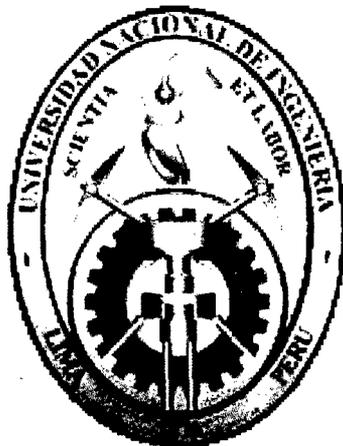


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**TESIS**  
**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN**  
**QUÍMICA**

**TÍTULADA:**

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE**  
**WOLFRAMIO MEDIANTE EL PROCESO SOL GEL”**

**PRESENTADO POR:**  
**JESÚS FRANS CCONOVILCA PARAGUAY**

**ASESOR:**  
**DR. HUGO ALARCON CAVERO**

**LIMA – PERÚ**

**2013**

**Digitalizado por:**

**Consortio Digital del**  
**Conocimiento MebLatam,**  
**Hemisferio y Dalse**

## **AGRADECIMIENTOS**

Debo un agradecimiento especial a mis padres y a mi hermana que más que una hermana es una segunda madre para mí, a mi familia que en todo momento me brinda su apoyo el cual me ha permitido llegar al final de mi carrera y a la conclusión del presente trabajo.

También debo de agradecer al Dr. Hugo Alarcón, por su apoyo y sugerencias que me han sido de mucha ayuda para desarrollar el presente trabajo, uno muy especial al Dr. Francisco Paraguay D. por su apoyo constante en la realización de las caracterizaciones TEM, DTA y TGA.

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se desarrolla el proceso de obtención y caracterización de nanopartículas de óxidos de wolframio en solución acuosa, empleando métodos de control por formación de puente hidrogeno usando para ello ácido oxálico, y el método de control estérico, usando Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

De esta manera, se observó que utilizando Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) las partículas de óxido de wolframio presentaron un tamaño de partícula más pequeño y polidisperso que utilizando el método de control por formación de puente hidrogeno.

Mediante el método de control por formación de puentes hidrogeno se obtuvieron nanopartículas inferiores a los 20 nm y con el método de control estérico se obtuvieron nanopartículas con un diámetro alrededor de 10 nm.

La caracterización por TEM, DTA y TGA se llevo a cabo en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados S.C (CIMAV) en la ciudad de Chihuahua – México, así como el FTIR en la Facultad de Ciencias de la UNI, y los análisis de difracción de rayos X en los laboratorios de IPEN.

Los resultados obtenidos evidencian la presencia de óxido de wolframio; además se muestra la importancia en el uso de compuestos como el ácido oxálico y de surfactantes en el impedimento del crecimiento de dichas nanopartículas.

# ÍNDICE

---

<b>AGRADECIMIENTO</b>	<b>1</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>2</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO</b>	<b>8</b>
<b>1. Química de los precursores en solución</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Introducción</b>	<b>9</b>
<b>1.2 El agua</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Sales metálicas en solución.</b>	<b>11</b>
<b>1.3.1 Hidrolisis</b>	<b>11</b>
<b>1.3.2 Formación de ligando hidroxó</b>	<b>11</b>
<b>1.3.3 Formación de ligando oxo</b>	<b>13</b>
<b>1.4 El óxido de Wolframio y el proceso Sol – Gel</b>	<b>13</b>
<b>1.5 Nucleación y crecimiento</b>	<b>14</b>
<b>1.6 Métodos de estabilidad de los soles</b>	<b>16</b>
<b>1.6.1 Soles electrostáticos</b>	<b>16</b>
<b>1.6.2 Estabilidad electrostática</b>	<b>16</b>
<b>1.6.3 Soles estéricos</b>	<b>17</b>
<b>1.6.4 Estabilización estérica</b>	<b>17</b>
<b>1.6.5 Efecto del peso molecular del polímero sobre nanopartículas</b>	<b>18</b>
<b>1.6.6 Interacciones mixtas estéricas y electrostáticas</b>	<b>20</b>
<b>1.6.7 Nanopartículas de wolframio</b>	<b>21</b>
<b>CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Técnicas de caracterización empleadas</b>	<b>24</b>
<b>2.1.1 Microscopía electrónica de transmisión</b>	<b>24</b>
<b>2.1.2 Difracción de rayos X.</b>	<b>28</b>
<b>2.1.3 Análisis térmico diferencial (DTA)</b>	<b>30</b>
<b>2.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>32</b>

<b>CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>34</b>
3.1 Introducción	35
3.2 Materiales y reactivos.	35
3.3 Procedimiento.	36
<b>CAPITULO IV. RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN</b>	<b>39</b>
4.1 Resultados	40
4.2 Caracterización	42
4.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	42
4.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA y DTA)	45
4.2.3 Difracción de Rayos X	46
4.2.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	49
<b>CAPÍTULO V. DISCUSION DE RESULTADOS</b>	<b>51</b>
5.1 Óxidos de wolframio.	52
5.1.1 Aplicación del Modelo de la Carga Parcial (PCM) a la hidrolisis del $W^{6+}$	52
5.1.2 Polimerización inorgánica de Wolframio (VI)	53
5.2 Caracterición morfológica y estructural de los óxidos de wolframio obtenidos	55
5.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	55
5.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA y DTA)	58
5.2.3 Difracción de Rayos X	59
5.2.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	60
<b>CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES</b>	<b>62</b>
<b>CAPÍTULO VII. APLICACIONES</b>	<b>64</b>
7.1 Óxidos de wolframio en la tecnología actual	65
<b>CAPÍTULO VII. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>68</b>
<b>APENDICE</b>	<b>69</b>
<b>ANEXO</b>	<b>70</b>
<b>GLOSARIO DE TERMINOS</b>	<b>74</b>

## INTRODUCCIÓN.

### VISIÓN GLOBAL.

La nanotecnología nos permite diseñar nuevos materiales, a fin de potenciar características específicas para la aplicación en diversos campos. En el caso de los nanoóxidos son muchas las propiedades que se estudian en la actualidad, entre ellas están sus propiedades fotoeléctricas, fotocromáticas, superconductoras de alta temperatura, conductoras, semiconductoras y aislantes que exhiben estos materiales<sup>1</sup>.

Todos estos nanoóxidos se estudian con técnicas para análisis de superficies y espectroscópicas que nos permiten saber cuáles son sus propiedades físicas y químicas.

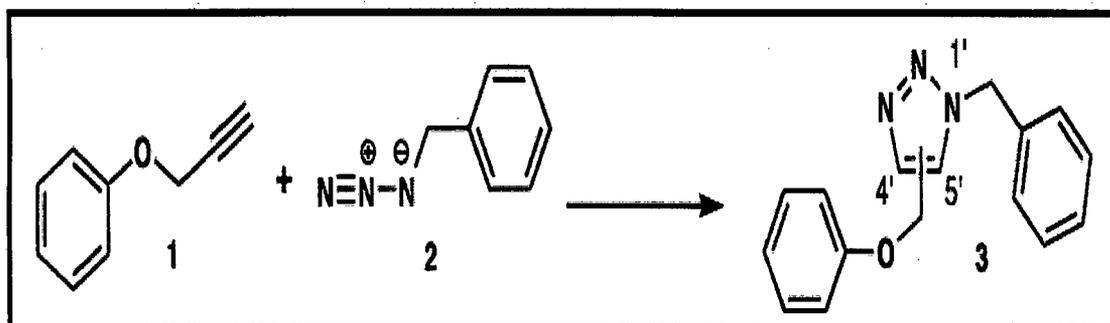
Un grupo importante de materiales que se usan para diversas aplicaciones tanto ópticas como eléctricas son los óxidos de los metales de transición. En el presente trabajo hemos estudiado el nanoóxido de wolframio sintetizado por el proceso Sol – Gel.

Una de las propiedades de mayor interés del óxido de wolframio es la de ser un material electrocromico, esto es que se caracteriza por presentar un cambio reversible y persistente de sus propiedades ópticas cuando es sometido a un campo eléctrico. Materiales con estas características tienen aplicaciones principalmente en las llamadas “ventanas inteligentes”, las cuales pueden controlar el paso de la energía radiante hacia un ambiente. Actualmente se ha diseñado una estrategia para la obtención de nanopartículas híbridas formadas por la combinación de óxidos de wolframio ( $\text{WO}_3$ ) y titanio ( $\text{TiO}_2$ ) a través de reacciones de cicloadición de alquinos con azidas (reacción de Huisgen; ver *figura A*) que ha sido convenientemente actualizada por Sharpless (Premio Nobel de Química en 2001 por el desarrollo de métodos de síntesis asimétrica a través de reacciones de oxidación) como uno de los métodos preferido para realizar la *click chemistry*<sup>\*</sup>, y que ha sido ampliamente usada en múltiples aplicaciones, desde la biomedicina a la ciencia de los materiales.

---

<sup>\*</sup>Ver glosario de términos.

En esta investigación, los óxidos nanoparticulados ( $\text{WO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ) son modificados con ligandos orgánicos con funcionalidad azida (*ver estructura 2*) y alquino (*ver estructura 1*), respectivamente y se hacen reaccionar por el método desarrollado por Sharpless, para obtener los correspondientes 1,2,3-triazoles (*ver estructura 3*).



**Figura A:** Reacción de cicloadición de alquinos con azidas (reacción de Huisgen)

Los óxidos metálicos nanoparticulados, como el  $\text{WO}_3$  y el  $\text{TiO}_2$ , son capaces de facilitar la separación y transferencia de carga promovidas por radiación lumínica. Esta propiedad hace que estos materiales sean muy atractivos para producir células fotovoltaicas, adecuados para fabricar paneles solares. Otra aplicación de estos nanomateriales es en fotocatalisis, es decir la aceleración de reacciones químicas por la radiación luminosa.

## **OBJETIVOS**

En el presente trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- Obtención de nanopartículas de óxido de wolframio vía el proceso Sol – Gel coloidal, usando dos tipos de agentes estabilizadores: mediante el control por formación de puente hidrogeno y control estérico de soles.
- Estudio de las características morfológicas y estructurales de las nanopartículas.

## **CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO**

## CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

### 1. QUÍMICA DE LOS PRECURSORES EN SOLUCIÓN.

#### 1.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los métodos para obtener soles y geles es la reacción química de los reactantes en solución acuosa. El precursor es la solución que contiene al catión  $M^{n+}$  presente en el sol o gel obtenido al final del proceso [2,3]. Sus reacciones químicas son complejas e involucran una competencia entre la hidrólisis, la nucleación, el crecimiento y la formación de una fase sólida (reacciones responsables de la dispersión controlada de las partículas coloidales en un sol o su aglomeración en un gel).

Los precursores se pueden clasificar en dos grandes grupos; las sales metálicas, que se representan por  $M_mX_n$  donde M es el metal, X el anión, m y n los coeficientes estequiométricos, como ejemplo tenemos,  $AlClO_3$ ,  $FeSO_4$ , etc. Los alcoxidos, representado por  $M(OR)_n$ , la combinación de un catión metálico M con n grupos alcohol ROH; como ejemplo tenemos  $Al(OC_2H_5)_3$ ,  $Al(OC_4H_9)_3$ , etc.

Para las sales metálicas, principalmente se emplea como solvente al agua, y para los alcoxidos un alcohol.

#### 1.2 EL AGUA.

El átomo de oxígeno ocupa la posición central de un tetraedro y los dos átomos de hidrógeno ocupan dos de los vértices. El ángulo  $\theta=HOH$  es de  $104^\circ30'$  en el estado gaseoso, y varía entre  $118^\circ C$  a  $120^\circ C$  en el estado líquido.

El vector de distancia, se origina en el centro de las cargas negativas ( $-\delta q$ ) y termina en el centro de las cargas positivas ( $+\delta q$ ), como lo indica la figura 1.1. La magnitud de este momento dipolar es  $\mu=1.85D$  ( $1D=3.336 \times 10^{-30} C.m$ ).

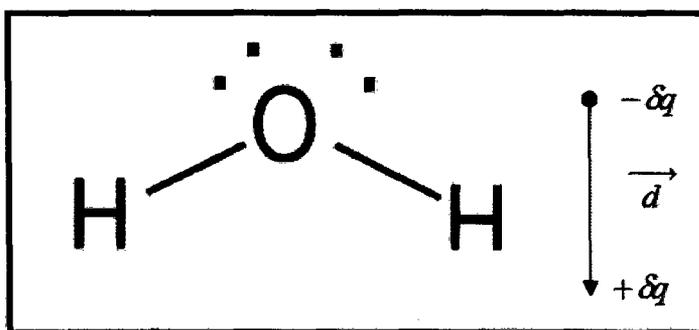


Figura 1.1: Representación de Lewis de la moléculas de agua<sup>2</sup>

Esta configuración le confiere un momento dipolar permanente  $\mu$ , definido

por: 
$$\mu = \delta q \cdot \vec{d}$$

Debido a que la molécula esta polarizada, el agua es un excelente medio líquido en el cual se pueden disolver solutos iónicos.

