	0,94	—	1,28(4)	Cl, Mn
				2,10(6)	

2.3.4 Reacciones de condensación

La condensación en solución acuosa puede ocurrir a través de dos mecanismos simples, que se relacionan con la coordinación insaturada del catión metálico^[2]:

2.3.4.1 Reacciones de sustitución nucleofílica (S_N)

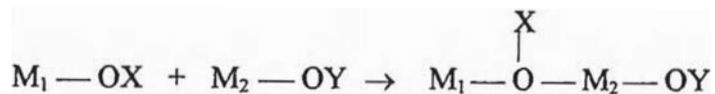
Esta se presenta cuando la coordinación preferente se lleva a cabo en el precursor molecular, es decir, si un grupo entrante OX y un grupo saliente está presente alrededor del catión metálico:



observamos que el número de coordinación del metal se mantiene constante, es decir, el catión mantiene su coordinación saturada.

2.3.4.2 Reacciones de adición nucleofílica (A_N)

Esta se presenta cuando la coordinación preferente, no se lleva a cabo en el precursor molecular, es decir:



observamos que se incrementa el número de coordinación del catión M_2 (coordinación insaturada del metal).

2.3.4.3 Características reactivas de los precursores acuosos

Las características reactivas de los precursores acuosos^[2] son las siguientes:

Precursores Oxo: $[MO_N]^{(2N-z)-}$

- $\delta_{(M)} > 0$, la carga parcial del catión M es ligeramente positiva.
- $\delta_{(O)} \ll 0$, la carga parcial del oxígeno es fuertemente negativo.

Por consiguiente los ligandos oxo son muy *buenos nucleófilos* pero *pobres grupos salientes*, entonces la condensación ocurre sólo vía la adición nucleofílica y cuando el precursor tiene una coordinación insaturada.

Precursores acuosos: $[M(OH_2)_N]^{z-}$

- $\delta_{(M)} \gg 0$, la carga parcial del catión (M) es fuertemente positiva
- $\delta_{(H_2O)} > 0$, la carga parcial de la molécula de agua es ligeramente positiva.

Como consecuencia los ligandos agua *no son buenos nucleófilos* sino *buenos grupos salientes*, entonces la condensación no ocurre en tales precursores, porque no tienen *grupos entrantes disponibles*.

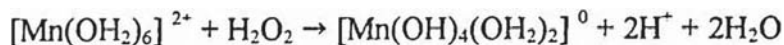
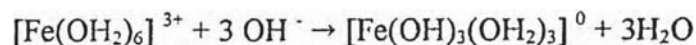
Otros Precursores: $[\text{MO}_n\text{H}_{2n-h}]^{(z-h)+}$

- Los ligandos oxo e hidroxilo son los *nucleófilos* y los ligandos agua o hidroxilo son los *grupos salientes* y se encuentran rodeando al catión M^{z+} .

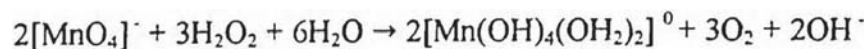
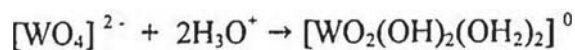
- La condensación mediante reacciones de sustitución se inicia tan pronto un ligando hidroxilo aparece en la esfera de coordinación del metal.

A partir de la región donde se forman los ligandos hidroxilo, se puede llegar a formar especies condensadas (soles, oligómeros, geles ó precipitados). Dichas especies pueden obtenerse experimentalmente, siguiendo uno de los procedimientos siguientes:

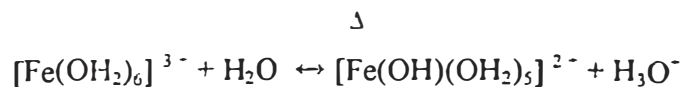
- Agregando una base ó un agente oxidante a un precursor acuoso:



- Agregando un ácido ó un agente reductor a un precursor oxo:



- Vía termohidrólisis de un precursor acuoso:



en éste caso la temperatura se incrementa porque la variación de entalpía (ΔH) de la reacción de hidrólisis es positiva.

2.3.5 Condensación vía olación

Mecanismo

El mecanismo^[2] de la formación de tales precursores se denomina *olación*, porque entre los cationes metálicos se forman puentes con ligandos hidroxilo: M-OH-M (denominados puentes "ol"). Tal proceso de condensación ocurre por la formación de precursores hidroxilo-acuo $[M(OH)_x(OH_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$ donde $h = N+x$, para $x < N$ ^[2]. El mecanismo corresponde a un proceso de sustitución nucleofílica (S_N), siendo el nucleófilo el grupo M-OH y el grupo saliente el H₂O. Pueden formarse diversos tipos de puentes "ol", tal como se muestra en la fig. 2.11:

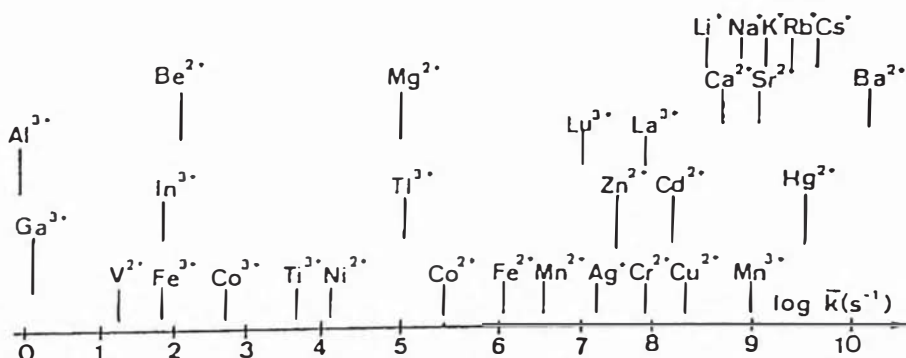
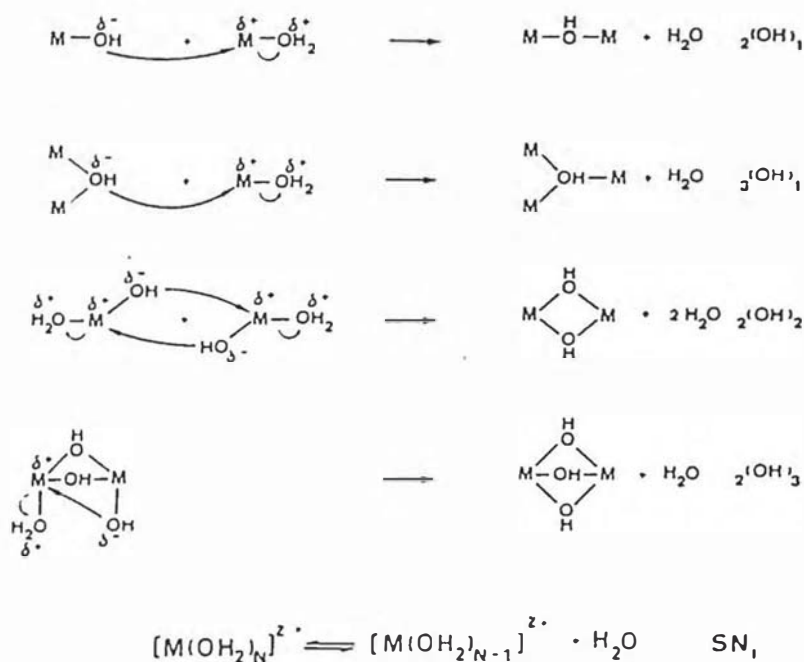


Figura 2.11 Mecanismos de olación y labilidad de algunos iones acuosos^[2]

De manera simplificada los puentes “*ol*” se simbolizan como $x(\text{OH})_y$, donde x representa el número de átomos metálicos enlazados por un puente “*ol*”, siendo y el número de puentes entre estos x átomos metálicos. Como el oxígeno no puede formar más de cuatro enlaces covalentes, entonces el límite de x es 3.

De la fig. 2.11, podemos concluir lo siguiente:

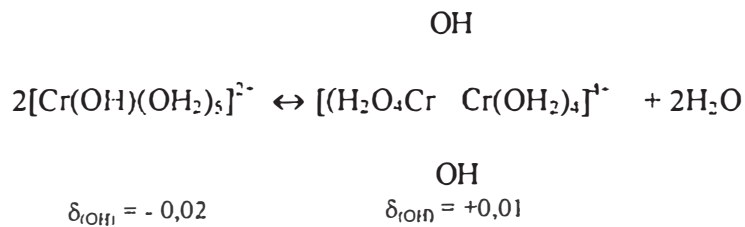
-Los ligandos H_2O pueden ser removidos de la esfera de coordinación del catión. Por consiguiente la cinética de la *olación* depende fundamentalmente de la labilidad del enlace $\text{M}-\text{OH}_2$.

-Dicha labilidad depende principalmente de la carga, tamaño, electronegatividad y configuración electrónica de los átomos metálicos. Esto quiere decir que el enlace $\text{M}-\text{OH}_2$ puede ser roto con mayor facilidad, para aquellos átomos que tengan una carga pequeña y un radio iónico grande. Sin embargo, para los metales de transición el efecto de la estabilización del campo cristalino, para la coordinación octaédrica, influye en la labilidad de los complejos en medio acuoso.

2.3.6 Policationes

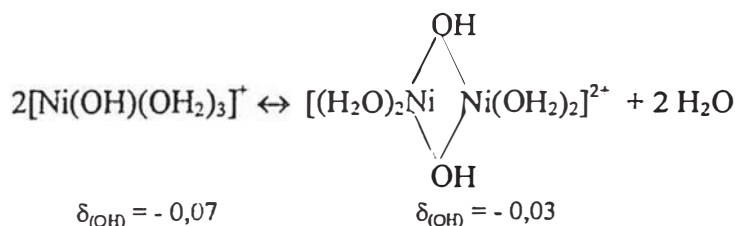
Presentan las siguientes características^[2]:

- Son precursores del tipo: $z - h > 1$
- No pueden condensarse indefinidamente hasta formar una fase sólida, porque la fuerza nucleofílica ($\delta_{(\text{OH})} < 0$) del ligando OH varía durante el proceso de condensación.
- Dichos precursores siguen un mecanismo de condensación denominado *olación*. Un ejemplo típico de dimerización lo presenta el $\text{Cr}(\text{III})$:

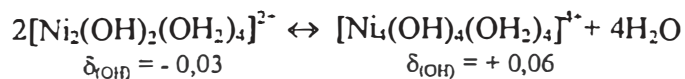


- Podemos ver que la carga parcial de los ligandos OH es negativa en el monómero y llega a ser positiva en el dímero.
- La variación de la carga parcial en el proceso de condensación se realiza con rompimiento de las moléculas de agua donadoras.
- En promedio los ligandos OH⁻ han perdido su fuerza nucleofílica. En este caso la continuación del proceso de condensación en el dímero está limitado por razones entrópicas.

Sin embargo el proceso de condensación para otras policondensationes puede no estar limitado por la entropía, si el monómero tiene una alta fuerza nucleofílica. Como ejemplo tenemos la dimerización de los precursores de Ni(II):



- Observamos que el grupo hidroxilo existente en el dímero está cargado negativamente y posee todavía algo de carácter nucleofílico. El proceso de condensación puede continuar hasta formar un tetrámero, cuya estructura probable se muestra en la fig. 2. 12:



La condensación del tetrámero se detiene por la pérdida de fuerza nucleofílica del ligando OH ($\delta_{(\text{OH})} = +0,06$). Así mediante el *modelo de carga parcial* es posible explicar cuando

se detiene el proceso de condensación de un determinado precursor, antes de la formación de la red. Los policationes pueden ser considerados como puntos finales de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores monoméricos en un determinado rango de pH.

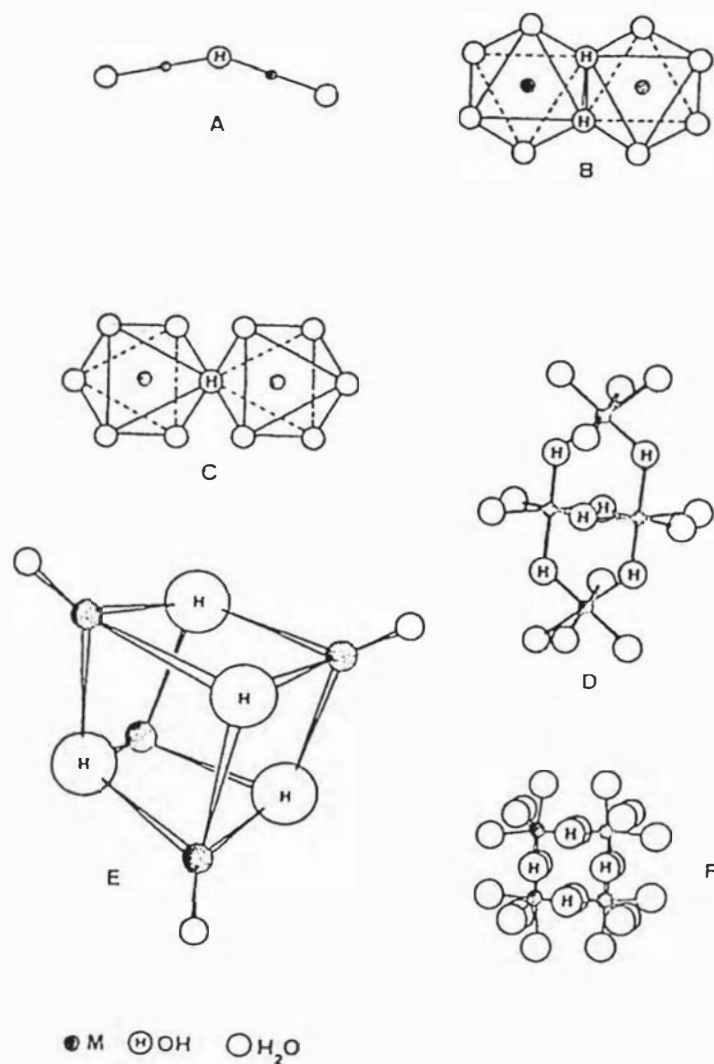


Figura 2.12 Policationes de metales de transición^[2]: (a) $[M_2(OH)(OH_2)_x]^{3+}$, $M = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} ; (b) $[M_2(OH)_2(OH_2)_x]^{(2z-2)+}$, $M = VO^{2+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Cu^{2+} ; (c) $[Cr_2(OH)(OH_2)_{10}]^{5+}$; (d) $[M_4(OH)_6(OH_2)_{12}]^{6+}$, $M = Cr^{3+}$, Co^{3+} ; (e) $[M_4(OH)_4(OH_2)_4]^{4+}$, $M = Co^{2+}$, Ni^{2+} ; (f) $[M_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$, $M = Zr^{4+}$, Hf^{4+} .

Sin embargo, debemos mencionar que la condensación de especies aniónicas se lleva a cabo por un mecanismo de oxalación dando origen a los denominados polianiones (sección 2.3.3.6). Por otro lado, también algunos policationes presentan competencias entre los mecanismos de olación y oxolación durante las etapas de su formación.

2.4 Química de los soles y geles de hierro (III)

Como se mencionó anteriormente (secciones: 2.4.3.4 al 2.4.3.6), los soles de hierro (III) pueden obtenerse en medio ácido (precursores acuo-hidroxo), básico (precursores oxo-hidroxo) y los geles ó precipitados (a partir de especies condensadas) cuando la razón molar de hidrólisis es $h = z$, en el punto de carga cero^[30].

Es conocido que las soluciones férricas ácidas precipitan por envejecimiento y por hidrólisis espontánea, condensándose hasta formar soles de Fe (III). Las etapas^[2,5] de hidrólisis y condensación son las siguientes: (1) formación de especies de bajo peso molecular, (2) una condensación adicional, origina la formación de una red catiónica del polímero, (3) el envejecimiento del polímero causa la conversión de la fase de oxohidróxidos a óxidos ó (4) la precipitación se origina directamente desde los precursores de bajo peso molecular hasta la fase de óxidos. En la fig. 2.13 se ilustra de manera esquemática las etapas mencionadas anteriormente.

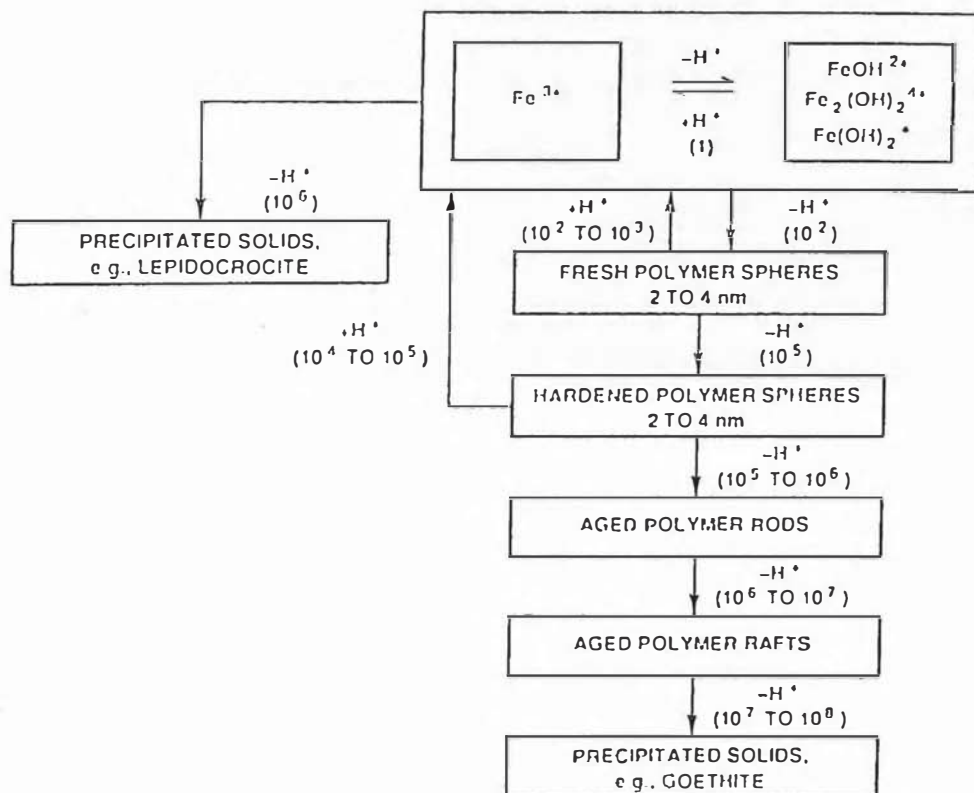


Figura 2.13 Etapas de hidrólisis y condensación de soluciones de Fe(III). Los números en paréntesis indican los tiempos de reacción en segundos a 25 °C^[5].

Los policationes, generalmente son capaces de nuclearse, a través de una condensación infinita de los grupos *ol*, hasta formar una fase sólida. Si la nucleación se lleva a cabo sólo por el mecanismo de *olación*, entonces el producto final es un hidróxido $M(OH)_z$.

El precursor soluble $[Fe(OH)_3(OH_2)_3]^0$ teóricamente forma el hidróxido de hierro, mediante una reacción en equilibrio, con un arreglo 1,3 electrofílico, donde el protón se desliza entre dos ligandos hidroxilo adyacentes, uno de ellos en posición puente^[2]:



la carga parcial que posee la molécula de agua, formada durante la transferencia prototrópica, puede determinarse cuantitativamente. Los valores calculados se muestran a continuación:

Precursor soluble	$\delta(H_2O)$ enlazada	Hidróxido formado por <i>olación</i>	$\delta(H_2O)$ removida	Fase cristalina
$[Fe(OH)_3(H_2O)]^0$	+ 0,03	$Fe(OH)_3$	+ 0,07	$FeOOH, Fe_2O_3$

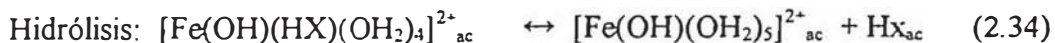
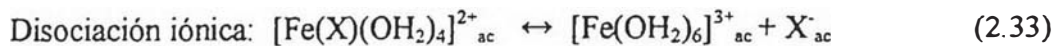
De acuerdo con dichos resultados, existe una fuerza neta repulsiva entre el catión Fe (δ^+) y el ligando $H_2O(\delta^-)$. Como consecuencia la molécula de agua puede ser removida al formarse un puente *oxo* en el precursor, por la inestabilidad de los puentes *ol*, confirmando que se presenta una competencia entre los mecanismos de *olación* y *oxolación*.

Además el ión Fe^{3+} , y otros metales trivalentes como el Cr^{3+} , no forman hidróxidos estables, sino precipitados oxo-hidroxos de la forma $MO_{x-2}(OH)_{z-x} \cdot yH_2O$; estos son de consistencia gelatinosa amorfa al reaccionar con sustancias básicas. Sin embargo dichos productos no se consideran como la etapa final del proceso de crecimiento y nucleación, porque una deshidratación ulterior de aquellos, puede originar óxidos de la forma Mo_z ^[2]

Todas las consideraciones teóricas mencionadas sobre la hidrólisis de cationes, no han tomado en cuenta el rol del anión; consideran solo al catión rodeado de los ligandos agua, hidroxilo y oxo. En algunos casos las técnicas de separación, como el intercambio iónico, nos permiten afirmar que esto es posible, porque tales procedimientos promueven la variación del pH de la solución reactiva y la obtención de precursores sin interferencia del anión. Sin embargo en la gran mayoría de los casos al disolver en agua una sal inorgánica el anión está presente. Dichas especies cumplen diversos roles junto al catión; por ejemplo en algunos casos pueden ser añadidos a la solución reactiva para controlar procesos de precipitación y obtener partículas homogéneas. También puede suceder que algunos aniones se coordinen fuertemente al catión y precipiten con ellos, otros sin embargo pueden ser removidos simplemente al lavarlos con agua. Pero en la gran mayoría de los casos los aniones afectan fuertemente la morfología y estabilidad de los soles y geles^[2,35].

Complejos acuosos de Fe^{3+} - CH_3COO^-

De acuerdo a Livage et al.^[2], el precursor acuoso $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ puede formar complejos acuosos con el anión $\text{X}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$; dicho anión también puede comportarse como un ligando bidentado, siendo capaz de reemplazar a dos moléculas de agua, originando el precursor $[\text{Fe}(\text{X})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$. De manera que las especies complejas estables, dependientes de la estabilidad del enlace Fe-X en la disociación iónica o hidrólisis, que se forman son:



A continuación analizaremos cual es el comportamiento de tales especies formadas en medio acuoso:

Disociación iónica

Este proceso está relacionado con la transferencia de carga parcial entre el catión hierro y el anión acetato dentro del enlace Fe-X, con modificación de la carga negativa del anión. La magnitud de la transferencia electrónica puede calcularse mediante el Modelo de Carga Parcial. Si consideramos la carga del anión como $(-x)$ y $(\delta(\text{X}^-))$ antes y después la de

formado el complejo, respectivamente. Entonces la variación de la carga, Δx , viene relacionado como $\Delta x = x + \delta(X)$ y puede ser expresado de la siguiente forma^[2]:

$$\frac{\Delta x}{x} = 1 + \frac{\delta(X)}{x} \quad (2.35)$$

Como el anión es monovalente entonces la ecuación (2.35) puede ser expresado de la forma siguiente: $\Delta x = 1 + \delta(X)$. Calculando dichas magnitudes en función de la electronegatividad promedio, podemos predecir la estabilidad de tales especies.

Hidrólisis

Las especies asociadas $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{X})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ con $\Delta x > 0$, en presencia de exceso de agua, son estables a la hidrólisis. El equilibrio mostrado en (2.34) transcurre a través de un estado de transición, donde se transfiere un protón de la molécula de agua hacia el grupo X: $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HX})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$. De acuerdo con ello entonces es necesario considerar la variación de la carga parcial de los grupos HX, es decir, si $\delta(\text{HX}) > 0$ ó $\delta(\text{HX}) < 0$.

Los cálculos de las cargas parciales, para las especies coordinadas según (2.33) y (2.34), se reportan en la Tabla 2.7, incluidos los valores para los aniones ClO_4^- , NO_3^- , HSO_4^- y HCO_3^- , calculados de manera similar al caso del anión acetato.

Tabla 2.7 Cargas parciales $\delta(X)$ y $\delta(\text{HX})$, en las especies $[\text{Fe}(\text{X})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HX})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ respectivamente, en función de la electronegatividad promedio del anión X^- ^[2].

Anión (X ⁻)	ClO_4^-	NO_3^-	HSO_4^-	HCO_3^-	CH_3COO^-
$\bar{\chi}$	2,86	2,76	2,64	2,49	2,24
$\delta(X)$	-0,92	0,84	-0,50	-0,34	0,40
Δx	0,08	0,18	0,50	0,66	1,40
$\delta(\text{HX})$	-0,52	-0,42	-0,15	0,20	0,70

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 2.7, el enlace M-X es menos estable y menos iónico cuando la electronegatividad promedio de X^- decrece, particularmente para el caso del anión acetato esto es más evidente. De otro lado, $\delta(HX)$ incrementa su disociación electrolítica a medida que $\delta(HX) > 0$. En la fig. 2.23 se muestra el ploteo de los valores de $\delta(HX)$ y los valores de $\Delta x = 1 + \delta(X)$ versus la electronegatividad promedio $\tilde{\chi}$ del anión^[2].

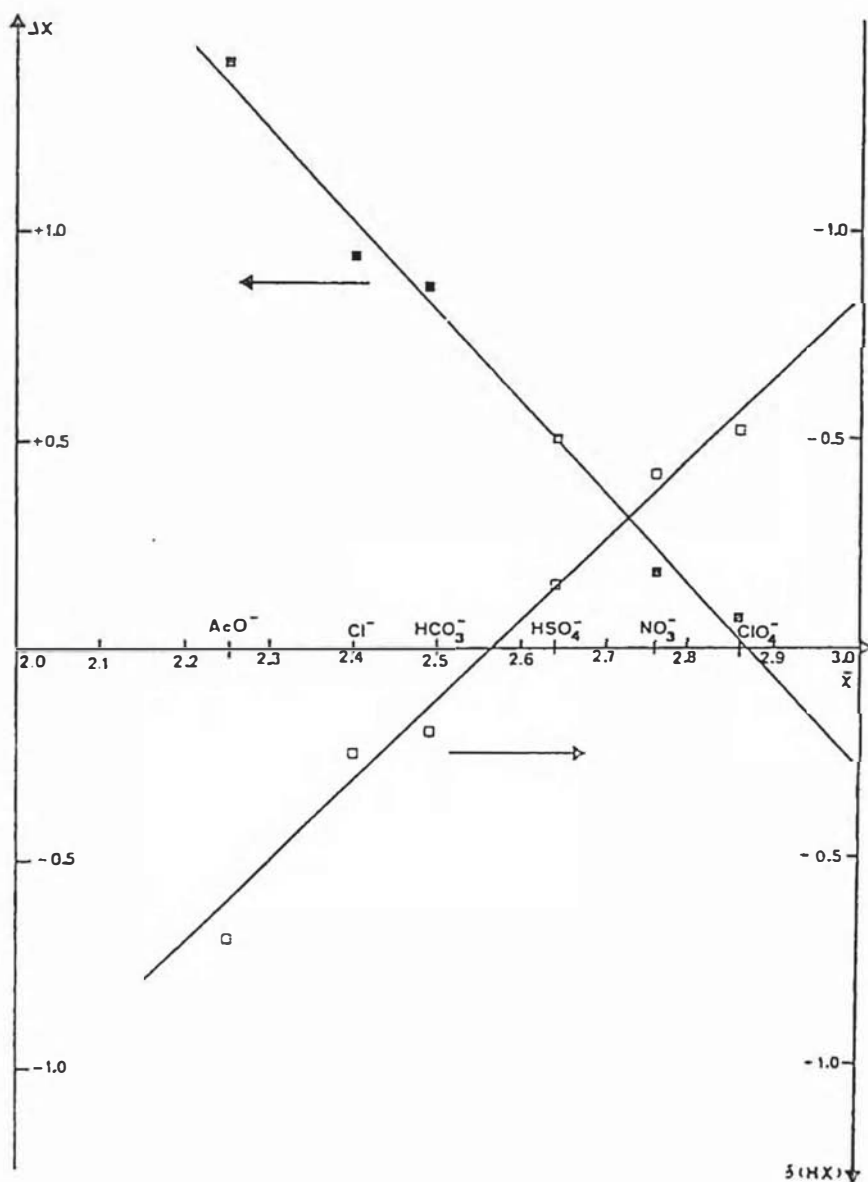


Figura 2.14 Variación de $\Delta x = 1 + \delta(X)$ y $\delta(HX)$ versus $\tilde{\chi}$ para algunos aniones monovalentes para precursores $[Fe(X)(OH_2)_4]^{2-}$ acuosos^[2].

