



U N I V E R S I D A D
COMPLUTENSE
M A D R I D

- PINNOVA 22-23
- DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
- FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
- UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Interpretación de los datos aportados por las técnicas instrumentales y dirigidos a la caracterización de compuestos inorgánicos.

PARTE II

Elaboración de una práctica de laboratorio: cursos avanzados

Planteamiento: Síntesis de un óxido mixto de estequiometría $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Métodos de síntesis

- 1- Cerámico partiendo de los nitratos de los cationes metálicos
 - Análisis termogravimétrico: T de síntesis
- 2- Hidrotermal partiendo de las disoluciones de los nitratos de los cationes metálicos

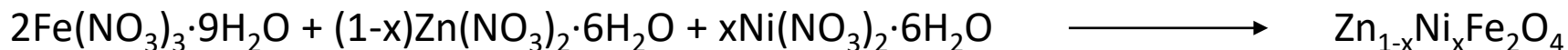
Caracterización

- 1) Análisis termogravimétrico: estabilidad de las fases con la T
- 2) FTIR
- 3) Identificación y caracterización mediante DRX
 - Cálculo del parámetro de red y estudio de su evolución con la composición
 - Tamaño de partícula: fórmula de Debye-Sherrer
- 4) Microscopia de barrido: análisis del tamaño de partícula
- 5) Estudio del comportamiento magnético
 - Análisis de la distribución de cationes

MÉTODOS DE SÍNTESIS

Sintetizar el óxido mixto de estequiometría $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

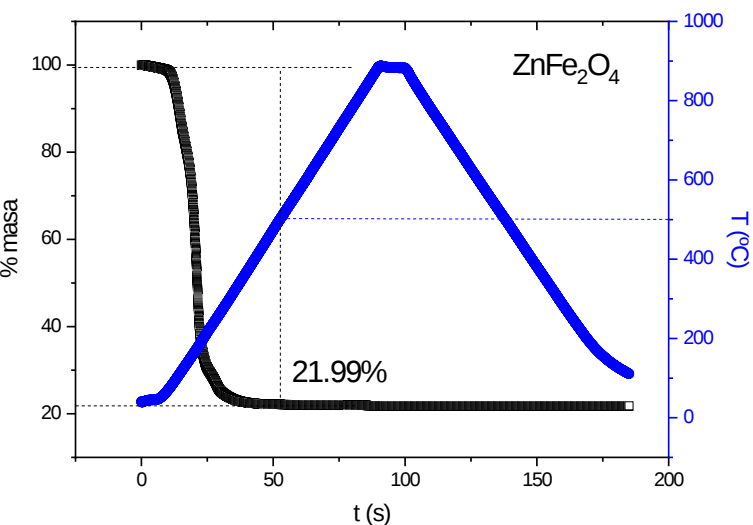
Método Cerámico



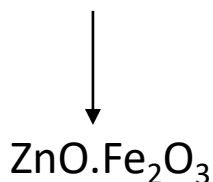
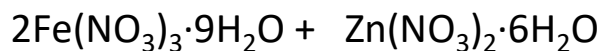
$x = 0; 0.4; 0.5; 0.7$ y 1

$$M_m (\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4) = 241.1 - 6.7x$$

Análisis termogravimétrico: temperatura de síntesis



A modo de ejemplo en la figura se presenta el termograma correspondiente a la mezcla de reactivos



$T > 300^\circ\text{C}$

No hay variación de masa

Se ha perdido toda la materia volátil

Confirmado por ppt = ppexperimental

La pérdida de peso teórica (ppt) sería: 21.85 %

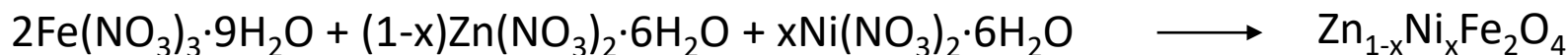
T mínima de síntesis 300°C

METODOS DE SÍNTESIS

Sintetizar el óxido mixto de estequiometría $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Método Cerámico: procedimiento

1) Pesar las cantidades estequiométricas de los reactivos para obtener 0.5 g de productos



$x = 0; 0.4; 0.5; 0.7$ y 1

$$M_m (\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4) = 241.1 - 6.7x$$

2) Descomponer los nitratos en campana y utilizando un sistema de bloques de Aluminio *Heat-On* para placas calefactoras:



3) Hacer pastilla del producto resultante



4) Calentar en un horno al aire a 800 °C durante 12 horas

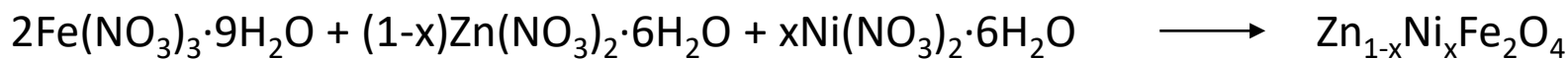
Caracterizar el
producto obtenido

MÉTODOS DE SÍNTESIS

Sintetizar el óxido mixto de estequiometría $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Método Hidrotermal

1) Disolver en agua las cantidades estequiométricas de los reactivos para obtener 0.5 g de productos



$x = 0; 0.4; 0.5; 0.7$ y 1

$\text{Mm} (\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4) = 241.1 - 6.7x$

2) Añadir una disolución de KOH hasta alcanzar pH = 14



Precipitación de hidróxidos de los metales.

3) Introducir el producto resultante en la autoclave

4) Calentar en estufa a 180 °C durante 3 horas

5) Filtrar el sólido obtenido, lavar con abundante agua y secar en estufa a 80 °C

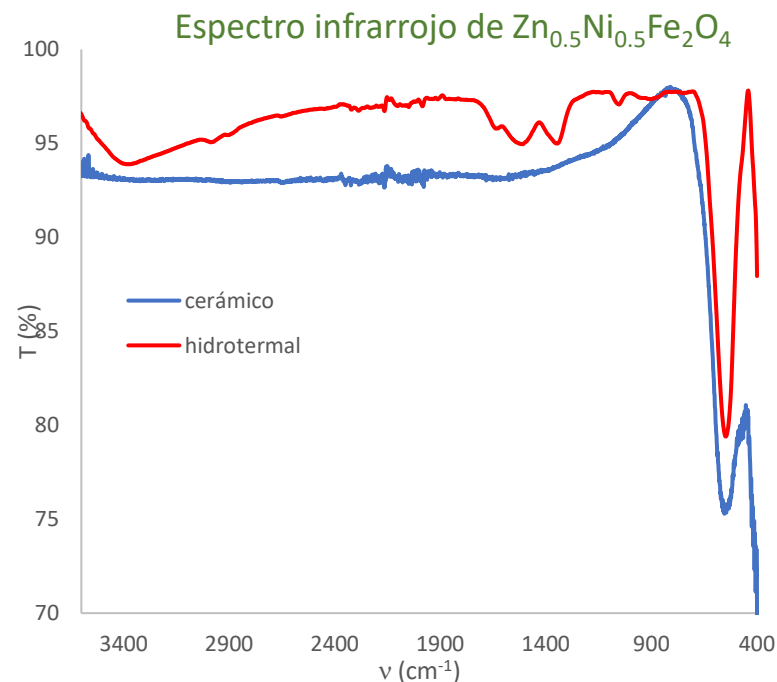
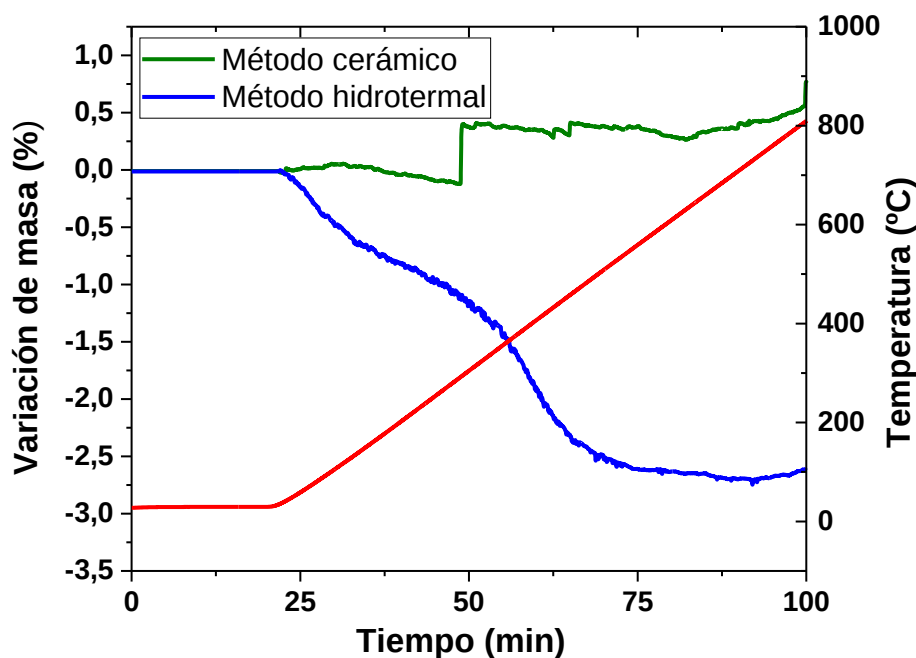


Caracterizar el
producto obtenido

Comparar los resultados
obtenidos por ambos
Métodos de síntesis

Caracterización: ATG de los productos obtenidos

Dependiendo del método de síntesis se obtienen partículas de ferrita de distinto tamaño de partícula



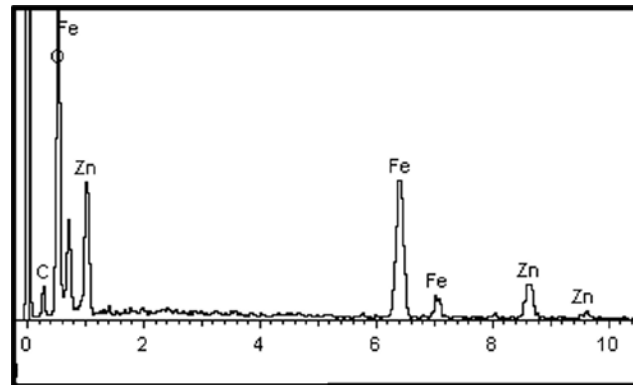
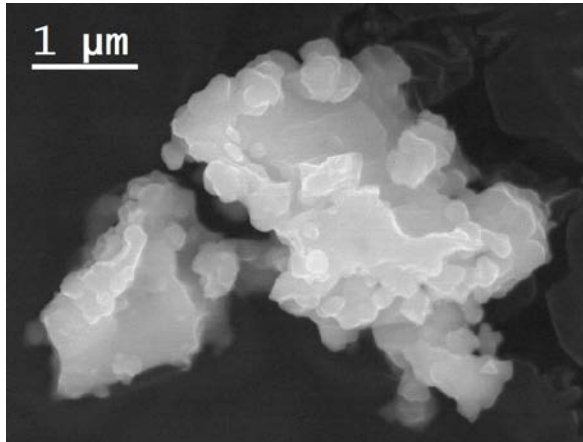
En el método hidrotermal, a diferencia del método cerámico, se obtiene un tamaño de partícula menor pudiendo quedar retenidas especies carbonato o nitratos y moléculas de agua de los reactivos.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