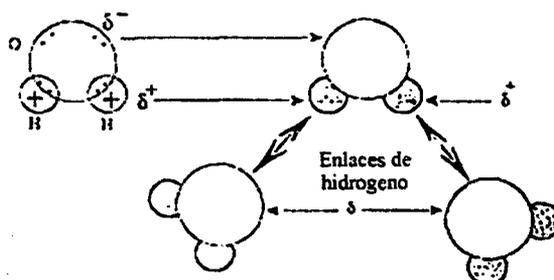
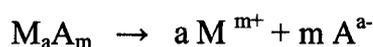


Figura 1.2: Enlaces de hidrogeno entre moléculas de agua.<sup>2</sup>

La estructura polar del agua conduce a la formación de enlaces de hidrogeno entre el oxígeno y el hidrógeno de moléculas diferentes; en donde el hidrógeno fluctúa por efecto túnel entre dos posiciones mínimas de energía separadas por una pequeña barrera de energía, entre 20 a 40 KJ mol<sup>-1</sup>. Es por ello que la mayoría de moléculas de agua están unidas a más de 4 moléculas vecinas, en agua pura.

### 1.3 SALES METÁLICAS EN SOLUCIÓN.<sup>2</sup>

En el proceso sol-gel, las sales metálicas son disueltas a menudo en un medio acuoso. La sal metálica MX se disocia en iones que se dispersan en la solución, y la carga negativa de los aniones  $X^{z-}$  equivale a la carga positiva del átomo metálico  $M^{z+}$ . El catión y el anión entonces tienen la misma carga formal absoluta. Estos aniones son considerados como impurezas, o interferentes por ejemplo para producir un óxido de cerámicos. Sin embargo, también pueden ser muy valiosos en la canalización de las transformaciones químicas dentro de la solución, en cualquier caso, los iones primero son solvatados por las moléculas de agua, debido a la naturaleza polar del solvente.



#### 1.3.1 HIDRÓLISIS:

La hidrólisis es la desprotonación de un catión metálico solvatado; esto consiste en la pérdida de un protón por una o más de las moléculas de agua que rodean al metal M en la primera capa de solvatación. Como consecuencia, el ligando acuo que está enlazado al metal es transformado en un ligando hidroxilo, si solo un protón se pierde, o en un ligando oxo, si es que los dos protones se pierden.

#### 1.3.2 FORMACIÓN DE LIGANDOS HIDROXO.<sup>2</sup>

Estos son formados de un ligando hidroxilo cuando el metal solvatado actúa como un ácido y cuando el agua puede actuar como una base de Lewis. Esto corresponde a la siguiente reacción:

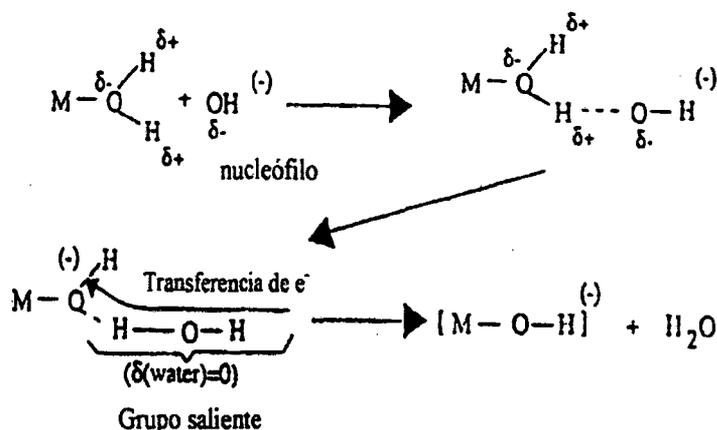


$K_{11}$  es la constante de equilibrio de la primera reacción de desprotonación de un complejo, que comprende solo a un átomo metálico. Para h pérdidas de protón consecutivas, se obtiene:



El complejo  $[M(OH_2)_N]^{Z+}$  es la especie ácida entre los acuo-hidroxilo complejos; y  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(Z-h)+}$  es una especie básica de estos complejos.

Para metales con óxidos ácidos, se puede escribir en forma equivalente mediante el siguiente mecanismo:



El ión  $OH^-$ , nucleofílico, ataca a uno de los átomos de hidrógeno de una molécula de agua coordinada al metal  $M$ , en la primera capa de solvatación debido a que el átomo de hidrogeno lleva una carga parcial positiva ( $\delta(H) > 0$ ), ocurre una transferencia electrónica entre el  $OH^-$  que se acerca y el complejo original.

Consecuentemente, la carga parcial del agua,  $\delta(H_2O)$ , del acuiligando  $H_2O$ , compuesta por el  $OH^-$  que se acerca y el átomo de  $H^+$  que es atacado, se incrementa hasta volverse nula,  $\delta(H_2O) = 0$ . En ese momento, el agua deja el complejo como una molécula de agua. Esta reacción de desprotonación continúa siempre que, para el grupo  $H_2O$  se cumpla:

$$\delta_{\text{carga parcial}}(O)_{\text{agua libre}} < \delta_{\text{carga parcial}}(O)_{\text{complejo}} < 0.$$

En cuyo caso la ecuación quedaría.



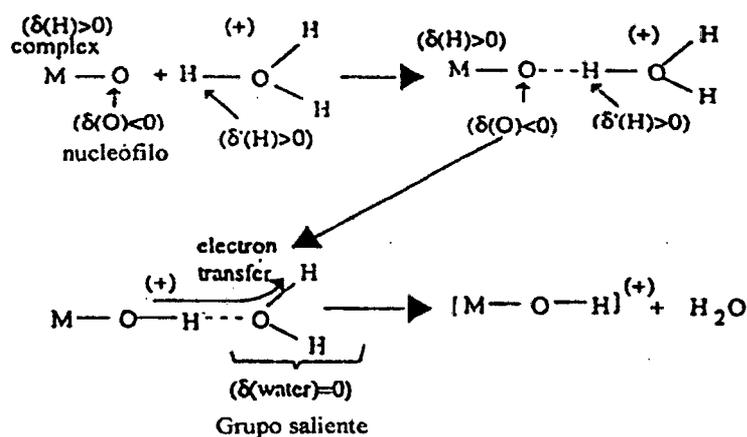
Si los metales forman óxidos ácidos, habrá formación de hidroxilo ligandos, mientras que si tenemos óxidos básicos, habrá formación de ligandos oxo  $O^{2-}$ . Para estos metales también se produce la formación de ligandos hidroxilo, por la protonación del ligando oxo. En el caso del agua, la reacción es la siguiente:



Reacción en un medio ácido:



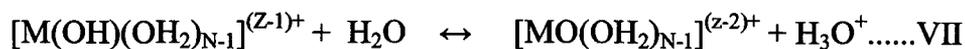
El correspondiente mecanismo es entonces:



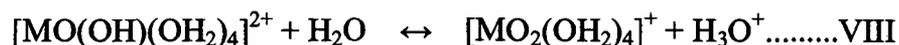
Esta reacción ocurre siempre que  $0 < \delta_{\text{carga parcial (H) complejo}} < \delta_{\text{carga parcial (H) agua}}$ .

### 1.3.3 FORMACIÓN DE LIGANDOS OXO.<sup>2</sup>

Un ligando oxo es un anión O<sup>2-</sup> enlazado al metal M dentro del complejo. Este ligando se forma por la desprotonación de un ligando hidroxilo:



El producto obtenido,  $[\text{MO}(\text{OH}_2)_{\text{N}-1}]^{(\text{Z}-2)+}$ , es un acuo-oxo complejo; también se pueden formar los complejos oxo-hidroxilo y oxo-hidroxilo-acuo:



### 1.4 EL ÓXIDO DE WOLFRAMIO Y EL PROCESO SOL GEL.<sup>[4,5,6]</sup>

El empleo del proceso sol gel para la obtención de óxidos de wolframio es atractiva por las siguientes razones: buena homogeneidad, fácil control de la composición, procesamiento a bajas temperaturas, gran área de recubrimiento, posibilidad de mezclar y dopar óxidos con otros materiales, control de la microestructura, buenas propiedades ópticas y bajo costo del equipo puesto que no se requiere utilizar sistemas para alcanzar alto vacío.

Por otro lado los óxidos de wolframio  $\text{WO}_3$  son materiales reconocidos y usados en la detección de gases, puesto que dependiendo de la temperatura, hay varias estructuras cristalinas de  $\text{WO}_3$ . Todas estas formas polimorfas del  $\text{WO}_3$  pueden ser descritos como distorsiones de la face cúbica de la estructura del  $\text{ReO}_3$ . (*Ver apéndice*)

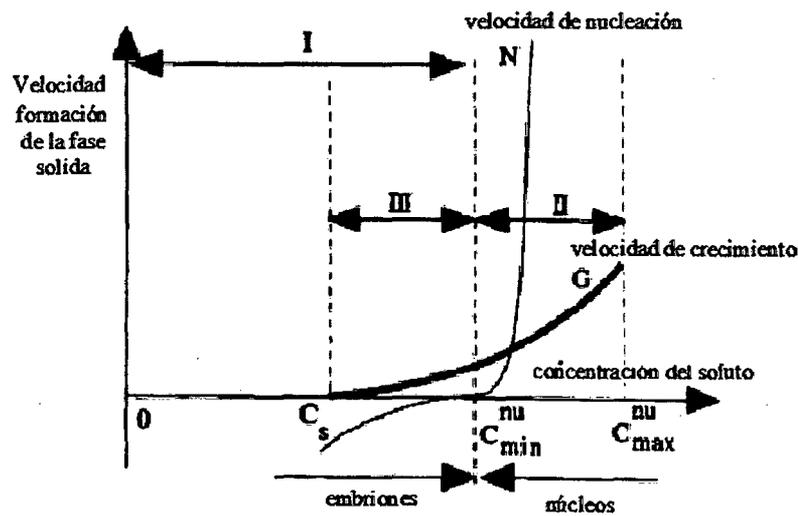
### 1.5 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.<sup>[2,5,6]</sup>

Los precursores en el proceso sol gel pasan por una serie de cambios a través de reacciones de nucleación y crecimiento, para dar lugar a la formación de una fase sólida.

Hidrólisis  $\Rightarrow$  condensación  $\Rightarrow$  nucleación  $\Rightarrow$  crecimiento

Los precursores pasan por un primer estado en la solución, en la cual reaccionan (en este caso en medio acuoso) según las condiciones de pH, temperatura, etc., para dar lugar a complejos con ligandos  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  y con los aniones presentes en la solución. Luego, reaccionarán entre ellos para dar lugar a complejos polinucleares y especies poliméricas. A medida que cambian las condiciones del sistema, aparecen embriones en la solución, nucleación, que son fluctuaciones en la concentración del soluto en el sistema en ciertos puntos, que corresponden al aumento en la concentración del soluto, favoreciendo la aparición de una fase sólida en el sistema. Cuando estos embriones crecen, dan lugar a la aparición de núcleos, construyéndose la estructura de la fase sólida.

El modelo de La Mer, representa las etapas de nucleación y crecimiento.



**Figura 1.3:** Velocidades de nucleación y crecimiento, modelo de La Mer.<sup>2</sup>

La velocidad de crecimiento  $G$  y de nucleación  $N$  están en función de la concentración  $C$  del soluto (complejo en solución), el cual será el resultado de la hidrólisis y condensación de precursores. La velocidad de crecimiento es mayor que cero por encima del límite de solubilidad  $C_s$ , mientras que para que ocurra la nucleación, se requiere una mínima concentración de supersaturación  $C_{min}^{nu} > C_s$ . La nucleación ocurre en la región II, así como también el crecimiento. Si  $G$  es relativamente pequeña en comparación con  $N$ , es posible mantener  $C$  por encima de  $C_{min}^{nu}$  por un tiempo considerable para que los núcleos se puedan formar mientras no se produzca un crecimiento apreciable. En la región III la nucleación se debe dar en un período corto de tiempo, una vez nucleado se debe disminuir la concentración del soluto por debajo de  $C_{min}^{nu}$  pero mantenerla por encima de  $C_s$ , para que solo el crecimiento proceda.

## 1.6 MÉTODOS DE ESTABILIDAD DE LOS SOLES.<sup>[7,8]</sup>

La estabilidad de los soles se pueden dividir en dos grandes grupos, según la naturaleza de las interacciones presentes en ellos: los soles electrostáticos y los soles estéricos.

### 1.6.1 Soles electrostáticos:

Se forman por la peptización de partículas en medios moderadamente ácidos o básicos. La estabilización se debe a la acumulación de cargas superficiales en la superficie de las partículas debido al pH de la solución. Por encima del punto de carga cero (*PZC*), el pH es más básico y la superficie del sólido se carga negativamente; y por debajo del *PZC*, el pH de la solución es más ácido y el sólido se carga positivamente.

### 1.6.2 Estabilización electrostática.

La interacción total entre dos partículas, que tiene una estabilización electrostática, es la combinación de la atracción de Van Der Waals y repulsión electrostática:

$$V = V_A + V_B$$

La estabilización electrostática de partículas en suspensión es descrita exitosamente por la teoría DLVO, llamada después teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek. La teoría DLVO tiene los siguientes supuestos:

- ✓ Superficie plana infinita.
- ✓ Densidad de carga superficial uniforme.
- ✓ No hay redistribución de carga superficial, es decir el potencial eléctrico superficial permanece constante.
- ✓ No hay cambio de concentración en los perfiles de ambos contra iones y carga superficial de iones determinantes, es decir el potencial eléctrico permanece sin cambios.
- ✓ El solvente solamente ejerce influencia a través de su constante dieléctrica, es decir no hay reacciones químicas entre las partículas y el disolvente.

Está claro que algunos de los supuestos están lejos de los casos reales de dos partículas dispersas en una suspensión. Por ejemplo la superficie de las partículas no son infinitamente planas, y la densidad de carga superficial normalmente cambia cuando dos partículas cargadas están muy cerca una de la otra. Sin embargo, a pesar de los supuestos, la teoría DLVO trabaja muy bien para explicar la interacción entre dos partículas próximas, que están cargadas eléctricamente, y por tanto es ampliamente aceptado.