De acuerdo a lo mostrado en la Tabla 2.7 y la fig. 2.23, el anión acetato presenta estabilidad frente a la disociación hidrolítica (reacción 2.34). Por lo tanto en condiciones ácidas es imposible que forme complejos estables con el Fe^{3+} . Sin embargo dicha imposibilidad se evita, para el caso de precursores $h = 3$, incrementando el pH del medio a rangos básicos^[2].

2.5 Electrochromismo

El electrocromismo, es el fenómeno por el cual un material cambia de color por acción de un campo eléctrico aplicado mediante un dispositivo adecuado.

2.5.1 Materiales electrocrómicos

Se denominan así, a los materiales cuyas propiedades ópticas cambian por efecto de un campo eléctrico. Dicho fenómeno generalmente ocurre en los óxidos de los metales de transición y en diversas sustancias orgánicas^[36].

2.5.2 Fenomenología

El fenómeno electrocrómico se origina cuando se inyectan ó se extraen cationes dentro del material, mediante un campo eléctrico, produciéndose una variación de la transmitancia óptica. Dicho cambio puede variar en forma continua desde un valor máximo (estado transparente) hasta un valor mínimo (estado coloreado)

El electrocromismo puede ser originado mediante procesos catódicos (inyección de cationes) y anódicos (extracción de cationes). En un proceso catódico, la inyección de cationes puede representarse en general, mediante la reacción electroquímica siguiente:



dónde M es un metal de transición y $A^+ = H^+, Li^+, Na^+$. Los materiales que se colorean cuando se inyectan cationes se denominan catódicos.

En un proceso anódico, la extracción de cationes, puede ser representado genéricamente la reacción electroquímica siguiente:



dónde M es un metal de transición y $A^+ = H^+, Li^+, Na^+$. Los materiales que se colorean mediante la extracción de cationes se denominan anódicos.

2.5.3 Electrochromismo en el óxido de hierro

El óxido de tungsteno (WO_3), hasta el presente es el material electrocrómico más estudiado^[36,37,38], además se han investigado dichas propiedades en los óxidos de níquel^[39,40] (NiO_x), titanio^[41] (TiO_2). Sin embargo, las propiedades electrocrómicas del óxido de hierro ha sido poco estudiadas, aún siendo uno de los óxidos más comunes en la familia de los óxidos de los metales de transición y de poseer varios estados de valencia modificables mediante un tratamiento voltamétrico en celdas electroquímicas^[10,38].

Sin embargo recientemente, se han reportado estudios del electrochromismo de películas delgadas de óxido de hierro preparados por la técnica sol-gel empleando como precursores sales de nitrato^[42], a partir de mezclas^[43] de óxidos de Fe/Ti y Fe/Si.

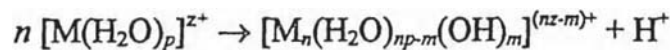
3. TÉCNICAS DE PREPARACION Y METODOS ANALITICOS PARA CARACTERIZAR SOLES Y PELICULAS DELGADAS

Este capítulo presenta la descripción de las técnicas experimentales de preparación y analíticas para caracterizar soles de Fe^{3+} y películas delgadas. La presentación se hará de acuerdo a la secuencia:

- Métodos de preparación de soles de Fe^{3+} en medio acuoso.
- Caracterización morfológica y estructural de los soles de Fe^{3+}
- Fabricación de películas delgadas.
- Caracterización morfológica y estructural de películas delgadas.

3.1 Métodos para preparar soles de Fe^{3+} en medio acuoso

Existen dos métodos para preparar soles de sales metálicas en medio acuoso^[5,20,23]. El primero de ellos se denomina *hidrólisis forzada*, porque promueve la desprotonación de los iones metálicos acuosos según la siguiente reacción química:



La hidrólisis y polimerización del sol formado puede ser acompañada de una neutralización si se adiciona una base. Para obtener buenos resultados se emplean soluciones con bajas concentraciones del soluto; alternativamente la solución puede ser envejecida, elevando la temperatura, para obtener partículas uniformes y reproducibles. Sin embargo, dicha técnica es muy sensible a variaciones de parámetros como: concentración de la sal, pH de la solución, naturaleza del anión y la temperatura. Dicho método no se limita a la obtención de soles de un sólo tipo de ión metálico, sino también combinando más de uno. Por otro lado, un catión determinado puede tener diferentes morfologías dependiendo de las condiciones de crecimiento y el tipo de anión contenido en la solución inicial.

El segundo método para preparar soles consiste en formar complejos entre los cationes metálicos y agentes quelatantes como el EDTA, trietanolamina, etc., denominado *descomposición térmica de complejos*. Mediante tal procedimiento los iones quelatados, a bajas concentraciones, son disueltos en soluciones fuertemente básicas provocando su hidrólisis, cuya proporción depende de la constante de descomposición del complejo.

Para preparar soles de Fe^{3+} pueden emplearse los dos métodos mencionados en los párrafos precedentes ó una variación de los mismos; esto dependerá de los productos que deseamos obtener. Los soles de Fe^{3+} pueden prepararse a partir de sales (cloruro, nitrato, sulfato y perclorato) disueltas en agua y controlando su termólisis. Si se emplean cloruros, inicialmente se forman partículas monodispersas de $\beta\text{-FeOOH}$, que al ser envejecidas se transforman en monoesferas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Si la sal empleada es nitrato ó perclorato se obtienen partículas de forma elipsoidal. Envejeciéndose FeCl_3 en una mezcla de H_2O /etanol se forman partículas de $\beta\text{-FeOOH}$ rápidamente, que luego se transforman en partículas cúbicas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; mientras al usar un quelatante como la trietanolamina se obtienen partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en forma de disco^[5,20].

En presencia de agentes reductores tales como la hidrazina o peróxido de hidrógeno, controlando adecuadamente la proporción $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, pueden formarse soles de Fe_3O_4 . Por otro lado soles de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pueden ser obtenidos a través de la peptización y oxidación de precipitados de Fe_3O_4 acuoso usando bases poco reactivas tales como el hidróxido de tetrametilamonio o ácidos fuertes como el ácido perclórico^[5].

3.2 Caracterización morfológica y estructural de los soles de Fe^{3+}

Los soles de Fe^{3+} fueron analizados por la técnica de espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar la posible estructura de los soles de Fe^{3+} ; la espectroscopía de absorción visible para determinar las posibles transiciones electrónicas que presente su espectro electrónico y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para conocer la morfología de las partículas obtenidas.

3.2.1 Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es la técnica analítica de caracterización más importante para determinar la posible estructura de los soles de Fe^{3+} . La información que podemos obtener de tal espectroscopía es acerca de los modos vibracionales presentes en los grupos moleculares existentes en la solución reactiva; de tal manera que podamos identificar las bandas de absorción características. Existen dos tipos de espectrofotómetros IR: dispersivos (ver Apéndice B, pág. B-1) y por transformada de Fourier. Estos últimos presentan ventajas, sobre los dispersivos, tales como alta resolución, simplicidad en el sistema óptico y una alta velocidad en la toma de los espectros.

Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier

Los espectrómetros dispersivos basan su principio en detectar radiación monocromática, es decir de una frecuencia determinada en todo momento. El espectrómetro por transformada de Fourier, fig. 3.1, sin embargo permite convertir la información proveniente de la frecuencia infrarroja de un modo diferente (Apéndice B, pág. B-2). Sus tres componentes básicos son los siguientes:

- Una fuente
- Un interferómetro de Michelson
- Un detector

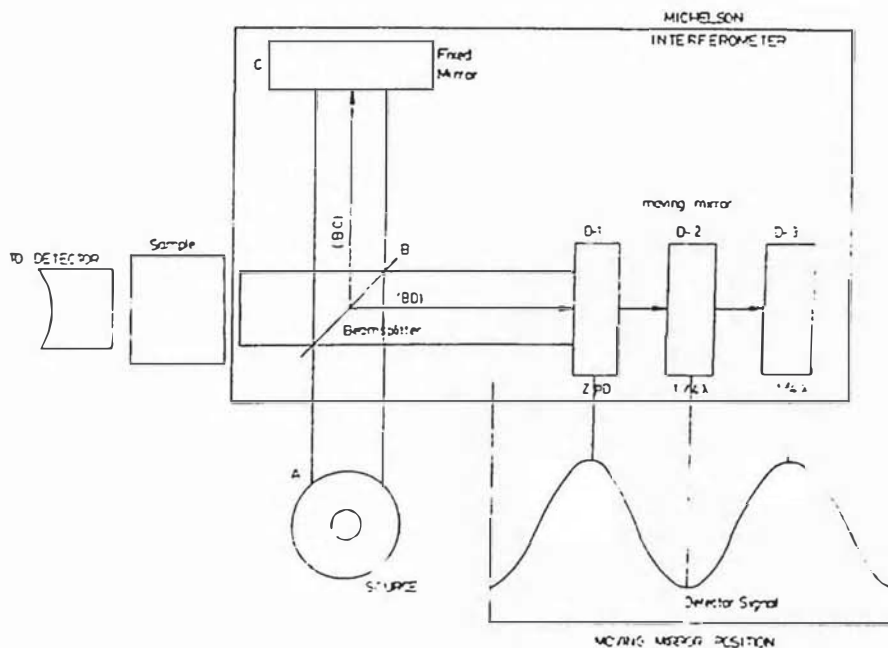


Figura 3.1 Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier^[45]

En el presente trabajo los espectros infrarrojos se tomaron en una placa de TeCd, mediante un espectrofotómetro NICOLET por transformada de Fourier (FTIR), modelo 800, con un rango de trabajo de 400 - 4000 cm^{-1} , del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

3.2.2 Espectroscopía de absorción visible

Los complejos de los metales de transición absorben en la región visible del espectro electromagnético, debido a la excitación de los electrones correspondientes a los orbitales *d* del átomo metálico^[46].

En primera aproximación, dicho proceso ocurre cuando una molécula absorbe una radiación de frecuencia ν , entonces la cantidad de energía absorbida (ΔE), se determina mediante la ecuación de Bohr:

$$\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (3.1)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de absorción, $\tilde{\nu}$ es el número de onda y c es la velocidad de la luz. La absorción de dicho cuanto de energía (ΔE) provoca la excitación de los electrones de una molécula de un estado energético inicial a otro final, dichos procesos se denominan *transiciones electrónicas*.

Los parámetros^[26,46] usados para analizar un espectro de absorción electrónico son los siguientes: intensidad, reglas de selección, configuración electrónica y campo cristalino (ver Apéndice B, pág. B-2)

Las mediciones de los espectros electrónicos se hicieron en un espectrofotómetro OPTOMETRIC modelo RS-325, (fig. 3.2), con un rango de trabajo de 325 a 800 nm, del Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias (UNI)

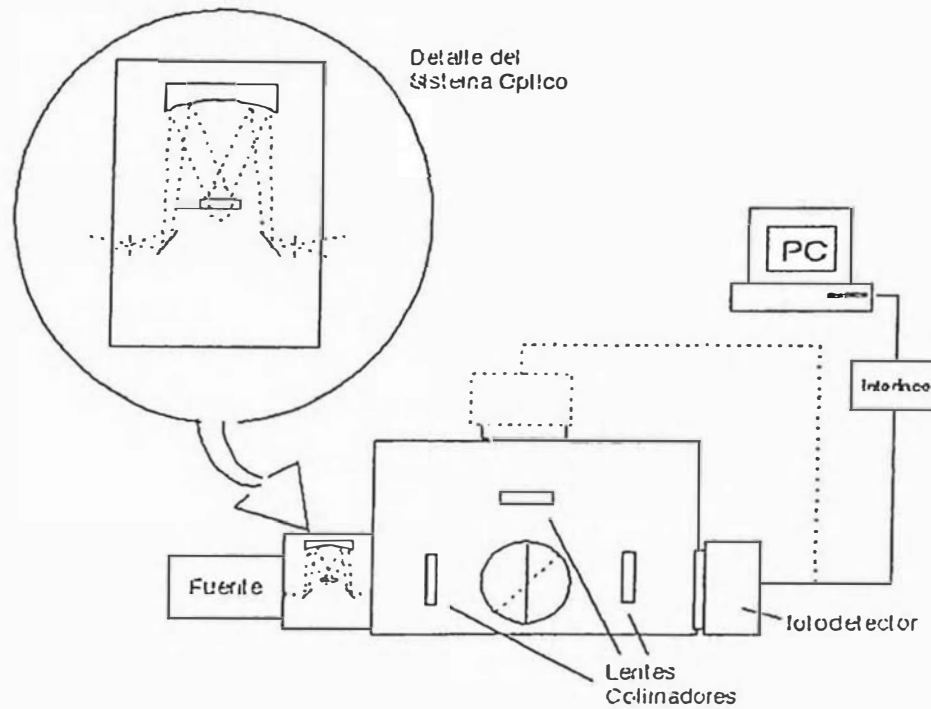


Figura 3.2 Esquema de un espectrofotómetro visible. Se observa la fuente, el sistema dispersivo (detalle del diagrama óptico), la muestra (M), el detector y el computador (PC) interfazada al equipo. Se muestra en líneas cortadas la disposición del sistema para realizar medidas de reflexión ^[47].

3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico está constituido básicamente por tres partes: un sistema de iluminación, donde se ubica un cañón de electrones y las lentes condensadoras, un sistema formador de imágenes y el sistema proyector. En la fig. 3.3 se muestra de manera esquemática un microscopio electrónico y un microscopio óptico, comparando sus similitudes y diferencias. La técnica consiste en iluminar la muestra con un haz monocromático de electrones formando una imagen rotada y aumentada en la lente objetiva. Dicha imagen se proyecta a una pantalla fluorescente por medio de un sistema de lentes proyectoras intermedias. Otro modo de operación consiste cuando se enfoca los lentes intermedios por detrás del plano focal de la lente objetiva, generándose patrones de difracción de la muestra analizada en la pantalla fluorescente, de manera que conociendo las relaciones entre la red recíproca y la estructura cristalina podemos identificar la estructura y morfología del material.

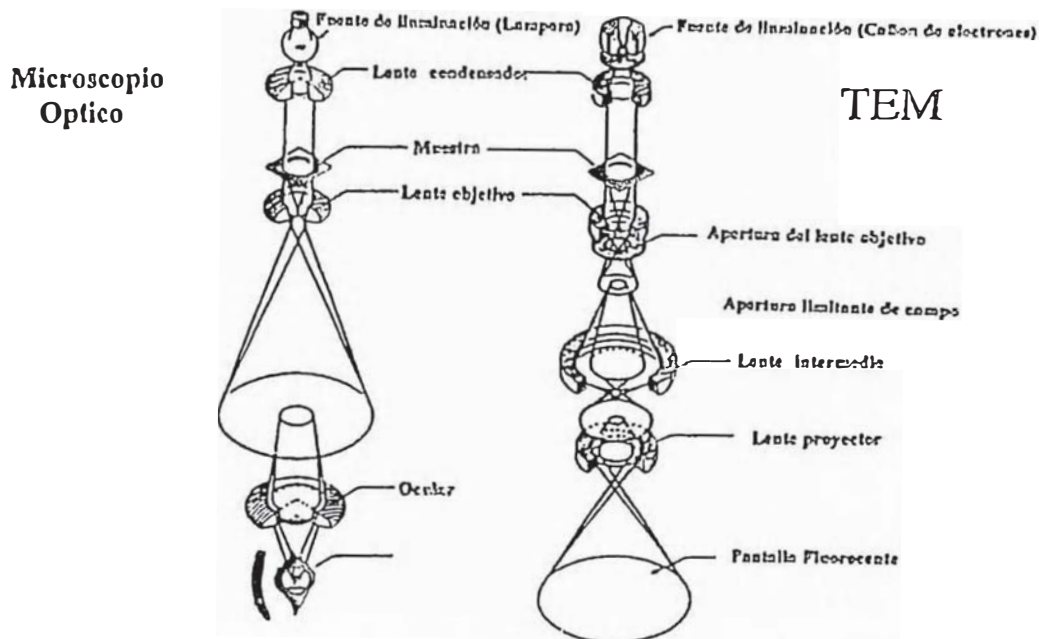


Figura 3.3 Esquema de un microscopio electrónico y óptico, se observan sus similitudes entre sus sistemas ópticos y sus diferencias entre sus fuentes de radiación y las lentes^[47]

Para la toma de las imágenes morfológicas en campo brillante se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión EM Philips 300 del Laboratorio de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias (UNI).

3.3 Métodos para fabricar películas delgadas vía la técnica sol-gel

3.3.1 Recubrimiento por inmersión

Según éste método, la formación de la película se divide en cinco etapas: (1) inmersión, (2) inicio de salida, (3) deposito, (4) drenaje y (5) evaporación (fig. 3.4 A). Con solventes no acuosos, como el alcohol, se evapora el solvente durante las etapas de salida, deposito y drenaje. El proceso de formación de la película se inicia cuando el substrato en movimiento entra en el líquido, una capa límite muy delgada de éste fluye mecánicamente llevando algo de líquido hacia la región donde será depositada, 3, en dicha región la capa límite se desdobra en dos (fig. 3.4 B). La capa interior se mueve con el substrato hacia arriba, mientras la capa exterior retorna al baño. El espesor de la película depositada está en relación con la posición del flujo de las capas, que se mueven de arriba hacia abajo^[5,44]

Durante la formación de la película en la región donde se ubica la película, compiten seis tipos de fuerzas: (1) la fuerza de la viscosidad del líquido que se arrastra por el movimiento del sustrato, (2) la fuerza de la gravedad, (3) la fuerza resultante debida a la tensión superficial en el menisco de la concavidad, (4) la fuerza inercial de la capa límite del líquido que va hacia la región donde será depositada, (5) el gradiente de tensión superficial y (6) la fuerza de la presión de unión y desunión (muy importante para películas de $< 1 \mu\text{m}$).

Cuando la viscosidad del líquido (η) y la velocidad del sustrato (U) son lo suficientemente grandes y la curvatura del menisco es pequeña, entonces el espesor (h) de la película depositada es proporcional a la viscosidad del líquido arrastrado ($\propto \eta U/\rho g$) y a la fuerza de gravedad ($\rho g h$)^[5 36]:

$$h = C_1 (\eta U/\rho g)^{1/2} \quad (3.2)$$

donde C_1 es una constante de proporcionalidad y tiene un valor de 0,8 para líquidos que presentan un comportamiento newtoniano, esto es cuando la velocidad de la tensión viscosa es proporcional al esfuerzo aplicado^[5]. Durante la formación de películas, si la velocidad del sustrato y la viscosidad del líquido no son muy elevadas, y considerando que la viscosidad del líquido arrastrado es proporcional a la tensión superficial de la interfase vapor-líquido (γ_{LV}), se obtiene una expresión para h deducida por Landau y Levich^[5]

$$h = 0,94 (\eta U/\gamma_{LV})^{1/6} (\eta U/\rho g)^{1/2} \quad (3.3)$$

rearraglando los términos tenemos:

$$h = 0,94 (\eta U)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (3.4)$$

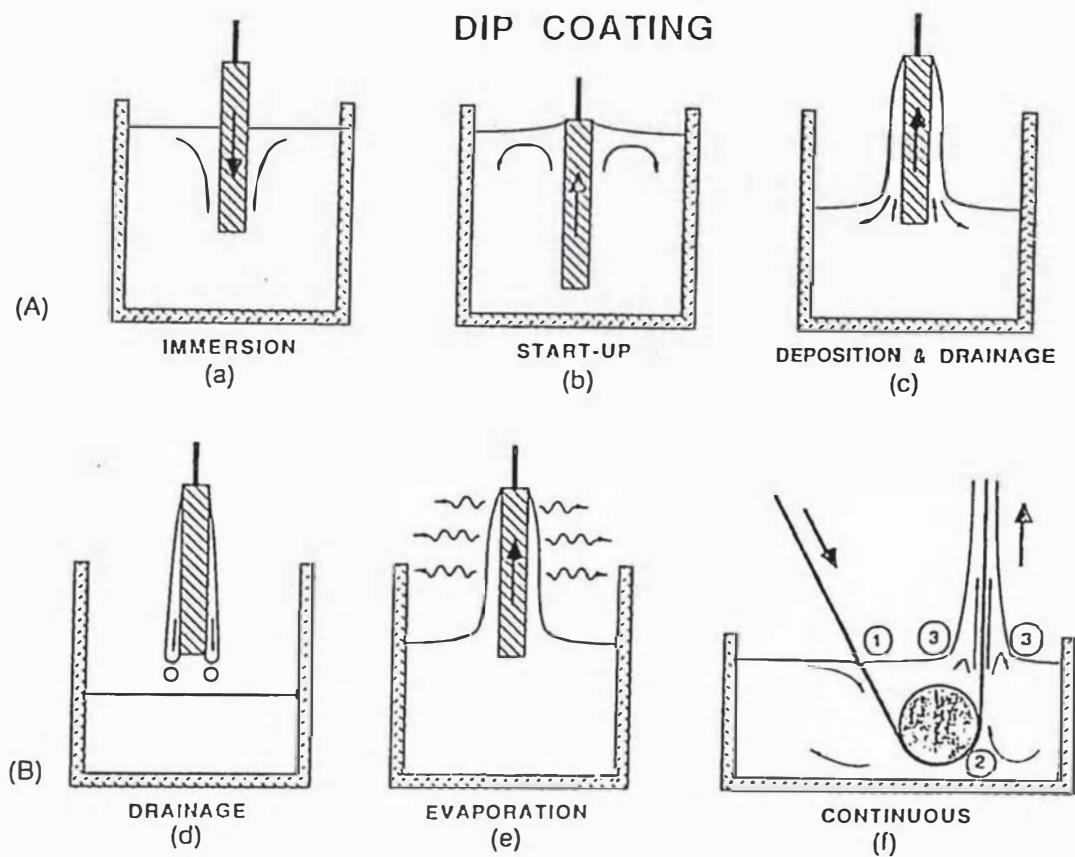


Figura 3.4 Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión^[5].

Por otro lado, los soles que presentan interacciones mutuas y repulsivas tienden a incrementar U , causando desviaciones del comportamiento predicho por la ecuación (3.4). Otros factores que influyen en tales desviaciones son: los gradientes de pH y gradientes de viscosidad. Además es necesario tener en cuenta que las ecuaciones (3.2.) a (3.4) asumen una viscosidad constante newtoniana e ignora los efectos de evaporación del fluido usado. Posiblemente dicho efecto incremente progresivamente la viscosidad de los geles, originando la formación de redes debido a un comportamiento no newtoniano del fluido^[5,36].

3.4 Caracterización morfológica y estructural de las películas de óxido de hierro

Las películas delgadas obtenidas fueron analizadas por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Mossbauer de transmisión (TMS) y de electrones de conversión (CEMS), para determinar su morfología y estructura.

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que nos permite estudiar la superficie de sólidos con gran magnificación. Las imágenes son formadas en el SEM de manera diferente al de un microscopio óptico. No se usan lentes objetivas, por lo que las imágenes son construidas punto a punto, similar a la formación de imágenes en un televisor. Un fino haz de electrones de alta energía se enfoca a un punto de la muestra y los electrones emitidos son coleccionados y amplificados dando una señal eléctrica. La señal es usada para modular la intensidad del haz de electrones en un tubo de rayos catódicos (CRT), un punto de la imagen es formado en la pantalla. Para construir la imagen completa el haz electrónico en el microscopio hace un barrido sobre un área de la superficie de la muestra^[48]. En la fig. 3.5 se muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

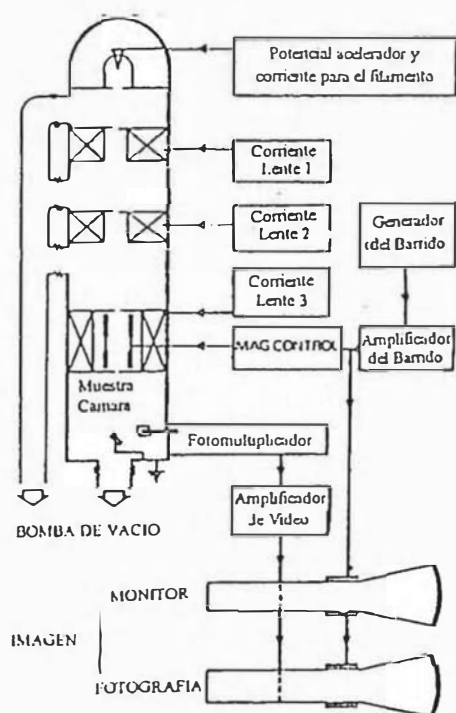


Figura 3.5 Diagrama esquemático de un Microscopio Electrónico de Barrido^[48]

Las imágenes de la superficie de las películas de óxido de hierro fueron obtenidas usando un Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI 500 del Laboratorio de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias (UNI)

3.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

Cuando un haz de rayos X monocromático, cuya fuente está alejada de la red (para obtener una onda plana), incide sobre la superficie de un cristal este es reflejado. Dicha reflexión solo ocurre cuando el ángulo de incidencia tiene ciertos valores. Esto significa que cada átomo del cristal se comporta como una fuente de onda difundida de amplitud reducida. La suma de las interferencias de todos los átomos nos da el haz difractado en una dirección determinada; entonces los rayos X serán difractados solamente si las ondas elementales, producidas por cada átomo están en fase. Estos valores dependen de la longitud de onda del haz incidente y de los parámetros de la red del cristal. Esto se conoce como la condición ó ley de Bragg cuya relación es:

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n \lambda \quad (3.5)$$

donde d es la distancia interplanar, θ el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal, λ la longitud de onda del haz de rayos X y n es un número entero. Los difractogramas de rayos X, de las películas, fueron tomadas en un difractómetro Philips PW 1730/10, del Instituto de Química Física de “Rocasolano” (Madrid). La fuente de radiación empleada fue Cu-K α operado a 30 Kv y 10mA, la longitud de onda de la radiación fue de $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. En la figura 3.10 se muestra el diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X.