EDS

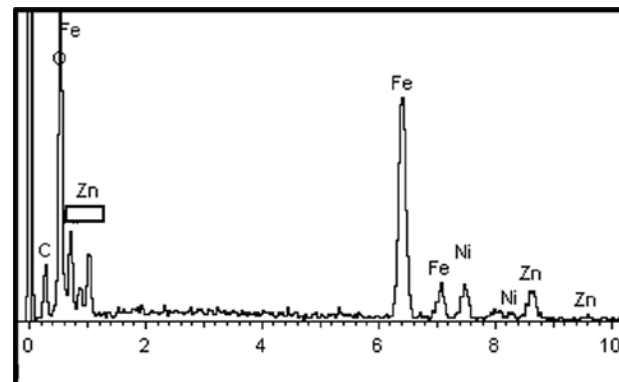
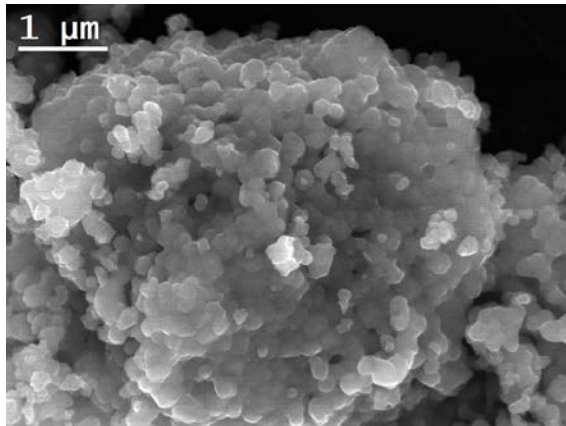
$ZnFe_2O_4$

cerámico



Mediante los espectros de Espectroscopía de Dispersión de Energías (EDS), El pico correspondiente al Zn Disminuye a la vez que el pico correspondiente al Ni aumenta

$Zn_{0,6}Ni_{0,4}Fe_2O_4$



Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

OBJETIVOS

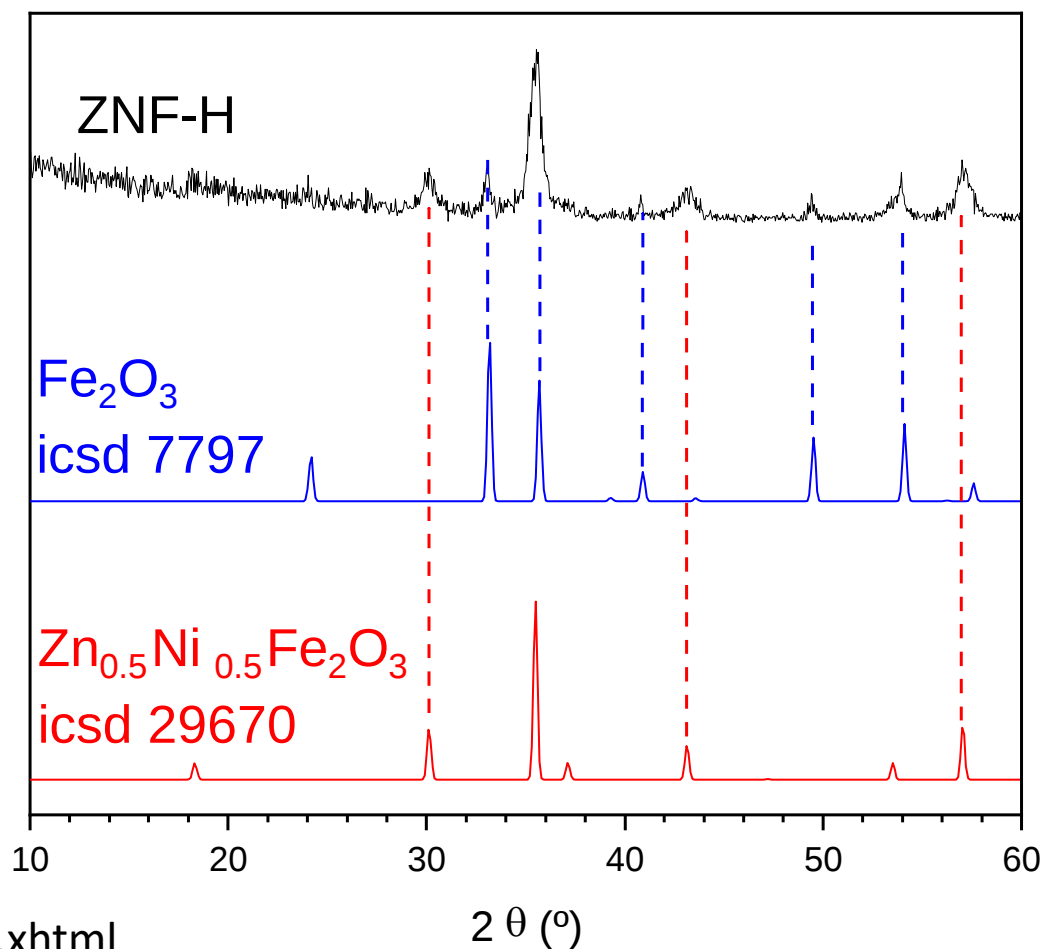
- Identificación (a partir de bases de datos y utilizando los softwares existentes)
- Realizar la indexación del diagrama
- Cálculo del parámetro de red y estudio de su evolución con la composición
- Análisis de la distribución de cationes
- Tamaño de partícula: fórmula de Debye-Sherrer y análisis de Williamson-Hall

Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Identificación (a partir de bases de datos y utilizando los softwares existentes).
- Realizar el diagrama de alguna de las fases que queremos obtener

Fase x = 0.3 $\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$
 Disolución a pH = 8
 Método de síntesis hidrotermal

1



ICSD:
<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/display/list.xhtml>

Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Identificación (a partir de bases de datos y utilizando los softwares existentes).

Método de síntesis hidrotermal. Fase x = 0.3



2

Programa

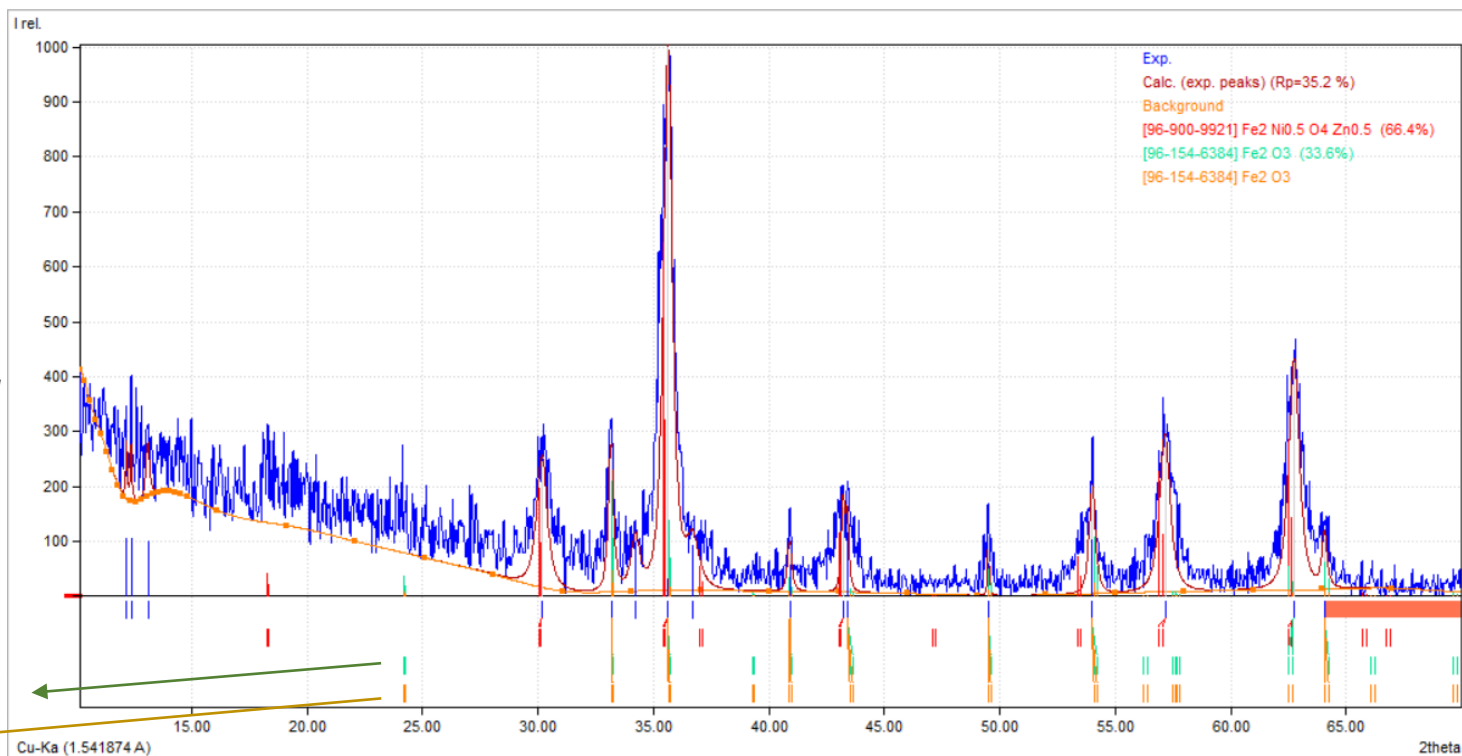
Match:

*Phase analysis using
powder diffraction*

Mezcla de fases

66.4 % ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)

33.6 % Fe_2O_3



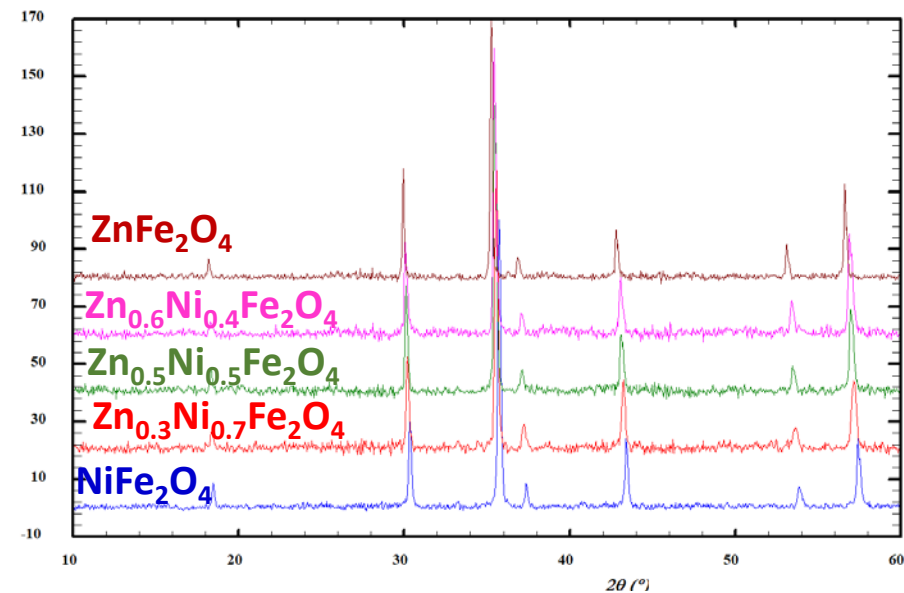
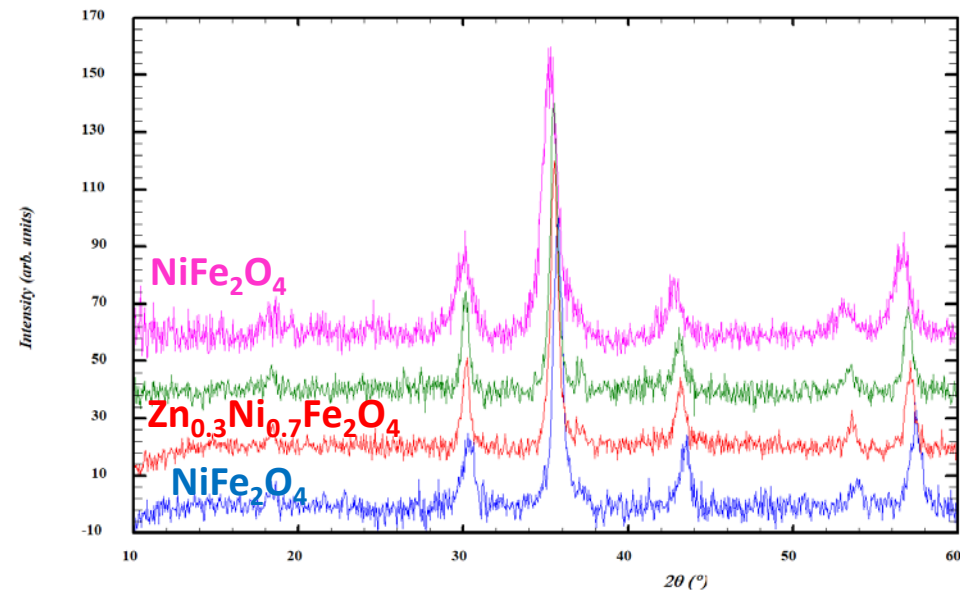
Aumentamos el pH de la disolución hasta la obtención de fases puras.

Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

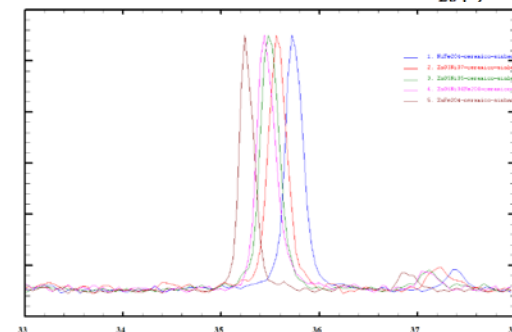
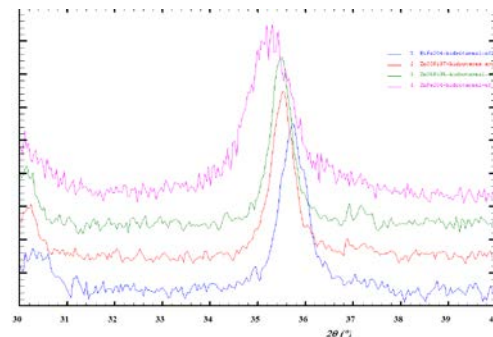
Hidrotermal



Cerámico



desplazamiento de los
máximos:
A mayor ángulo al
aumentar x



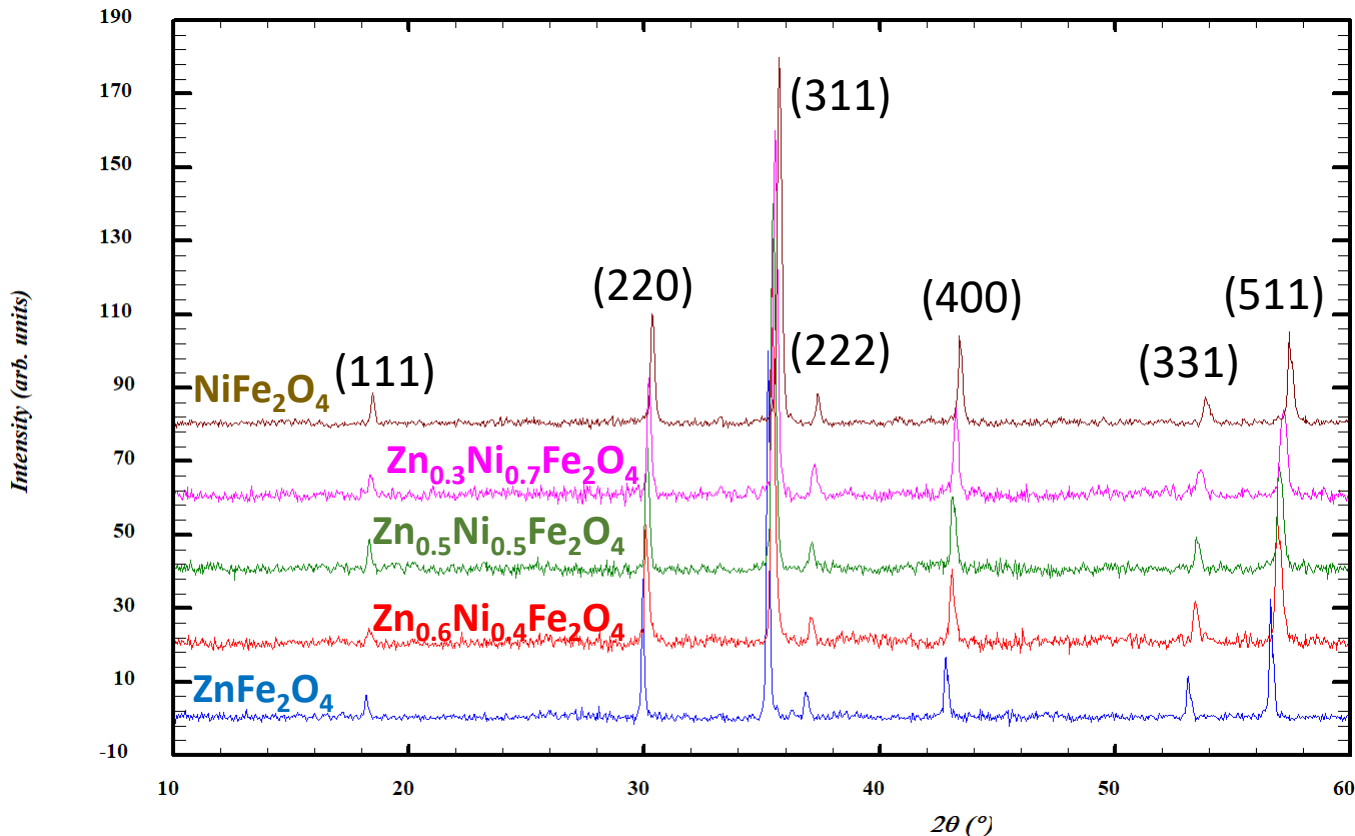
Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Identificación: indexación

Powder Difraccion File (PDF): 01-089-4927



PDF 01-089-4927



Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Cálculo del parámetro de red y estudio de su evolución con la composición.

Una vez indexado los diagramas el cálculo de a es muy sencillo:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Valor de los parámetros de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizadas por el método cerámico.

h	k	l	2θ - $x=1$	d - [Å]- $x=1$	a (Å) $x=1$	2θ - $x=0.7$	d - [Å]- $x=0.7$	a (Å) $x=0.7$	2θ - $x=0.5$	d - [Å]- $x=0.5$	a (Å) $x=0.5$	2θ - $x=0.4$	d - [Å]- $x=0.4$	a (Å) $x=0.4$	2θ - $x=0$	d - [Å]- $x=0$	a (Å) $x=0$
1	1	1	18.452	4.809	8.329	18.314	4.844	8.391	18.335	4.839	8.381	18.327	4.841	8.385	18.189	4.877	8.448
2	2	0	30.344	2.946	8.332	30.197	2.960	8.371	30.130	2.966	8.389	30.093	2.970	8.400	29.943	2.984	8.441
3	1	1	35.739	2.512	8.333	35.574	2.524	8.370	35.490	2.530	8.389	35.448	2.532	8.399	35.258	2.546	8.443
2	2	2	37.389	2.405	8.332	37.242	2.414	8.364	37.177	2.419	8.378	37.080	2.425	8.399	36.885	2.437	8.442
4	0	0	43.434	2.083	8.334	43.224	2.093	8.372	43.117	2.098	8.392	43.099	2.099	8.396	42.848	2.111	8.442
4	2	2	53.861	1.702	8.339	53.586	1.710	8.379	53.504	1.713	8.391	53.420	1.715	8.403	53.123	1.724	8.446
5	1	1	57.420	1.604	8.332	57.183	1.610	8.364	57.011	1.614	8.387	56.973	1.615	8.392	56.667	1.623	8.434
					8.333			8.373			8.387			8.396			8.442

- El cálculo se puede hacer con una hoja de cálculo o con el software Check-cell.

Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Cálculo del parámetro de red y estudio de su evolución con la composición.
Referencia de los datos de radios iónicos: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
Acta Crystallographica (1976), A32, Pages 751-767.

	Octaédrica	Tetraédrica
Zn^{2+}	0.74	0.6
Ni^{2+}	0.69	0.55
Fe^{3+}	0.645	0.49



Aumento de x (Ni^{2+}) y disminución de Zn^{2+} implicará una disminución del parámetro reticular.

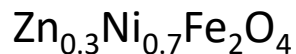


$a(\text{\AA})$ $x=1$	$a(\text{\AA})$ $x=0.7$	$a(\text{\AA})$ $x=0.5$	$a(\text{\AA})$ $x=0.4$	$a(\text{\AA})$ $x=0$
8.336	8.374	8.387	8.392	8.441



ley de Vegard (relación lineal)

- Cálculo del parámetro de red y estudio de su evolución con la composición.



ley de Vegard: utilidad

Fase que hemos obtenido como mezcla de fases por método hidrotermal (figura transparencia 8).

¿Cuál es la composición de la fase espinela obtenida ?

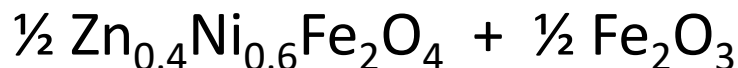
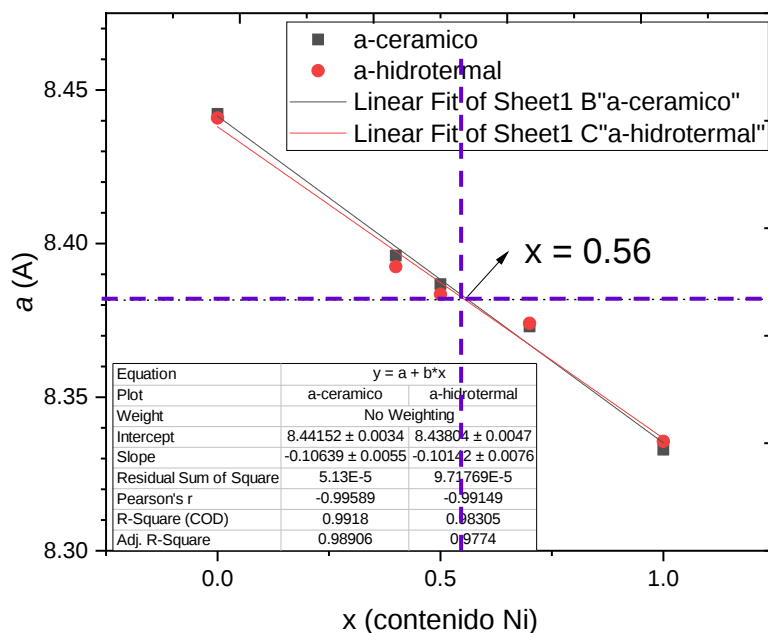
- 1 Identificar los máximos e indexar.
- 2 Calcular el parámetro a a partir de los máximos de la espinela.