### 1.6.3 Soles estéricos:

Los soles estéricos se forman cuando se adhieren moléculas poliméricas en la superficie de las partículas sólidas, evitando que estas se junten y formen conglomerados que puedan desestabilizar al sol. La elección del polímero adecuado debe ser rigurosa, ya que si el polímero se aglomera alrededor de la partícula, causa la aglomeración de todas las partículas; que sin el empleo del polímero. Los polímeros recomendados son los denominados surfactantes, que presenten grupos funcionales que puedan acomplejar fácilmente al catión metálico.

### 1.6.4 Estabilización estérica.

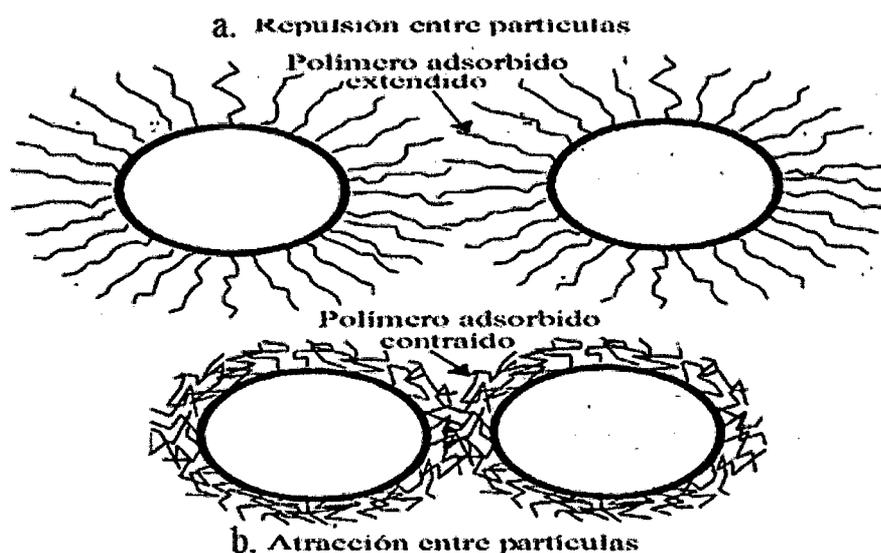
También llamada estabilización polimérica, es un método ampliamente utilizado en la estabilización de dispersiones coloidales, aunque es menos conocida que el método de estabilización electrostática. La estabilización polimérica ofrece varias ventajas sobre la estabilización electrostática.

- ✓ Es un método de estabilización termodinámica, de modo que las partículas son siempre redispersadas.
- ✓ No es sensible al electrolito.
- ✓ Es adecuado para un sistema de múltiples fases.

Comparada con la estabilización electrostática la estabilización polimérica ofrece una ventaja adicional en la síntesis de nanopartículas, particularmente cuando se requiere una buena distribución de tamaño, (ver figura 1.4). Capas de polímeros adsorbidos (quimisorción y fisorción) en la superficie de las

nanopartículas sirven como barrera de difusión del crecimiento de las especies (figura 1.4a), resultando en un crecimiento de difusión limitada en el posterior crecimiento de los núcleos. El crecimiento de difusión controlada reduce el tamaño de distribución de los núcleos iniciales, llevando a formar nanopartículas monodispersas. Por otro lado si el polímero adsorbido se contrae, las partículas se atraen y se aglomeran (figura 1.4b).

La doble funcionalidad de la capa polimérica en la superficie de nanopartículas explica porque la estabilización estérica es ampliamente utilizada en la síntesis.

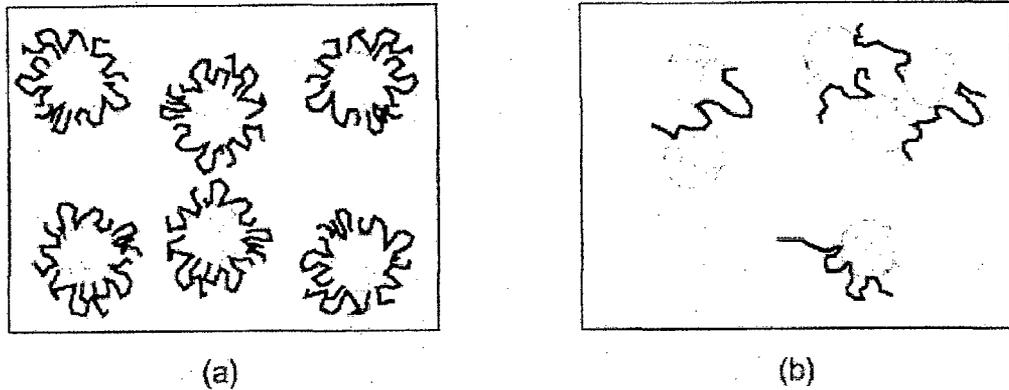


**Figura 1.4:** Representación esquemática: (a) Polímeros adsorbidos extendidos, (b) Polímeros adsorbidos contraídos.

### 1.6.5 Efecto del peso molecular del polímero sobre nanopartículas.

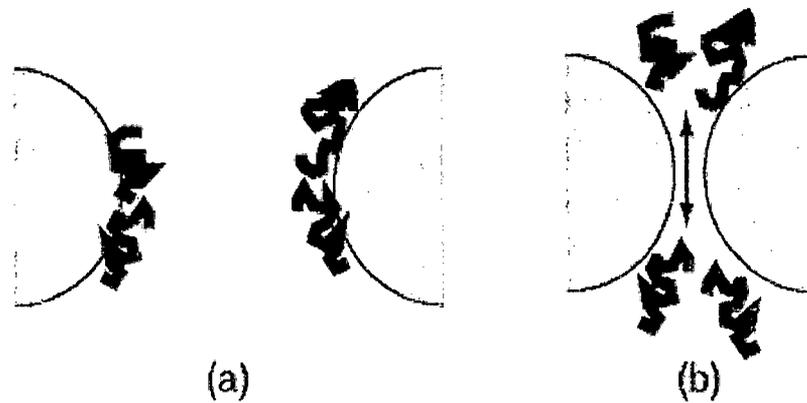
En general para nanopartículas liofílicas es de esperar que un elevado peso molecular del polímero brinde una mejor protección a las nanopartículas para prevenir la aglomeración. La razón está en que largas cadenas impiden la formación de más curvas y colas alrededor de las nanopartículas. En sistemas estabilizados estéricamente, una molécula dada de polímero adsorbido puede ser

asociada con una partícula figura 1.5 (a), sistemas que contienen una baja concentración de polímeros y/o un polímero de peso molecular muy alto, las moléculas llegan a adsorber dos o más partículas llevando a la floculación de las nanopartículas figura 1.5 (b).



**Figura 1.5:** (a) Representación esquemática de la adsorción de polímeros de alto peso molecular en concentraciones altas, (b) polímero de alto peso molecular en concentraciones bajas.<sup>8</sup>

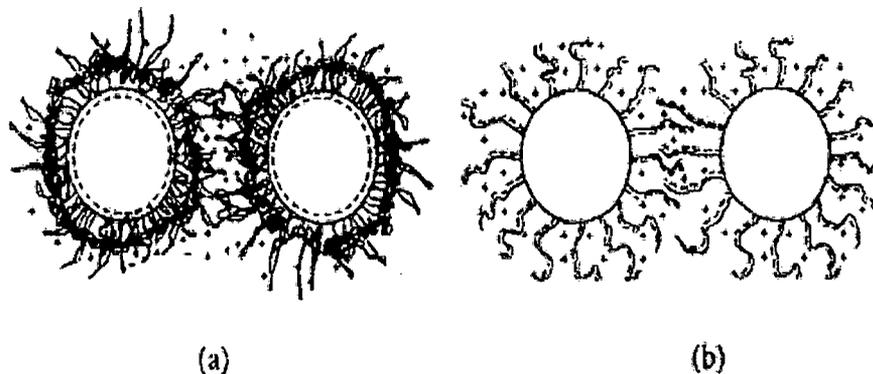
Mientras que en un sistema estabilizado estéricamente que contiene polímeros de bajo peso molecular, estos son adsorbidos débilmente como se muestran en la figura 1.6 (a) cuando dos partículas se acercan, el polímero es débilmente ligado se puede desorber dejando zonas sin cubrir en las superficies de las nanopartículas, y aumentando la tendencia a la floculación como se muestra en la figura 1.6 (b). Este proceso se conoce como floculación por agotamiento.<sup>8</sup>



**Figura 1.6:** (a) Representación esquemática de polímeros de bajo peso molecular, (b) Polímeros adsorbidos débilmente sobre la superficie de las nanopartículas.<sup>8</sup>

### 1.6.6 Interacciones mixtas estéricas y electrostáticas.

La estabilización estérica puede ser combinada con la estabilización electrostática, que también es referido como estabilización electroestérica la cual se muestra en la figura 1.7 Cuando los polímeros se unen en superficies de partículas cargadas, una capa de polímero se forma como se mencionó anteriormente. Además, podría conservar un potencial eléctrico adyacente a la superficie del sólido. Cuando las partículas se aproximan entre sí, tanto la estabilización electrostática como la estabilización estérica podrían prevenir mejor la aglomeración.



**Figura 1.7:** Representación esquemática de estabilización electroestérica:

- (a) Partículas cargadas con polímeros no iónicos,
- (b) Polielectrólitos adherido a partículas sin carga.<sup>7,8</sup>

### 1.6.7 Nanopartículas de wolframio.<sup>[5,6]</sup>

El **wolframio**, también llamado **tungsteno**, es un elemento químico de número atómico 74 que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es **W**.

Es un metal escaso en la corteza terrestre, se encuentra en forma de óxido y de sales en ciertos minerales. Es de color gris acerado, muy duro y denso, tiene el punto de fusión más elevado de todos los metales y el punto de ebullición más alto de todos los elementos conocidos. Se usa en los filamentos de las lámparas incandescentes, en electrodos no consumibles de soldaduras, en resistencias eléctricas, y aleado con el acero, en la fabricación de aceros especiales.

Su variedad de carburo de wolframio sinterizado se emplea para fabricar herramientas de corte. Esta variedad absorbe más del 60% de la demanda mundial de wolframio.

El wolframio es un material estratégico y ha estado en la lista de productos más codiciados desde la Segunda Guerra Mundial. Por ejemplo, el gobierno de Estados Unidos mantiene unas reservas nacionales de seis meses junto a otros productos considerados de primera necesidad para su supervivencia.

Este metal es fundamental para entender las sociedades modernas. Sin él no se podrían producir de una forma económica todas las máquinas que nos rodean y las cosas que se pueden producir con ellas.

#### 1.6.7.1 Los Isopolianiones.

La química acuosa del wolframio se simplifica por el hecho de que el tungsteno (VI) es estable en agua en un medio no complejo. Cuando el pH tiene valores de 8 a 9 el tungsteno adopta estructuras de la forma tetraedral de  $WO_4^{2-}$ . Cuando el pH decrece, es decir cuando se adicionan iones hidrógeno procede la polimerización. La cinética es lenta y los mecanismos de reacción confusos: aunque las soluciones de tungsteno (VI) son relativamente bien caracterizadas, hay sin embargo dudas respecto a las especies en transición que dan lugar a la polimerización.

**Tabla 1.1 Estructuras del isopolianión del wolframio en base al octaedro  $WO_6$ .**

Acidez	Formula	Estructura
0	$WO_4^{2-}$	Tetraedral
0	$[W_4O_{16}]^{8-}$	A
1.14	$[W_7O_{24}]^{6-}$	B
1.17	$[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$	C
1.48	$\alpha - [(H)W_{12}O_{40}]^{7-}$	D
1.50	$\alpha - [(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$	E
1.50	$\beta - [(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$	F
1.60	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$	G
1.67	$[W_6O_{19}]^{6-}$	H

- Las estructuras se presentan en el Apéndice.

## **CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

## **CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN<sup>7</sup>**

### **2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS.**

Se realizaron pruebas de caracterización química y estructural usando las siguientes técnicas:

- a) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- b) Difracción de Rayos X. (DRX)
- c) Análisis Térmico diferencial (DTA)
- d) Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

#### **2.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).**

En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

#### Formación de la imagen:

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste

de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Esto ocurre cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo (de Bragg) determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste. Este contraste se utilizan ampliamente de tres formas: a) imágenes que se relacionan directamente con la estructura periódica de una muestra cristalina; b) imágenes de franjas de Moiré; c) imágenes de contraste de Fresnel.

Formación del patrón de difracción de electrones:

Como se ha señalado anteriormente los electrones, en su comportamiento ondulatorio, pueden ser difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que contiene información acerca de la estructura cristalina de ésta. Se pueden obtener dos tipos de patrones de difracción:

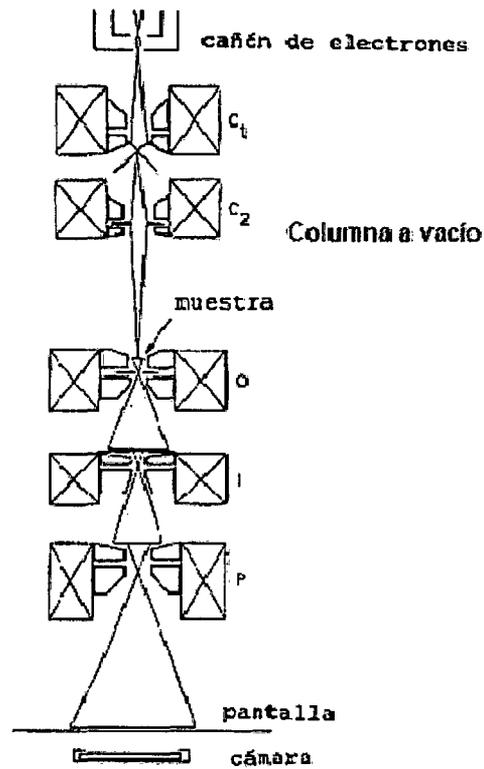
Patrones de difracción de un área seleccionada (patrones SAD) y patrones de difracción de haz convergente (patrones CBED). Los patrones SAD son diagramas de puntos muy nítidos que se forman usando un haz de electrones prácticamente paralelo y colocando una apertura en el plano de la imagen para seleccionar un

área determinada. Los patrones CBED son un conjunto de discos que se forman enfocando el haz en un área pequeña de la muestra. Dependiendo de las características de ésta y atendiendo al tamaño de grano se utilizará SAD o CBED (siempre teniendo en cuenta que si el tamaño de grano es muy pequeño, menor de 10 nm, no se puede analizar un grano individual).