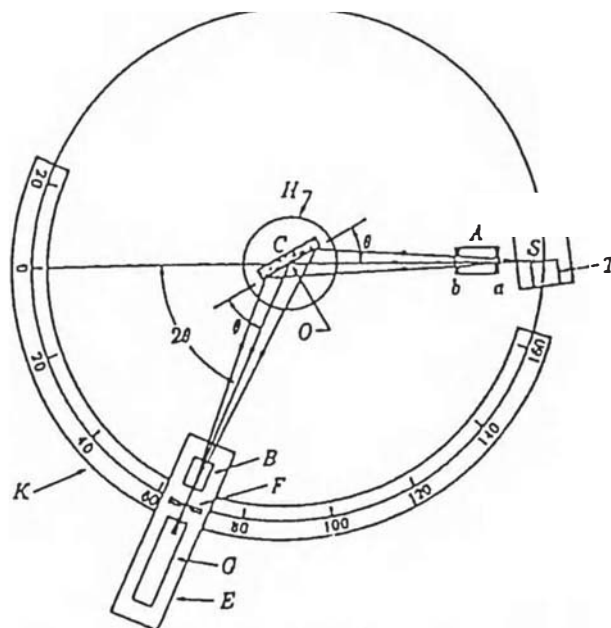


Figura 3.6 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X^[47]

3.4.3 Espectroscopía Mössbauer

3.4.3.1 Conceptos básicos

La espectroscopía Mössbauer se basa en el *efecto Mössbauer*, que consiste en la emisión y absorción nuclear resonante de fotones γ , sin pérdida de energía por retroceso, por núcleos atómicos^[48,49].

Esta técnica analítica, permite caracterizar la estructura y dinámica de los sólidos a escala atómica. Combinando medidas de parámetros de interacciones hiperfinas, fracción libre de retroceso y su dependencia con la temperatura es posible obtener información sobre la simetría, ordenamiento y enlace químico del entorno químico del núcleo analizado. Es posible también por esta técnica caracterizar materiales amorfos y obtener información de las propiedades fisicoquímicas localizadas en los entornos atómicos, en su interior o en las proximidades de la superficie del material estudiado. Los óxidos de hierro son los materiales que más ampliamente han sido caracterizados por dicha técnica^[48].

Otros conceptos^[49] básicos importantes son: los espectros de absorción y emisión, la energía de retroceso, absorción resonante y el factor de probabilidad f (Apéndice B, pág. B-6).

3.4.3.2 Parámetros hiperfinos

Interacciones Hiperfinas

Las interacciones de tipo eléctrico y/o magnético entre el núcleo y su entorno químico se conocen como *interacciones hiperfinas*. Los parámetros que caracterizan estas interacciones son: el *desplazamiento isomérico* (IS o δ), el *desdoblamiento cuadrupolar* (Δ , ΔEQ o QS) y el *campo magnético hiperfino* (H).

a. Interacciones electrostáticas

Son las interacciones entre la carga nuclear y las cargas que rodean al núcleo viene, las interacciones significativas son las del tipo monopolar (H_E) y la cuadrupolar (H_Q).

a.1 Interacción monopolar o isomérica (H_{IS})

Es la interacción del tipo coulombica entre la carga nuclear (distribución de volumen finito) y la distribución de cargas electrónicas (electrones s) que penetren en el núcleo ($|\Phi(o)|^2$), su expresión matemática es:

$$H_{IS} = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \langle R^2 \rangle |\Phi(o)|^2 \quad (3.6)$$

donde Ze es la carga nuclear, $\langle R^2 \rangle$ el promedio del cuadrado del radio nuclear y $|\Phi(o)|^2$ la densidad electrónica en el núcleo.

Como la interacción isomérica (H_{IS}) no depende del momento angular del núcleo, no produce desdoblamiento alguno en los niveles nucleares, sino solo un desplazamiento de los mismos (fig. 3.8a). Dicho desplazamiento se conoce como *desplazamiento isomérico* IS (o δ) y representa la diferencia entre la energía de los fotones emitidos y la de los absorbidos, su expresión matemática es:

$$IS = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \left(|\Phi(o)|_a^2 - |\Phi(o)|_e^2 \right) \left(\langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle \right) \quad (3.7)$$

donde $|\Phi(o)|_a^2$ y $|\Phi(o)|_e^2$ son las densidades electrónicas en el núcleo absorbente y emisor respectivamente, $\langle R_e^2 \rangle$ y $\langle R_f^2 \rangle$ son los promedios del cuadrado del radio del núcleo excitado y fundamental.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente la *interacción isomérica (isomer shift)* nos da información acerca del *estado oxidación* y de la *coordinación* del átomo estudiado. Los valores del IS se miden con referencia a un cero arbitrario que corresponde al IS de un compuesto determinado, generalmente una lámina metálica de α -Fe.

a.2 Interacción Cuadrupolar (H_Q)

Es la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo (electrones, iones, dipolos, etc.). Dicha interacción viene expresado por el hamiltoniano:

$$H_Q = \left[\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right] \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 + I_y^2) \right] \quad (3.8)$$

dónde $eq = |V_{zz}|$ y V_{zz} es el gradiente del campo en la dirección z , Q es el momento cuadrupolar del núcleo, I es el espín nuclear; I_x, I_y, I_z son los operadores del espín nuclear y η se conoce como parámetro de asimetría el cual viene relacionado con la gradiente del campo eléctrico. Debemos tener en cuenta que la interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración $(2I + 1)$ de los niveles nucleares. Tenemos que para $I \leq 3/2$ los autovalores de H_Q se describen por la siguiente ecuación:

$$E_Q(m_I) = \left[\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right] \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \eta^{2/3} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

donde $m_I = I, I - 1, \dots, -I$.

Como ejemplo tenemos que para el ^{57}Fe , el nivel fundamental, con $I_g = 1/2$, no se desdobra, de otro lado tenemos que el excitado, con $I_e = 3/2$, se desdobra en dos subniveles con $m_{3/2} = \pm 3/2$ y $\pm 1/2$, cuyas energías de perturbación vienen expresadas por las siguientes ecuaciones:

$$E_Q\left(+\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{e^2 q Q}{4} \right) \left(1 + \eta^{2/3} \right) \quad (3.10)$$

$$E_Q\left(+\frac{1}{2}\right) = -\left(\frac{e^2 q Q}{4} \right) \left(1 + \eta^{2/3} \right) \quad (3.11)$$

Como consecuencia de la degeneración de los niveles nucleares, el espectro Mössbauer de un absorbente policristalino, consta de dos líneas denominadas *doblete cuadrupolar* (fig. 3.8b), ambas generalmente de igual intensidad. La separación entre estas dos líneas se denomina *desdoblamiento cuadrupolar* QS (o ΔE_Q) y su expresión es:

$$QS = E_Q\left(\pm\frac{3}{2}\right) - E_Q\left(\pm\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{e^2 q Q}{2} \right) \left(1 + \eta^{2/3} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

Por lo tanto, se puede deducir que conociendo el valor de QS se puede obtener información sobre el *estado de oxidación*, el *número de coordinación* y la *distorsión de la red cristalina* del átomo estudiado.

b. Interacciones Magnéticas (H_M)

Se producen cuando los núcleos, que poseen momento magnético, pueden interactuar con un campo magnético H .

Se incluyen en dicho campo H , al campo externo y el propio campo del sólido (interno). Los electrones de la corteza producen campos internos o campos hiperfinos H_{hf} sobre el núcleo¹.

Dicha interacción se expresa de manera particular, si se elige como dirección del campo magnético al eje z ($H = H_0 e_z$):

$$H_M = -g_N \beta_N H_0 I_z \quad (3.13)$$

donde g_N es el factor nuclear de Landé y β_N es el magnetón de Bohr. Los valores propios de dicha interacción vienen descritos por la expresión:

$$E_M(m_I) = g_N \beta_N H_0 m_I \quad (3.14)$$

donde $m_I = I, I - 1, \dots, -I$.

La ecuación (3.14) nos indica que la interacción magnética rompe completamente los niveles nucleares degenerados, cuyos espines son $I \neq 0$, y desdobra cada nivel en $(2I + 1)$ subniveles, la variación entre cada subnivel viene expresado como $\Delta E = g_N \beta_N H_0$. Entre dichos subniveles se presentan transiciones permitidas² que cumplen las reglas de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$ y $\Delta I = 1$.

Como ejemplo tenemos que el ^{57}Fe tiene como nivel fundamental $I_g = \frac{1}{2}$ se desdobra en dos subniveles, de modo que existen seis transiciones permitidas (seis líneas en el espectro Mössbauer correspondiente) como se observa en la fig. 3.8c.

¹ Dicho campo tiene tres componentes: campo dipolar, campo orbital y campo de contacto de Fermi.

² Las intensidades de dichas transiciones vienen definidas por los coeficientes de Clebsch-Gordon

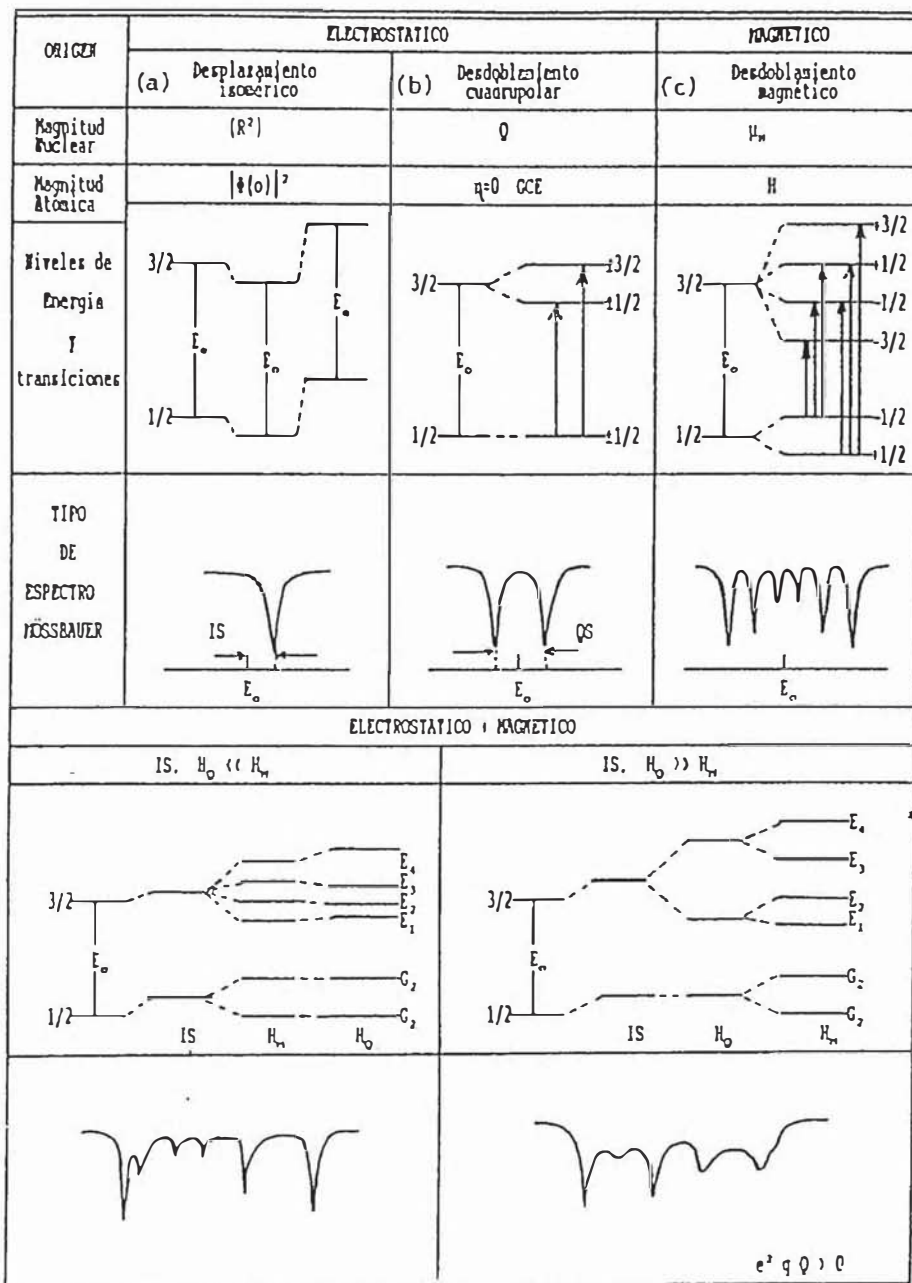


Figura 3.8 Interacciones hiperfinas para el núcleo de ^{57}Fe . a) Desplazamiento isomérico, b) Desdoblamiento cuadrupolar, c) Desdoblamiento magnético⁽⁴⁹⁾.

3.4.3.3 Espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión (CEMS)

Dicha técnica forma parte de la modalidad de trabajo por reflexión. Esta se basa en la detección de la radiación resonantemente emitida por los átomos Mössbauer del absorbente. Dicha modalidad nos permite realizar un análisis no destructivo de la muestra a diferentes profundidades, según el poder de penetración de la radiación emergente detectada. En la fig. 3.9 se muestra el esquema de desexcitación de un núcleo de ^{57}Fe después de la absorción resonante de fotones γ con energía de 14,4 KeV.

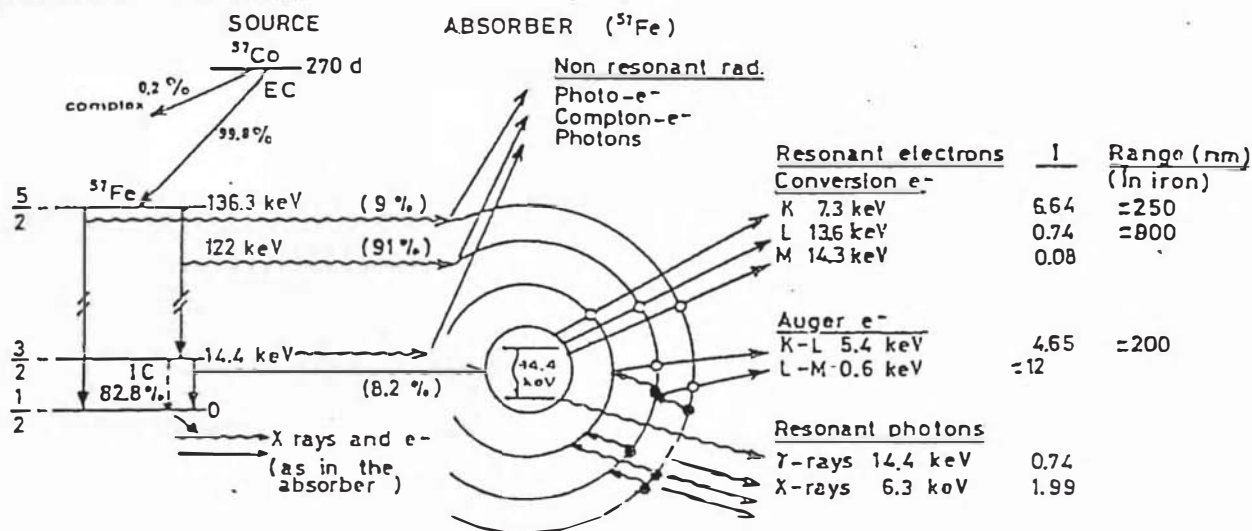


Figura 3.9 Radiaciones producidas por la desexcitación del nivel de 14,4 KeV del núcleo de ^{57}Fe ^[50].

Observamos en dicho esquema que el 10% de estas desexcitaciones producen fotones γ y el 90% *electrones de conversión* (principalmente electrones de la capa K). Como consecuencia del proceso de conversión interna se producen, además *rayos X* (a 6,3 KeV y 7,1 KeV) y *electrones Auger* KLL y LMM. Cada una de las radiaciones mencionadas posee un rango de escape en el absorbente, propiedad aprovechada para explorar distintos espesores de la muestra. Los electrones de conversión y los Auger al presentar profundidades de escape mucho menores que la radiación γ o X, permiten la exploración de capas próximas a la superficie (3 - 300 nm), por consiguiente CEMS es una técnica de análisis superficial. La sensibilidad (relación señal/ruido) puede llegar a ser mayor en CEMS que en la modalidad por transmisión (TMS) y la cantidad mínima de isótopo necesario para la resonancia en CEMS puede llegar a ser de 10 a 1000 veces menor que la necesaria para la empleada en la modalidad de transmisión. De otro lado, la obtención de espectros CEMS a bajas temperaturas es muy complicado, por las limitaciones de los detectores debido a que los gases operan sólo hasta la temperatura en la cual el gas de conteo se condensa^[49].

3.4.3.4 Espectroscopía Mössbauer por transmisión (TMS)

Esta es la modalidad de trabajo usual, mediante el cual los fotones γ atraviesan la muestra (fotones transmitidos) los que son detectados y registrados simultáneamente. Bajo ésta técnica es posible analizar muestras a temperatura ambiente y también a bajas temperaturas.

Los espectros Mössbauer (Apéndice B, pág. B-7) del sistema película/substrato, fueron registrados a temperatura ambiente (RT) en la modalidad de electrones de conversión (CEMS) y a temperatura de 20K en la modalidad de transmisión (TMS); usando un espectrómetro Mössbauer con una fuente de $^{57}\text{Co/Rh}$ con aceleración constante. Para la modalidad de CEMS se empleó un contador de placas paralelas. Dichas mediciones se llevaron a cabo en el Instituto de Química-Física “Rocasolano”, Madrid (España).

3.5 Caracterización óptica y electroquímica de películas delgadas

3.5.1 Voltametría cíclica

Es una técnica electroquímica muy importante para caracterizar películas delgadas; consiste en aplicar un potencial variable entre el electrodo de trabajo (ET) y el contraelectrodo (CE). Dicho potencial aplicado es función del tiempo y usualmente es una función del tipo triangular (fig. 3.10); para cada valor de potencial V , medido entre el ET y el ER, se tiene un valor de la corriente I , obteniéndose así una gráfica de I vs V , denominada *voltagrama* (fig. 3.11). La inserción ó extracción de iones en un determinado proceso electrónico puede ser controlado eligiendo un barrido de potencial adecuado y mediante los análisis de los voltagramas es posible conocer si los procesos de coloración y decoloración de las películas electrocromáticas son reversibles o irreversibles^[37].

Los experimentos de voltametría cíclica en el presente trabajo se realizaron con un potencióstato Wenking POS 73, conectado a una computadora personal para la adquisición de los valores de voltaje y corriente, del Laboratorio de Películas Delgadas.

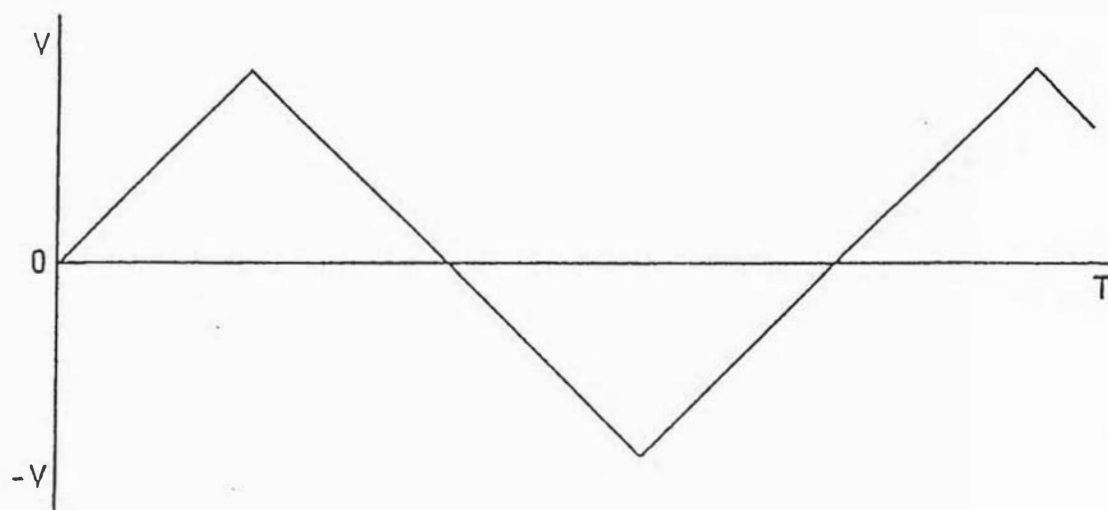


Figura 3.10 Potencial triangular entre el electrodo de trabajo (ET) y el electrodo de referencia^[37].

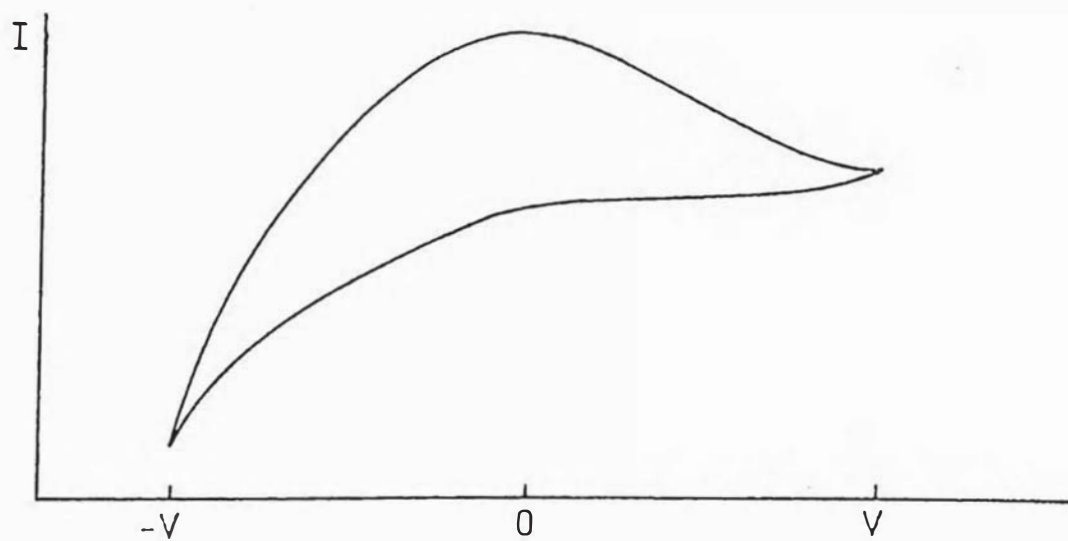


Figura 3.11 Voltograma característico^[37].

3.5.2 Transmitancia espectral

Mediante ésta técnica es posible analizar el comportamiento óptico del material electrocrómico, en las regiones ultravioleta, visible, infrarrojo cercano y lejano del espectro electromagnético. De manera que el comportamiento de las películas puedan ser clasificadas como buenos o malos reflectores en ciertos rangos del espectro electromagnético. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz (desde el ultravioleta al infrarrojo, incluido el visible) sobre la película y el haz transmitido o reflejado de la misma es detectado (fig. 3.12).

Las medidas de transmitancia espectral ex-situ se realizaron con un espectrofotómetro OPTOMETRIC RS-325 del Laboratorio de Películas Delgadas.

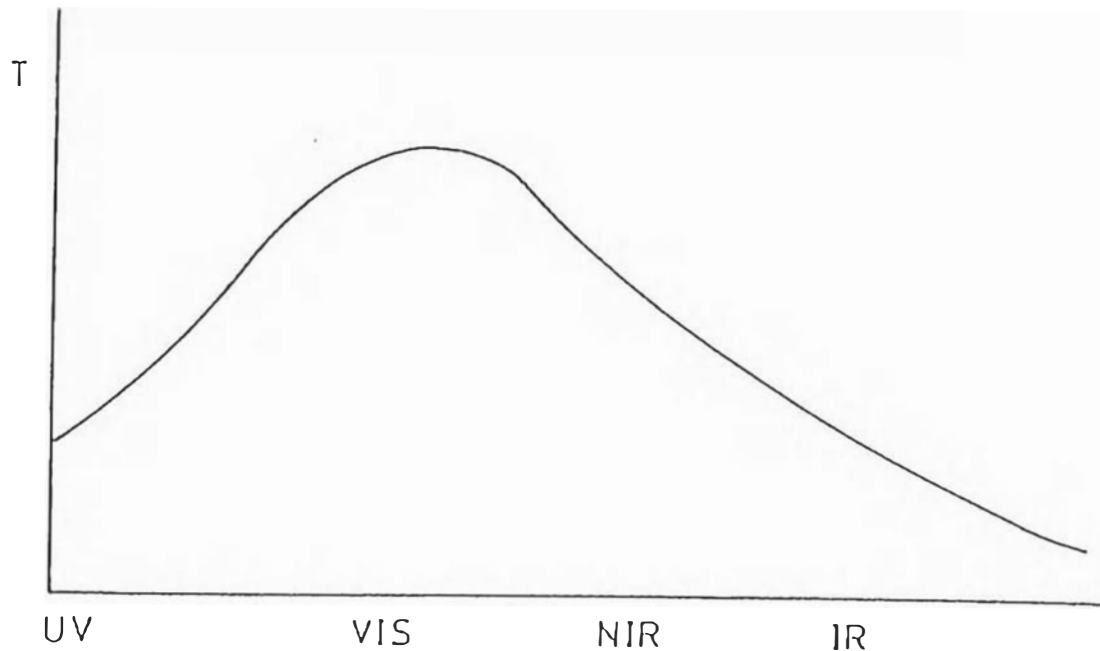


Figura 3.12 Curva de transmitancia versus la longitud de onda del haz aplicado sobre una película⁽¹⁷⁾

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se describen los resultados experimentales obtenidos, los cuales han sido dividido en cuatro partes, de acuerdo a la secuencia:

- Preparación de los soles de Fe^{3+} .
- Caracterización estructural y morfológica de los soles de Fe^{3+} .
- Fabricación de las películas delgadas de óxido de hierro.
- Caracterización morfológica y estructural de las películas delgadas de óxido de hierro.