No.	2 θ ($^\circ$)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d- [$\text{\AA}$]		valor de a
1	30.1015	2	2	0	2.969	Espinela	8.397
2	33.0499				2.710	Fe ₂ O ₃	
3	35.5122	3	1	1	2.528	Espinela	8.384
4	40.8141				2.211	Fe ₂ O ₃	
5	43.1822	4	0	0	2.095	Espinela	8.380
6	49.5325				1.840	Fe ₂ O ₃	
7	53.6896	4	2	2	1.707	Espinela	8.364
8	57.119				1.612	Espinela	
9	62.6674				1.481	Espinela	
							8.381

Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Cálculo del parámetro de red y estudio de su evolución con la composición.

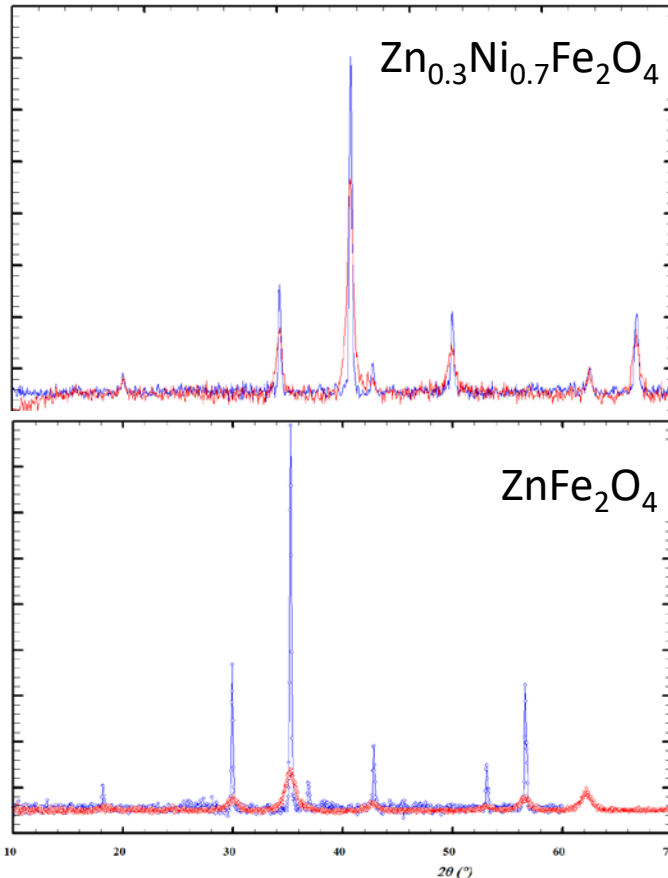
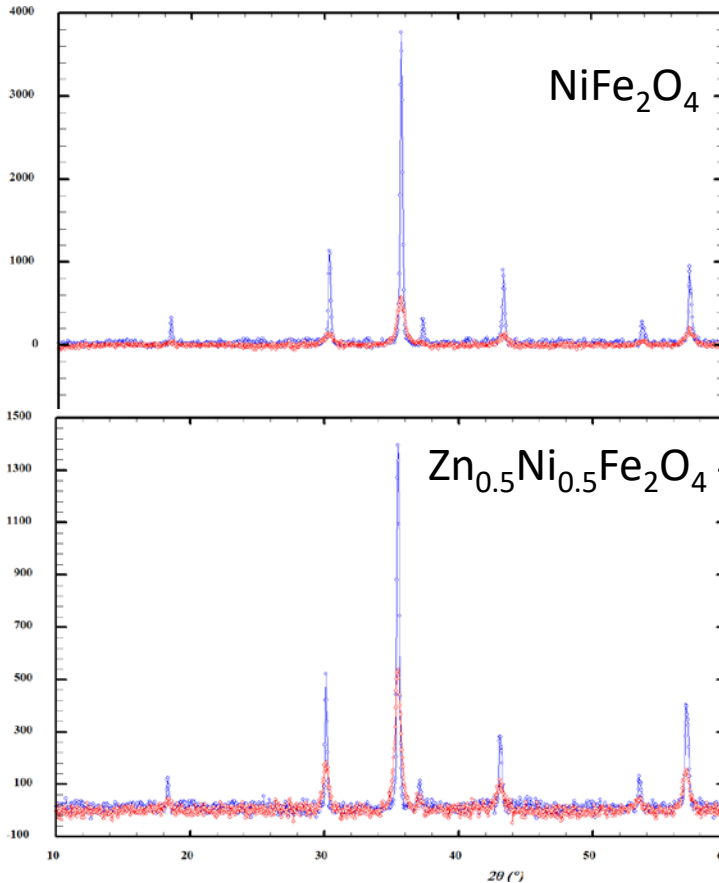
3 $a = 8.381$ Indicar este valor en el eje y, buscar el punto de corte con la recta y la composición en el eje x



Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Tamaño de partícula: fórmula de Debye-Sherrer

Hidrotermal
Cerámico



-Partícula pequeña:
máximos más anchos
y menos intensos

- Cálculo del tamaño:
fórmula de
Debey-sherrer.

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

$K = 0.9$

λ : (1.5406 Å)

B : anchura a
media altura del
máximo (en radianes).

θ : ángulo del máximo
considerado.

Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Tamaño de partícula: Fórmula de Sherrer y análisis de Williamson-Hall

Hidrotermal
Cerámico

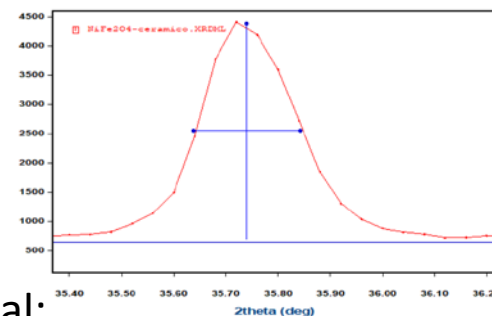
Anchura de los máximos: tamaño del cristalito + tensión

Anchura
corregida

$$\beta_d^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2$$

Anchura
Instrumental:
Patrón LaB₆

Anchura
medida



- Fórmula de Sherrer

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta_d} \cdot \frac{1}{\cos \theta}$$

λ : longitud de onda radiación incidente (nm)

β_d : anchura del máximo a media altura (FWHM) radianes .

θ : ángulo en radianes

D : tamaño medio del cristalito

Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Tamaño de partícula: Fórmula de Sherrer

Hidrotermal
Cerámico

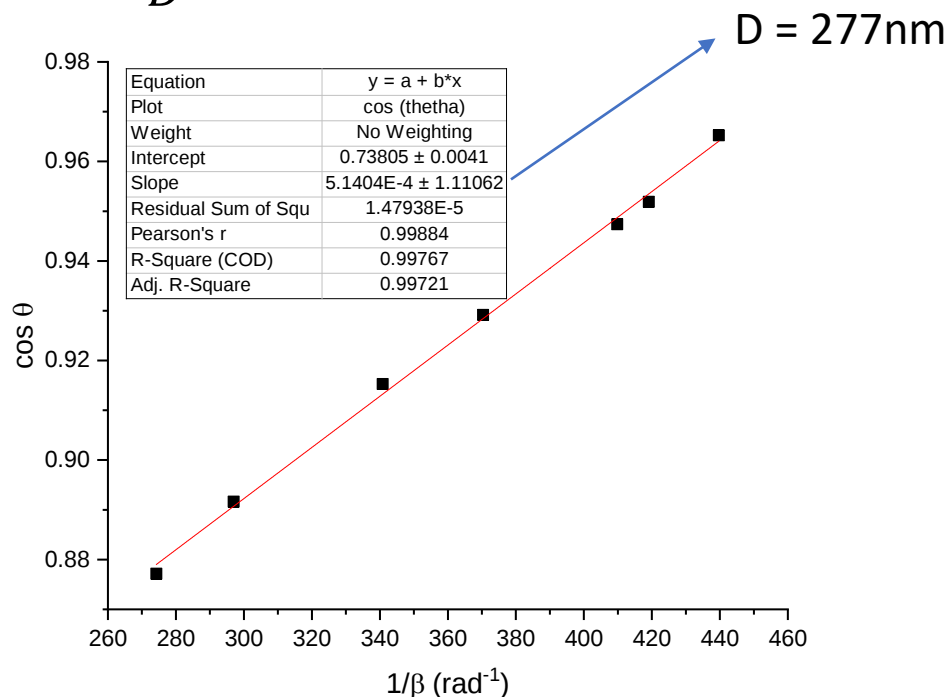
Reagrupando podemos escribir:

$$\cos \theta = \frac{0.9 \cdot \lambda}{D} \cdot \frac{1}{\beta_d}$$

Representando $\cos \theta$ vs $\frac{1}{\beta_d}$

Pendiente: $\frac{0.9 \cdot \lambda}{D} \Rightarrow$ Se obtiene el valor de D

Se presenta a modo de ejemplo los datos obtenidos para NiFe_2O_4



Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- Tamaño de partícula: análisis de Williamson-Hall

La fórmula de Scherrer considera solo el efecto del tamaño del cristalito, pero no dice nada sobre las microestructuras de la red, es decir, sobre la tensión intrínseca, que se desarrolla en los nanocristales debido a defectos puntuales, el límite del grano, los defectos de apilamiento, etc...

Anchura del pico de difracción de rayos X (β_d): tamaño del cristalito + la microtensión de los nanocristales

$$\beta_{hkl} = \beta_{\text{tamaño}} + \beta_{\text{tensión}}$$

El modelo de deformación uniforme (UDM) considera la deformación uniforme en todas las direcciones cristalográfica, es de naturaleza isotrópica.

$$\beta_{\text{tensión}} = 4 \cdot \varepsilon \tan \theta$$

$$\beta_d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos \theta} + 4 \cdot \tan \theta \quad \Rightarrow \quad \beta_d \cdot \cos \theta = \frac{0.9 \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta$$

Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

- **Tamaño de partícula: análisis de Williamson-Hall** $\beta_d \cdot \cos \theta = \frac{0.9 \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta$

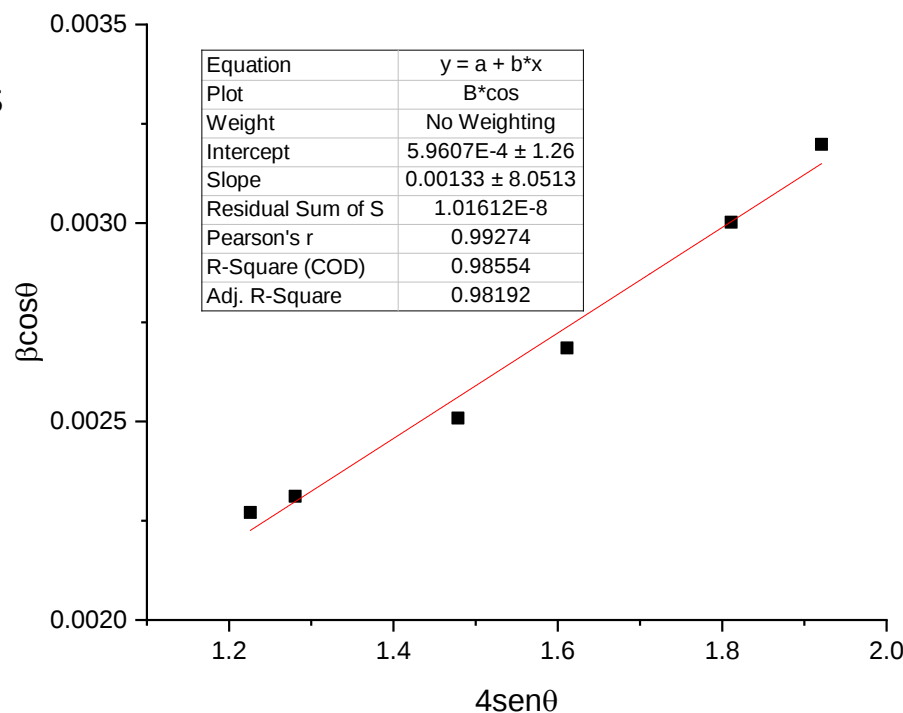
Representando $\beta_d \cdot \cos \theta$ vs $4 \cdot \sin \theta$

Pendiente: ε Ordenada: $\frac{0.9 \cdot \lambda}{D} \Rightarrow$ Se obtiene el valor de D

Se presenta a modo de ejemplo los datos obtenidos para NiFe_2O_4

$D = 231 \text{ nm}$

$\varepsilon = 0.0013$



Caracterización: Difracción de Rayos X (DRX)

Resultados obtenidos por ambos métodos.