El indexado posterior de los patrones de difracción asocia cada punto con un plano cristalino (hkl) y a partir de ahí se puede deducir la orientación del cristal en términos de los ejes de zona [UVW] a los cuales pertenecen los planos indexados.

**Espectrometría de dispersión de energía de rayos X:**

Los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación ionizante, es decir, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interactúan lo que produce la ionización de éstos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (Rayos X continuos). En algunos casos aparecen además unas líneas satélite, asociadas a las líneas características.



**Figura. 2.1:** Esquema de un microscopio electrónico.

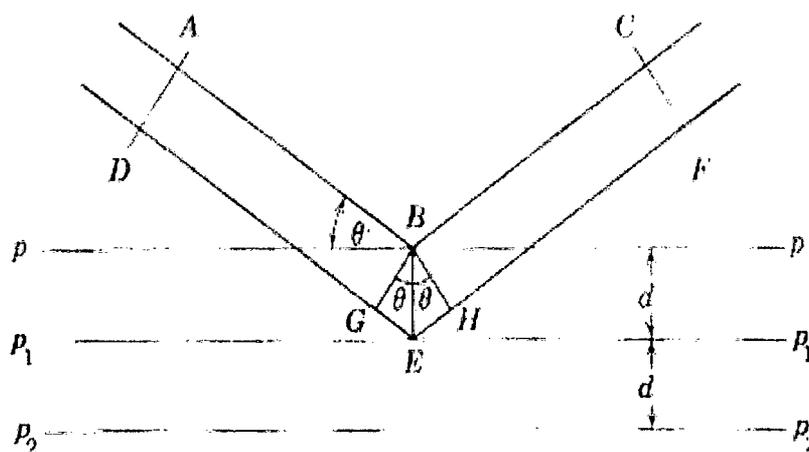
Para la caracterización de las muestras se usó el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo, JEM-2200FS. El cual presenta las siguientes características: Cañón de emisión de campo de 200 kV con una resolución punto a punto: 0.19 nm en modo TEM y Resolución punto a punto: 0.10 nm en modo STEM. Corrector de aberración esférica en STEM y Filtro de energía tipo Omega.

También cuenta con Sistema EDS Inca y sistema EELS GAT-777 STEMPACK, con detector HAADF para imágenes de Contraste Z y una cámara UltraScan 2k x 2k, con porta muestras de: calentamiento, enfriamiento y doble inclinación.

### 2.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) <sup>9</sup>

La difracción de rayos X es una técnica que permite conocer la estructura cristalina del material y, recurriendo a base de datos, identificarla dentro del correspondiente grupo cristalográfico. Dicha técnica está basada en la difracción de un haz de rayos X por los planos atómicos de una muestra cristalina. Para que este efecto se produzca es necesario que la longitud de onda del haz incidente este en el rango típico de los espaciados interatómicos (del orden de los Å) y que se cumpla la siguiente condición:

$$N\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta.$$



**Figura. 2.2:** Representación geométrica de la Ley de Bragg.

Donde:

$\lambda$ : es la longitud de onda del rayo incidente,

$d$ : es la distancia interplanar de los planos de difracción.

$\theta$ : es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.

$N$ : orden de difracción.

AB y DG: Rayos incidentes paralelos.

BC y HF: Rayos reflejados paralelos.

$p, p_1, p_2$ : Planos cristalográficos.

$d$ : Distancia entre planos cristalográficos

Cuando el ángulo de incidencia cumple la ley de Bragg se produce difracción, apareciendo un pico en el difractograma.

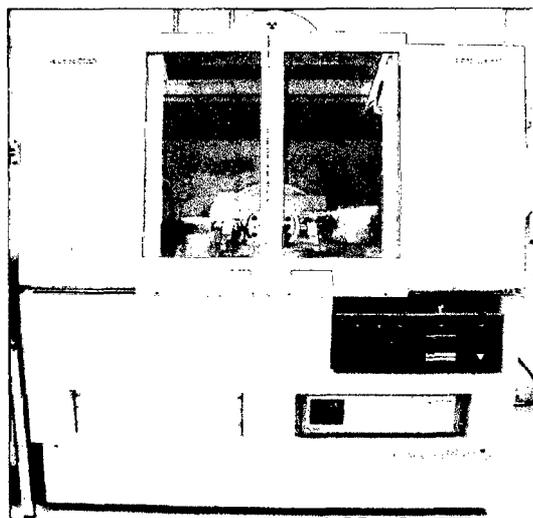
Los espectros de difracción de rayos se pueden obtener utilizando diversas configuraciones, que se caracterizan por tener diferentes geometrías y proporcionar diferente información. En un experimento de difracción de Rayos X se obtiene un conjunto de reflexiones que contiene información de los planos cristalográficos del material. A partir de ello podemos obtener la forma en el que los átomos constituyentes del material se han ordenado. La intensidad del haz depende de la naturaleza de los átomos que definen los planos y de cómo están los átomos dispuestos en la celda unidad.

En el proceso de caracterización de las muestras de  $WO_x$  se hizo uso del difractómetro de rayos X, Marca Panalytical, modelo "Xpert'PRO" con este difractómetro de rayos X es posible trabajar muestras en forma de polvo, láminas y películas delgadas.

Cuenta con cámara de calentamiento en la cual se puede alcanzar una temperatura de  $2000^{\circ}C$  y alto vacío (bombas rotatoria y turbo).

El detector "X'Celerator" es muy rápido (multicanal con 100 detectores).

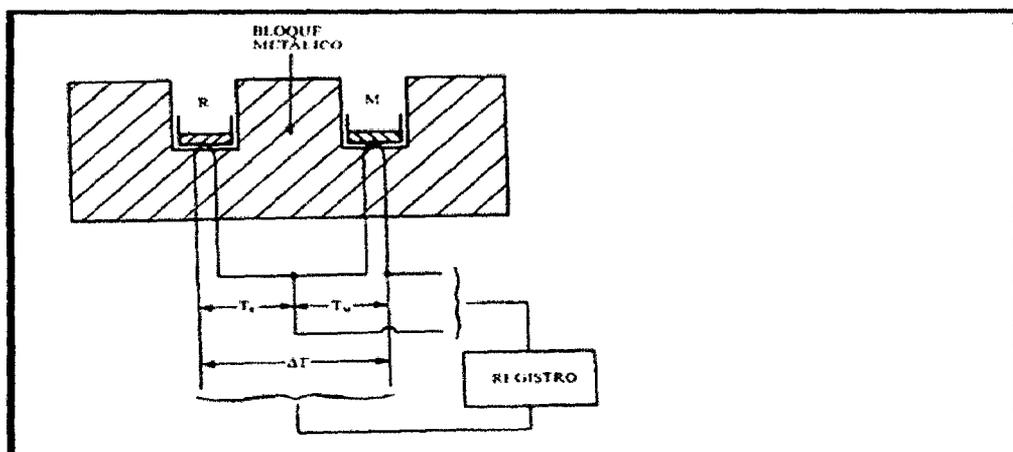
El software contiene una amplia base de datos: ICDD con 186 000 compuestos inorgánicos y orgánicos.



**Figura. 2.3:** Difractómetro de rayos X, Marca Panalytical, Modelo "Xpert'PRO".

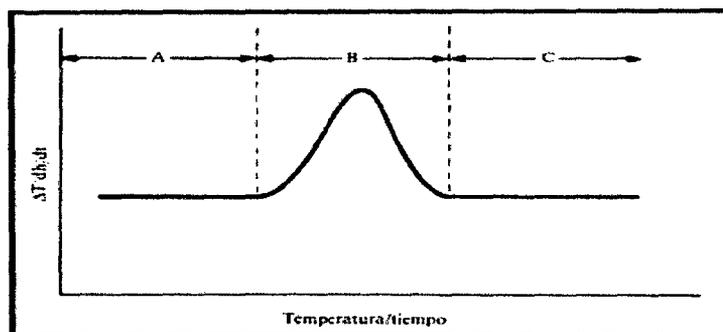
### 2.1.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)<sup>10</sup>

En el Análisis Térmico Diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Describamos un sistema sencillo para realizar análisis térmico diferencial como el que se representa en el esquema de la Figura 2.4 El sistema podría estar formado por un bloque metálico (que no sufra ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar) dentro de un horno. En dicho bloque existen dos pocillos en donde se colocarían la muestra a analizar (M) y un material de referencia (R) respectivamente. El material de referencia debe ser un material, al igual que el bloque metálico que no presente ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar. Sobre el pocillo de referencia se coloca un termopar que nos indicará en todo momento la temperatura programada ( $T_R$ ) y sobre el de referencia y el de muestra un termopar diferencial que permita medir en todo momento la diferencia de temperaturas ( $\Delta T = T_R - T_M$ ) existente entre la temperatura de la muestra ( $T_M$ ) y la de la referencia.



**Figura. 2.4:** Esquema que representa un dispositivo simple para realizar análisis térmico diferencial. Figura tomada de: ALBELLA, J.M.; A.M.; MIRANDA, T. y SERRRATOSA, JM.: introducción a la ciencia de materiales. C.S.I.C., 1993

Supongamos un programa de temperaturas que implique el calentamiento del bloque metálico. Al principio si la muestra no sufre ninguna transformación la energía suministrada por el horno se emplea simplemente para aumentar la temperatura tanto de la muestra como de la referencia por lo que la temperatura en ambos pocillos será la misma y la diferencia de temperatura nula. Si se registra la diferencia de temperaturas en función de la temperatura programada se debería observar una línea paralela al eje de abscisas con valor cero. Si en un momento dado del programa de temperaturas la muestra experimenta alguna transformación (por ejemplo una fusión) la energía aportada por el horno se empleará para llevar a cabo la fusión en lugar de emplearla para aumentar la temperatura de la muestra (Figura 2.5), mientras que la temperatura de la referencia seguiría aumentando según la rampa de temperaturas programada. La traza generada por la diferencia de temperaturas,  $DT$ , debería ser tal que se observara un aumento hasta llegar al punto en el que la velocidad de la transformación fuera máxima para finalmente disminuir y recuperar la línea base en el valor cero al terminar la transformación (véase Figura 2.5). En la figura se observa una curva endotérmica debido a que la transformación implica absorción de energía. En el supuesto de que la transformación implicará un desprendimiento de energía, por ejemplo, una cristalización, se obtendría un pico hacia abajo exotérmico.



**Figura. 2.5:** Termograma obtenido por análisis térmico diferencial. Figura tomada de ALBELLA, J.M.; A.M.; MIRANDA, T. y SERRRATOSA, JM.: introducción a la ciencia de materiales. C.S.I.C., 1993

Para la caracterización de las nanopartículas se hizo uso de Instrument SDT Q600 V8.2 Build 100.

## APLICACIONES DTA

Las aplicaciones más comunes del DTA son:

- Determinación de cambios de fase.
  - ✓ Fusión.
  - ✓ Cristalización.
  - ✓ Sublimación.
  - ✓ Cristal A - Cristal B
- Estudió de reacciones químicas.
- Estudió de procesos de desorción.

### 2.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).<sup>11</sup>

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado

electrónico estándar. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo. Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y flexión.

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general,  $4000-400\text{cm}^{-1}$ ) se puede construir un gráfico. Al examinar el gráfico de una sustancia, un usuario experimentado puede obtener información sobre la misma.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas.