4.1 Preparación de soles de Fe^{3+}

La preparación de los óxidos hidratados de hierro tales como el: $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ han sido motivo de numerosos estudios por ser promotores de dispositivos de registro magnético. Los métodos convencionales de su preparación se basan en la formación de precipitados acuosos después de adicionarles una base; con estos métodos se hace difícil el control adecuado de su morfología. Contrariamente, el proceso sol-gel ofrece una considerable ventaja, al permitir predecir, desde el inicio la estructura final del óxido que se va obtener. Los soles de Fe^{3+} se han preparado a partir de una solución acuosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5g/50 ml agua tridestilada equivalente a 0,37 M), adicionando lentamente a dicha solución 5,5 mL de $\text{NH}_3(\text{ac})$ al 25 % lentamente (aproximadamente en 30 minutos) y con agitación constante; esto da lugar que se vaya formando un precipitado marrón (la mezcla sólido/líquida alcanza un pH ~ 9-10). La cantidad de amoníaco agregado a la solución férrica se determinó por titulación (fig. 4.1), agitando constantemente la disolución y midiendo en todo momento la variación del pH con un electrodo de membrana epóxica (con electrodo de referencia de Ag/AgCl incluido) y conectado a un pH-metro digital. El sólido formado fue lavado con agua tridestilada, para eliminar el exceso de iones $\text{NH}_4^+(\text{ac})$ y $\text{Cl}^-(\text{ac})$ y separándolos del líquido de lavado por centrifugación. La peptización y polimerización se lleva a cabo adicionando lentamente y con agitación constante, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac})$ al 60%, originando la formación de los soles de Fe^{3+} después de 12 horas de reacción. La solución reactiva formada es de color marrón-oscuro (figuras 4.11a y b) y contiene sólido en exceso, el cual fue separado por filtración

con papel Whatman N°42 . Los reactivos empleados fueron de grado P.A., y el agua tridestilada con un contenido menor de 0,20 ppm de silicio. A continuación en la Tabla 4.1 se describen las propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados:

Tabla 4.1 Algunas propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados

Reactivo	Pureza (%)	P.M. (g/mol)	Densidad (g/ml)	solubilidad ^{20°}
FeCl ₃ .6H ₂ O	99,0	270,30	-	920 g/l
NH ₃ (ac)	25,0	17,03	0,91	soluble
CH ₃ COOH	99,7	60,05	1,05	soluble

La formación de los polímeros de Fe³⁺ dependen fundamentalmente de la cantidad de ácido acético añadido. Para concentraciones mayores del 60% de ácido acético, no hay formación de dichas especies; a concentraciones menores la formación es muy lenta y en proporción muy pequeña. Para determinar el volumen necesario de ácido acético (al 60% en volumen) se hizo cálculos estequiométricos con respecto al peso inicial de la sal. En la Tabla 4.2 se muestran los volúmenes de ácido acético calculados:

Tabla 4.2 Volúmenes de CH₃COOH añadido al precipitado formado

Número de moles	Peso de ácido acético (g)	Volumen ácido acético (100%)	Volumen ácido acético (60%)	Observaciones
1	1,121	1,10	2,00	(a)
2	2,420	2,30	4,00	(a)
3	3,363	3,20	5,30	(a)
4	4,484	4,30	7,10	(a)
5	5,605	5,30	9,00	(b)
6	6,726	6,40	10,6	(b)
7	7,847	7,50	12,5	(c)
8	9,680	9,20	15,3	(d)

^(a) no hay formación del polímero ^(b) ligera formación del polímero ^(c) mayor formación del polímero ^(d) formación total del polímero

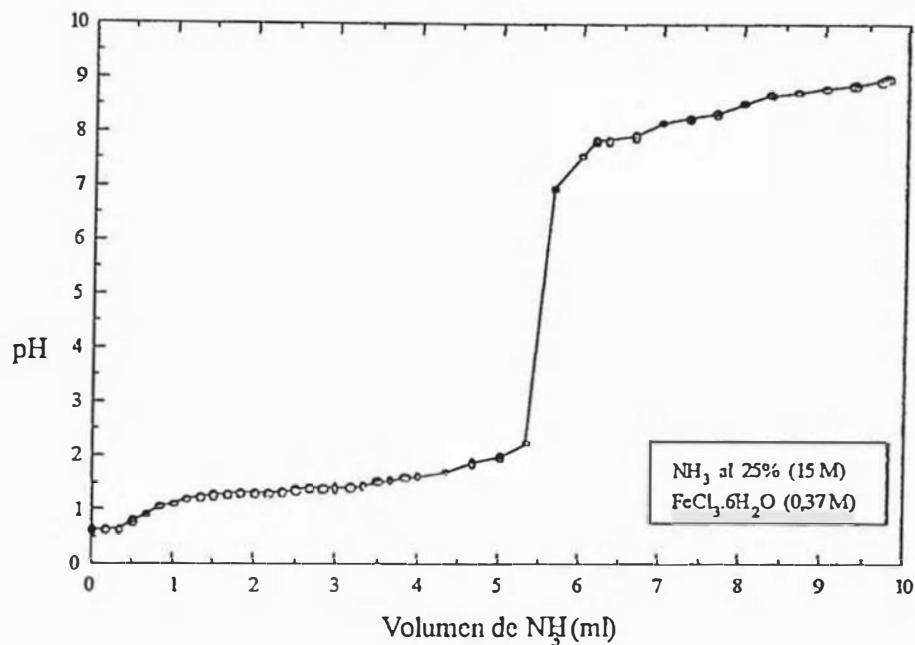


Figura 4.1 Variación del pH de la solución férrica vs la cantidad de amoníaco agregado

4.2 Caracterización estructural y morfológica de los soles de Fe³⁺

La caracterización estructural se realizó mediante la espectroscopia visible e infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La caracterización morfológica se hizo por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

4.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas más importantes de caracterización en nuestro presente trabajo, por que los soles de Fe³⁺ estabilizados con ácido acético presentan modos vibracionales en ésta región del espectro electromagnético.

En la figs. 4.2 y 4.3 se muestran los espectros de transmisión infrarroja de los soles de Fe³⁺ preparados y del ácido acético concentrado, respectivamente. Si comparamos los

espectros se observan que existen diferencias principalmente en los modos de vibración del grupo carboxilato (COO^-). En la fig. 4.2 observamos, el modo vibracional del agua tipo *stretching* $\nu(\text{OH}_2)$ a 3492 cm^{-1} (pico 1), no se presenta el modo de vibración tipo *bending* del agua $\delta(\text{OH}_2)$. Además se pueden observar las vibraciones tipo *bending* de los grupos oxihidrilo $\delta(\text{OH})$ a 1109 y 992 cm^{-1} , picos 9 y 11 respectivamente.

Adicionalmente a dichos modos se observan vibraciones a 1452 y 1419 cm^{-1} (picos 5 y 6) pertenecientes a los grupos monodentados del acetato tipo *stretching* asimétrico $\nu_a(\text{COO}^-)$ y simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ respectivamente. El modo vibracional del ácido libre $\text{C}=\text{O}$, se ubica a 1687 cm^{-1} (pico 4). En la Tabla 4.3 se resumen los valores de los picos presentes en los soles de Fe^{3+} y la asignación de estos a los modos de vibración característicos que presenta.

Tabla 4.3 Modos de vibración característicos de los soles de Fe^{3+}

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Modo de vibración característico
1	3492	$\nu(\text{OH}_2)$
2	2936	$\nu(\text{CH})$
3	2879	$\nu(\text{CH})$
4	1647	$\delta(\text{C}=\text{O})$
5	1452	$\nu_a(\text{COO})$
6	1419	$\nu_s(\text{COO})$
7	1334	$\delta(\text{CH}_3)$
8	1209	$\delta(\text{C}-\text{H})$
9	1109	$\delta(\text{OH})$
10	1040	$\rho_r(\text{CH}_3)$
11	992	$\delta(\text{OH})$
12	918	$\delta(\text{C}-\text{C})$

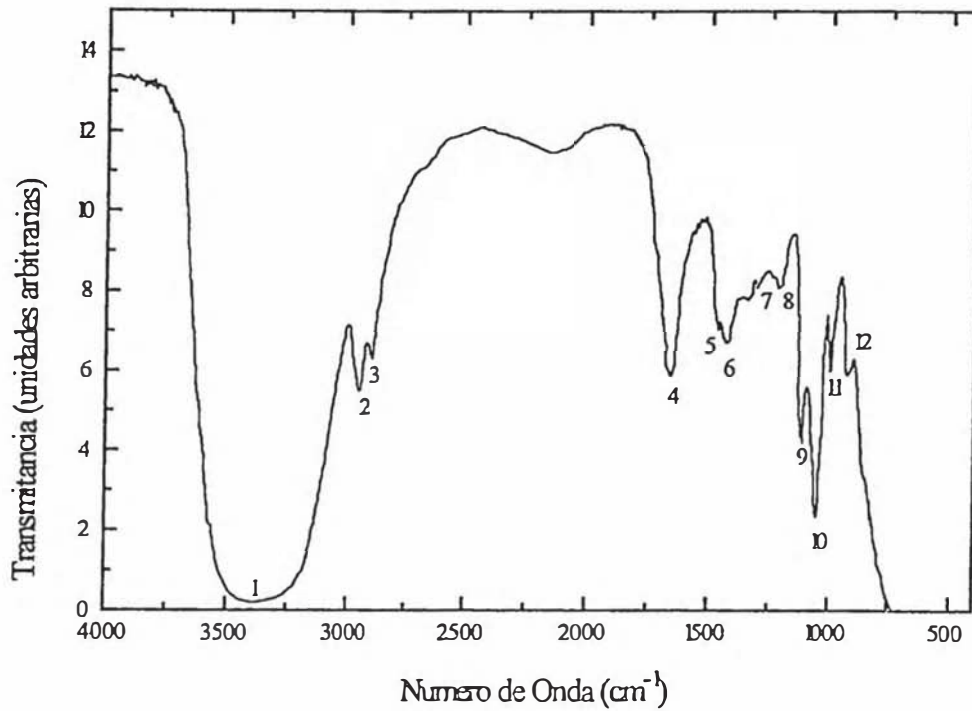


Figura 4.2 Espectro de absorción infrarrojo de los soles de Fe³⁺.

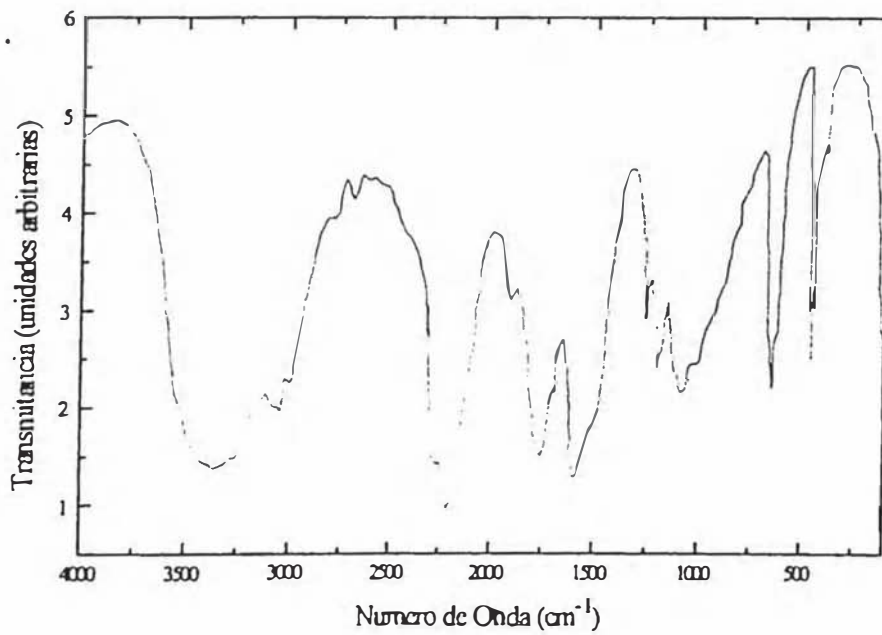


Figura 4.3 Espectro de absorción infrarrojo del ácido acético concentrado

4.2.2 Espectroscopía visible

Los soles de Fe^{3+} fueron sometidos a medidas espectrofotométricas en el visible, para estudiar la intensidad de las transiciones electrónicas.

En la fig. 4.4 se muestra el espectro electrónico de los soles de Fe^{3+} y sus disoluciones en 10, 5 y 1 ml de agua tridestilada; denominadas *sol 1*, *sol 2*, *sol 3* y *sol 4*, respectivamente. Para una mejor resolución del espectro original (*sol 1*) hemos hecho una ampliación de dicho espectro (fig. 4.5). En el podemos apreciar una banda ancha entre 300 y 700 nm con tres picos solapados. De otro lado, los espectros de las disoluciones (*sol 2*, *sol 3* y *sol 4*) presentan también bandas anchas de 300 a 600 nm, con un incremento del corrimiento hacia la zona UV a medida que se aumenta el contenido de agua. Las disoluciones (*sol 2* y *sol 3*) presentan dos picos solapados con intensidades similares. Contrariamente la disolución (*sol 4*) presenta dos picos solapados con diferentes intensidades, el más intenso se ubica de 300 a 400 nm y el menor intensidad entre 400 y 500 nm, respectivamente. Una característica común de estos cuatro espectros es que son bandas débiles con pequeños valores para el coeficiente de extinción molar (ϵ).

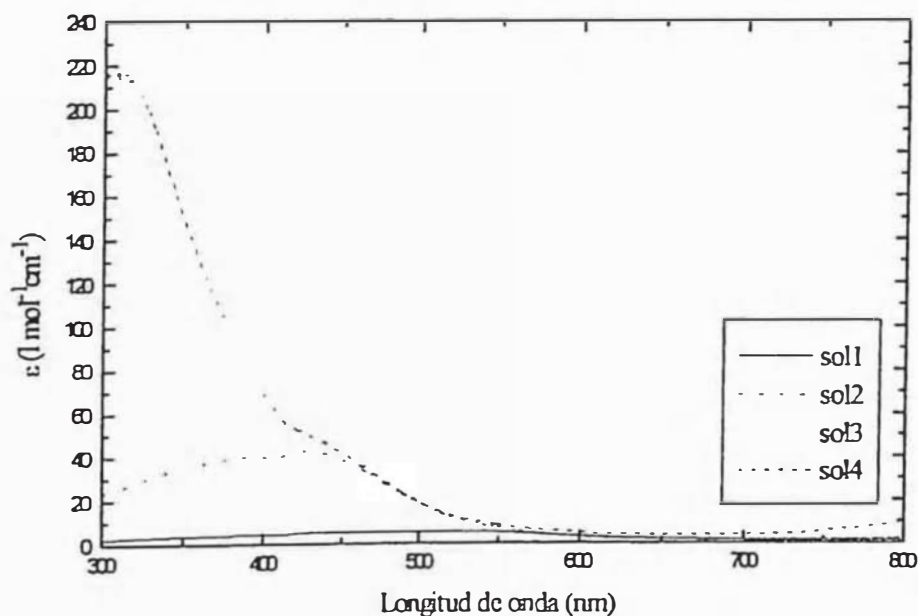


Figura 4.4 Espectro electrónico visible de los soles de Fe^{3+} , (a) *sol 1*: solución inicial, (b) *sol 2*: 10 ml solución inicial / 90ml H_2O , (c) *sol 3*: 5 ml solución inicial / 95 ml de H_2O , (d) *sol 4*: 1 ml solución inicial / 99 ml de H_2O .

Para interpretar los espectros electrónicos de manera adecuada, es necesario conocer las intensidades de dichas transiciones. Estas se obtienen calculando los parámetros siguientes: la longitud de onda a la que ocurre la transición (λ), el coeficiente de extinción molar máximo (ϵ_{\max}), la amplitud de banda media ($\Delta \tilde{\nu}$) y la fuerza del oscilador (f). En la fig. 4.5 se muestra el análisis del espectro para la solución original (*sol 1*); identificándose tres picos (enumerados como 1, 2 y 3). La curva ha sido resuelta desdoblándola en componentes simétricas y aproximándolas a curvas Gaussianas o funciones de error de Gauss (ver Apéndice B-2)). Los cálculos de tales funciones se han realizado usando el programa ORIGIN 3.5 en una computadora personal. Dichos resultados se muestran en la Tabla 4.4.

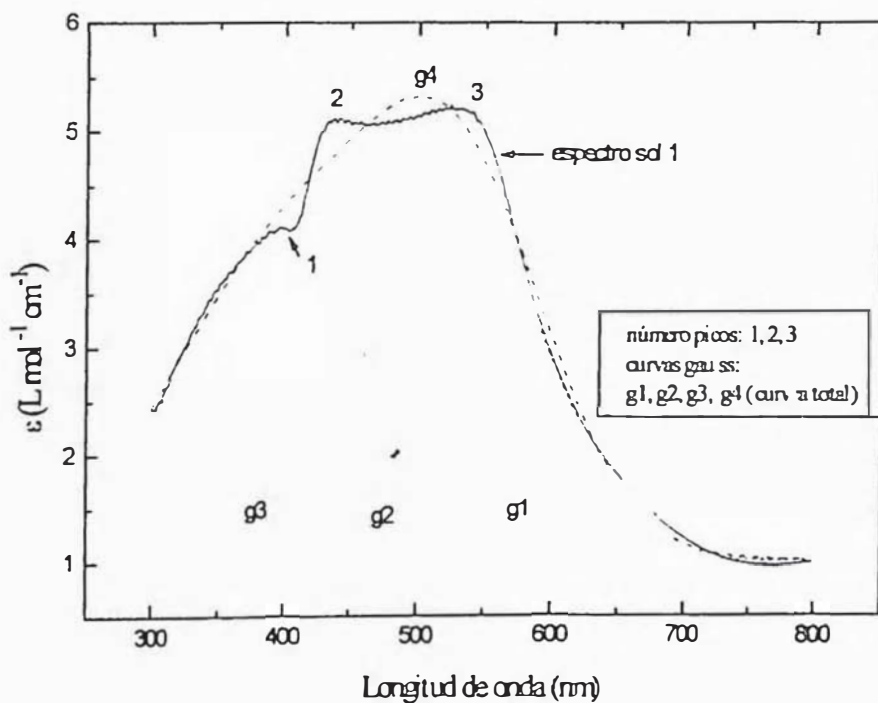


Figura 4.5 Espectro electrónico de los iones de Fe^{3+} (*sol 1*) con ajustes de los picos presentes a funciones de error de Gauss.

Tabla 4.4 Parámetros del espectro de absorción de los soles de Fe³⁺

Pico	λ (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$10^{-5} f^a$
1	396	60924	4.1	110
2	447	38241	5.1	86
3	529	74316	5.2	170

^a Fuerza del oscilador (L mol⁻¹ cm⁻²)

De manera similar a lo realizado en el párrafo precedente, se observan en las figs. 4.6, 4.7 y 4.8 el análisis de los espectros electrónicos con aproximación a curvas Gaussianas de las disoluciones *sol 1*, *sol 2* y *sol 3*, respectivamente. En la Tabla 4.5 se detallan los parámetros calculados para dichos espectros.

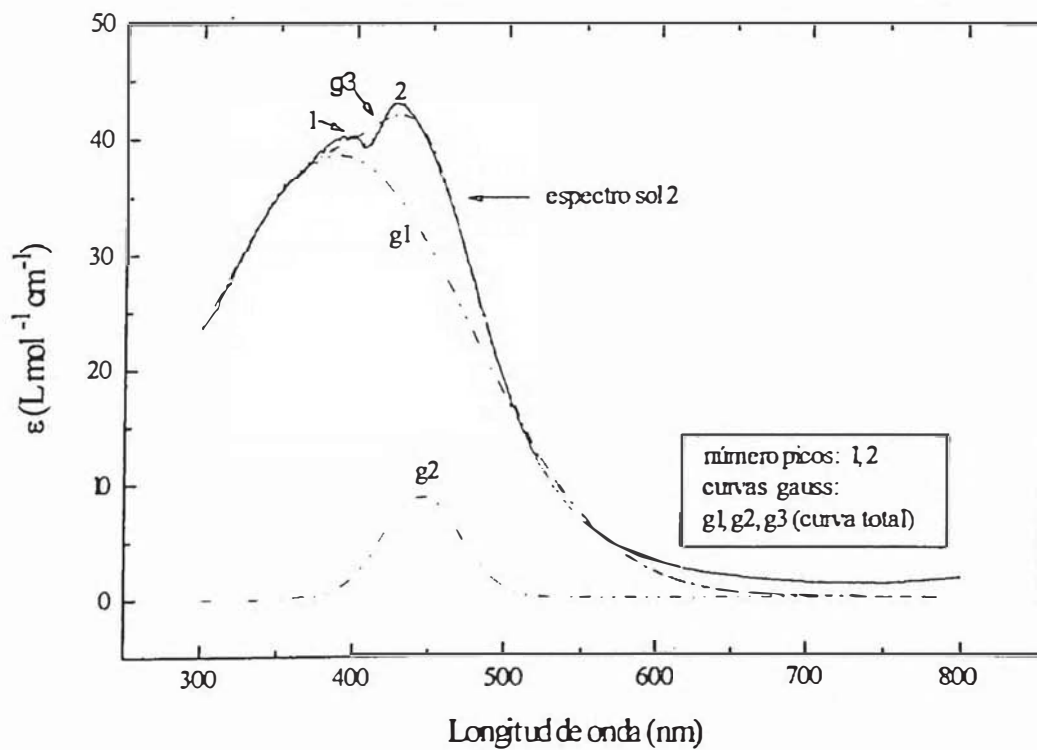


Figura 4.6 Espectro electrónico de la disolución *sol 2* con ajustes de los picos presentes a funciones de error de Gauss

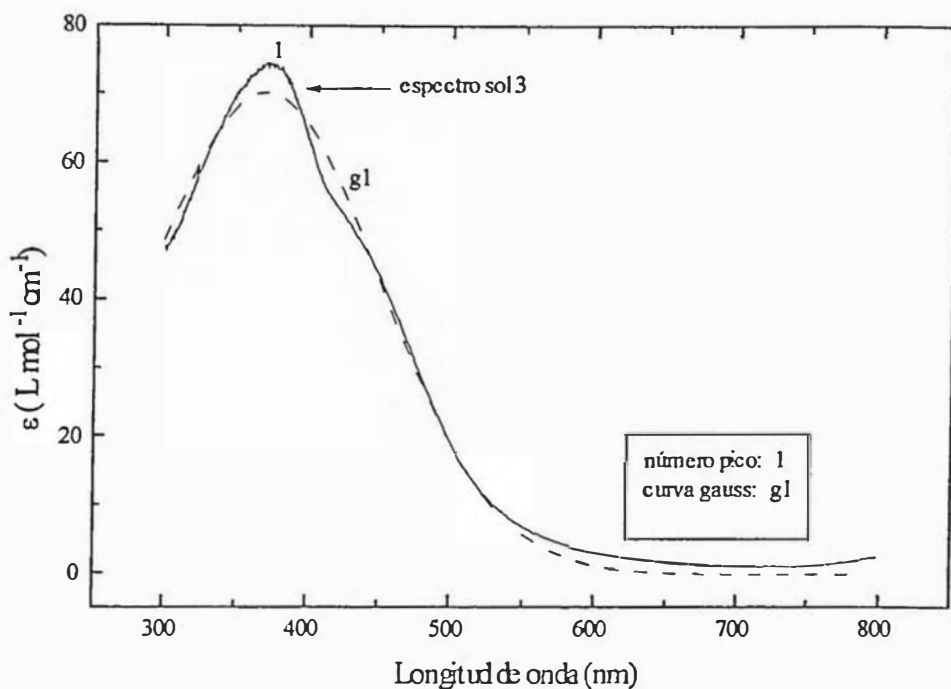


Figura 4.7 Espectro electrónico de la disolución *sol 3* con ajuste del pico presente a una función de error de Gauss.

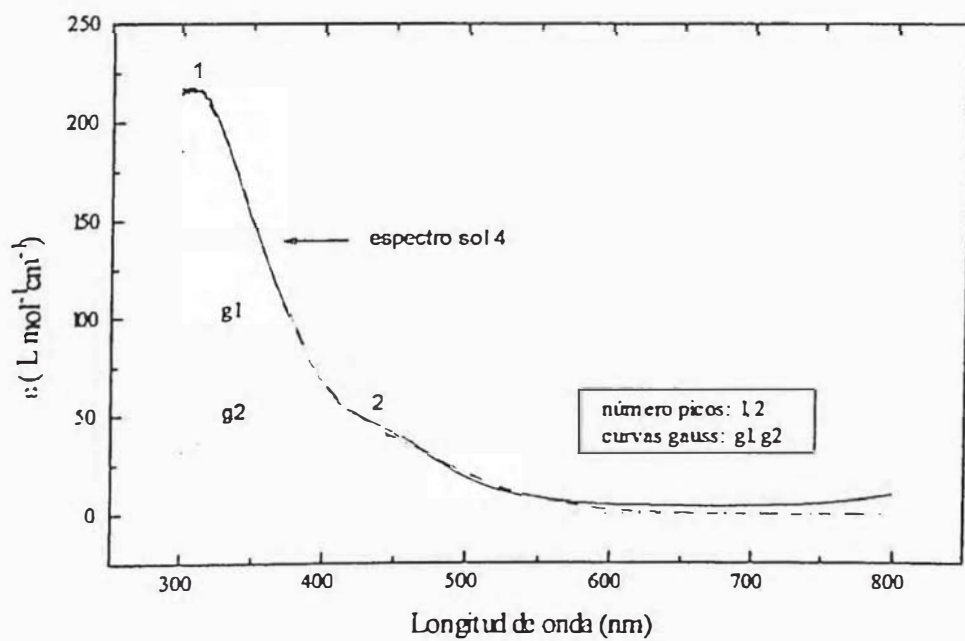


Figura 4.8 Espectro electrónico de la disolución *sol 4* con ajuste de los picos presentes a funciones de error de Gauss.

Tabla 4.5 Parámetros de las intensidades de las bandas de los espectros electrónicos de las disoluciones de los soles de Fe³⁺

Disolución	Pico	λ (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$10^{-5}f^a$
sol 2	1	388	56392	40,1	993
	2	445	193843	42,9	3651
sol 3	1	369	61717	74,3	2013
sol 4	1	299	106325	217,9	10171
	2	385	57998	51,2	1304

^a Fuerza del oscilador (L mol⁻¹cm⁻²)

4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías de los soles de Fe³⁺ fueron obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en diferentes zonas. Estas nos revelan resultados interesantes sobre la morfología de las partículas preparadas. En la fig. 4.9 (a) observamos, como las partículas de forma esférica se van aglomerando desde las más pequeñas hasta aquellas de dimensiones mayores. La micrografía de otra zona (fig. 4.9 (b)) revela que las partículas, inicialmente esféricas, se aglomeran hasta formar estructuras que se componen de un núcleo oscuro con zonas brillantes y una corteza oscura, lo que indicaría que probablemente hay una diferente composición entre ellas.

También se obtuvieron patrones de difracción de otras dos zonas (C y D), en la que podemos observar que estos presentan además de anillos definidos, los denominados anillos de Debye debido a la naturaleza policristalina de la muestra (figs. 4.10 (a) y (b)).

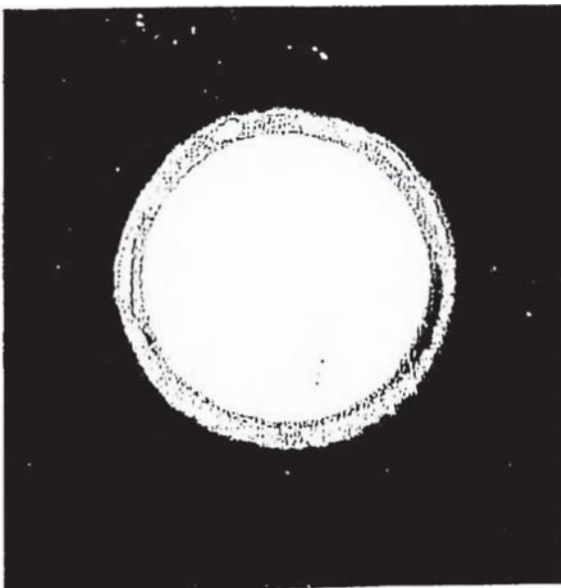


(a)



(b)

Figura 4.9 Micrografías TEM obtenidas de los soles de Fe^{3+} . (a) Zona A: se observan partículas esféricas que se aglomeran hasta formar partículas de mayor tamaño. (b) Zona B: Esta zona presenta partículas de dimensiones mayores, con una estructura del tipo corteza-núcleo con un delgada capa superficial.



(a)



(b)

Figura 4.10 Espectros de difracción obtenidas por TEM. (a) Zona C y (b) Zona D: en ambos casos se observan anillos definidos y de Debye, indicando la naturaleza policristalina de las partículas

4.3 Fabricación de las películas delgadas de óxido de hierro

La fabricación de las películas de óxido de hierro se llevó a cabo en dos etapas:

- Condiciones de los soles para ser depositados.
- Procedimiento de fabricación de las películas delgadas.