Hidrotermal
Cerámico

Composición	τ (nm) Sherrer	τ (nm) W-H	Tensión	τ (nm) Sherrer	τ (nm) W-H	Tensión
ZnFe ₂ O ₄	154	92	0.0015	42	10	0.0043
Zn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄	347	277	0.0018	58	19	0.0011
Zn _{0.3} Ni _{0.7} Fe ₂ O ₄	347	232	0.0026	48	23	0.0036
NiFe ₂ O ₄	277	231	0.0013	60	63	0.0079

Algunas diferencias entre ambos métodos.

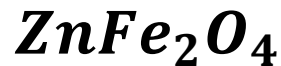
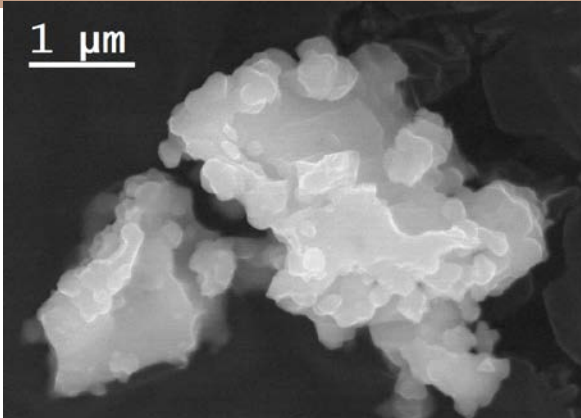
Método Hidrotermal partículas de menor tamaño

cerámico

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

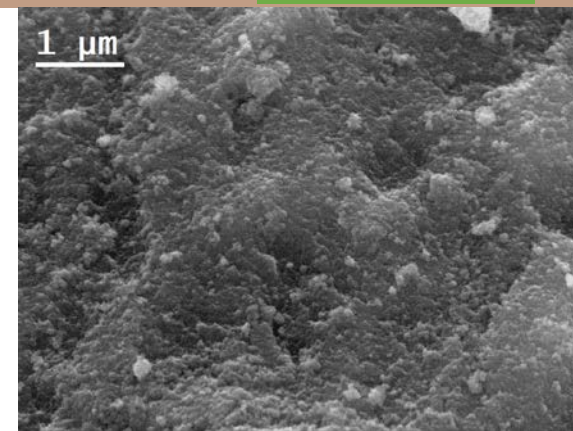
hidrotermal

1 μm



El tamaño de partícula, y la morfología de las partículas se pueden analizar mediante microscopía electrónica de barrido SEM)

1 μm



500 nm

390 nm

420 nm

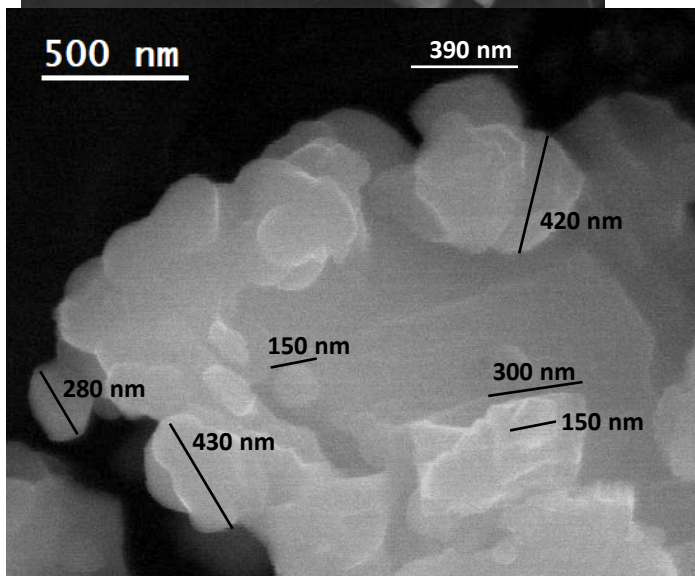
150 nm

300 nm

150 nm

280 nm

430 nm



Cerámico: muestra poco homogénea partículas pseudo esféricas, con tamaños desde 150 nm hasta 420 nm

500 nm

50 nm

50 nm

40 nm

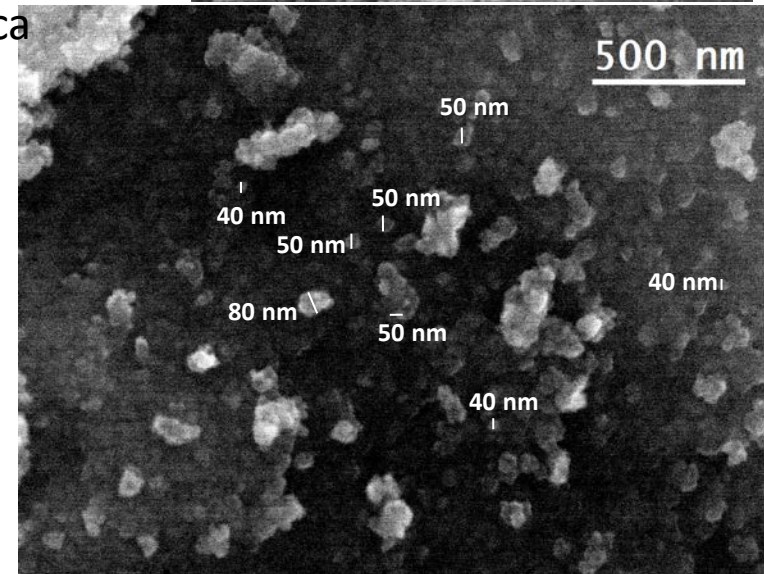
50 nm

80 nm

50 nm

40 nm

40 nm

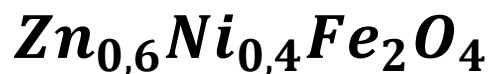


Hidrotermal: muestra homogénea partículas esféricas, con tamaños desde 40 nm hasta 50 nm

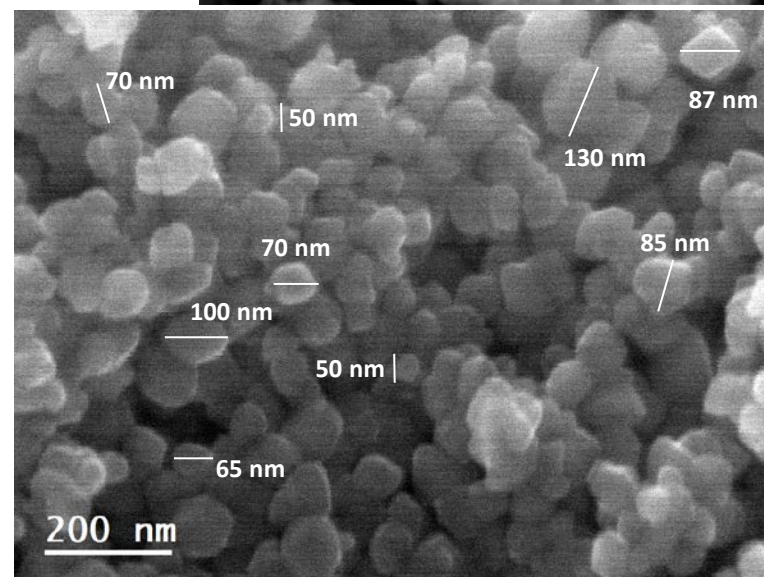
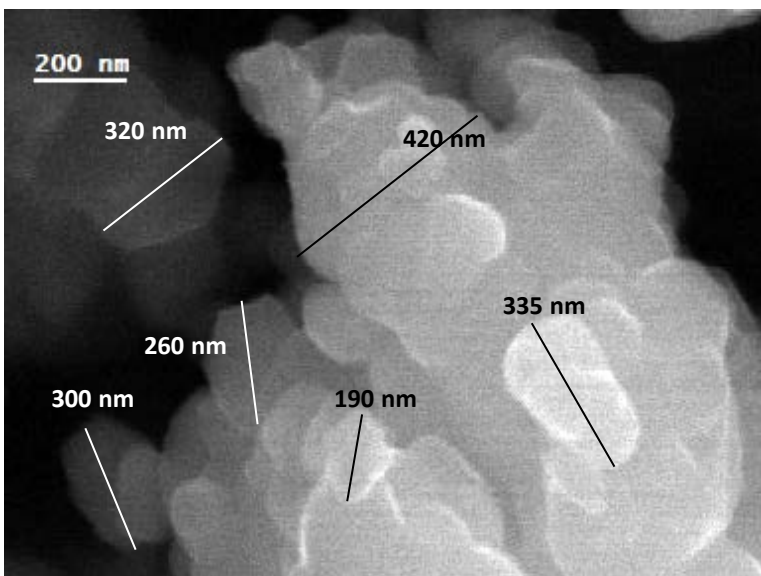
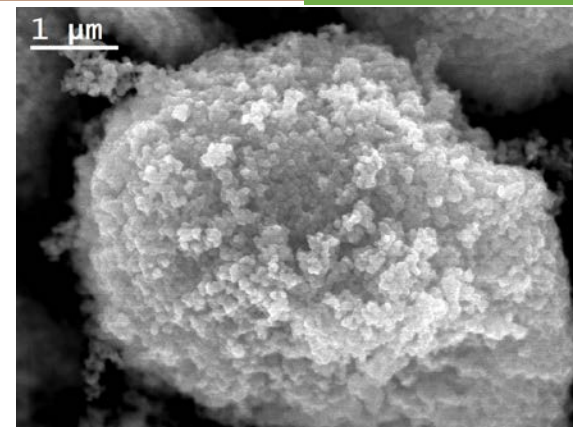
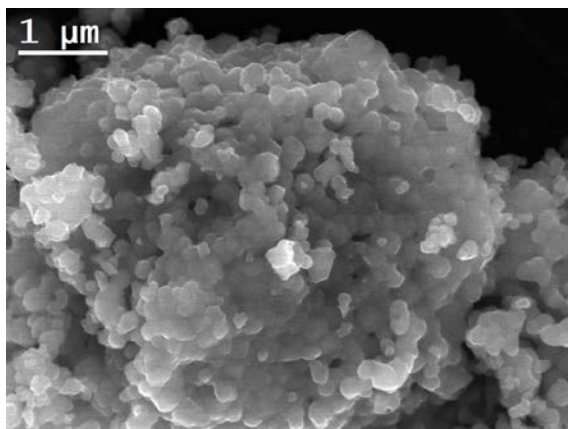
cerámico

MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

hidrotermal



Similares conclusiones
anteriores.
El contenido en níquel no
parece afectar a la
morfología de las muestras

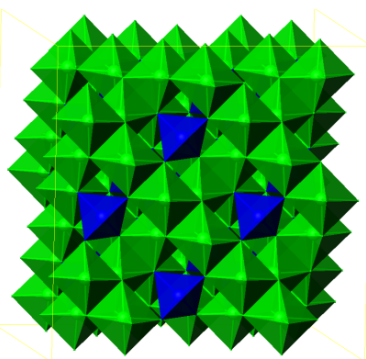


RELACIÓN PROPIEDADES ESTRUCTURA

- Descripción de la estructura y análisis de la distribución de cationes

Espinela

AB_2O_4 Cationes en dos entornos de coordinación: **octaédricos** y **tetraédricos**



Espinela normal



Espinela inversa



Espinela mixta



Factores que determinan
la distribución de cationes:

Radio iónico
Energía electrostática
Energía de estabilización de
campo cristalino (EECC)

RELACIÓN PROPIEDADES ESTRUCTURA

- Distribución de los cationes en la estructura

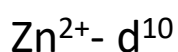
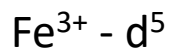
Factores que determinan la distribución de cationes:

Energía de estabilización de campo cristalino (EECC)

$$\text{Ni}^{2+} - d^8 \begin{cases} \text{EECC (ho)} - \text{Ni}^{2+} = -6/5 \Delta_o \\ \text{EECC (ht)} - \text{Ni}^{2+} = -4/5 \Delta_t \end{cases}$$

$$\text{EESO} - \text{Ni}^{2+} = -6/5 \Delta_o - (-4/5)(4/9) \Delta_o = -0.84 \Delta_o$$

↓
 Ni^{2+} siempre octaédrico



$$\text{EESO} = 0$$

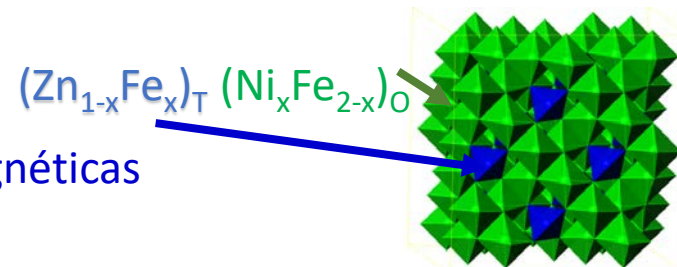
→ Otros factores que compiten, de manera opuesta

Radio iónico → Mayor tamaño: I.C. = 6

r (Å)	Octaédrica	Tetraédrica
Zn^{2+}	0.74	0.6
Ni^{2+}	0.69	
Fe^{3+}	0.645	0.49

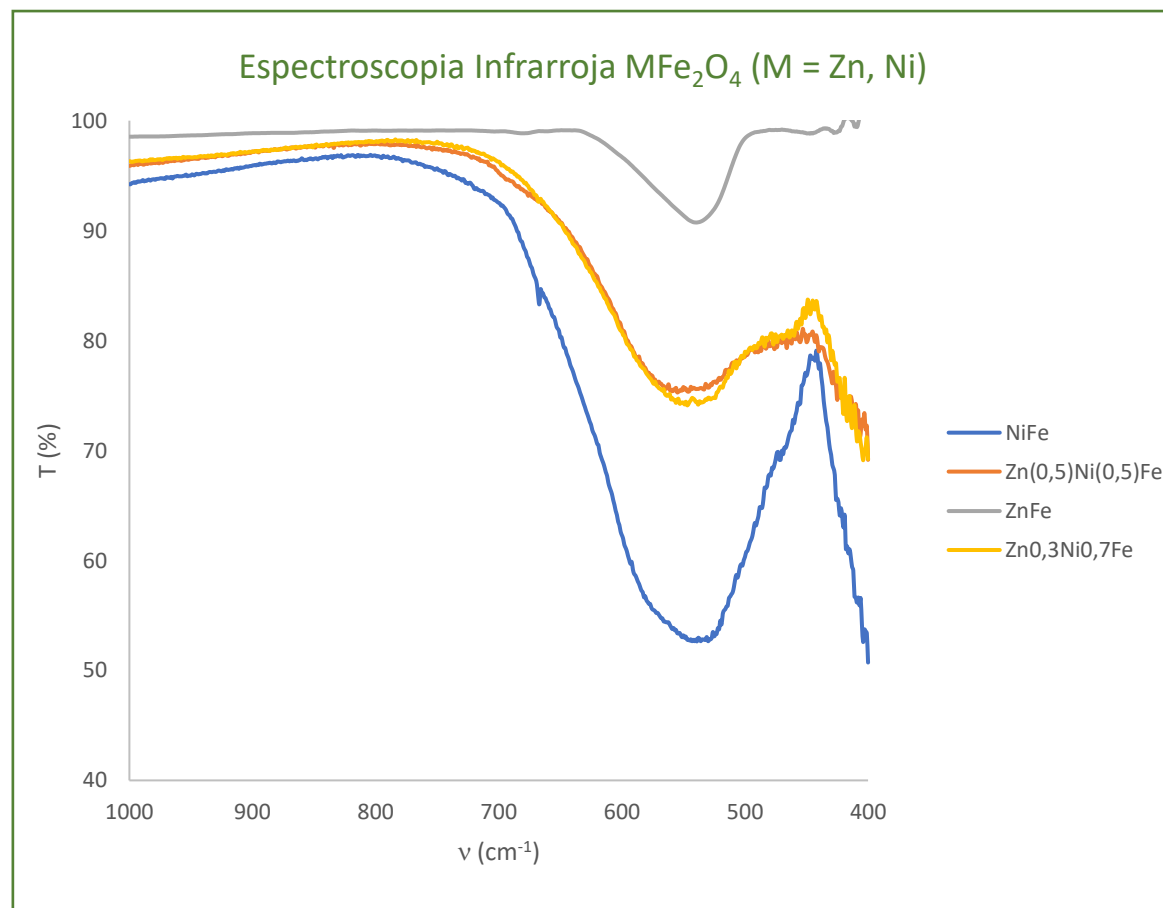
Energía electrostática → Mayor carga: I.C. = 6

En este caso prevalece el segundo criterio: las medidas magnéticas ayudan a analizar el resultado



RELACIÓN PROPIEDADES ESTRUCTURA

- Distribución de los cationes en la estructura

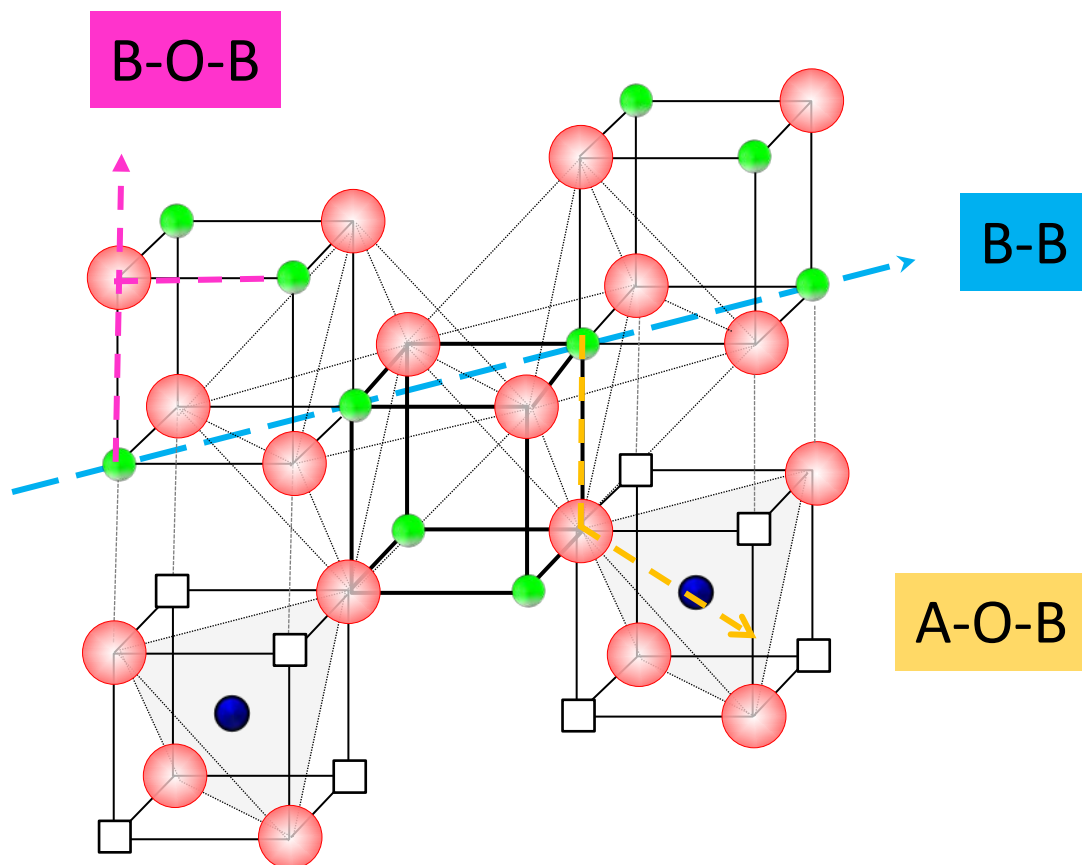
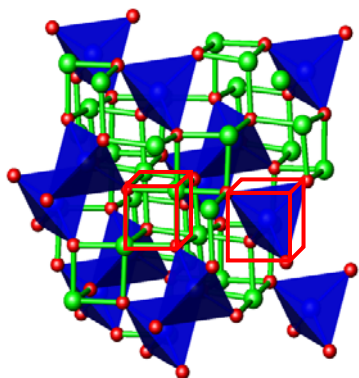
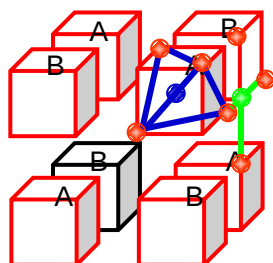
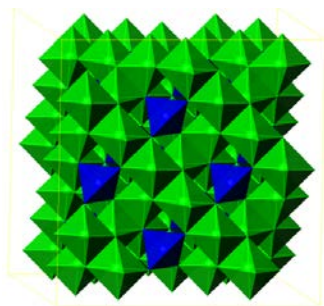


Los iones $Zn(II)$ ocupan los huecos tetraédricos ($\nu_1 \sim 560 \text{ cm}^{-1}$) mientras que los iones $Ni(II)$ ocupan los octaédricos.