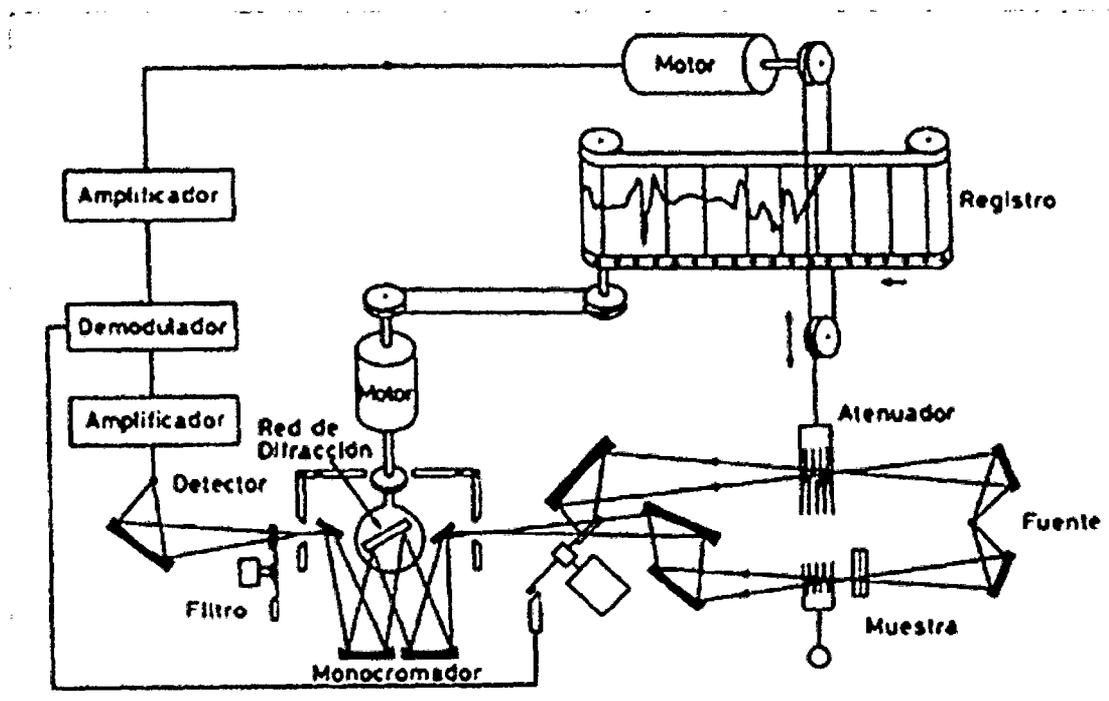


Figura 2.6: Esquema de un FTIR.

## **CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.

### 3.1 INTRODUCCIÓN.

Se realizaron las síntesis según se indican en la referencia <sup>4</sup>, se disolvió  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en agua ultrapura y se adicionó HCl concentrado gota a gota hasta ( $\text{pH} \approx 4$ ). El precipitado blanco gelatinoso formado se disolvió usando ácido oxálico concentrado y luego se llevo a un volumen de 100 ml. El primer proceso de síntesis se realizó mediante el método de control por formación de puentes hidrogeno usando ácido oxálico como agente estabilizante y en el segundo proceso de síntesis se uso el método de control estérico, esta vez empleando Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)\*.

### 3.2 MATERIALES Y REACTIVOS:

Los materiales usados en el proceso de síntesis incluyen los materiales de vidrio comunes del laboratorio.

Para realizar las medidas de pH, se usó pH metro ( $\text{pH} \geq 2$ ) y papel indicador de pH, esto debido a que el pH del medio en el que se trabaja es inferior a  $\text{pH}=1$ , el sistema se mantuvo en agitación mediante un agitador-calentador marca ARE.

En todos los procesos de síntesis se uso agua bi-destilada y agua ultra pura.

Reactivo	Marca	Grado de pureza
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma - Aldrich	P.A.
HCl / $\text{HNO}_3$	Merck	P.A.
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Mallinckrodt	P.A.
$\square \text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	Sigma-Aldrich	P.A.

**Tabla 2.1** reactivos usados en los procesos de síntesis.

\*Ver glosario de términos

### 3.3 PROCEDIMIENTO.<sup>4</sup>

En la síntesis de nanopartículas de óxido de wolframio se utilizaron sales de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de concentraciones 0.05M, 0.10M y 0.20M. También se usó ácido clorhídrico concentrado y ácido oxálico, este último se disolvió en agua con agitación magnética a su máxima solubilidad 9.5g/100mL de agua (aprox. 1.10M), para luego realizar diluciones de 0.4M, 0.6M y 0.8M. Finalmente se preparó la solución de 0.01M de CTAB.

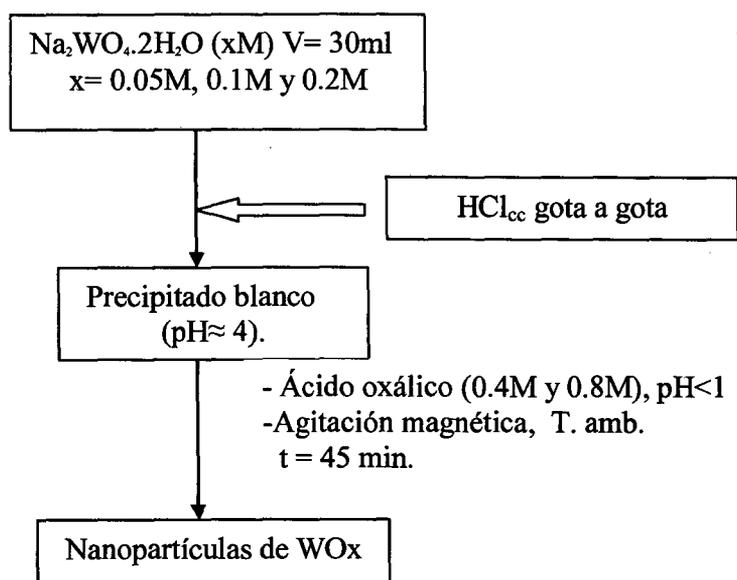
En el proceso de control por formación de puentes hidrógenos: Se prepararon soluciones de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 0.05M, 0.10M y 0.20M, de ellas se tomaron alícuotas de 30 ml, las que se colocaron en erlenmeyers de 100ml. Sobre las cuales se adicionó HCl concentrado gota a gota hasta que la solución sea ácida ( $\text{pH} \approx 4$ ). La formación del precipitado blanco gelatinoso evidencia la formación del óxido de wolframio, finalmente se adicionó gota a gota soluciones de ácido oxálico de concentraciones 0.40M, 0.60M y 0.80M, hasta  $\text{pH} < 1$ . Obteniéndose finalmente una solución coloidal transparente. Todo se realizó a temperatura ambiente.

En el proceso de control estérico: Se tomó una alícuota de 30mL de solución de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se adicionó HCl concentrado hasta ( $\text{pH} \approx 1$ ), para finalmente adicionar 0.25 mL de CTAB (0.01M) los cuales son homogenizados mediante agitación magnética. Todo el proceso se realizó a temperatura ambiente.

Para la obtención de las partículas del óxido, se someten las soluciones a cambios de temperatura para finalmente dejarlas reposar por un día. Las partículas obtenidas pasar por un proceso de lavado para ello se someten las muestras a un equipo de ultrasonido por 10 minutos y luego al equipo de ultracentrífuga por 15 minutos para proceder a decantar y eliminar los contraiones ( $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ) presentes en solución, este procedimiento se realiza mínimo por triplicado.

El sólido de color verde limón obtenido se somete a un tratamiento térmico de 350°C y 780°C para su posterior análisis por FTIR, DRX y TEM.

a) Método 1



*Figura 3.1: Diagrama de proceso del método de control por formación de puentes hidrógenos usando ácido oxálico como estabilizante.*

b) Método 2

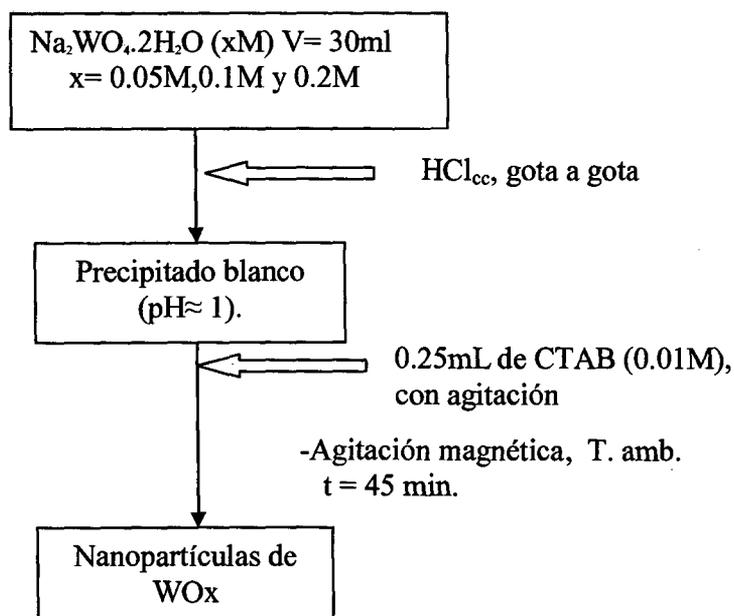


Figura 3.2: Diagrama de proceso para el método de control estérico usando CTAB como surfactante.

## **CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN**

## CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN

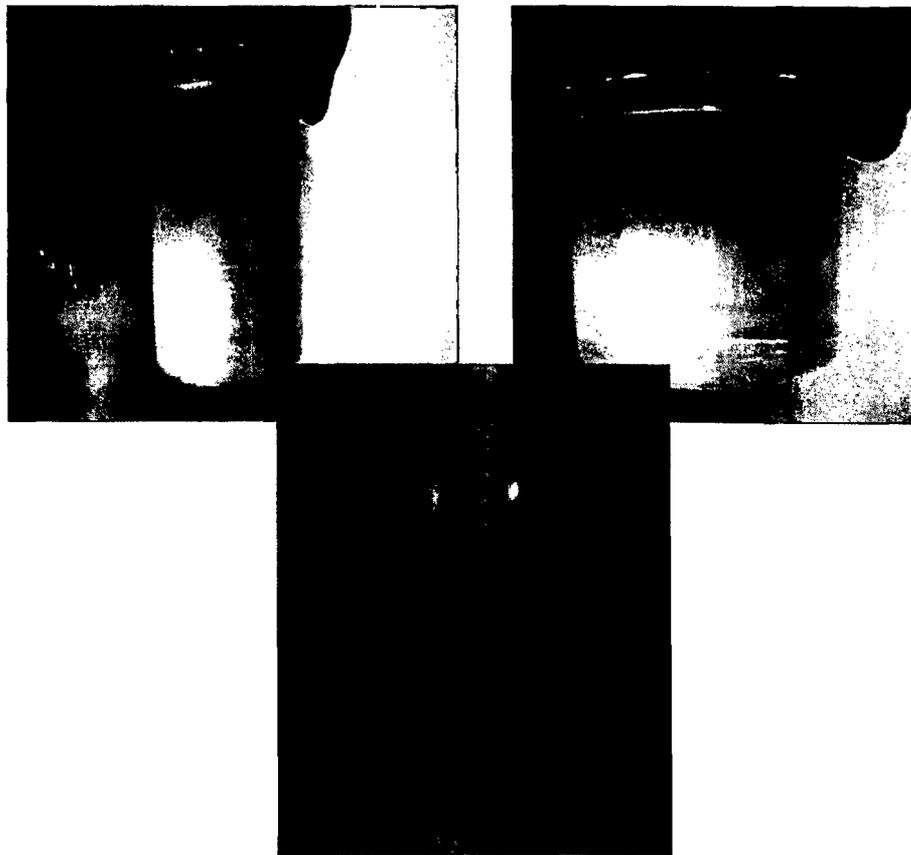
### 4.1 RESULTADOS:

Durante el proceso de la síntesis de óxido de wolframio se puede apreciar la formación de un precipitado blanco gelatinoso [ver fig. 4.1], la formación de este sólido blanco depende mucho de la concentración del ácido usado, utilizando un ácido diluido casi no se apreciará la formación del sólido, mientras que utilizando ácido concentrado se forma el sólido desde la primera gota.



**Figura 4.1:** Formación del sólido blanco durante la adición de  $HCl / HNO_3$  en el procesos de síntesis.

El sólido blanco formado se disuelve utilizando ácido oxálico, además estas dispersiones coloidales, mostraban un marcado efecto Tindall, como se muestra en las siguientes figuras:

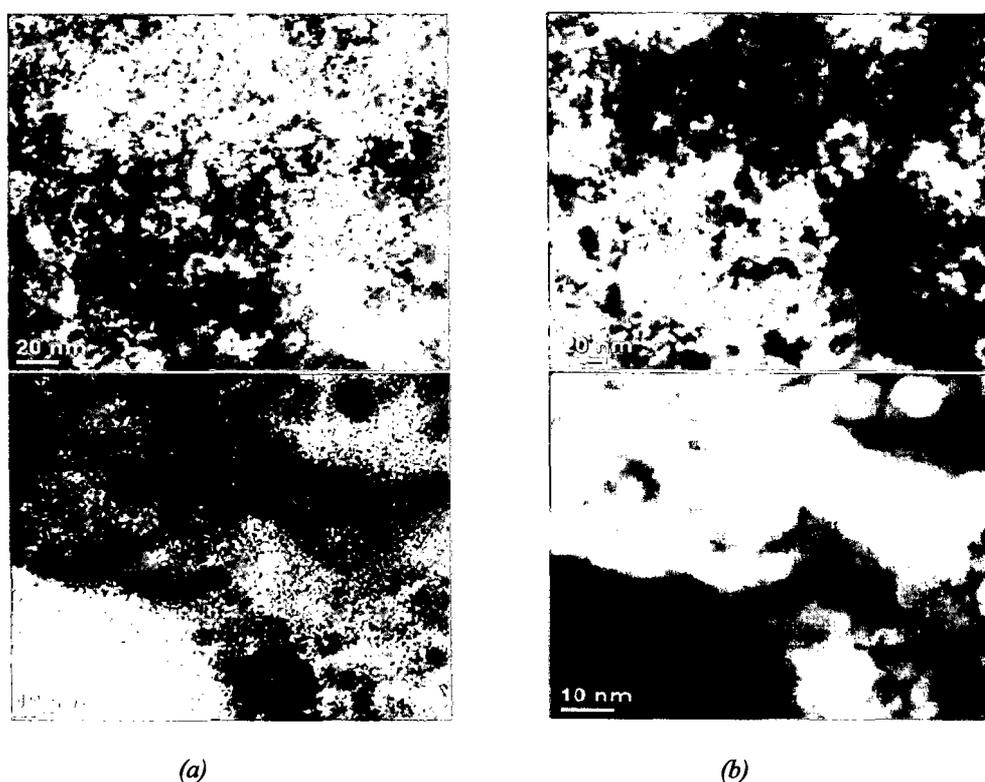


*Figura 4.2: Efecto Tindall para una dilución de un sol obtenido por ambos métodos de control.*

## 4.2 CARACTERIZACIÓN

### 4.2.1 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).<sup>4</sup>

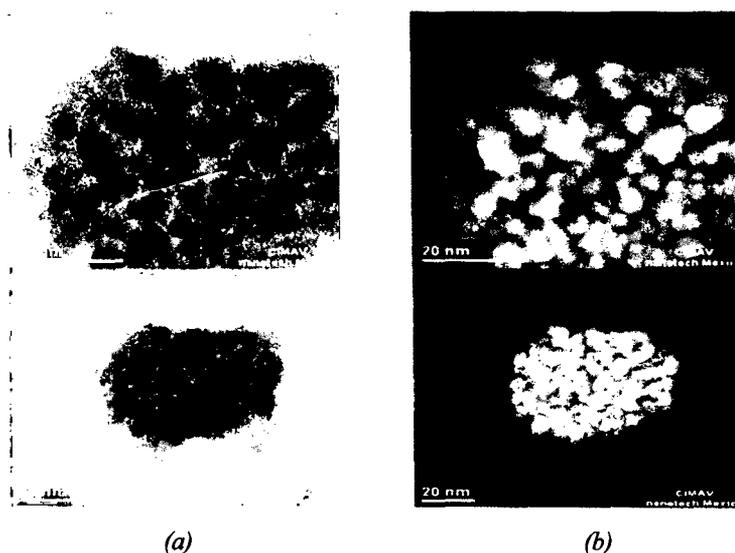
Las imágenes TEM fueron tomadas a diferentes aumentos y usando la técnica de contraste de amplitud, obteniendo así imágenes en campo claro y campo oscuro tal como se muestra en las siguientes figuras.