4.3.1 Condiciones de los soles de Fe^{3+} para ser depositados

Los soles de Fe^{3+} preparados no tienen una viscosidad lo suficientemente elevada como para que se adhieran sobre la superficie del sustrato durante el proceso de recubrimiento; esto motivó que se incrementara la viscosidad de la solución, añadiendo glicerol al 85% P.A., que forma oligómeros orgánicos^[10] con los iones Fe^{3+} .

Otras sustancias orgánicas que pueden incrementar la viscosidad de los soles son etilenglicol, etil acetilacetato, polivinilbutiral^[10]. En la Tabla 4.5 se muestran las condiciones del ajuste de la viscosidad de los soles de Fe^{3+} .

Tabla 4.4 Condiciones de ajuste de la viscosidad de los soles de Fe^{3+}

Muestra	Volumen de los soles (ml)	Volumen de glicerol (ml)	Viscosidad (centipoises)
1	2,0	2,0	11,5
2	2,0	4,0	23,0
3	2,0	6,0	40,0
4	2,0	8,0	64,0
5	2,0	10,0	90,0

Las soluciones con proporciones de volúmenes 1:1 de soles y glicerol fueron las más óptimas para depositarlas sobre los substratos. Las demás soluciones con proporciones mayores de glicerol, al ser mas viscosas, permiten una mejor adherencia de la solución sobre los substratos; sin embargo diluyen en mayor proporción el contenido de los soles disminuyendo la cantidad de material a depositar. Además, luego del tratamiento térmico dichas películas presentan grumos sobre la superficie, que se incrementan a medida que se eleva la temperatura.

4.3.2 Procedimiento de fabricación de las películas delgadas

Para la preparación de las películas de óxido de hierro se usó la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating). El procedimiento experimental seguido se muestra de manera esquemática en la fig. 4.11:

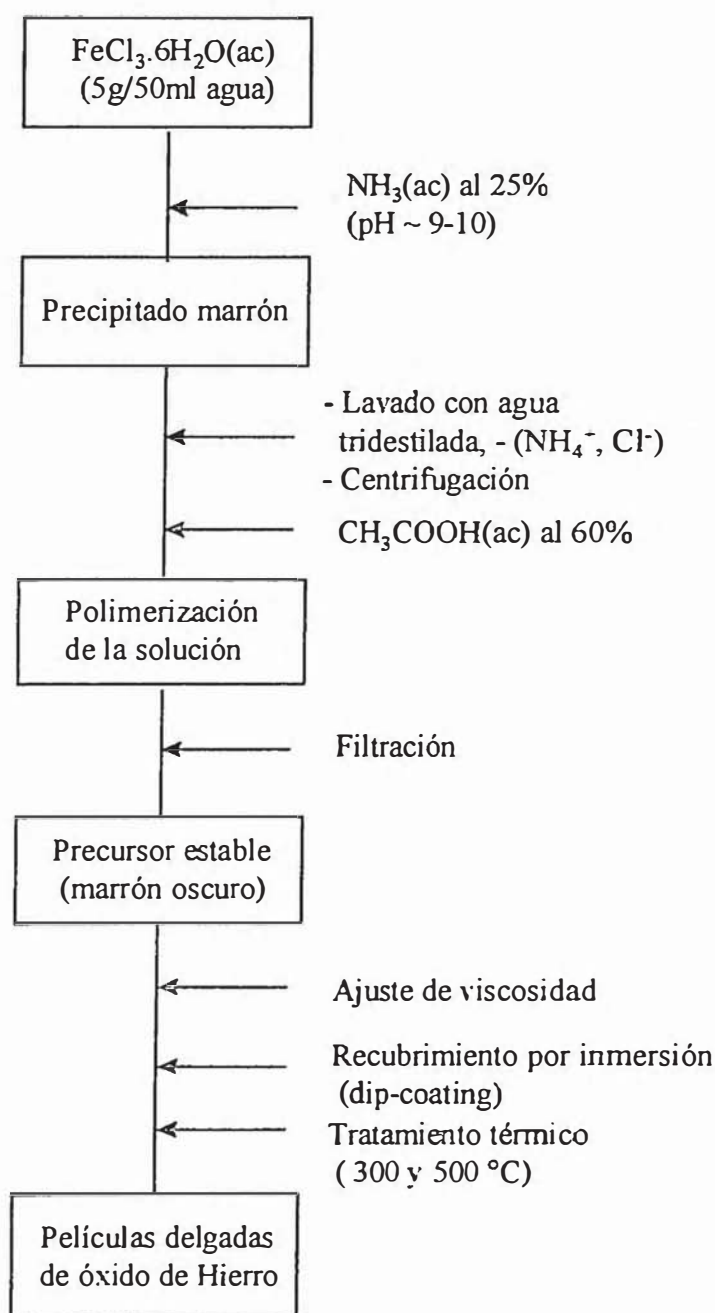


Figura 4.11 Diagrama en bloques del proceso de fabricación de películas delgadas de óxido de hierro.

Las películas se fabricaron depositando los soles de Fe^{3+} sobre substratos de vidrio y vidrio pre-recubierto con óxido de estaño-indio (material conductor) y con dimensiones de 20x20 mm. Los substratos de vidrio fueron previamente lavados con ácido clorhídrico al 30% en volumen, detergente neutro y agua tridestilada, aquellos con recubrimiento de óxido de estaño-indio de manera similar pero sin ácido clorhídrico, ambos tipos de substratos fueron secados a 70 °C.

La formación de las películas se realizó empleando la técnica de recubrimiento por inmersión, que consiste de un equipo mecánico que introduce y extrae el substrato del precursor a una velocidad de elevación de 6,5 cm/min por medio de un motor a pasos. Las películas de los xerogeles secos fueron tratados térmicamente a 300 y 500 °C por 30 minutos, para cada temperatura, hasta obtener los óxidos de hierro. Se hicieron 3 recubrimientos para cada muestra; antes de un nuevo recubrimiento se hizo el tratamiento térmico respectivo a las temperaturas mencionadas y de este modo incrementar el espesor de las películas. En la Tabla 4.5 se describen los parámetros de fabricación de las películas para diferentes tratamientos térmicos: 200, 250, 350, 400 y 500 °C, respectivamente.

Tabla 4.5 Parámetros de fabricación de películas delgadas de óxido de hierro

Muestra	Substrato	Velocidad de inmersión (cm/min)	Número inmersión.	Temperatura tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (min)	Número tratamient. Térmicos
1	vidrio/ITO ^a	6,50	3	200	30	3
2	vidrio/ITO	6,50	3	250	30	3
3	vidrio/ITO	6,50	3	300	30	3
4	vidrio/ITO	6,50	3	350	30	3
5	vidrio/ITO	6,50	3	400	30	3
6	vidrio/ITO	6,50	3	500	30	3

^a ITO : Óxido de estaño dopado con indio

4.4 Caracterización morfológica y estructural de las películas delgadas de óxido de hierro

La caracterización morfológica de las películas delgadas de óxido de hierro se hizo por microscopía electrónica de barrido (SEM). La caracterización estructural mediante la difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopia Mössbauer en la modalidad de electrones de conversión (CEMS), y de transmisión (TEM).

4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías electrónicas de barrido fueron registradas usando diversas muestras depositadas sobre substratos de vidrio. Para obtener vistas de la morfología de los granos de óxido de hierro fue necesario romper la adherencia de la película al substrato. El rompimiento fue inducido desde la base del substrato para minimizar los efectos de fractura de las películas. Dicho proceso se realizó en una solución diluida de H_2SO_4 al 10% en agua destilada, por 10 minutos, para lograr que los bordes de los granos fueran visibles. Las muestras no atacadas fueron usadas comparativamente para observar el efecto de la morfología y estructura de las películas.

En la fig. 4.12 (a) y (b) se muestran las micrografías SEM de la superficie de las películas con tratamientos térmicos de 300 °C, la zona analizada es la misma pero con diferentes magnificaciones. Podemos observar en ellas granos policristalinos con un tamaño promedio de $\leq 0,25 \mu m$. Por otro lado la fig. 4.13 (a) y (b) nos muestra las micrografías SEM de las películas con tratamientos térmicos de 500 °C; (a) y (b) corresponden a micrografías de la misma zona, pero con magnificaciones diferentes. En este caso se observan, que los granos también son policristalinos pero de mayores dimensiones que las películas tratadas a 300 °C, con un tamaño promedio $> 0,5 \mu m$

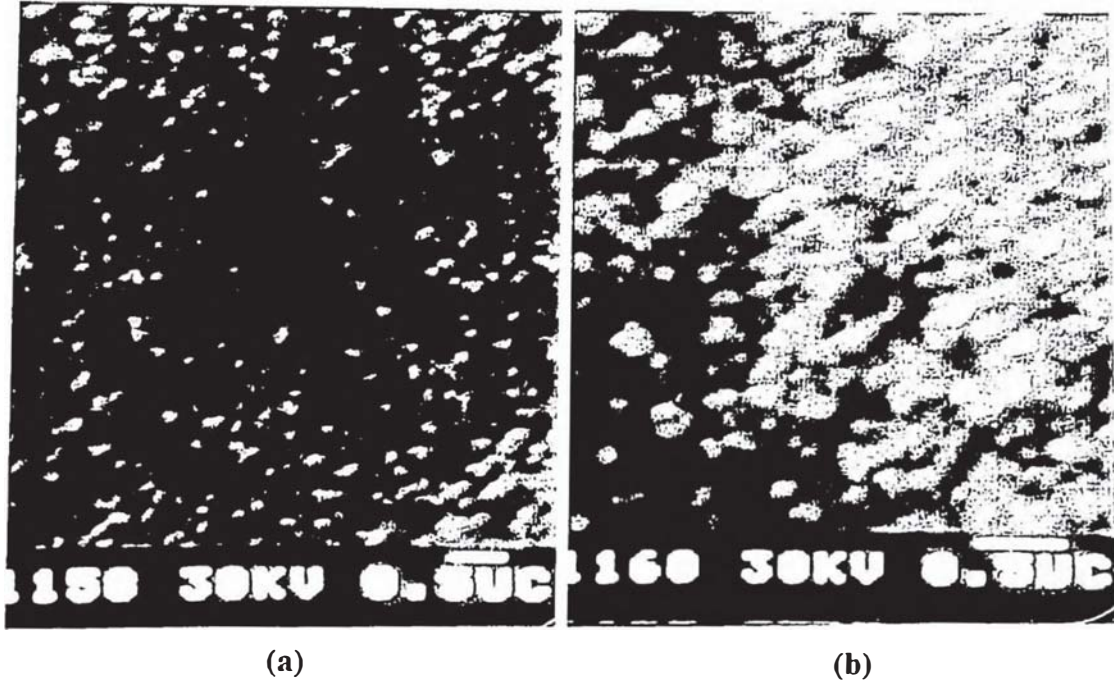


Figura 4.12 Micrografías SEM de películas de óxido de hierro preparadas por la técnica de recubrimiento por inmersión (substrato: vidrio), tratadas térmicamente a 300 °C. (a) magnificación: 10000X , (b) magnificación: 20000X

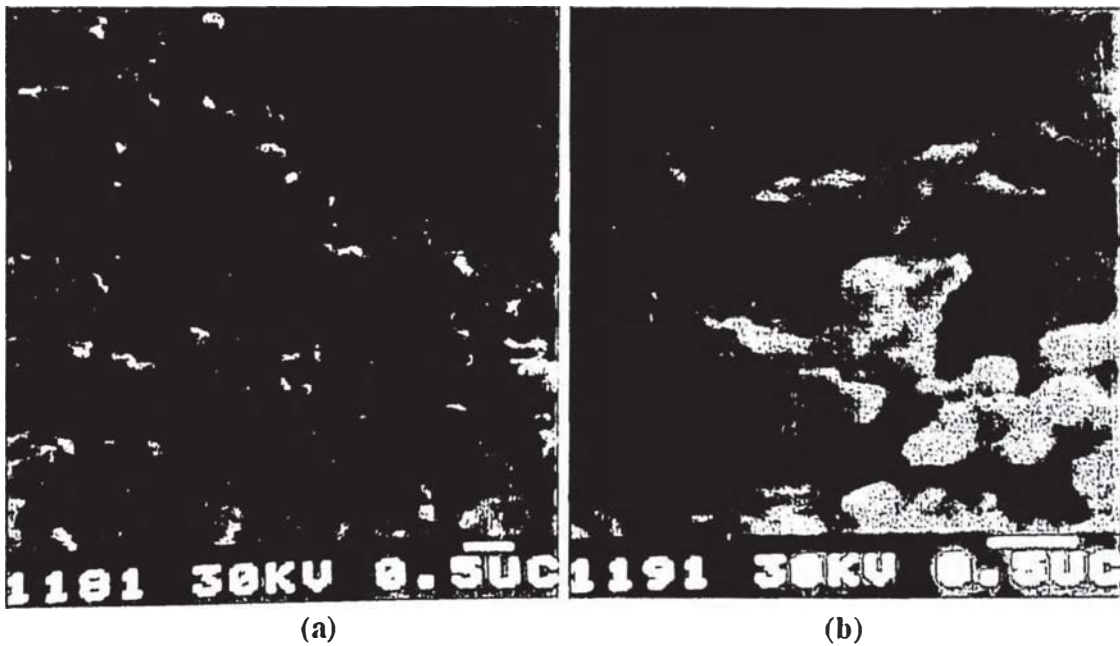


Figura 4.13 Micrografías SEM de películas de óxido de hierro preparadas por la técnica de recubrimiento por inmersión (substrato: vidrio), tratadas térmicamente a 500 °C. (a) magnificación: 10000X , (b) magnificación: 20000X

4.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 4.14 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las películas fabricadas por la técnica recubrimiento por inmersión. Las películas con tratamientos térmicos a 300 °C no presentan picos de difracción, indicando que el óxido obtenido en dichas condiciones presenta una estructura amorfa o tamaños de grano muy pequeños (nanoestructuras). Contrariamente las películas con tratamientos térmicos a 400 y 500 °C si presentan picos de difracción. La primera presenta sólo un pico de difracción situado a $2\theta = 33.2^\circ$ correspondiente al plano cristalino(104) de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS-ICDD. 1990).

La segunda presenta cuatro picos de difracción situados a: $2\theta = 24,1^\circ, 33,2^\circ, 35,5^\circ$ y $54,1^\circ$ asociados a los correspondientes planos cristalinos (012), (104), (110) y (116), respectivamente, de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS-ICDD.1990). Los resultados nos indican que el incremento de la temperatura de tratamiento térmico de las películas nos permite estabilizar el óxido de hierro desde una estructura amorfa (nanoestructuras) hasta una cristalina ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

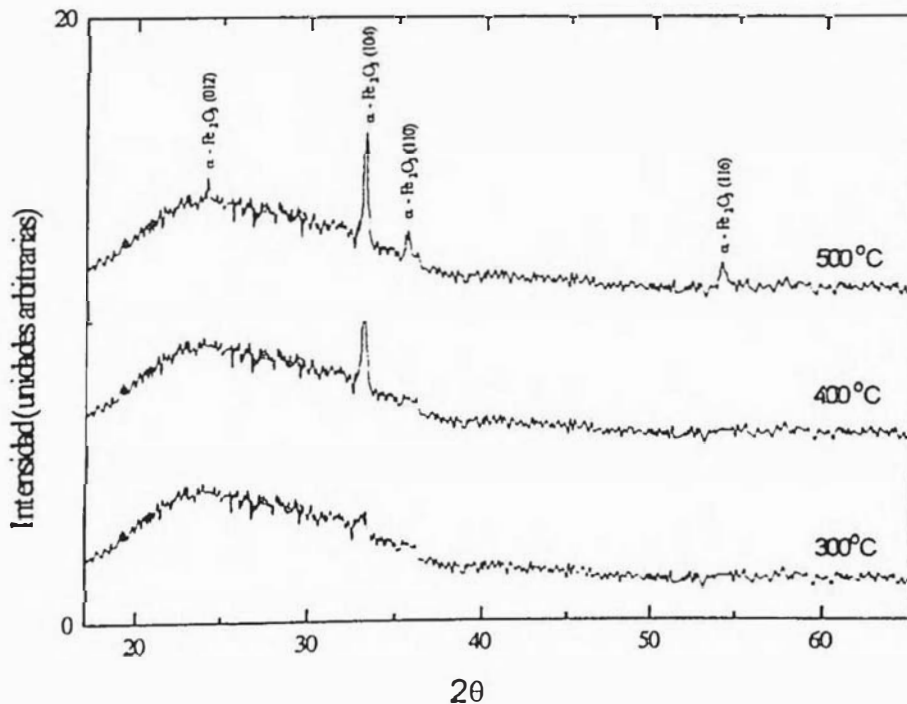


Figura 4.14 Espectros de difracción de rayos X de las películas fabricadas por la técnica recubrimiento por inmersión. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio.

4.4.3 Espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión (CEMS)

Obtuvimos los espectros Mössbauer de las películas con tratamientos térmicos a 300 y 500 °C en la modalidad de Electrones de Conversión (CEMS) a temperatura ambiente.

En la Tablas 4.6 y 4.7 se muestra los parámetros hiperfinos de ajuste del espectro CEMS (fig. 4.17) obtenidos a temperatura ambiente.

Tabla 4.6 Parámetros hiperfinos¹ de la muestra tratada a 300 °C

δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kG)	Compuesto
$0,37 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,04$	0,52	—	Oxido hierro spm ²

¹ Espectro CEMS ajustado a un doblete

² Oxido de hierro en estado superparamagnético

Tabla 4.7 Parámetros hiperfinos¹ de la muestra tratada a 500 °C

δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kG)	Compuesto
$0,38 \pm 0,02$	$-0,220 \pm 0,05$	0,50	525 ± 8	Hematita ²

¹ Espectro CEMS ajustado a una distribución de campos hiperfinos (40 sextetos con relación de intensidades $3x:1:1:x:3$, siendo el mejor $x = 2,3$)

² Hematita: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

El espectro CEMS de las películas tratadas a 300 °C (fig. 4.15 (a)), muestran un doblete ancho cuyos parámetros hiperfinos (Tabla 4.6) son similares a los obtenidos para los siguientes productos en estado superparamagnético: oxohidróxidos, ferrhidritas, hematita, maghemita. Los difractogramas de rayos X de dichas películas no muestran ningún pico cristalino, indicando, de acuerdo con los resultados Mössbauer, que los recubrimientos son microcristales o partículas ultrafinas. Contrariamente las películas tratadas a 500 °C (fig. 4.15 (b)) muestran un sexteto bien definido con parámetros hiperfinos correspondientes a la hematita. Los difractogramas de rayos X de dichas películas muestran picos cristalinos correspondiente a dicho óxido de acuerdo con los espectros Mössbauer.

4.4.4 Espectroscopía Mössbauer por transmisión (TMS)

Se obtuvo el espectro Mössbauer por transmisión, a una temperatura de 20K, de la muestra tratada a 300 °C. En la Tabla 4.8 se describen los parámetros hiperfinos de ajuste y en la fig. 4.16 se muestra el espectro TMS obtenido.

Tabla 4.3 Parámetros hiperfinos de ajuste a 20K de la muestra tratada a 300 °C

δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	H (kG)	Area (%)	Compuesto
$0,47 \pm 0,02$	- 0,02(3)	0,78(5)	458(2)	48	γ -FeOOH ¹
$0,52 \pm 0,02$	0,00(3)	0,71(5)	498(2)	52	α -FeOOH ²

¹ γ -FeOOH: Lepidocrocita

² α -FeOOH: Goetita

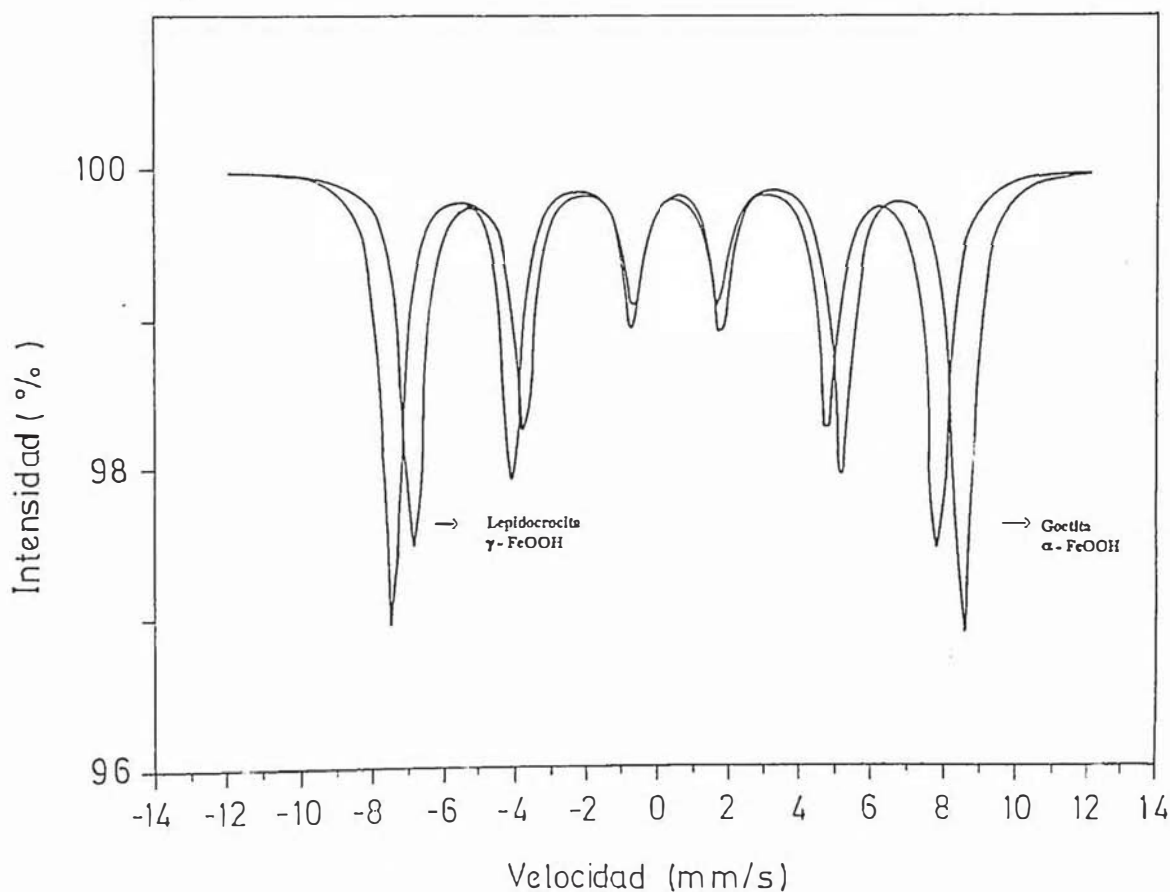


Figura 4.16 Espectro Mössbauer por transmisión (muestra en polvo) tomado a 20 K de películas delgadas de óxido de hierro, depositadas por la técnica de recubrimiento por inmersión. Con tratamiento térmico a 300 °C por 30 minutos.

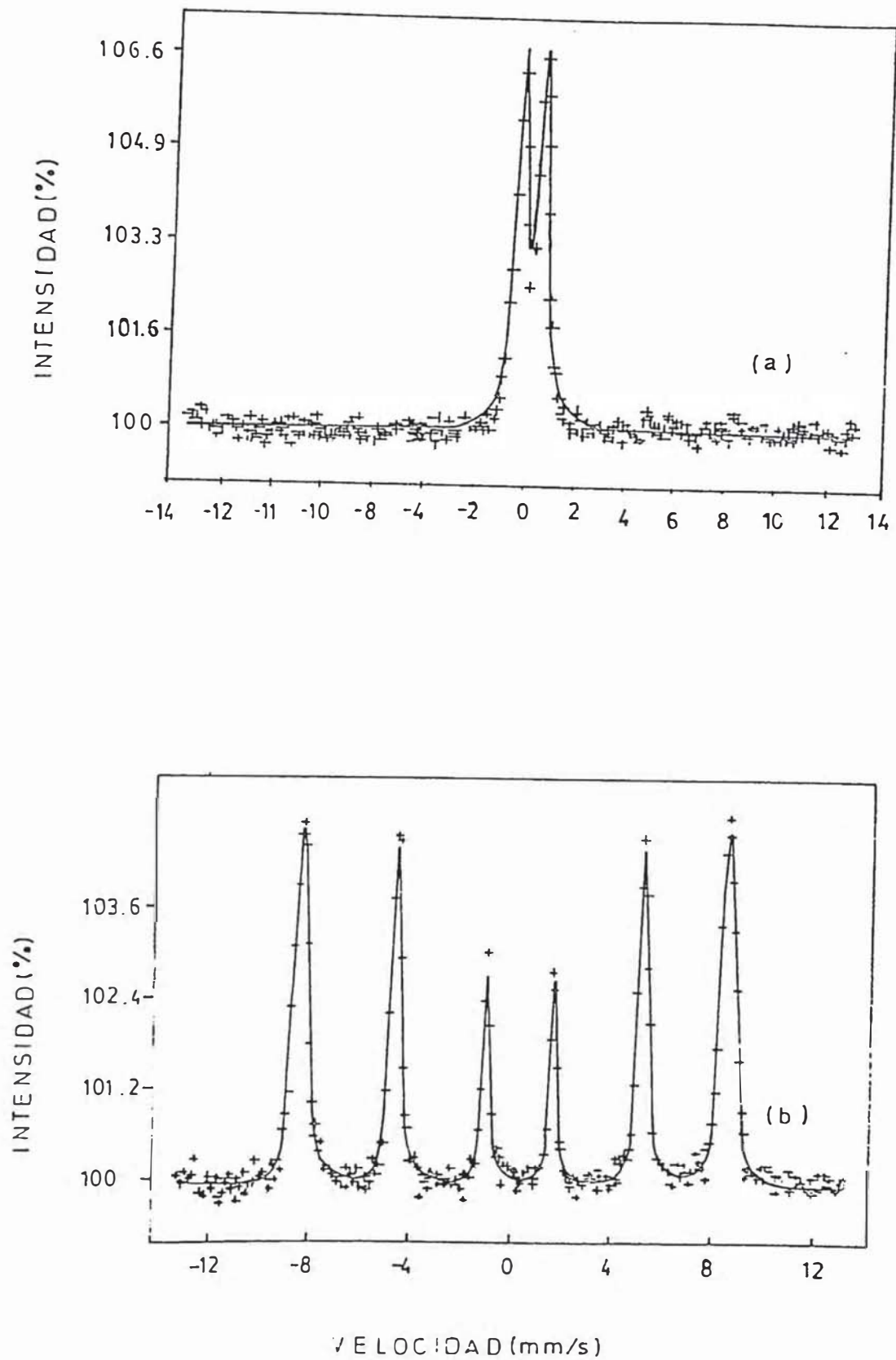


Figura 4.15 CEMS tomado a temperatura ambiente (RT) de las películas delgadas de óxido de hierro depositadas por la técnica del recubrimiento por inmersión. Con tratamientos térmicos (a) a 300 °C y (b) a 500 °C, durante 30 minutos.