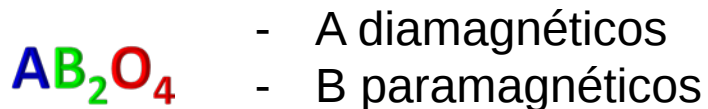
La banda ν_1 se ve ligeramente afectada por la sustitución de $Zn(II)$ por $Ni(II)$, produciéndose un desplazamiento de los iones $Fe(III)$ a los huecos tetraédricos y un aumento de esta frecuencia en función del grado de sustitución.

RELACIÓN PROPIEDADES ESTRUCTURA

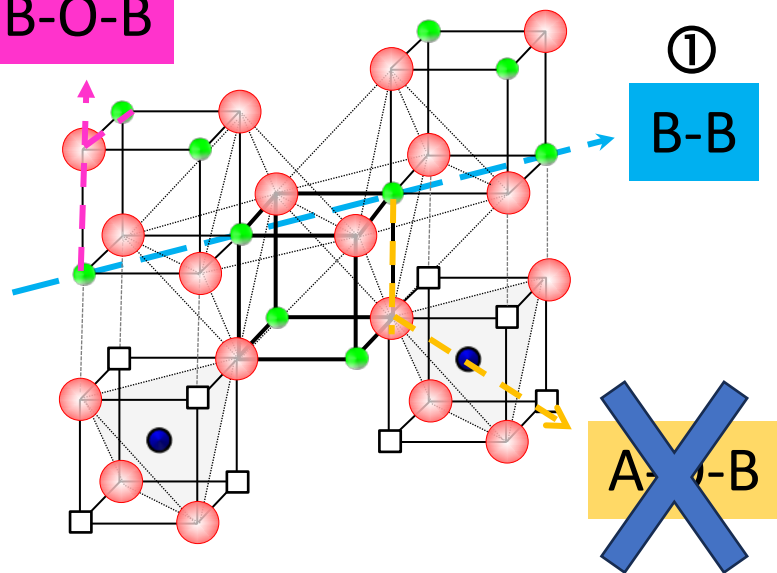
- Análisis teórico de las posibles interacciones magnéticas



PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS ESPINELAS



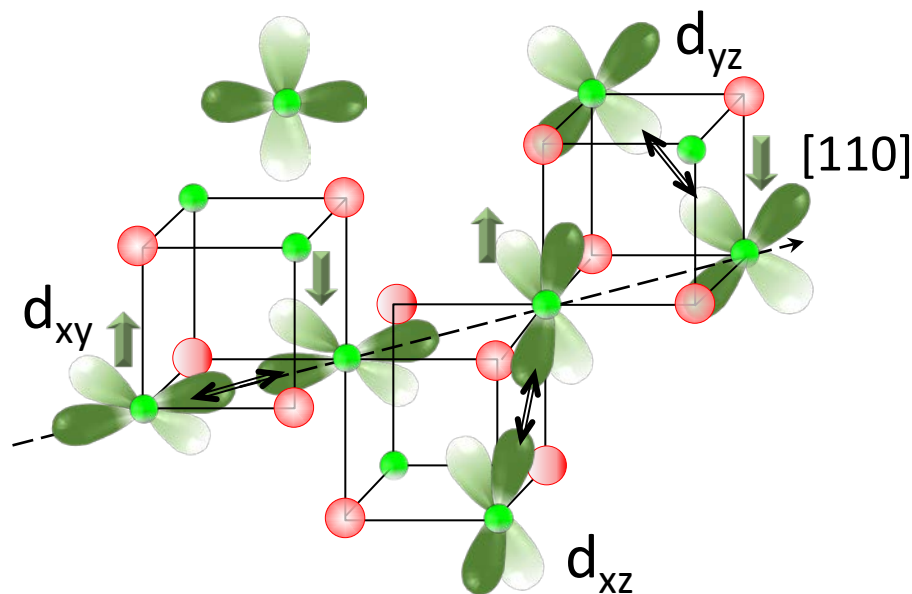
B-O-B



No se puede dar

①

Intercambio directo



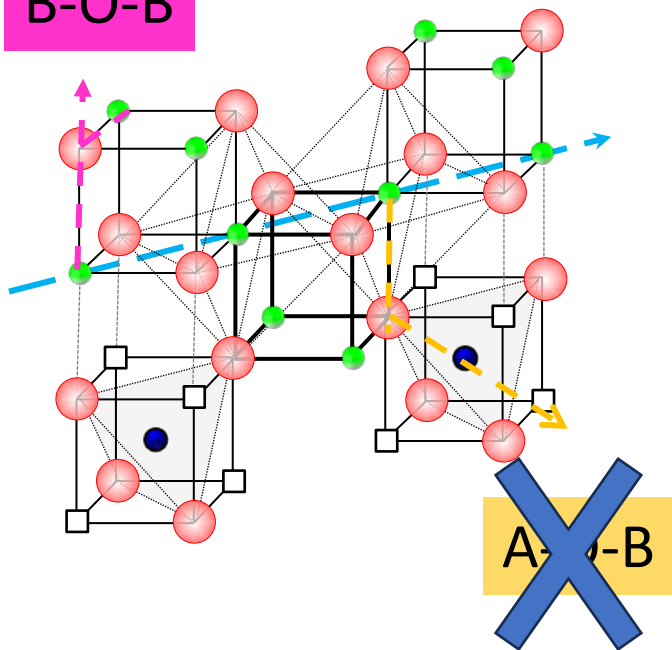
AFM

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS ESPINELAS

AB_2O_4 - A diamagnéticos
 B paramagnéticos

2

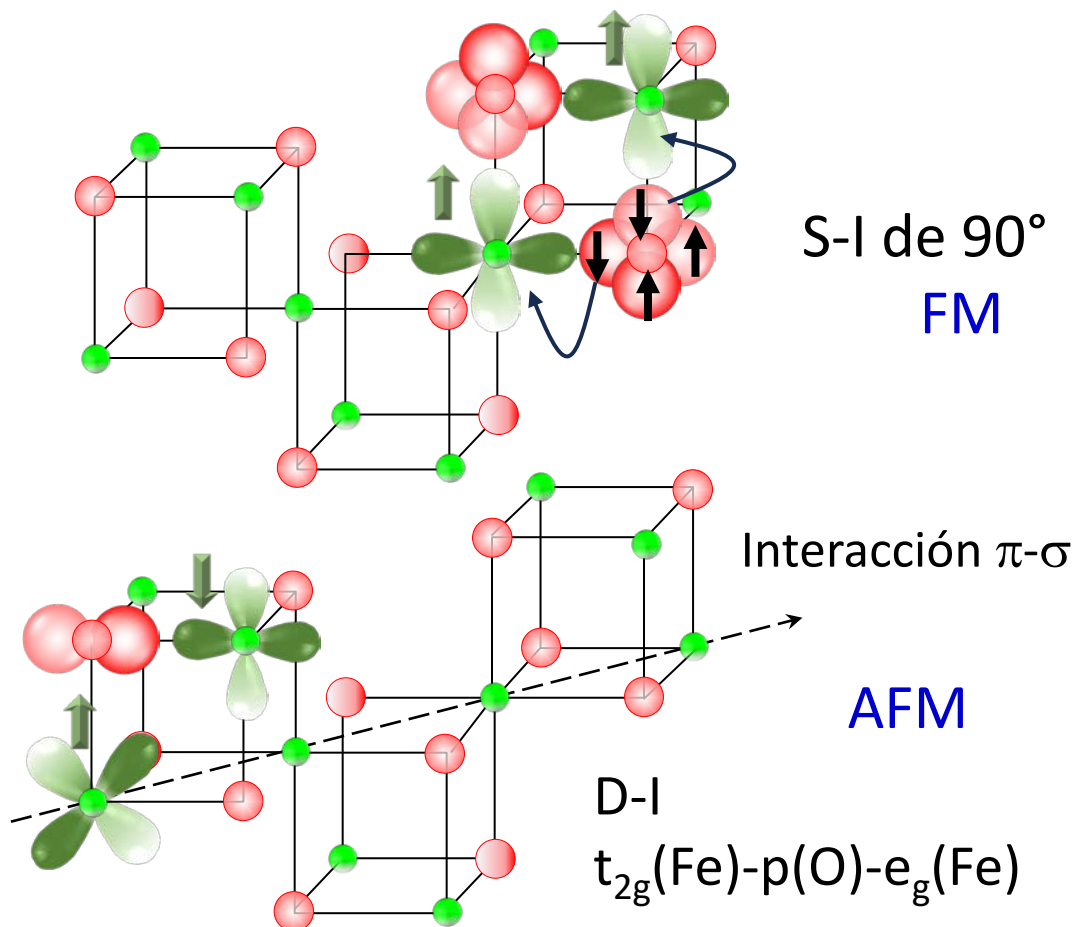
B-O-B



No se puede dar

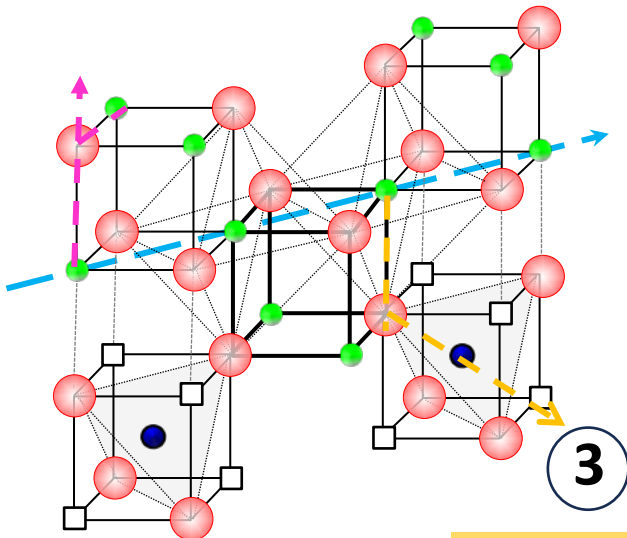
2

Interacción σ -2 orbitales p de oxígeno



PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS ESPINELAS

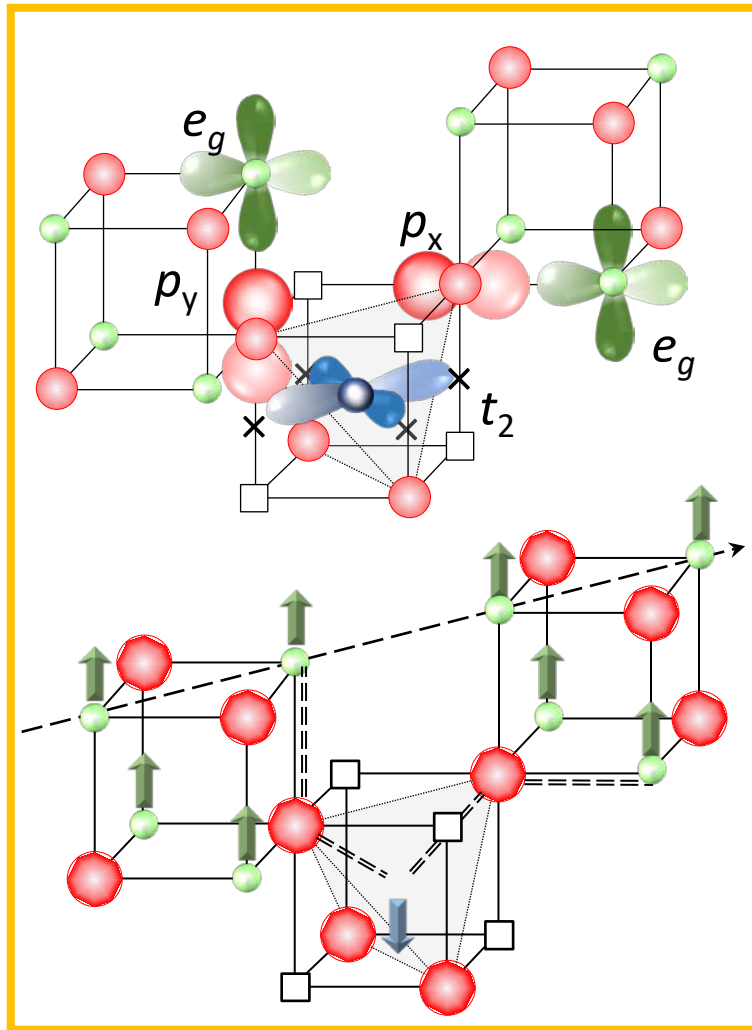
AB_2O_4 - A paramagnético
 - B paramagnéticos