**Figura 4.3:** (a) Imágenes TEM en campo claro, (b) Imágenes TEM en campo oscuro; para muestras usando ácido oxálico (0.4M) como estabilizante.

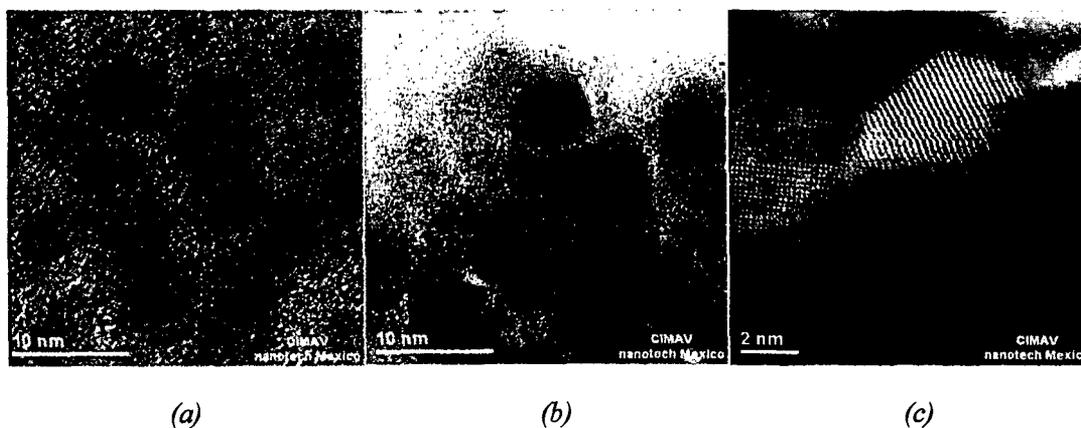
En estas imágenes podemos apreciar dos zonas de una misma muestra, *a* y *b* son imágenes de contraste de amplitud de las que se obtuvo imágenes en campo claro y campo oscuro, las cuales se analizaron con el *programa digitalmicrograph\** y se encontraron partículas de 10nm a 20nm.

\*ver glosario de términos



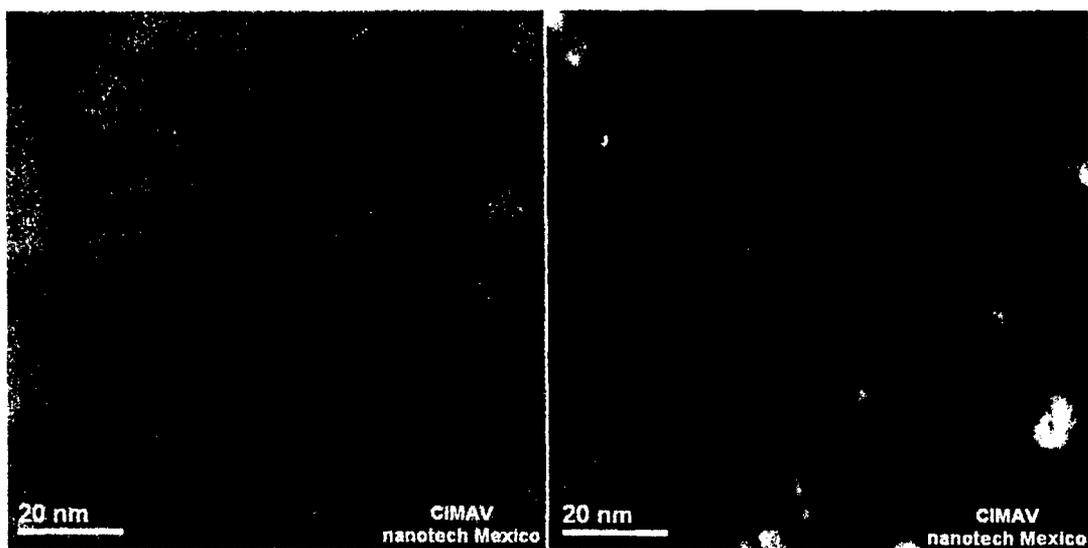
**Figura 4.4:** (a) Imágenes TEM en campo claro, (b) Imágenes TEM en campo oscuro; para muestras usando ácido oxálico (0.8M) como estabilizante, a diferentes aumentos.

En las imágenes se puede notar una misma zona de la muestra a diferentes aumentos, el cual nos muestra un conglomerado de las nanopartículas, se las puede apreciar de manera más nítida en el contraste de campo claro, con un tamaño de partícula que vá de 6 a 12 nm.



**Figura 4.5:** (a) y (b) Imágenes TEM en campo claro, (c) Imágenes TEM en campo oscuro para muestras usando ácido oxálico (0.8M) como estabilizante, realizada a diferentes aumentos.

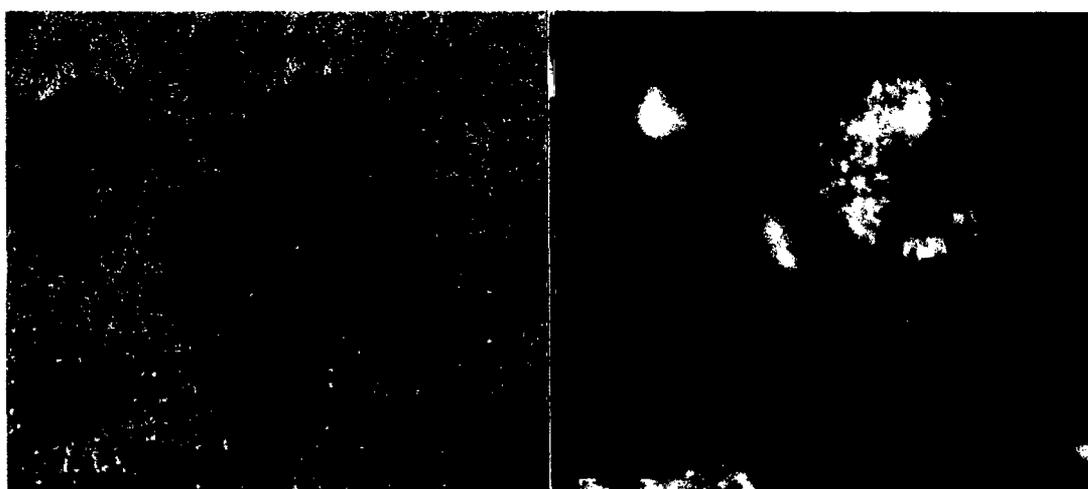
En la figura 4.5 (c) se puede apreciar claramente los planos cristalinos de una de las partículas en estudio, el cual se midió con el *programa digitalmicrograph\** obteniendo en promedio 2 Å entre plano y plano.



(a)

(b)

**Figura 4.6:** (a) Imágenes TEM en campo claro, (b) Imágenes TEM en campo oscuro; para muestras usando CTAB como estabilizante.



(a)

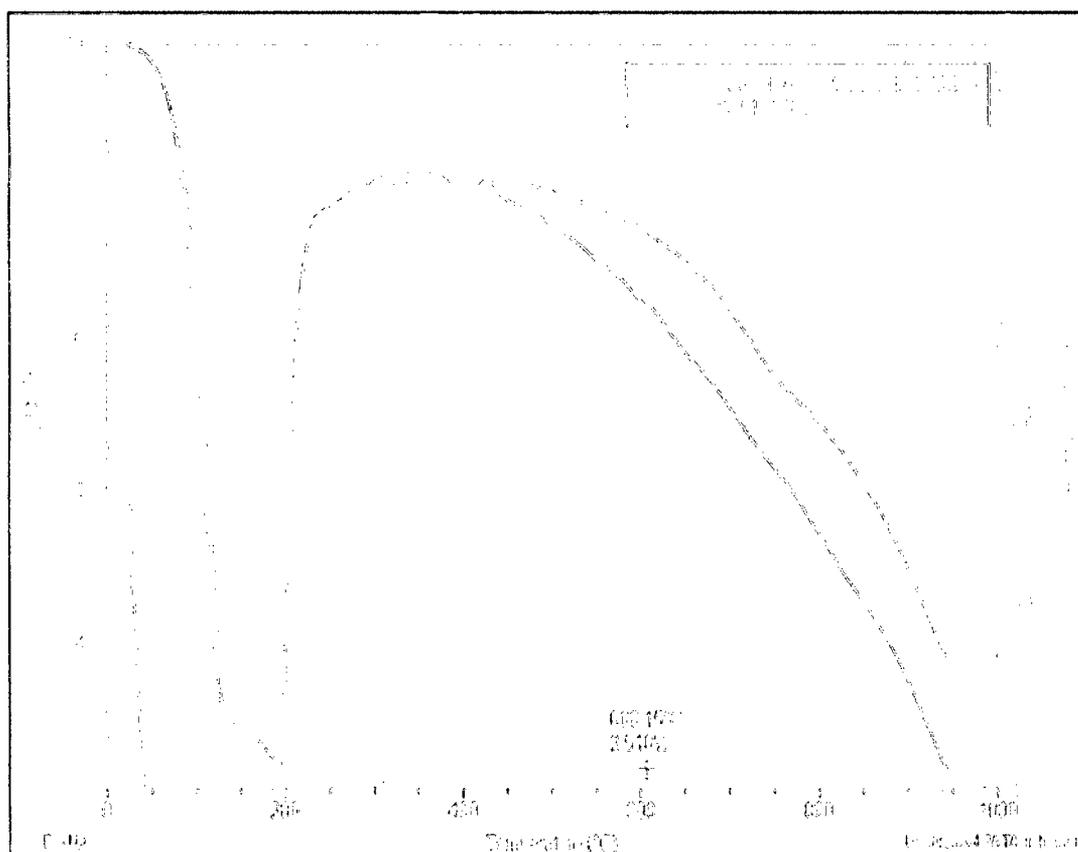
(b)

**Figura 4.7:** (a) Imágenes TEM en campo claro, (b) Imágenes TEM en campo oscuro; para muestras usando CTAB como estabilizante.

En las figuras 4.6 y 4.7 se puede apreciar dos sectores de una misma muestra y medida a diferentes aumentos, donde se ven partículas polidispersas de forma esférica con un tamaño 10 nm y 20 nm, esto debido al uso de un surfactante como el CTAB.

#### 4.2.2 Análisis termogravimétrico (DTA y TGA).<sup>[4,10]</sup>

Para el análisis TGA se tomo una muestra de 96.4230 mg, mientras que para el análisis DTA se tomo un tamaño de muestra de 103.880 mg.



**Figura 4.8:** Imagen de los análisis TGA (línea verde) y DTA (línea azul).

En el análisis TGA (línea verde) podemos apreciar pérdida de peso considerable antes de los 200°C, para luego mantenerse con peso constante, donde el óxido de wolframio es estable [ver figura 4.8].