4.5 Caracterización óptica y electroquímica

4.5.1 Voltametría cíclica

El comportamiento electrocrómico de las películas de óxido de hierro fue caracterizada electroquímicamente en una celda de tres electrodos, conteniendo una solución acuosa de NaOH (10^{-3} M) como electrolito. Como electrodo de trabajo (ET) se utilizó la película electrocrómica de óxido de hierro, como contraelectrodo o electrodo auxiliar (EA) se utilizó una lámina de platino y como electrodo de referencia calomel saturado (ER). Las medidas de voltametría cíclica (figs. 4.17 y 4.18) se realizó a una velocidad de barrido de 10 mV/s, para la películas con tratamientos térmicos a 300 y 500 °C, respectivamente.

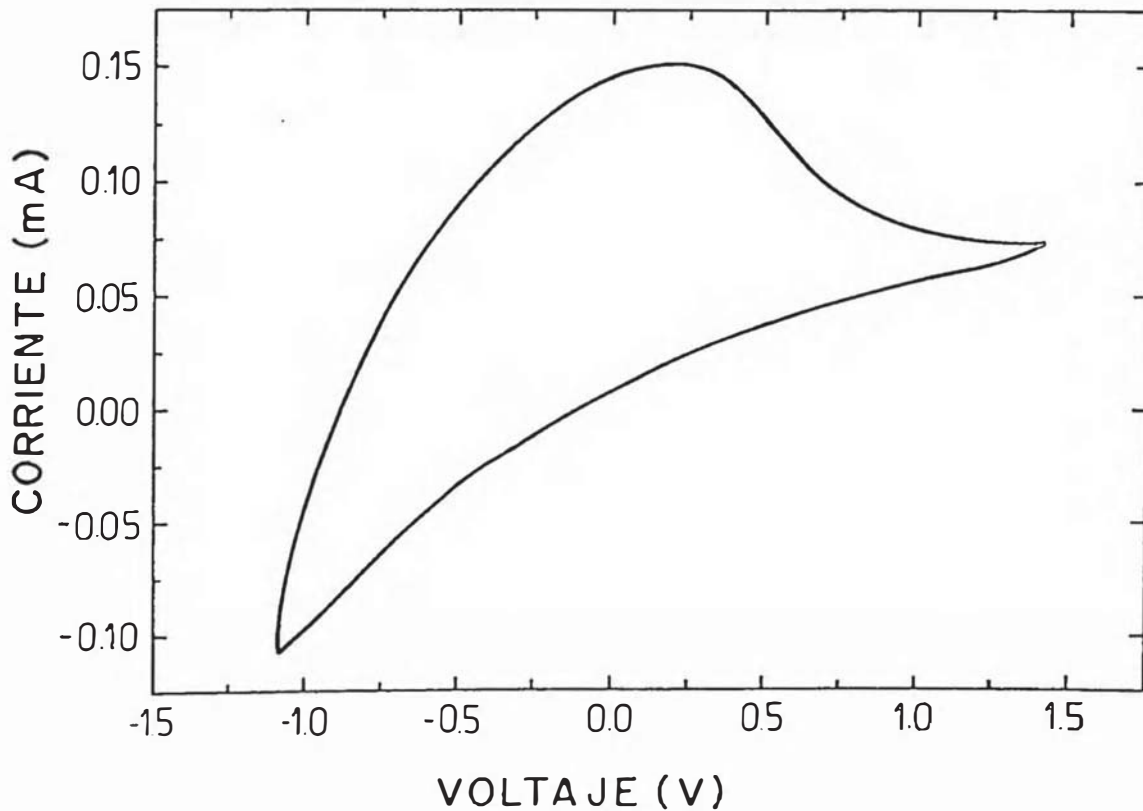


Figura 4.17 Voltametría cíclica de una película delgada de óxido de hierro, con tratamiento térmico a 300 °C

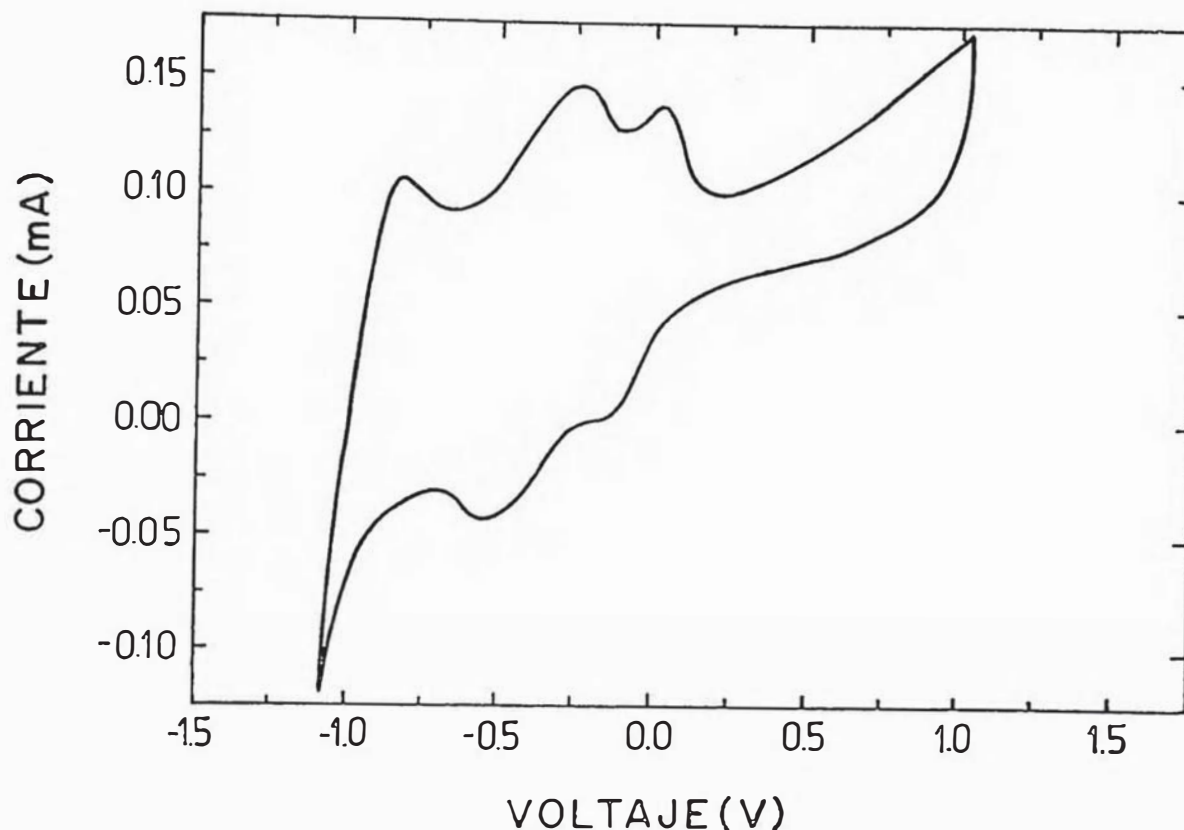


Figura 4.18 Voltametría cíclica de una película delgada de óxido de hierro, con tratamiento térmico a 500 °C

4.5.2 Transmitancia espectral

Para las mediciones de la transmitancia espectral *ex-situ* se procedió como sigue: la muestra se sometió a voltametría cíclica en la celda electroquímica de tres electrodos, luego de un cierto número de ciclos, se midió la transmitancia óptica para los estados de coloración (máxima transmitancia cuando se aplica un potencial catódico) y transparencia (mínima transmitancia cuando se aplica un potencial anódico), en cada caso la muestra fue colocada en la celda del espectrofotómetro y se registraron los espectros correspondientes. En la fig. 4.19 se observa la transmitancia espectral de las películas de óxido de hierro, con tratamiento térmico a 300 °C

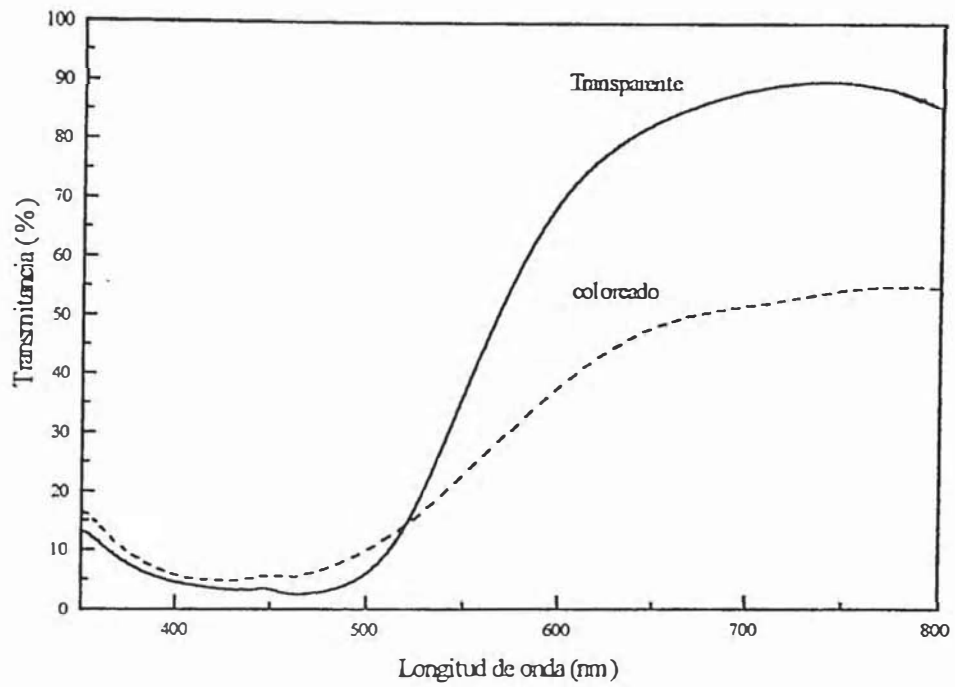


Figura 4.19 Transmitancia espectral de la película de óxido de hierro tratada térmicamente a 300 °C

5. DISCUSION DE RESULTADOS

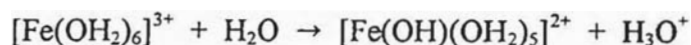
En el presente capítulo presentaremos la discusión de resultados, de acuerdo a la secuencia:

- Proceso de formación y caracterización de los soles de Fe^{3+} .
- Caracterización de las películas delgadas de óxido de hierro.

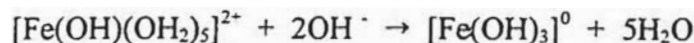
5.1 Proceso de formación y caracterización de soles de Fe^{3+}

La formación de los soles de Fe^{3+} se lleva a cabo según las siguientes etapas:

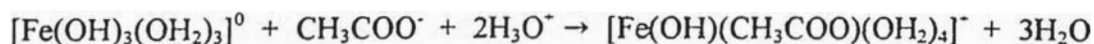
Hidrólisis:



Formación del hidróxido:



Peptización:



Hidrólisis

El complejo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ se hidroliza espontáneamente (etapa a) originando la formación de la especie $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, complejo de color amarillo cuyo espectro electrónico presenta bandas de transferencia de carga, ubicadas en la región ultravioleta extendiéndose hasta la región visible^[26].

En la fig. 5.1, se muestran los espectros de absorción, en la región ultravioleta, de los complejos $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ y el dímero^[2,26] $[\text{Fe}_2(\text{OH}_2)_8(\text{OH})_2]^{4+}$.

Se sabe, que el complejo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, es estable en medio acuoso a $\text{pH} \sim 1$; en dichas condiciones el complejo tiene una coloración púrpura^[26]. Sin embargo, se ha demostrado que aún en condiciones fuertemente ácidas es posible encontrar especies hidrolizadas; tal es el caso de los sistemas de cloro complejos de $\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$ (ver fig. 5.2). Dichas especies fueron preparadas a partir de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ disuelto en HClO_4 a fuerza iónica constante y fueron caracterizadas por mediciones espectrofotométricas y de relajación^[51].

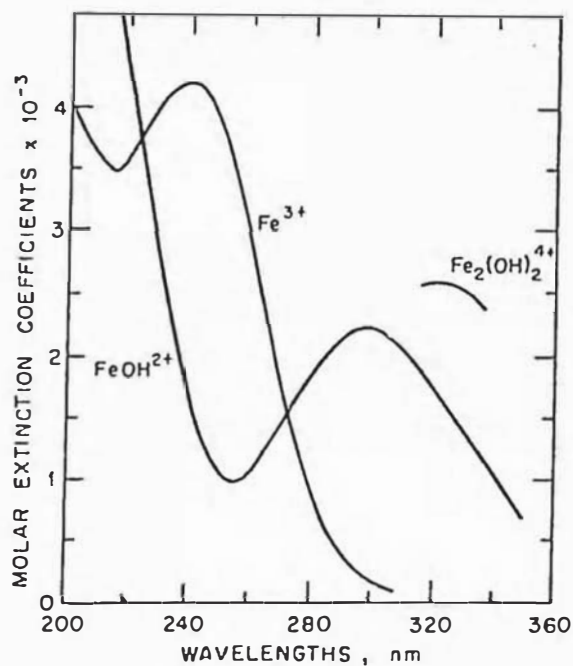


Figura 5.1 Espectros de absorción UV de especies de Fe^{3+} [26]

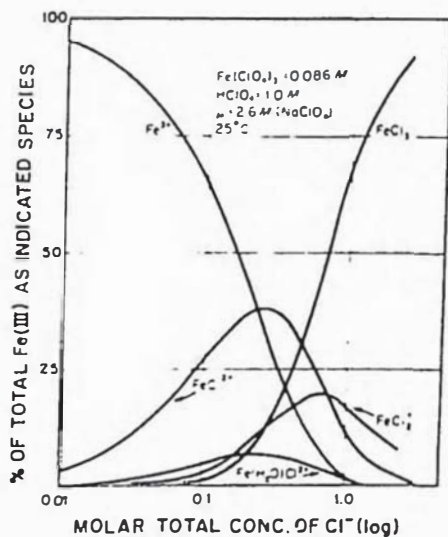


Figura 5.2 Diagrama de distribución de especies, en una solución con 0.086M de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, 1.0 M de HClO_4 , a fuerza iónica 2.6 M (en NaClO_4) a 25°C [51]

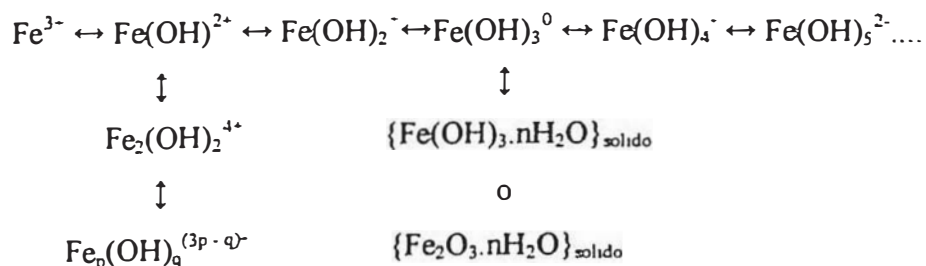
Formación del hidróxido:

La formación del hidróxido de hierro, es una de las etapas más importantes del proceso al preparar los soles de Fe^{3+} . A continuación analizaremos los aspectos físicos y químicos involucrados para su formación.

Como se mencionó (Cap. 2, sección 2.4) para preparar soles en medio acuoso, los aspectos químicos tienen un rol decisivo porque conociendo la composición inicial del líquido madre se puede determinar las propiedades morfológicas y superficiales del precipitado; ya que éstas se encuentran relacionados estrechamente con parámetros experimentales como: el pH de la solución, la temperatura, la forma de mezcla de los componentes, el tiempo de envejecimiento y el rol de ciertos aniones inmersos en la solución madre^[2,35,52].

De acuerdo con las consideraciones mencionadas en el párrafo precedente, inicialmente fue necesario determinar experimentalmente la cantidad adecuada de amoníaco que se debería agregar a la solución férrica. Para lo cual se realizó una curva neutralización, ver fig. 4.1 (Cap. 4, sección 4.1), observándose un salto al agregar un volumen $> 5,5$ ml de amoníaco con un incremento del pH de la solución reactiva a rangos básicos.

Experimentalmente hemos encontrado que la cantidad adecuada de amoníaco que debe agregarse a la solución férrica, es 5,5 ml, dicho resultado concuerda con la cantidad empleada por Orel et al.^[10]. Las especies químicas que pueden formarse, al agregar la base a la sal férrica, son las siguientes^[53]:



como se puede observar, la posibilidad de formar complejos se incrementa si agregamos un exceso de base al sólido. Sin embargo, como el sistema tiene dos variables independientes las concentraciones de las diversas especies dependen sólo de la concentración total del catión $[Fe^{3+}]$ y del pH de la solución. Entonces, cuando el sistema se encuentra en equilibrio es posible dividirlo en una reacción principal y otras semi-reacciones competitivas. Kragten^[53] ha demostrado que la solubilidad del sólido y la formación de especies férricas complejas ocurre en determinados rangos de pH, utilizando para ello los siguientes parámetros:

- El coeficiente de semi-reacción o de Ringbom, $\alpha_{MOH} = [Fe'] / [Fe^{3+}]$. Considerado sólo la existencia del ligando OH⁻; $[Fe']$ representa la concentración total del catión metálico no involucrado en la reacción principal y $[Fe^{3+}]$ la concentración del ión metálico libre.

- El equilibrio expresado en función de las constantes de estabilidad β_i .

- El producto de solubilidad $*K_{s0} = *K_{sn} / * \beta_n = [Fe^{n+}]_{max} / [H]$, donde $*K_{sn}$ representa el valor de la concentración cuando excede la concentración límite al precipitar el catión Fe^{3+} como $Fe(OH)_3$, y dedujo la siguiente expresión:

$$p[Fe'] = -\log *K_{s0} + n \text{ pH} - \log \alpha_{Fe(x)} \quad (5.1)$$

La ecuación (5.1) indica que la formación del hidróxido es la reacción principal que se lleva a cabo en la semi-reacción. Para el caso particular ^[53] del ión Fe^{3+} , tomando como datos el valor de $\text{pH} = 10$, $n = 3$, $\log *K_{s0} = 2.5$ y asumiendo que la expresión $\alpha_{Fe(x)}$ es despreciable, la concentración del ión libre toma el valor de $[Fe'] = 10^{-27.5}$. Este valor indica que prácticamente no existe Fe^{3+} libre capaz de formar especie compleja alguna.

En la fig. 5.3 se muestra gráficamente las regiones donde predominan las diversas especies férricas acuosas, hasta la formación del hidróxido de hierro. Dicho gráfico se ha construido haciendo uso de la ecuación (5.1). Por otro lado, es posible sustituir en la ecuación (5.1) una expresión para el coeficiente $\alpha_{M(x)}$, en donde $x = OH^-$, desdoblándolo en términos separados y así evaluar $p[Fe']$ en diferentes regiones de pH ^[53].

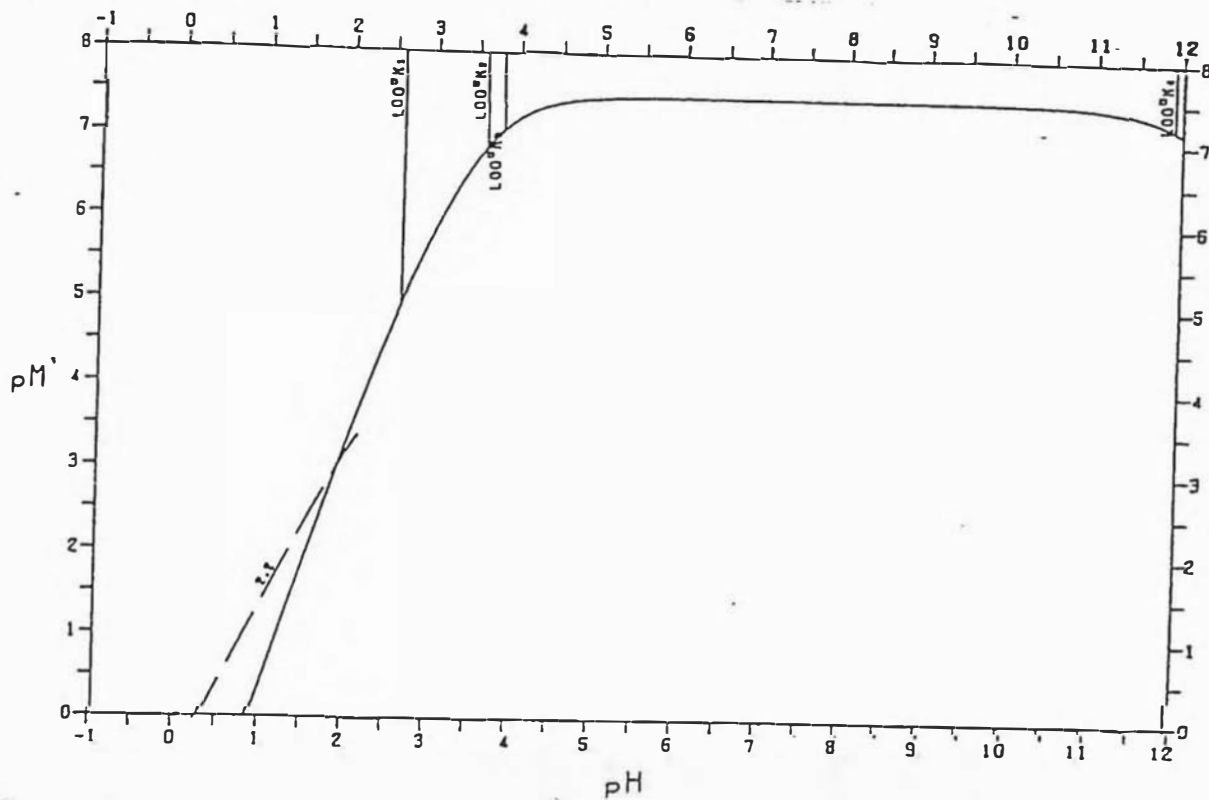


Figura 5.3 Ploteo pM' - pH para el Fe^{3+} . El borde de línea para la precipitación y el 1% del borde de línea para el complejo $Fe_2(OH)_2$ se representan como (—) y (----), respectivamente. Los valores de \log^*K_i se encuentran dibujados como líneas, indicando las regiones de predominancia para los monocomplejos $Fe(OH)_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$). Datos usados: $\log^*K_{20} = 2.5$, $\log^*\beta_1 = -2.56$, $\log^*\beta_2 = -6.19$, $\log^*\beta_3 = -10$, $\log^*\beta_4 = -21.9$, $\log^*\beta_{22} = -2.85$ y $\log^*\beta_{43} = -6.1$ ^[53].

Otro aspecto importante, como el descrito en la sección 2.2.1, es el referido a la influencia de las interacciones iónicas específicas sobre la estabilidad de los coloides (interfase sólido/líquido). Este efecto es muy intenso para aquellos coloides con superficie química hidrofílica, como es el caso del hidróxido de hierro. Ha sido demostrado que el $Fe(OH)_3$ tiene una estructura amorfa y una composición intermedia entre el α - $FeOOH$ (goetita) y α - Fe_2O_3 (hematita); además se ha propuesto una estructura cristalina cuya composición es cercana al $2Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 4H_2O$ ^[2].

Desde el punto de vista físico^[54] la precipitación es la formación de una nueva fase a partir de otra considerada homogénea y está regido por diversos parámetros siendo los más importantes la *sobresaturación*, el *límite metaestable ó sobresaturación crítica*; dichos parámetros explican el hecho como las partículas pequeñas (o núcleos) tienen mayor solubilidad que las más grandes. Dicho de otro modo, al formarse un núcleo, éste crece hasta un tamaño crítico cuya solubilidad es cercana a la concentración del soluto en el líquido madre, posteriormente la formación de la nueva fase se lleva a cabo atravesando las diversas etapas de la precipitación, tales como la etapa de *crecimiento de los cristales*, la *agregación*, que depende de las condiciones experimentales y puede ser dominante en varias etapas de la formación del precipitado. Una posterior transformación de la dispersión primaria del precipitado se lleva a cabo por *envejecimiento*, reestructurándose de manera que se realice una disolución-reprecipitación hasta formar partículas más grandes y estables que consumen a las más pequeñas (*Ostwald ripening*)^[5,54] ó por una transformación química y estructural de dichas fases metaestables hacia otras termodinámicamente más estables. Finalmente, debemos mencionar que las propiedades de los precipitados son función de las constantes y mecanismos de su formación, pero como y cuando uno u otro proceso llega a ser la que controla el mecanismo, sólo depende de las condiciones experimentales realizadas.

Peptización:

El proceso de peptizar^[10] el hidróxido de hierro, con ácido acético, es lento y se lleva a cabo durante un tiempo determinado. De acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR hemos establecido que

1. Los iones acetato peptizan a los soles de Fe^{3+} formando especies monodentadas en equilibrio con especies bidentadas.
2. Los grupos OH^- se encuentran formando puentes entre los cationes Fe^{3+} .

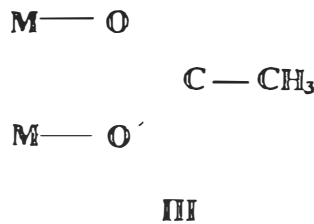
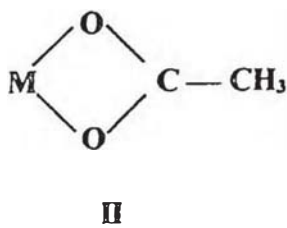
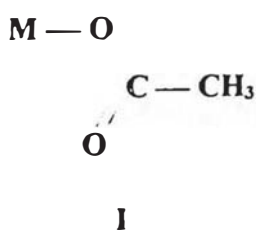
Lo dicho en (1) está relacionado con la incapacidad de los iones acetato de formar complejos con los iones Fe^{3+} en medio acuoso. De acuerdo a Livage et al.^[2], se ha establecido que dicha incapacidad es por el valor de la electronegatividad promedio que poseen los iones acetato bajo dichas condiciones. Indicando que la presencia de cationes

hidrolizados y especies cargadas negativamente (aniones) en medio acuoso forman especies asociadas (Cap. 2, sección 2.4).

Dicha posibilidad se incrementa si el número de coordinación (N) del catión, en precursores acuo o hidrox-acuo, está totalmente satisfecha; en consecuencia los aniones pueden coordinarse vía sustitución nucleofílica. También es posible predecir las condiciones en que dichas especies son estables en un medio acuoso o cuando se disocian debido al doble papel que cumplen las moléculas de agua, favoreciendo la disociación debido a su alta constante dieléctrica o cuando se comporta como un donador del tipo σ al actuar como un ligando nucleófilo^[2].

Los resultados obtenidos por Orel et al.^[10], fig. 5.4, indican que las especies bidentadas de Fe^{3+} -acetato se obtienen gradualmente a partir de grupos acetato monodentados cuando se deshidratan los soles por efecto de la temperatura. Esto quiere decir que los iones Fe^{3+} no se encuentran totalmente hidratados y que forman un estructura oxohidroxo a medida que gelifican los soles.

De acuerdo a Nakamoto^[55], para discernir si los grupos acetato forman una estructura quelatada con los iones férricos, es decir, si forman complejos tipo puente ó bidentados; es necesario conocer el valor (en cm^{-1}) de la diferencia entre los modos de vibración de los modos asimétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ y simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ del acetato y comparar con el valor de la estructura iónica^[55,56]. De acuerdo a ello un metal puede coordinarse al ión acetato, siguiendo uno de las estructuras siguientes:



Los modos de vibración de dichas estructuras tienen las siguientes características:

1. **Estructura I** : Complejos unidentados, que exhiben valores $\Delta = \nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)$ mucho menores que los calculados en el compuesto iónico. Según Nakamoto^[9] el valor de $\Delta = 164 \text{ cm}^{-1}$ para el compuesto iónico.
2. **Estructura II** : Complejos quelatos bidentados, cuyos valores de Δ son mucho más pequeños que los valores obtenidos en el compuesto iónico.
3. **Estructura III** : Complejos quelatos puentes, cuyos valores de Δ son mayores que para el caso de los complejos bidentados, pero cercano al valor obtenido en el compuesto iónico.