A-O-B

No se puede
dar

más favorable



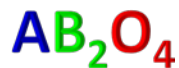
A y B
entornos distintos

↓
Momentos magnéticos
distintos

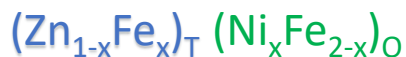
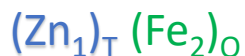
↓
Ferrimagnéticos

$\mu(\text{teo, saturación}) =$
 $M(\text{oct}) - M(\text{tetra})$

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS ESPINELAS

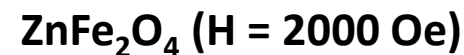


$$X = 0$$



- A diamagnéticos
- B paramagnéticos

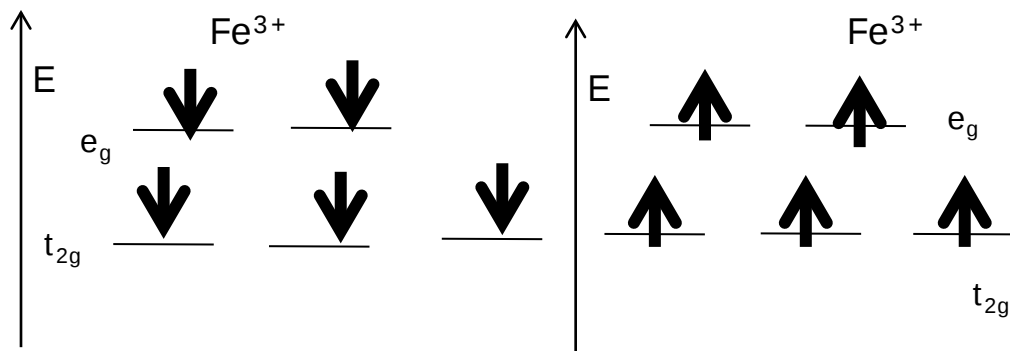
B-B



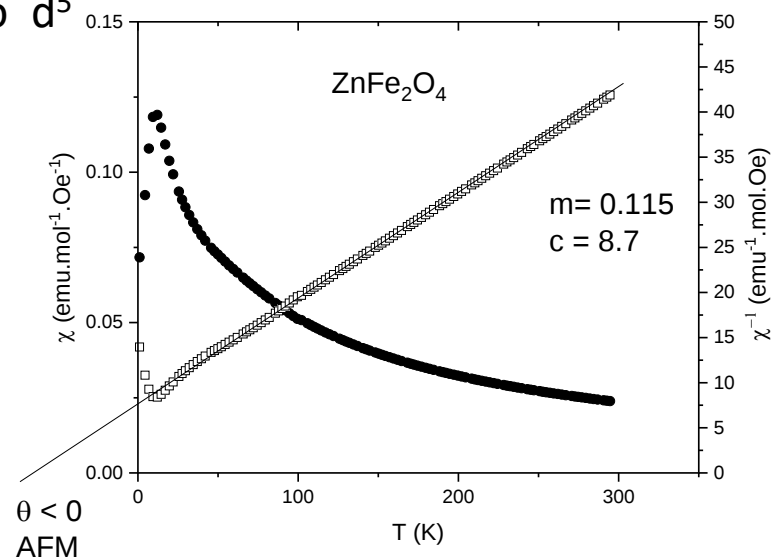
$ZnFe_2O_4 \rightarrow$ Espinela normal

ht Zn^{2+} diamagnético

ho Fe^{3+} paramagnético d^5



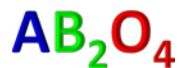
AFM



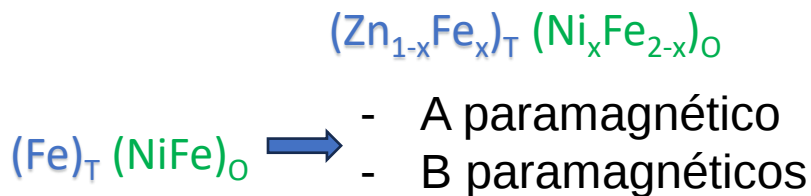
Ley Curie-Weiss
 $\chi = c/(T-\theta)$

$\mu_{th} = 8.76 \text{ MB}$
 $\mu_e = 8.7 \text{ MB}$

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS ESPINELAS



$$X = 1$$

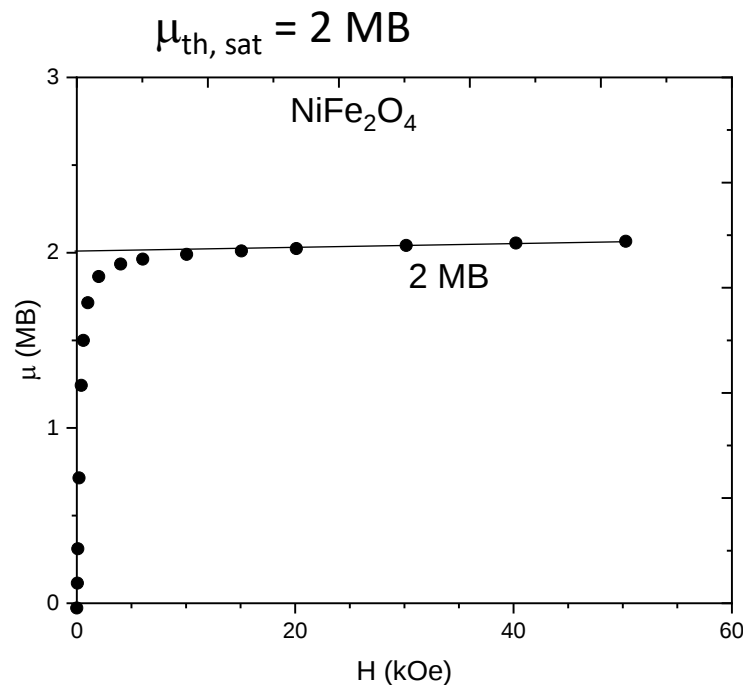


A-O-B

FiM



$$\mu(\text{teo, saturación}) = M(\text{oct}) - M(\text{tetra}) = 5 + 2 - 5$$



Name and formula

Reference code: 01-089-4927

Mineral name: Trevorite, syn
 Common name: Iron(III) nickel oxide
 ICSD name: Nickel Iron Oxide

Empirical formula: Fe_2NiO_4
 Chemical formula: NiFe_2O_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fd-3m
 Space group number: 227

a (Å): 8,3370
 b (Å): 8,3370
 c (Å): 8,3370
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,37
 Volume of cell (10⁶ pm³): 579,47
 Z: 8,00

RIR: 4,83

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Corrosion
 ICSD Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 01-086-2267.
 ICSD collection code: 076179
 Test from ICSD: At least one TF missing.

References

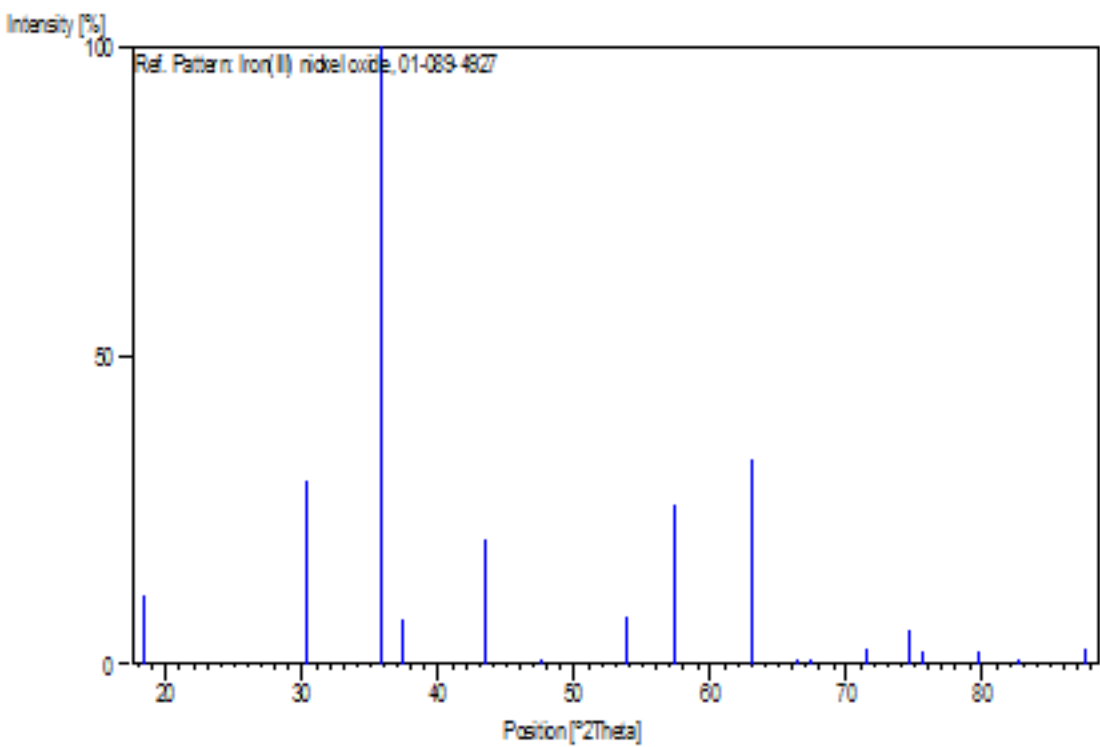
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
 Structure: Hastings, J.M., Corliss, L.M., *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 114, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,81337	18,418	11,3
2	2	2	0	2,94757	30,298	29,9
3	3	1	1	2,51370	35,690	100,0

4	2	2	2	2,40668	37,334	7,2
5	4	0	0	2,08425	43,380	20,3
6	3	3	1	1,91264	47,499	0,5
7	4	2	2	1,70178	53,827	8,0
8	5	1	1	1,60446	57,384	25,8
9	4	4	0	1,47379	63,023	33,2
10	5	3	1	1,40921	66,271	0,8
11	4	4	2	1,38950	67,335	0,1
12	6	2	0	1,31820	71,515	2,4
13	5	3	3	1,27138	74,584	5,8
14	6	2	2	1,25685	75,596	2,3
15	4	4	4	1,20334	79,604	1,9
16	5	5	1	1,16741	82,575	0,4
17	6	4	2	1,11408	87,486	2,3

Stick Pattern



Pulsar para volver a la pagina anterior.