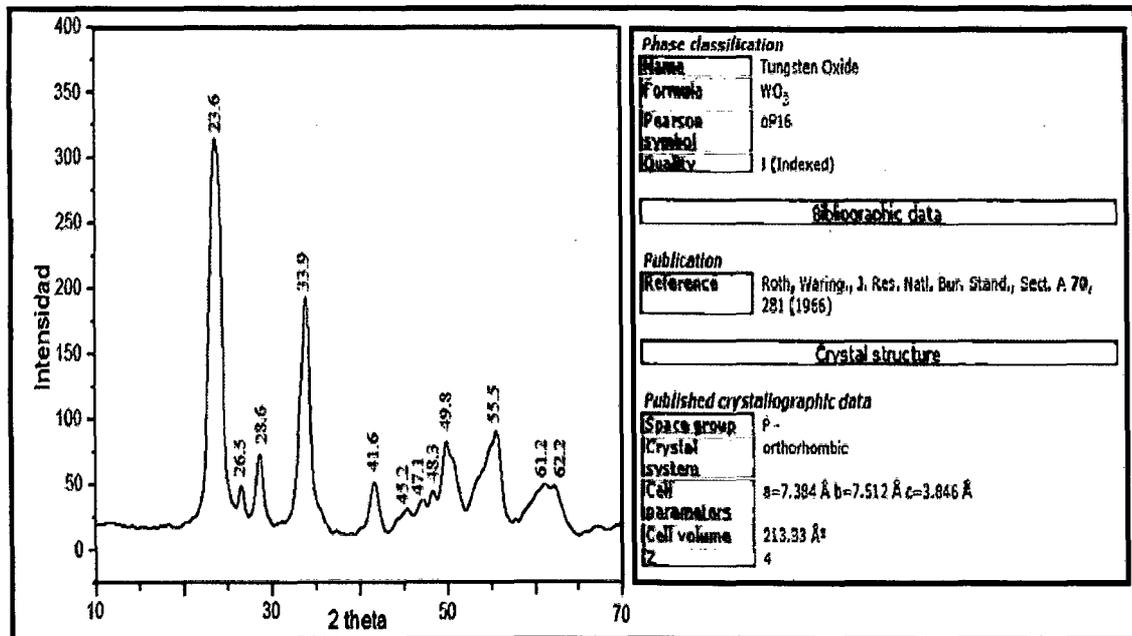
Por otro lado en el análisis DTA (línea azul) se puede apreciar un ligero pico entre 400°C y 450°C, el cual se puede interpretar como un cambio de fase en el óxido de wolframio en estudio [ver figura 4.8].

Los resultados obtenidos se verificaran con los realizados a los análisis DRX.

### 4.2.3. Difracción de Rayos X, (DRX). [4,5,6]

Para la realización de las caracterizaciones por DRX, las muestras fueron tratadas térmicamente a 380°C y 750°C en una mufla durante 3 horas.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos se muestran en las figuras 4.9 y 4.10



**Figura 4.9:** DRX de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$ , tratada a una temperatura de 380°, se encuentra una mezcla del sistema cristalino ortorrómbico y monoclinico.

En la figura 4.9, se pueden apreciar picos característicos que aparecen a  $2\theta$  de 20° a 50° que corresponden al óxido de wolframio en un sistema cristalino ortorrómbico.

La tabla N°4.1: Muestra los ángulos de Bragg y sus respectivos planos cristalográficos.

$2\theta$	Planos Cristalográficos
23.6	020
26.5	120
28.6	112
33.9	202
41.6	222

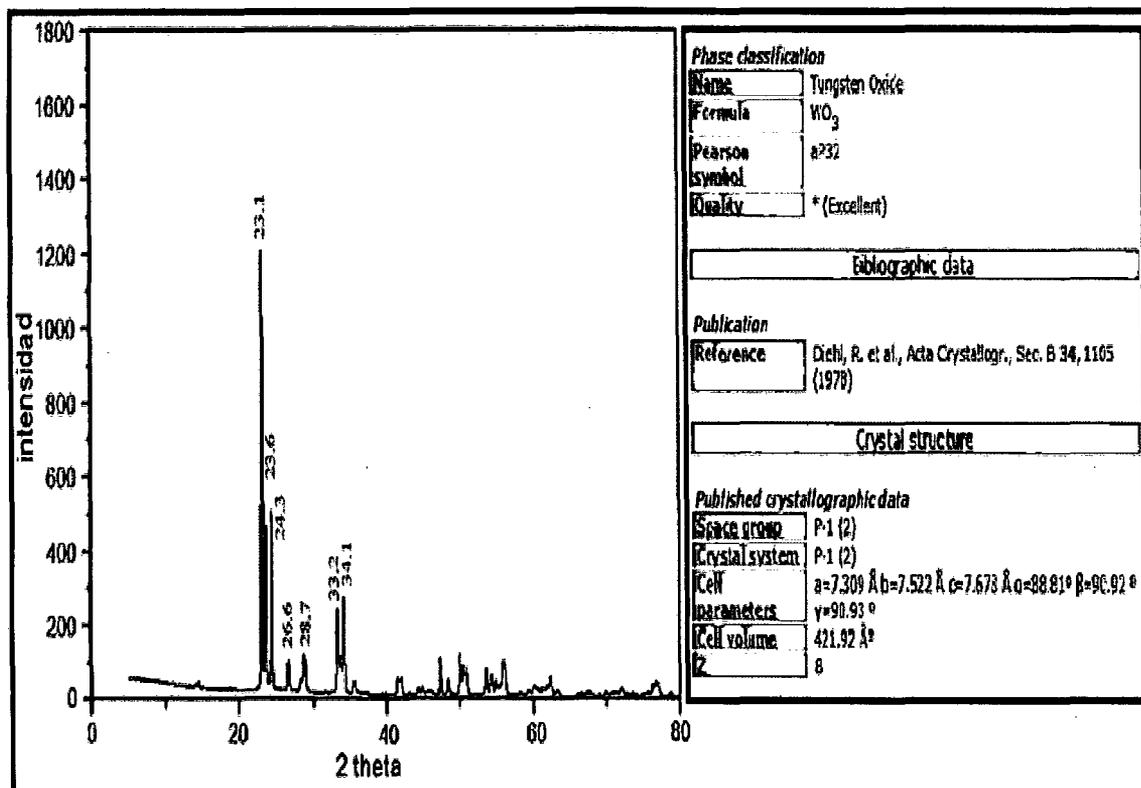
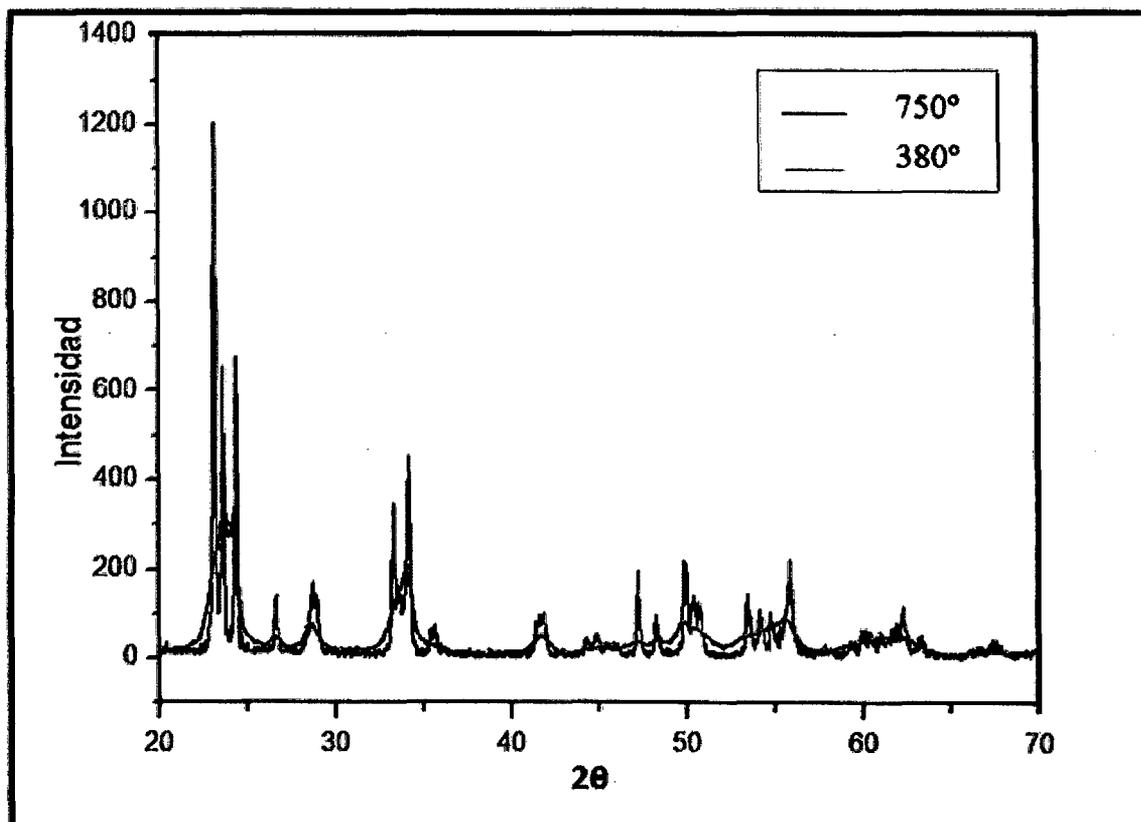


Figura 4.10: DRX de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$ , tratada a una temperatura de  $750^\circ$ , se encuentra en el sistema cristalino monoclinico.

En la figura 4.10 se puede apreciar picos característicos que aparecen a  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $40^\circ$  que corresponden al óxido de wolframio en un sistema cristalino monoclinico.

La tabla N°4.2: Muestra los ángulos de Bragg y sus respectivos planos cristalográficos.

$2\theta$	Planos Cristalográficos
23.1	001
23.6	020
24.3	200
33.2	022
34.1	201



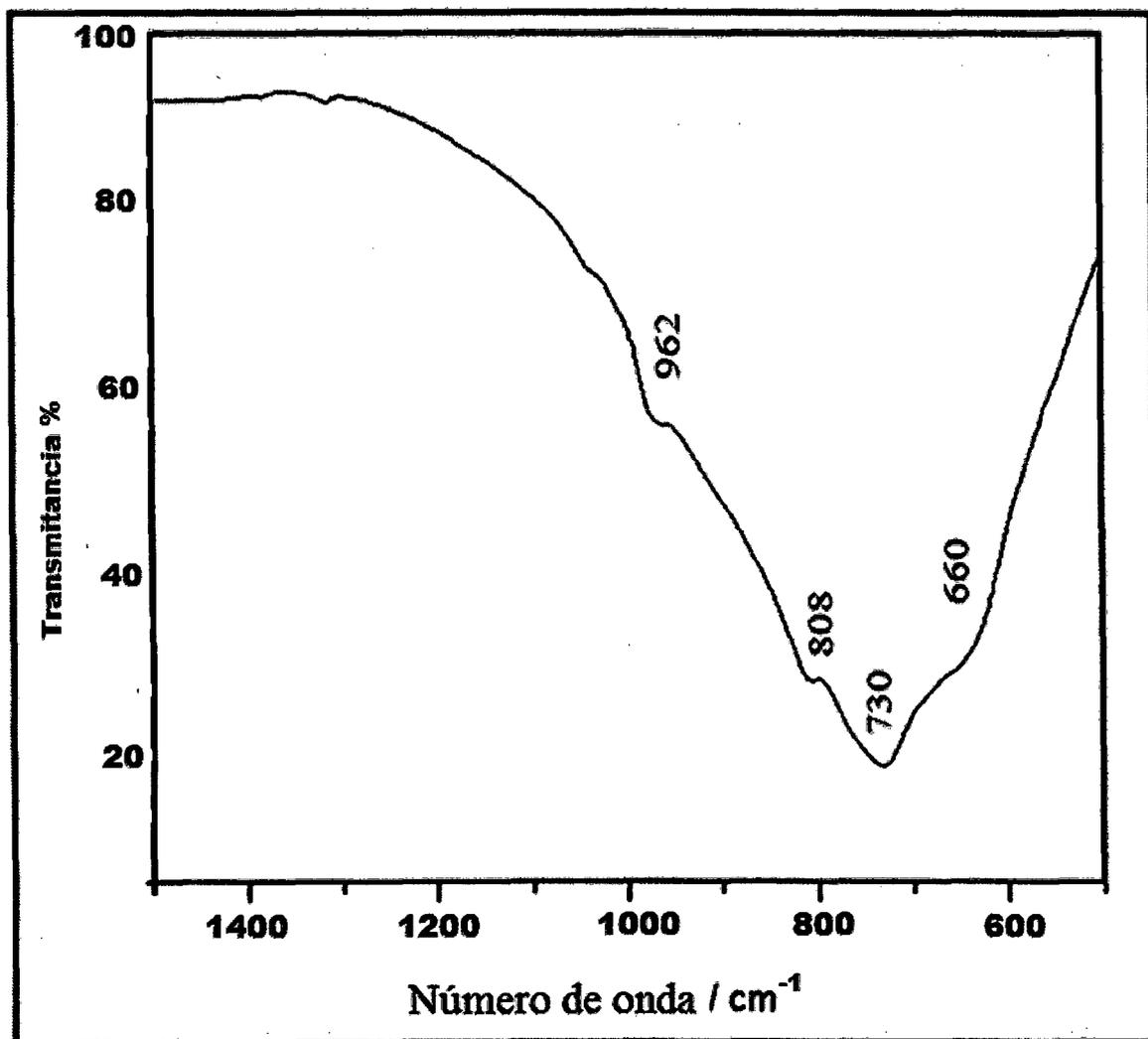
*Figura 4.11: DRX multiplot de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$ , tratada a temperaturas de 380°(línea roja) y 750°(línea verde).*

En la figura 4.11 se muestra el multiplot de los DRX de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$  y estabilizada con ácido oxálico 0.4M, éstos difractogramas nos muestran un marcado cambio de estructura cristalina de ortorrómbica (línea roja) a monoclinica (línea verde).