De acuerdo a nuestros resultados (Cap. 4, sección 4.2, Tabla 4.3, fig. 4.2), la diferencia entre los picos 5 y 6 nos da un valor $\Delta = 33 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al tipo de estructura II. En nuestro caso, el acetato estaría formando un enlace bidentado con el Fe^{3+} , pero como la intensidad del pico 5 es muy baja comparado con el pico 4 (banda correspondiente al C=O) entonces es probable la existencia de un equilibrio entre la forma monodentada y bidentada del grupo acetato enlazado al Fe^{3+} . Como resultado de ello durante el curso de la polimerización hay una modificación las bandas de los grupos carboxilato (desdoblamiento y posición) unidos al catión (ver, fig. 4.3, Cap. 4, sección 4.2.1).

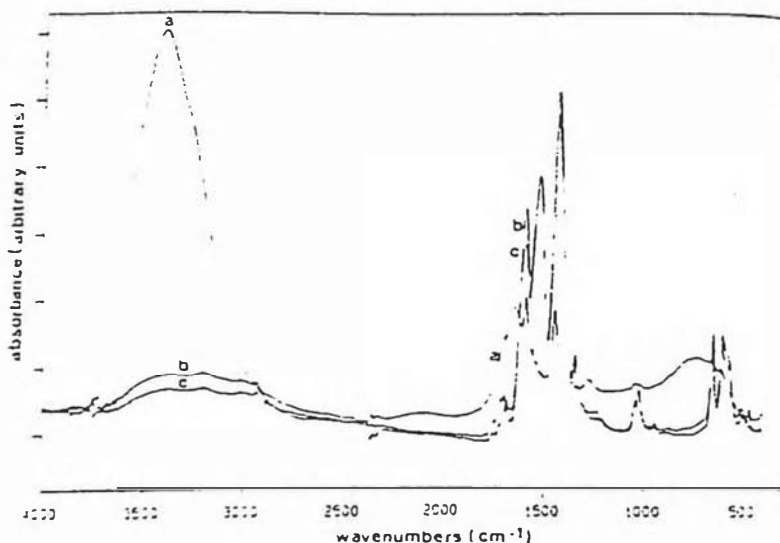


Figura 5.4 Espectros de transmisión FTIR. (a) soles acuosos, (b) secados por 3 minutos, (c) secados por 40 minutos. Los soles fueron secados, previo a ser colocados en placas de $\text{TeCd}^{[10]}$.

Por otro lado, el complejo obtenido también presenta grupos OH⁻ de acuerdo a nuestros resultados (Cap.4, sección 4.2, Tabla 4.3, fig. 4.2). Su existencia se justifica porque presentan el modo de vibración tipo bending (~1600 cm⁻¹), y esto los distingue de los grupos acuosos al formar complejos con cationes metálicos. Además, una característica de los complejos hidroxilo es que exhiben modos de vibración tipo bending^[55] debajo de 1200 cm⁻¹.

Por lo mencionado, los picos 9 y 10, pueden ser asignados a los grupos OH; ambos picos presentan aproximadamente la misma intensidad, a diferentes números de onda y se encuentran debajo de 1200 cm⁻¹. En ambos casos el modo de vibración del grupo OH es tipo bending.

De acuerdo con nuestros resultados, el complejo Fe³⁺-acetato presenta en su estructura grupos OH que forman enlaces tipo puente Fe-OH-Fe. Además según Orel et al.^[10], el entrecruzamiento del gel puede ser debido a la formación de puentes OH-O (fig. 5.4), ya que posee el modo vibracional $\nu(\text{OH})$ a ~ 3000 cm⁻¹.

Las mediciones espectrofotométricas en el visible, nos indican que el espectro electrónico del complejo Fe³⁺-acetato, fig. 4.5 (Cap. 4, sección 4.2.2), presenta las características siguientes:

1. Las bandas de absorción presentan bajas intensidades de transición electrónica con pequeños valores de coeficientes de extinción molar.
2. Tres bandas anchas de absorción (1, 2 y 3) solapadas.

Lo mencionado en (1) está de acuerdo con las características esperadas para las transiciones electrónicas prohibidas por las reglas del espín y de Laporte, debido al acoplamiento de los momentos angulares espín-órbita así como al acoplamiento de los orbitales del catión. Por otro lado, lo mencionado en (2), el solapamiento de las bandas, esencialmente se deben a dos razones fundamentales: el acoplamiento espín-órbita y las distorsiones de la geometría regular del complejo^[46,56].

La interpretación de los espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición puede realizarse de manera aproximada mediante la Teoría del Campo Cristalino (T.C.C.) y la Teoría del Campo de Ligandos (T.C.L.).

Se ha demostrado que la teoría de campo de ligandos es muy eficaz al interpretar los espectros $d-d$, particularmente para el cálculo de $10 Dq$ (Δ); mientras que la del campo cristalino es poco adecuada. Sin embargo, por la teoría del campo de ligando no es posible determinar teóricamente los valores de $10Dq$ ni los parámetros de Racah (B, C), esto sólo es posible calculando aproximadamente el desdoblamiento de los niveles electrónicos del complejo, en función de Δ , ajustando experimentalmente los datos calculados de B y C incluidas en éstas los valores de la constante de acoplamiento (ζ) espín-órbita.

La interpretación de los espectros electrónicos y las posibles transiciones electrónicas puede realizarse estudiando a los iones libres y adecuarlos a la de los complejos, conformados por una misma clase de ligandos. Para los complejos octaédricos los valores de $10 Dq$ han sido determinados mediante el método del campo débil, realizado por Orgel (Diagramas de Orgel) y por el método del campo fuerte realizado por Tanabe-Sugano (Diagramas de Tanabe-Sugano). Mediante el primer método, los niveles del ión libre han sido determinados a partir de los espectros atómicos que presentan; estos resultados cuantitativos, están referidos al ión en particular para cualquier diagrama. Sin embargo los resultados cualitativos pueden ser aplicados a cualquier ión de idéntica configuración d^n . Por el segundo método, aunque los valores de B y C para un determinado complejo no son los mismos que para el ión libre y a su vez no son idénticos para cada ión libre de una serie isoelectrónica d^n . Tanabe-Sugano resolvieron dicho inconveniente dividiendo, entre B, las ecuaciones de energía calculados y reduciendo los parámetros Δ_0/B y C/B . Razón por lo que sus diagramas se expresan en función de E/B y Δ_0/B . Aunque dichos diagramas son cuantitativamente correctos sólo para un ión determinado, los valores de C/B no varían significativamente de un ión a otro^[46].

De acuerdo con lo mencionado en el párrafo precedente, el ión Fe^{3+} al ser isoelectrónico con el ión Mn^{2+} pertenecen a la configuración d^5 , cuyas consideraciones cualitativas del

primero pueden ser aplicadas al segundo^[19,46,56,57,58]. Además debemos mencionar que hasta donde hemos investigado, no ha sido reportado el estudio del espectro electrónico del polímero obtenido. Sin embargo Ballhausen reporta^[58], la existencia del complejo hidroxido $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{2+}$ indicando las posibles transiciones electrónicas del espectro de Fe^{3+} coordinado con seis iones oxígenos. (Tabla 5.1). En la fig. 5.5 se muestra el diagrama de niveles de energía para el Fe^{3+} .

Tabla 5.1 Espectro de Fe^{3+} coordinado con seis O^- ^[58]

Transición electrónica	Número de onda (cm^{-1})
${}^6a_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^4(e_g)$	12300
	14200
${}^6a_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(t_{2g})^4(e_g)$	17500
	20000
${}^6a_{1g} \rightarrow {}^4E_g(t_{2g})^3(e_g)^2$	23000
${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4a_{1g}(t_{2g})^3(e_g)^2$	
${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^3(e_g)^2$	26500

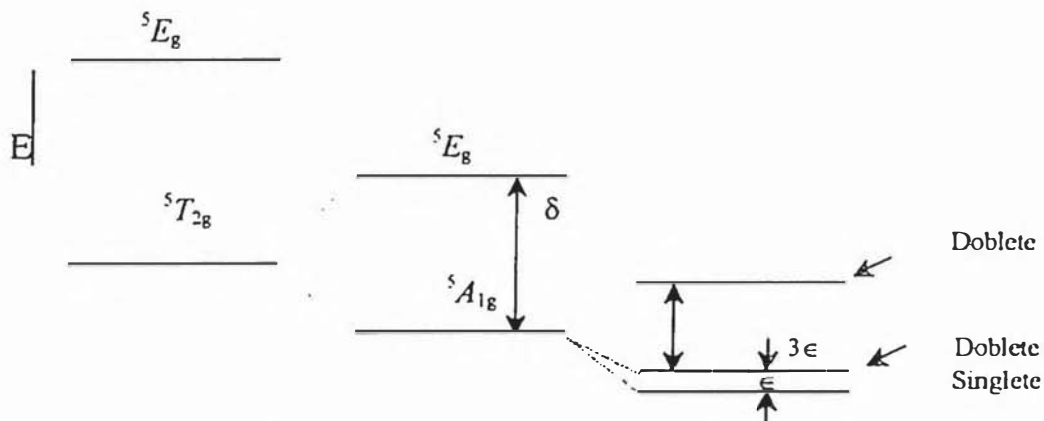


Figura 5.5 Desdoblamiento del estado base ${}^5T_{2g}$ para $(3d)^6$. (a) Campo cúbico; (b) incluido campo trigonal; (c) incluido acoplamiento espín-órbita^[58].

De acuerdo con nuestros resultados (Tabla 4.4) las posibles transiciones electrónicas que presenta el complejo ocurre a: 18903, 22371 y 25252 cm^{-1} . Las asignaciones de los términos lo haremos usando el diagrama de Tanabe-Sugano (T-S), fig. 5.6, del ión Mn^{2+} y Fe^{3+} (d^5), sin considerar los acoplamientos de las bandas y considerando que el complejo tiene una geometría octaédrica.

Inicialmente hemos calculado teóricamente^[46], a partir del diagrama Tanabe-Sugano para la configuración d^5 , los cocientes de energías para la transición: [${}^4T_{2g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)$] / [${}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)$], respecto a E/B (fig. 5.7).

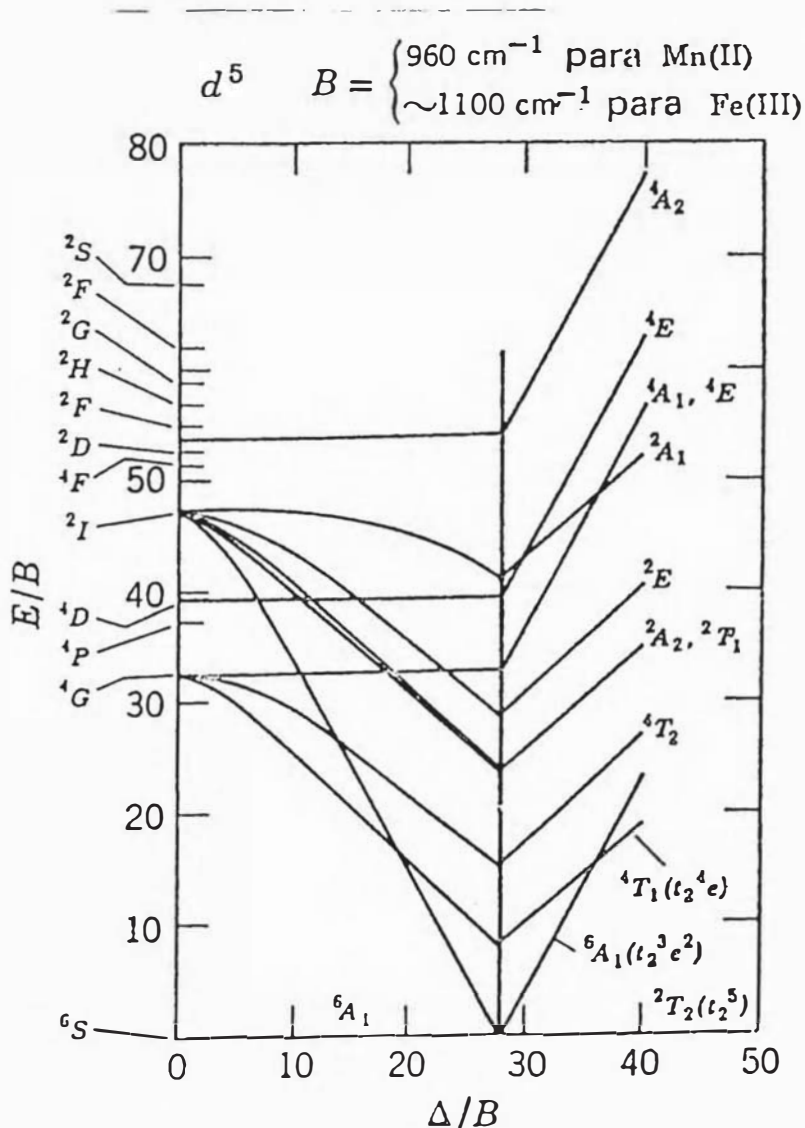


Figura 5.6 Diagrama de niveles de energía de Tanabe-Sugano para la configuración d^5 en una simetría octaédrica^[62]

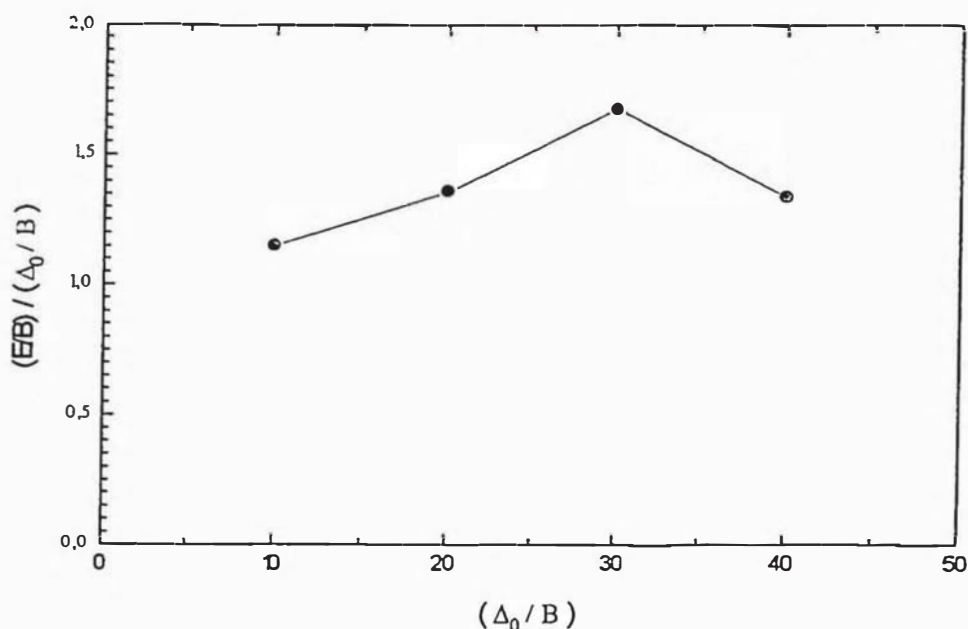


Figura 5.7 Gráfico del cociente de energías: $[{}^4T_{2g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)] / [{}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)]$, para los iones d^6 . Estos valores se calcularon a partir de los diagramas de Tanabe-Sugano

De acuerdo con el diagrama T-S las transiciones electrónicas del complejo Fe^{3+} -acetato corresponden a:

$${}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S) = 18903 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4T_{2g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S) = 22371 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4E_g(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S) = 25252 \text{ cm}^{-1}$$

entonces el cociente de energías de $[{}^4T_{2g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)] / [{}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)] = 1,20$ que corresponde al valor de $\Delta_0 / B = 10,8$ (fig. 5.6). De acuerdo con ello $\Delta_0 / B' = 10,8$, el cual para un ajuste adecuado asumimos una reducción^[62] al 75% del valor de $B = 1100 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 5.5), entonces $B' = 825 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta_0 = 8910 \text{ cm}^{-1}$ (1,10 eV):

$$E({}^4T_{1g}(G)) = 23,0B' = 23,0(825) = 18975 \text{ cm}^{-1}$$

$$E({}^4T_{2g}(G)) = 28,7B' = 28,7(825) = 23677 \text{ cm}^{-1}$$

$$E({}^4E_g(G)) = 31,0B' = 31,0(825) = 25575 \text{ cm}^{-1}$$

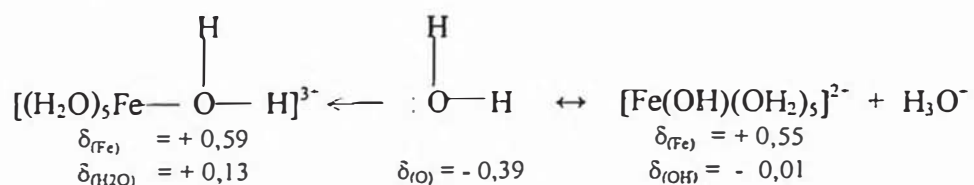
Como podemos observar, los resultados están satisfactoriamente de acuerdo con los datos experimentales obtenidos.

Aunque ha sido posible interpretar las transiciones electrónicas que presenta el complejo, sin embargo, con los datos que disponemos no es posible determinar el acoplamiento espín-órbita observado en el espectro electrónico y la posible distorsión en la geometría del complejo. Cabe mencionar que la distorsión en la geometría del complejo podría determinarse por mediciones de Resonancia Paramagnética del Electrón, de manera similar al trabajo realizado por Gharbi et al.^[59] cuyos estudios han permitido determinar la distorsión geométrica y las transiciones electrónicas de los geles del ácido polivanádico mediante mediciones de Resonancia Paramagnética del Electrón, a bajas temperaturas y los diferentes estados de oxidación que presenta dicho catión por mediciones de energía de activación térmica, atribuyendo tales variaciones a múltiples transiciones del tipo vibrónico.

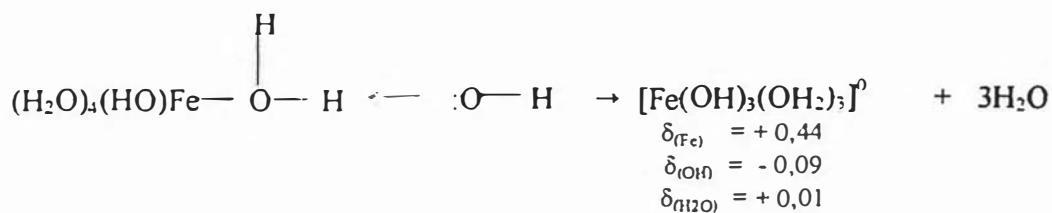
Mecanismo:

Al inicio del presente capítulo se describió de manera genérica las etapas involucradas en la preparación del complejo Fe³⁺-acetato. A continuación proponemos el siguiente mecanismo del proceso químico involucrado.

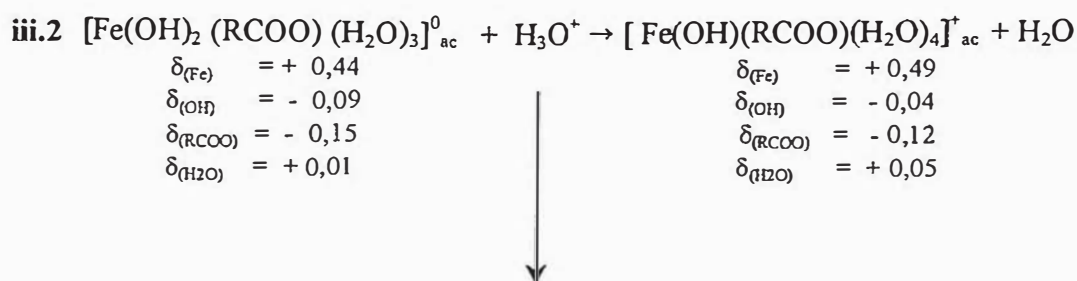
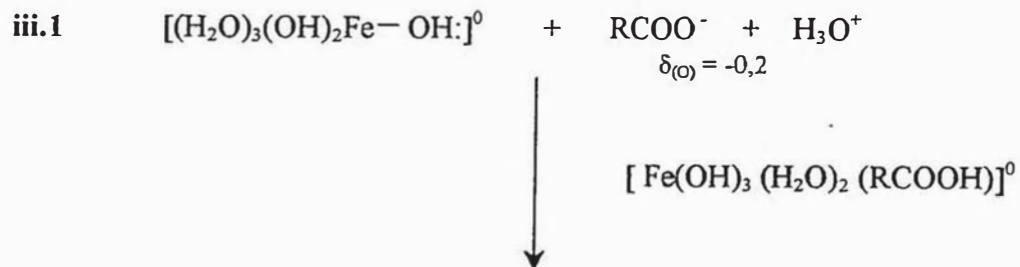
i. Hidrólisis:



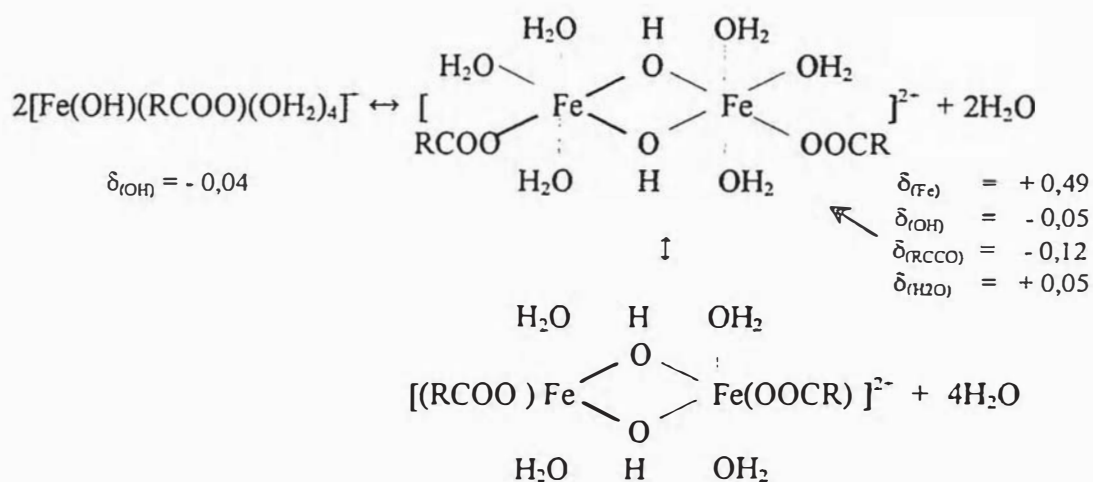
ii. Precipitación:



iii. Peptización: R = -CH₃



iv. Polimerización

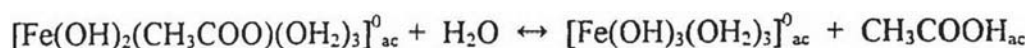


(i) De acuerdo con la literatura la hidrólisis espontánea de la especie $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ocurre de manera similar a una reacción ácido-base de Lewis, siendo el ácido Lewis el complejo y la base Lewis el agua de hidrólisis. Según el Modelo de Carga Parcial establecido por

Livage et al.^[2] la reacción, bajo condiciones ácidas, ocurre como consecuencia del rompimiento del enlace O-H debido a la elevada polarización del átomo de hierro, por efecto de la carga parcial positiva del grupo OH en el precursor. Además el átomo de oxígeno, en la molécula de agua, tiene una elevada carga parcial negativa comparada con la carga parcial del átomo de oxígeno en el precursor; por lo tanto éste ejerce una elevada fuerza inductiva sobre el átomo de hidrógeno y origina la formación un grupo OH altamente nucleofílico en el complejo $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$. De acuerdo con lo mencionado la solución férrica tiene un pH ácido ($3 < \text{pH} < 4$).

(ii) Durante la formación del hidróxido de hierro la elevada carga parcial positiva del átomo de hierro sufre un ataque nucleofílico por los grupos OH^- , originando un incremento de su carga parcial en el precursor acuo-hidroxo. En éste aspecto, debemos tener en cuenta que los precursores con carga cero ($h = z$) son capaces de nuclearse a través de una condensación infinita de los grupos *ol* únicamente a partir de sus precursores acuosos de acuerdo con lo mencionado en el Cap. 2, sección 2.4.

(iii) La peptización del hidróxido de hierro se origina porque el catión sufre un ataque nucleofílico por los grupos acetato, por la elevada carga parcial negativa de los átomos de oxígeno que contiene ($\delta_{\text{O}} = -0,2$). Como se mencionó en el Cap. 2, sección 2.4, el anión acetato sólo en condiciones básicas puede formar complejos estables con el Fe^{3+} . En tales condiciones el anión acetato puede asociarse al precursor $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^0$ de acuerdo a la reacción en equilibrio:



dicho equilibrio ocurre a través de un estado de transición^[2] en el cual un protón puede ser transferido desde una molécula de agua hacia el grupo CH_3COO^- . El grupo acetato está enlazado como un monodentado al Fe^{3+} , y se observa una disminución la fuerza nucleofílica de los grupos OH ($\delta_{\text{OH}} = -0,09$ a $-0,04$).

(iv) Durante la polimerización inicialmente es posible la formación del dímero $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{RCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$, semejante al dímero^{2,16,62}: $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{1-}$ formado a partir de soluciones de nitrato férrico. Dichas especies fueron estudiadas por

espectroscopía Mössbauer^[16] sugiriendo que tal especie química es un intermediario muy importante durante el proceso de hidrólisis de los iones Fe^{3+} y el posterior envejecimiento del polímero (Fig. 5.6). Como consecuencia la fuerza nucleofílica de los grupos OH se incrementa paulatinamente ($\delta_{\text{OH}} = -0,04$ a $-0,07$), llegando a tener un valor positivo ($\delta_{\text{OH}} = +0,12$), deteniéndose la polimerización.

En ésta etapa los grupos acetato no ejercen mayor efecto inductivo debido a factores entrópicos^[2], sin embargo ofrecen estabilidad al formar enlaces bidentados con el catión, favorecido por los valores negativos de su carga parcial.

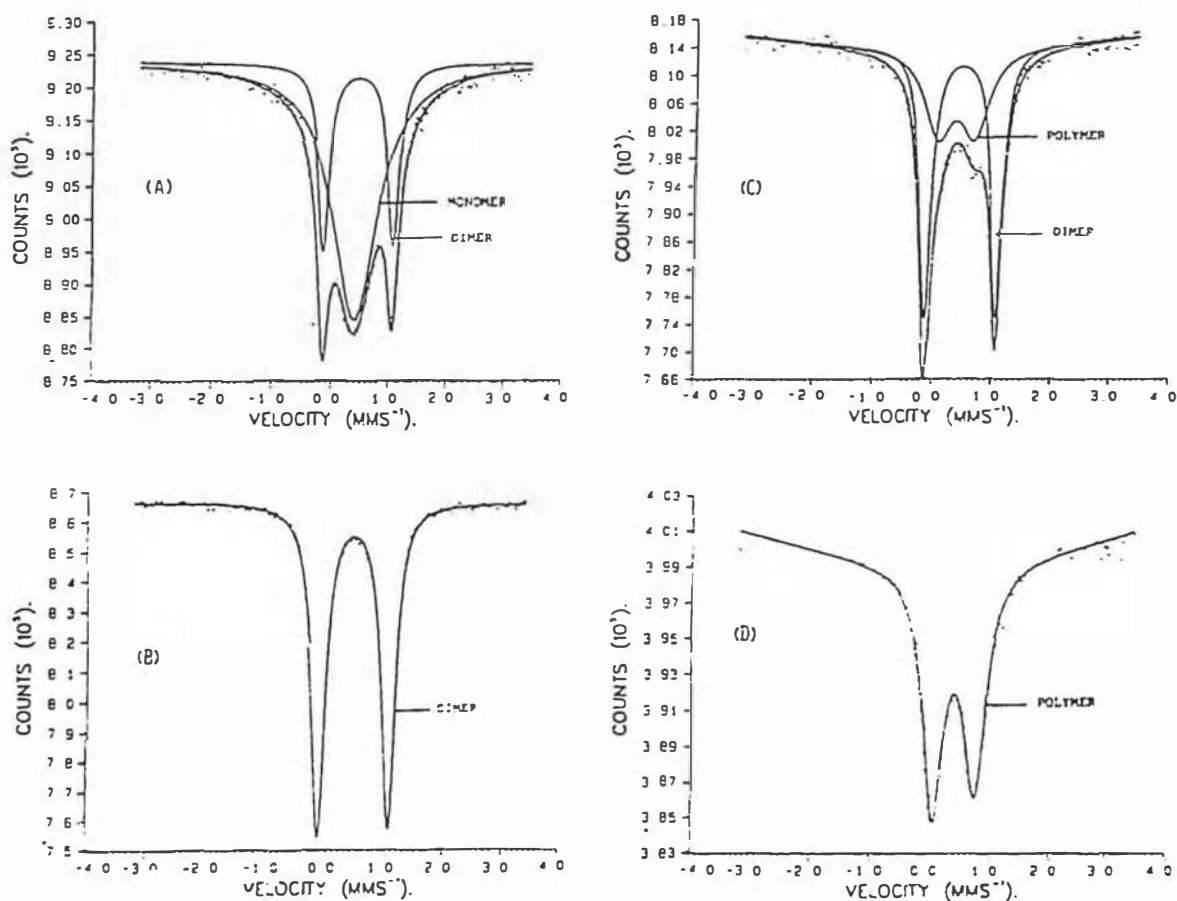
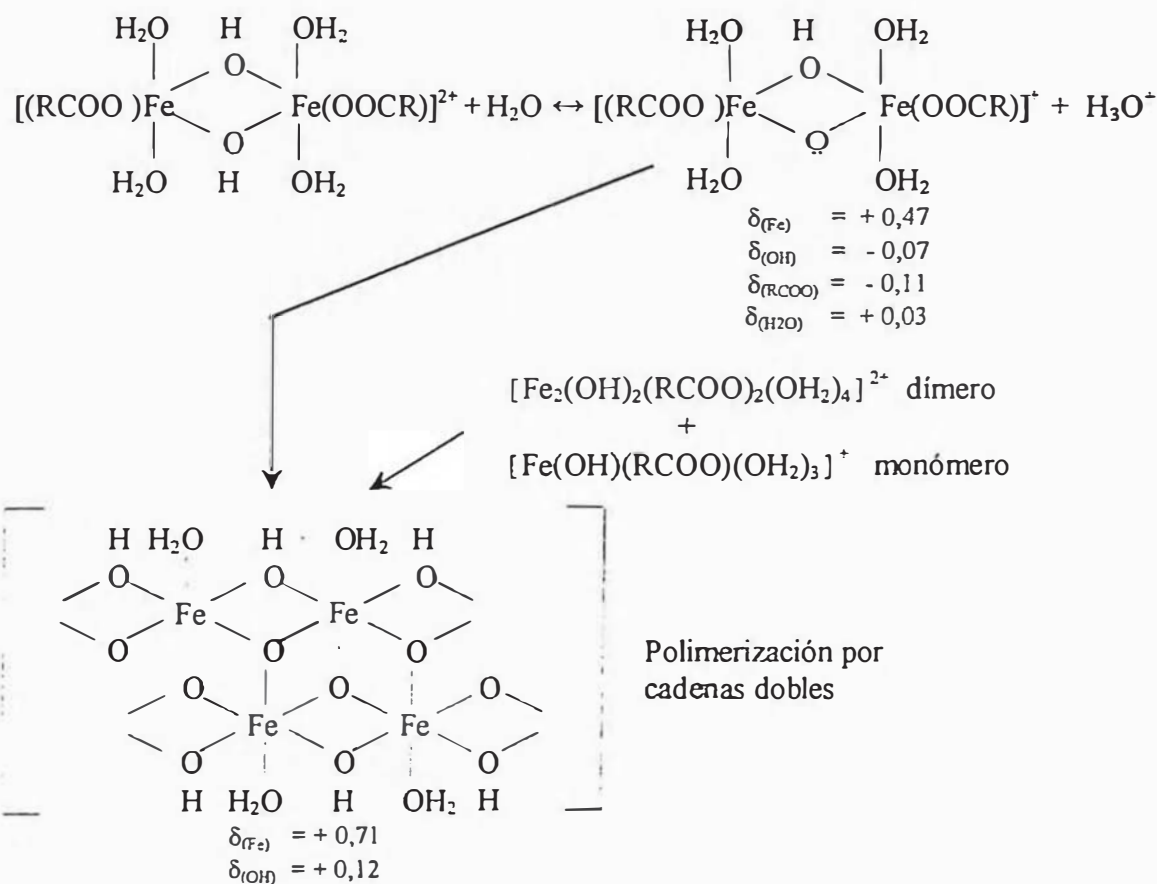


Figura 5.6 Espectros Mössbauer experimental y ajustados por computador, registrados a temperatura ambiente de fracciones ($< 500 \text{ MW}$) aisladas de soluciones de nitrato férrico $0,1 \text{ M}$ hidrolizadas. (A) inmediatamente y (B)-(D) con progresivo envejecimiento, se muestra la secuencia de los componentes formados desde monómeros, dímeros y polímeros^[16].

Finalmente a medida que el envejecimiento continua las especies se desestabilizan y precipitan formando ferrihidritas/goetitas. Si la hidrólisis es lenta y se realiza a temperatura ambiente, sin exceder el producto de solubilidad de las ferrihidritas, la estructura de la goetita es favorecida energéticamente y los dímeros se enlazan mediante dobles cadenas formando dicha estructura^[16]:

Envejecimiento:



Por otro lado, las microfografías obtenidas con microscopía electrónica de transmisión nos muestran resultados interesantes respecto a la naturaleza de las partículas obtenidas. Sin embargo debemos aclarar que dichos resultados por el momento no son concluyentes respecto a la morfología de las partículas.

5.2 Caracterización de películas delgadas de óxido de hierro

En ésta sección discutiremos las propiedades estructurales de las películas delgadas de óxido de hierro y su relación con las propiedades electrocrómicas que presenta.

Los difractogramas de rayos X de las películas delgadas (fig. 4.16), nos muestran que las tratadas térmicamente a 300 °C son amorfas, el incremento de la temperatura de tratamiento térmico a 400 y 500 °C origina un incremento de la cristalinidad del óxido.

También, mediante la ecuación de Scherrer^[60] hemos calculado el tamaño promedio de los granos cuyos valores se encuentran alrededor de 14 y 41 nm para las películas con tratamiento térmico a 400 y 500 °C, respectivamente. Debemos mencionar que no existe un crecimiento preferencial de alguno de los planos cristalinos formados, al comparar las intensidades de los picos formados con la reportada para el polvo. Los resultados mostrados están de acuerdo con los obtenidos por Armelao et al.^[9] (ver fig. 5.7), además es probable que las películas con tratamientos térmicos a 300 °C sean nanoestructuras con un tamaño de grano promedio menor de 10 nm^[9,10] razón por la cual su difractograma de rayos X muestra una estructura amorfa.

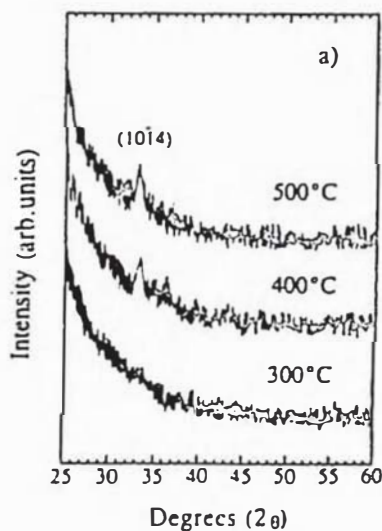


Figura 5.7 Difractogramas de rayos X de películas delgadas preparadas a 300, 400 y 500 °C.^[9]

Según las micrografías SEM de las películas tratadas térmicamente a 300 y 500 °C (figs. 4.14 y 4.15), nos muestran una morfología de granos policristalinos en ambos casos, diferenciándose en el tamaño (< 250 nm y > 500 nm, respectivamente). Aunque es evidente que el rompimiento inducido por la solución reactiva para revelar los granos ha causado alguna rugosidad en la superficie de las películas. Sin embargo es posible observar que los granos más pequeños tienden a fusionar sus bordes o fronteras de grano, hasta formar granos mucho más grandes. Las películas que no fueron atacadas con la solución reactiva, muestran una textura homogénea en ambos casos. La homogeneidad de la textura de las películas inicialmente fue observada al microscopio óptico, como se observa en la figs. 5.8(a) y (b).

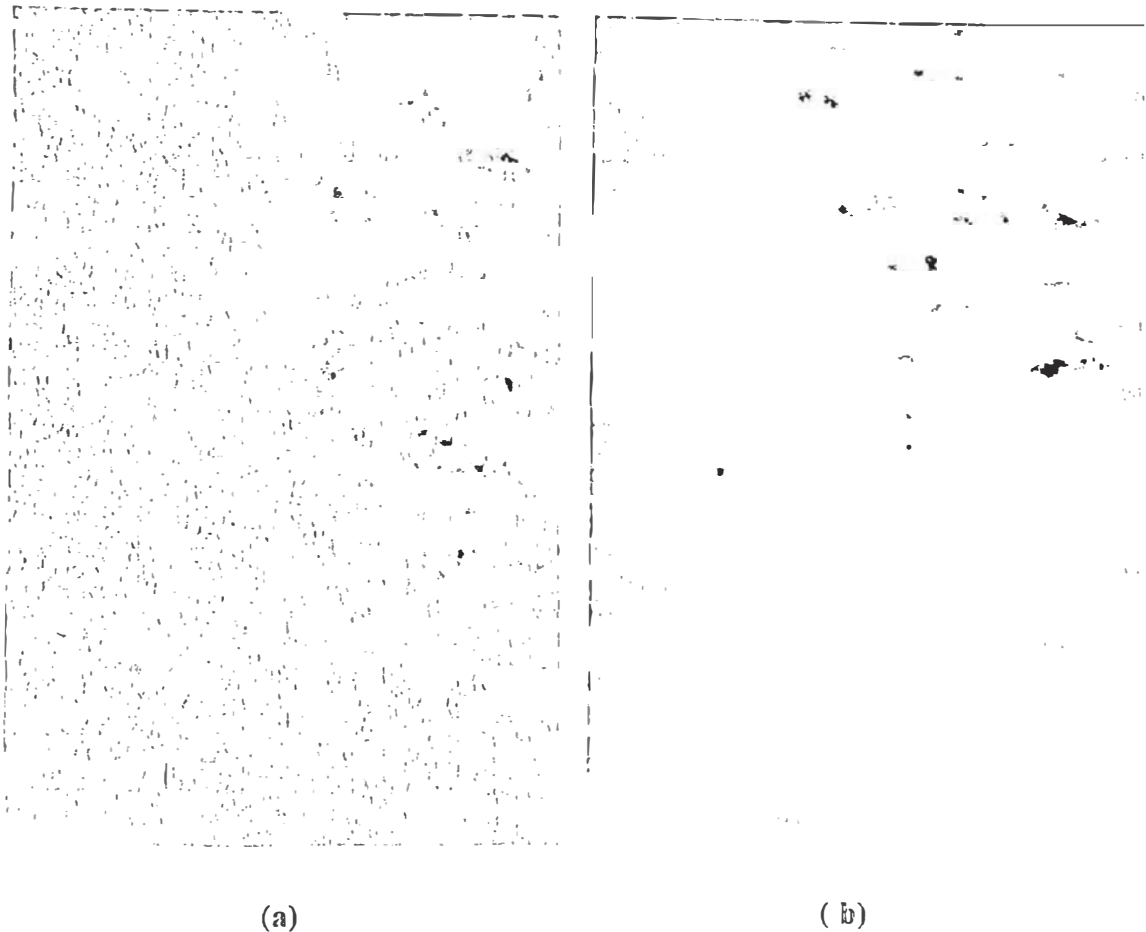


Figura 5.8 Fotografías tomadas al microscopio óptico de las películas de óxido de hierro (a) a 300 °C , magnificación: 50X y (b) a 500 °C, magnificación: 100X.

El espectro CEMS para la muestra tratada a 300 °C (fig. 4.17a) muestra un doblete y cuyos parámetros hiperfinos IS (corrimiento isomérico) y QS (momento cuadrupolar), Tabla 4.6, puede ser asociado a estados de Fe^{3+} . Es posible sugerir que por el nivel de tratamiento térmico realizado en la película, haya una predominancia de productos superparamagnéticos, tales como: oxihidróxidos, hematita, ferrihidrita, maghemita^[61]. Sin embargo la estructura de dichos productos fueron dilucidados mediante la espectroscopía Mössbauer de transmisión a 20K (fig. 4.18) cuyos parámetros hiperfinos calculados (Tabla 4.8) se asocian a las fases $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocita) y $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita). Dichos resultados están de acuerdo con el difractograma de rayos X, obtenido para dicha muestra. Por otro lado, el espectro CEMS de la muestra tratada a 500 °C, muestra un amplio sexteto y según con los parámetros hiperfinos calculados (Tabla 4.7) puede ser asociado a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) policristalina, aunque el valor del desdoblamiento cuadrupolar es algo diferente a la de la hematita. Esto puede ser interpretado como una ligera distorsión del entorno electrónico de los átomos de hierro en las películas, comparadas con el entorno electrónico del hierro en la hematita; indicando la existencia de una fase cristalina del óxido de hierro. Dichos resultados concuerdan con su difractograma de rayos X, que muestran los picos (104), (102), (116) correspondientes a los planos cristalográficos de la hematita. De estos resultados se desprende que las fases de óxido de hierro que se pueden obtener como película delgada depende del nivel de tratamiento térmico^[38,61].

De lo mencionado en los párrafos precedentes podemos afirmar en base a nuestros resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X, que las películas delgadas de óxido de hierro tratadas a 300 °C contienen pequeñas partículas de una mezcla de oxohidróxidos $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\alpha\text{-FeOOH}$. Aunque se ha propuesto que las películas con tales tratamientos térmicos se componen de una mezcla de fases: FeOOH , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, aún esto no es concluyente^[10].

De las medidas voltamétricas realizadas se ha deducido que las películas con tratamientos a 300 °C muestran un electrocromismo ligero con una variación de la transmitancia < 15% y cuya coloración es anódica. Esto es, que el estado coloración más pronunciado se

propiedad se manifiesta a partir de 530 nm (fig. 4.21), observándose que el efecto electrocrómico se va acentuando a medida que se ubica en la zona del cercano infrarrojo; así, por ejemplo para 700 nm se puede deducir un contraste óptico entre el estado transparente (curva continua) y el estado coloreado (curva entrecortada) de aproximadamente 35%^[38].

Debemos mencionar también, que con los resultados obtenidos, no es posible explicar de manera categórica, por que ocurre el comportamiento electrocrómico en el óxido de hierro. Sin embargo existen algunos indicios que nos permiten relacionar la estructura amorfa que posee la película y los aniones OH^- que contiene, esto es, que el tamaño de grano de las partículas contenidas las películas permiten que los aniones OH^- y los cationes se acomoden adecuadamente. Esto concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, que nos muestran una estructura amorfa para dichas películas, con tamaños de grano menores de 10 nm (fig. 4.16). Como consecuencia del pequeño tamaño de grano se incrementa la importancia de las regiones de los bordes de grano, cuyos sitios (o defectos) permiten el acomodo de manera reversible de los cationes y los aniones OH^- provenientes del electrolito. A este respecto las películas de óxido de hierro muestran propiedades similares a las películas de óxido de níquel donde los grupos OH^- y los cationes son necesarios para que observe el fenómeno electrocrómico.

Por otro lado, los resultados de transmitancia espectral de las películas con tratamientos a 500 °C no presentan comportamiento electrocrómico en todo el rango visible. La voltametría cíclica, realizada para dicha muestra (fig. 4.20), no presenta un comportamiento reversible.

6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

En ésta sección presentaremos las conclusiones obtenidas del trabajo realizado. Así mismo se dan sugerencias para trabajos futuros que deben continuarse en ésta línea de investigación.

6.1 Conclusiones

- La formación de los soles de Fe^{3+} en medio acuoso implica realizar etapas previas que están relacionadas con la composición química, morfología, propiedades superficiales del hidróxido obtenido y con el agente peptizante (ácido acético) agregado. Tales etapas dependen de los parámetros experimentales como: la concentración de la sal, el tipo de anión presente en la solución inicial, pH, temperatura, tiempo y método de mezcla de los reactivos.
- La estabilidad de los soles de Fe^{3+} se ha logrado en presencia de ácido acético, por su capacidad de formar complejos con el catión. El ligando acetato se comporta como monodentado en equilibrio con la forma bidentada y estabiliza lentamente al Fe^{3+} contenido en la mezcla reactiva.
- La cantidad de ácido acético agregado al hidróxido de hierro debe ser la adecuada, porque una cantidad mayor o menor no logra peptizar el sólido. Como consecuencia los soles de Fe^{3+} no son estabilizados, durante el curso de la reacción.
- El espectro electrónico del complejo presenta transiciones electrónicas $d-d$ atribuidas a los términos espectroscópicos: ${}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)$, ${}^4T_{2g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)$, ${}^4E_g(G) \leftarrow {}^6A_{1g}(S)$ con un valor de Δ en el rango del cercano infrarrojo.
- Es probable que el complejo presente distorsión en su geometría por las características de las bandas de su espectro electrónico. Sin embargo con los datos que disponemos no ha sido posible determinar tal comportamiento.

- Las características estructurales y morfológicas de las películas de óxido de hierro dependen del tratamiento térmico a que han sido sometidas. Aquellas tratadas térmicamente a 300 °C tienen granos policristalinos amorfos con dimensiones menores de 250 nm. Estas corresponden a una mezcla de oxohidróxidos denominados goetita y lepidocrocita (α -FeOOH y γ -FeOOH). Contrariamente las tratadas a 500 °C presentan granos cristalinos con dimensiones mayores de 500 nm y corresponden a la estructura de la hematita (α -Fe₂O₃).
- Las películas con tratamientos térmicos a 300 °C presentan propiedades electrocrómicas, teniendo un contraste óptico entre el estado transparente y el coloreado de aproximadamente 35 %, a 700 nm, y cuya coloración es anódica; que se acentúa a medida que se acerca a la zona del cercano infrarrojo. De otro lado, las películas tratadas a 500 °C no presentan propiedades electrocrómicas. Afirmamos por lo tanto que las propiedades electrocrómicas, en las películas de óxido de hierro, decrecen con el incremento de tratamiento térmico.

6.2 Sugerencias para trabajos futuros

- Realizar mediciones in-situ por FTIR de los soles de Fe³⁺ durante el curso de la reacción de polimerización. Para determinar los cambios de absorbancia en función del tiempo de los grupos carboxilato, y determinar como se encuentren enlazados al catión metálico.
- Realizar mediciones de Resonancia Paramagnética del Electrón a bajas temperaturas para interpretar la distorsión (acoplamiento espín-órbita) presentes en las bandas del espectro del complejo.

- Realizar mediciones electroquímicas in-situ con medidas por espectroscopía Mössbauer de transmisión, en la película electrocrómica de óxido de hierro para provocar la reducción del Fe^{3+} y relacionarlo con el cambio de color producido, y así comprender el electrocromismo de este material.
- Emplear la técnica sol-gel para fabricar por sensores de estado sólido de óxido de hierro dopado con estaño ó titanio, para sensar gases como hidrógeno y metano.
- Fabricación, por la técnica sol-gel, de electrodos de óxido de titanio dopados con óxido de hierro y usarlos en celdas fotoelectroquímicas, para la degradación de sustancias químicas contaminantes en aguas residuales.

REFERENCIAS

- [1] **Hench, L.**, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1984), pp.3-5
- [2] **Livage, J.**, Henry, M., and Sanchez, C., in *Progress in Solid State Chemistry*, **18**(1988)259-342
- [3] **Wenzel, J.**, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**(1985) 693-699
- [4] **Dislich, H.**, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**(1985) 599-612
- [5] **Brinker, C.**, and Scherer, G.W., “*Sol-gel Science*”, (Academic Press, U.S.A., 1992)
- [6] **Jolivet, J.P.**, Tronc, E., and Vayssieres, L., in *Nanophase Materials*, eds. C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (Kluwer Academic, Netherlands,1994) 49-56
- [7] **Takasu, Y.**, Onove, S., Kameyama, K., Murakami, Y., and Yahikozawa, K., *Electr. Acta*, **39**, **13**(1994) 1993-1997
- [8] **Ito, M.**, Murakami, Y., Kaji H., Ohkawauchi, H., Yajikozawa, k., and Takasu, Y., *J. Electroch. Society*, **141**,**5**(1994) 1243-1245
- [9] **Armelao, L.**, Granozzi, G., Tondello, E., Colombo, P., Principi, G., Lottici, P.P., Antonioli, G., *J. Non-Cryst. Solids*, **192-193**(1995)435-438
- [10] **Orel, B.**, Macek, M., and Svegl, F., *Thin Solid Films*, **246**(1994)131-142
- [11] **Orel, B.**, Macek, M., and Surca, A., in *SPIE Proceedings*, **255**(1994) 273-284
- [12] **Svegl, F.**, and Orel, B., *J. Electroch. Society*, **143**,**5**(1996)1532-1538
- [13] **Wilson, A.**, Wright, J., and Murphy, J., *Sensors and Actuators B*, **18-19**(1994) 506-510
- [14] **Dave, B.**, Dunn. B., Valentine, J. S., Zink, J., *Analytical Chemistry*, **66**,**22**(1994) 1120A-1126A.
- [15] **Chai, C.**, Peng, J., and Yan, B., *Journal of Electronic Materials*, **24**(7)1995 799-804
- [16] **Murad, E.**, and Johnston. J.H., in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorg. Chem.*, ed. G. J. Long (Plenum Publishing, 1987)
- [17] **Mahanty, J.**, and Ninham. B.W., “*Dispersion Forces*”, (Academic Press, N.Y.,1976).

- [18] Yan, M.F., in *Advances in Ceramics*, 21, eds. G.L. Messing and J.W. Mc Cauley 1987, 635-669.
- [19] Huheey J.E., "*Química Inorgánica*", (Harla, México, 1981)
- [20] Matijevic, E., in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glases, and Composites*, eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1984) 334-352
- [21] Ramsay, J.D., and Booth, B.O., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**(1983) 173-184
- [22] Meakin P. and R. Jullien, *J. Chem. Phys.*, **89**[1] (1988) 246-250
- [23] Matijevic, E., in *Science of Ceramic Chemical Processing*, eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986) 463-481
- [24] Iler, R.K., "*The Chemistry of Silica*", (Wiley, New York, 1984)
- [25] Flory, P.J., "*Principles of Polymer Chemistry*", (Cornell Univ. Press, New York, 1953) chapter IX
- [26] Baes, C.F. Jr., and Mesmer, R.F., "*The Hydrolysis of Cations*", (Wiley, N. Y., 1976)
- [27] Beck, M.T., "*Chemistry of Complex Equilibria*", (Van Nostrand Reinhold, 1970)
- [28] Rossotti, H., "*The Study of Ionic Equilibria*", (Longman, London, 1978)
- [29] Pope, M.T., "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*", (Spring-Verlag, N.Y., 1983)
- [30] Livage, J., and Henry, M., in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986) 183-208
- [31] Sanderson, R.T., *Science*, **114**, 670 (1951)
- [32] Iczkowski, R. P., and Margrave, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3547 (1961)
- [33] Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1463 (1964)
- [34] Kepert, D. L., "*The Early Transition Metals*", (Academic Press, London, 1972)
- [35] Matijevic, E., Sapieszko, R. S., and Melville, J. B., *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 567 (1975).
- [36] Granqvist, C., "*Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*", (Elsevier Science, 1995)
- [37] Reyes, R. G., "*Oxido de Tungsteno pirolítico: caracterización electroquímica, electrocrómica y estructural*", Tesis de Licenciatura. UNI (1993)

- [38] Alarcón, H., Zenitagoya, Y., Medina, A., y Estrada, W. *Información Tecnológica*, **8**, 3(1997)
- [39] Estrada, W., “ *Electrochromic DC Sputtered Nickel-oxide-based Films: Optical, structural, and electrochemical characterization*”, Tesis Doctorado. UNI(1990)
- [40] Gómez, M., “*Estudio electrocrómico, estructural y morfológico de películas delgadas de Oxido de Níquel preparado por la técnica de rociado pirolítico*”, Tesis de Licenciatura. UNI (1995).
- [41] Gutarra, A., “*Estudio de la influencia del Freón(CF₄) en el electrocromismo de películas delgadas de Dióxido de Titanio*”, Tesis de Maestría. UNI (1994).
- [42] Lee, G. R., and Crayston, J. A., *Mater. Chem.*, **1**(1991) 381.
- [43] Orel, B., Macek, M., and Surca, A., *SPIE*, **2255**(1994) 273
- [44] Brinker, C., Hurd, A., Frye, G. C., Ward, K. J., and Ashley, C. S., *J. Non-crystalline S.*, **121**(1990) 294-302
- [45] Nicolet Analytical Instruments, *Theory of FTIR*, 1990.
- [46] Sutton, D., “ *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de Transición* ”, (Reverté, Barcelona, 1975)
- [47] Rodríguez, J., “ *Fabricación y caracterización de Películas de SiO_xN_y para aplicaciones de enfriamiento por radiación* ”, Tesis de Maestría, UNI (1996).
- [48] Solis, J., “ *Estudio de las propiedades como sensor de gas de α -SnWO₄* ” Tesis de Maestría, UNI (1995).
- [49] Dávalos, J., “ *Espectroscopia Mössbauer. Fundamentos y aplicaciones* ” UNI (1994)
- [50] Gancedo, J. R., Gracia, M., and Marco, J., *Hyperfine Interactions*, **66**(1991)83-84
- [51] Strahm, U., Patel, R., and Matijevic, E., *Journal Phys. Chem.*, **83** (1979)13
- [52] Matijevic, E., Bell, A., Brace, R., andMcFadyen, P., *J. Electrochem. Soc.*, **120**(7) 1973
- [53] Kragten, J., “ *Atlas of Metal-ligand Equilibria in aqueous solution* ” (Ellis Horwood Ltd., New York, 1978)
- [54] Füredi-Milhofer, H., and Walton, A., in *Dispersion of Powders in Liquids*, ed. G. Parfitt. (Applied Science, London, 1981)^{3rd}. 203-272