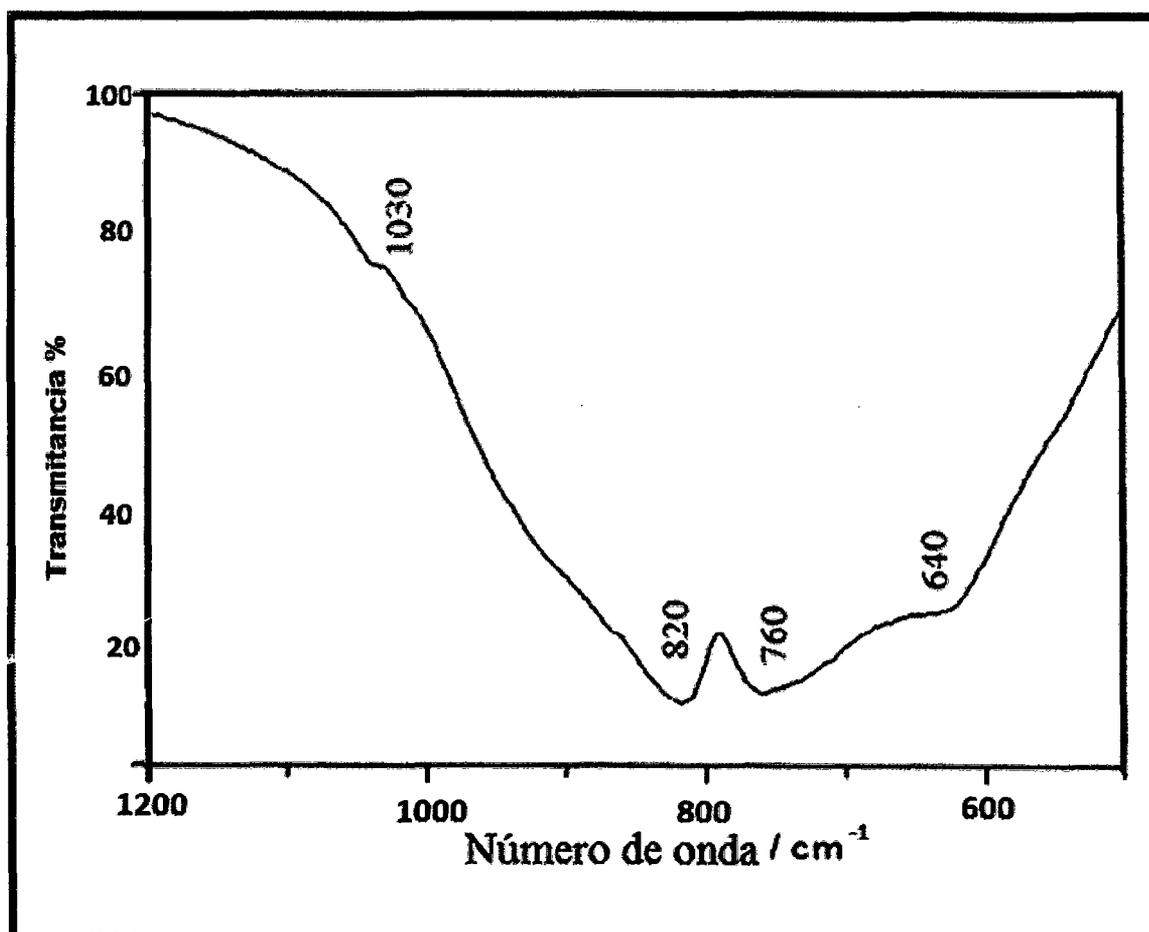
Los resultados obtenidos confirman el cambio de fase cristalina evidenciado en el análisis de DTA, así como la presencia de los óxidos de wolframio.

#### 4.2.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, (FTIR): <sup>[5,9,12]</sup>

Los espectros obtenidos se resumen en las siguientes figuras, estos fueron desarrollados con el programa MICROCAL ORIGIN. El análisis de FTIR por reflectancia difusa se realizó para determinar las vibraciones de los enlaces químicos existentes en  $WO_x$ .



*Figura 4.12: Espectros FTIR muestran picos característicos de los óxidos de wolframio, tratamiento térmico 380°C*



*Figura 4.13: Espectros FTIR muestran picos característicos de los óxidos de wolframio, tratamiento térmico 750°C*

De los espectros obtenidos podemos decir que los picos y bandas obtenidas son característicos de los óxidos de wolframio de la forma (WO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O).

*Tabla 4.3: Asignación de los principales picos obtenidos de la nanopartículas.*

Pico experimental (cm-1)		Rango teórico (cm-1)	asignación
380 °C	750 °C		
962	1030	> 900	<i>W=O</i>
808	820	850 – 600	<i>W-O-W</i>
730	760		
660	640	< 600	<i>WO<sub>3</sub> torsión</i>

## **CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

## CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. ÓXIDOS DE WOLFRAMIO.

Para entender el proceso de síntesis se puede usar el modelo de la carga parcial (PCM), y así hallar un precursor teórico tal como veremos a continuación.

#### 5.1.1. Aplicación del modelo de la carga parcial (PCM) <sup>[2,5]</sup> a la hidrólisis del W <sup>6+</sup>

La química del W (VI) en medio acuoso forma parte de los denominados polioxometalatos, especies químicas compactas y con simetría molecular muy elevada. El W (VI) existe en solución alcalina como el ión tetraoxo  $WO_4^{2-}$ , y polimeriza cuando reacciona con ácidos como el ácido clorhídrico o al acidificarlo en una resina de intercambio iónico. La acidificación produce la rápida formación de isopolitungstatos, habiéndose determinado que a  $pH = 2$ , coexisten en equilibrio el  $\Psi$ -metatungstato,  $\Psi'$ -metatungstato y decatungstato que forman el ácido politungsténico (AP) de acuerdo al siguiente esquema. <sup>[6,13,14]</sup>

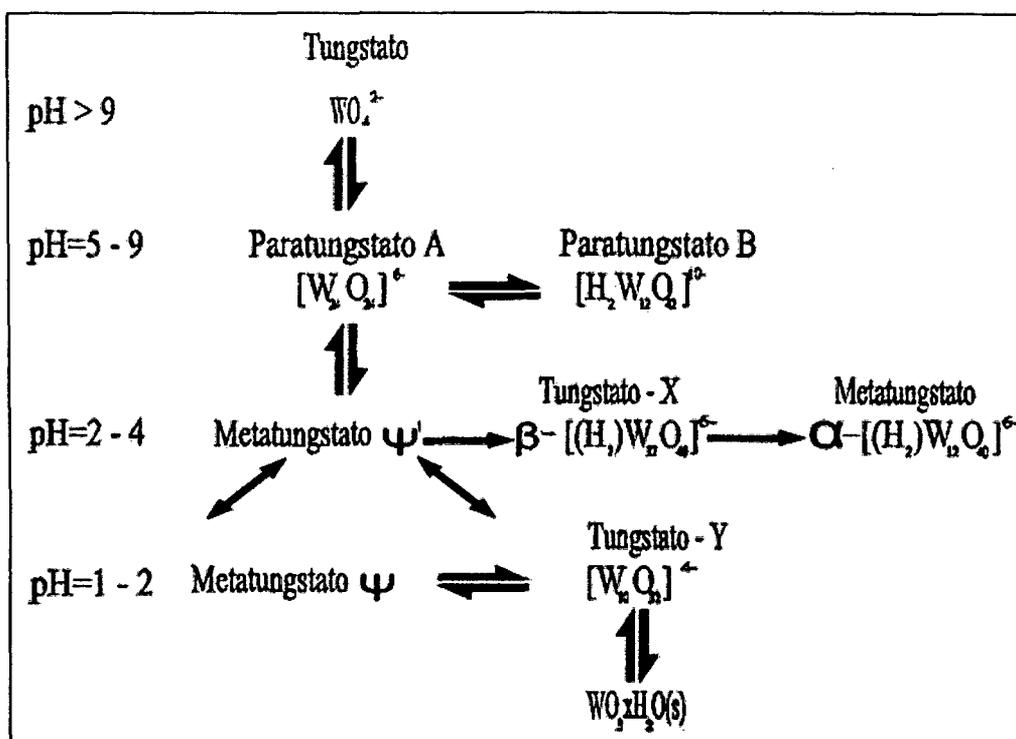
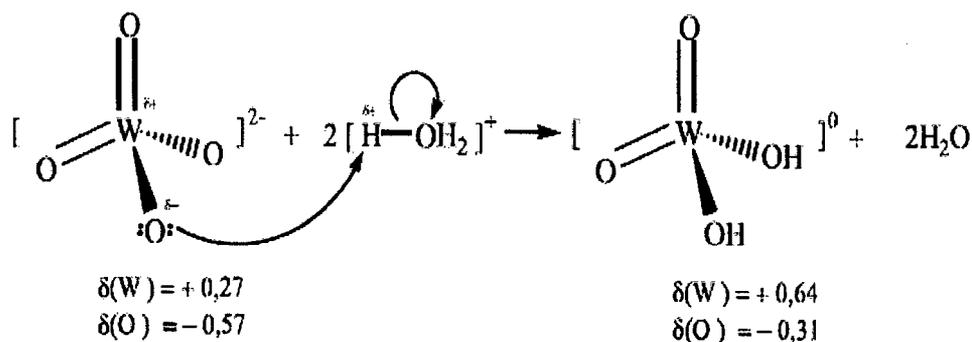


Figura 5.1: Esquema de hidrólisis del  $W^{+6}$  de acuerdo al Modelo de la Carga Parcial.

### 5.1.2 Polimerización inorgánica de wolframio (VI).<sup>5</sup>

Los polianiones de W (VI) se polimerizan ilimitadamente, y pueden sintetizarse con estructuras compactas o no; en el primer caso la formación probablemente sigue un mecanismo de adición nucleofílica (AN) si la cinética de la reacción es rápida y en el segundo caso el de adición nucleofílica con eliminación  $\beta$  (AN $\beta$ E) si la reacción sigue una cinética lenta. La formación involucra un cambio de coordinación del metal de 4 a 6, por la protonación del isopolianión que incrementa la fuerza electrofílica del metal:  $\delta(W) = +0,27$  en el precursor  $[\text{WO}_4]^{2-}$  y  $\delta(W) = +0,64$  en el precursor protonado  $[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$ .

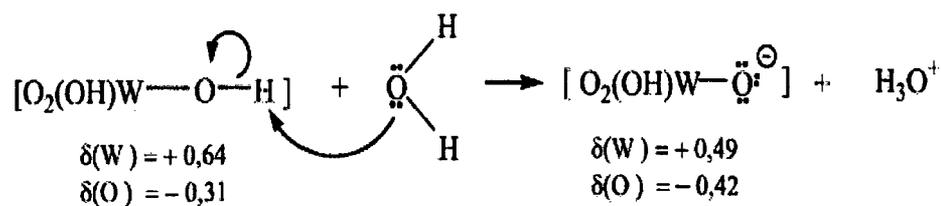
#### a) Hidrólisis ácida



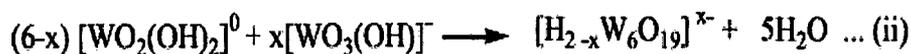
#### b) Adición nucleofílica:

A pH = 2 se incrementa el número de coordinación del W (VI) de 4 a 6 por la elevada carga parcial del catión y la adición nucleofílica se da por dos rutas:

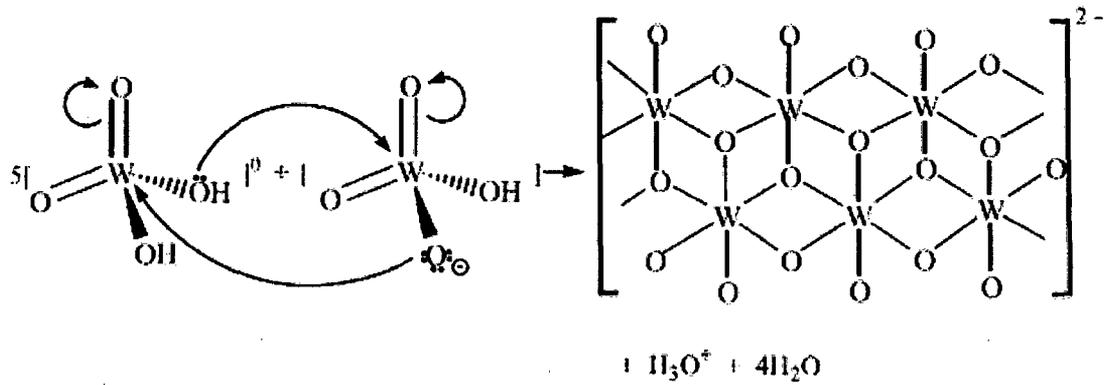
##### b1) Las especies tetraedrales al ser ácidas se disocian según:



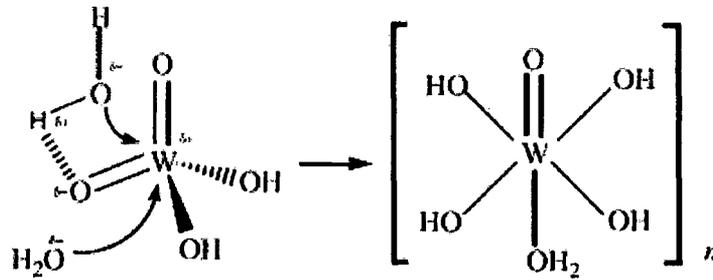
Luego se adicionan y se condensan formando isopolianiones:



en (ii) si  $x = 1$  tenemos que:



b2) Si  $x = 0$  en (i) y (ii) se adicionan ligandos agua a la esfera de coordinación del metal:



**Figura 5.2:** Mecanismo de polimerización de *W* (IV) en medio acuoso

## 5.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE LOS ÓXIDOS DE WOLFRAMIO OBTENIDOS.

### 5.2.1 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)<sup>4</sup>

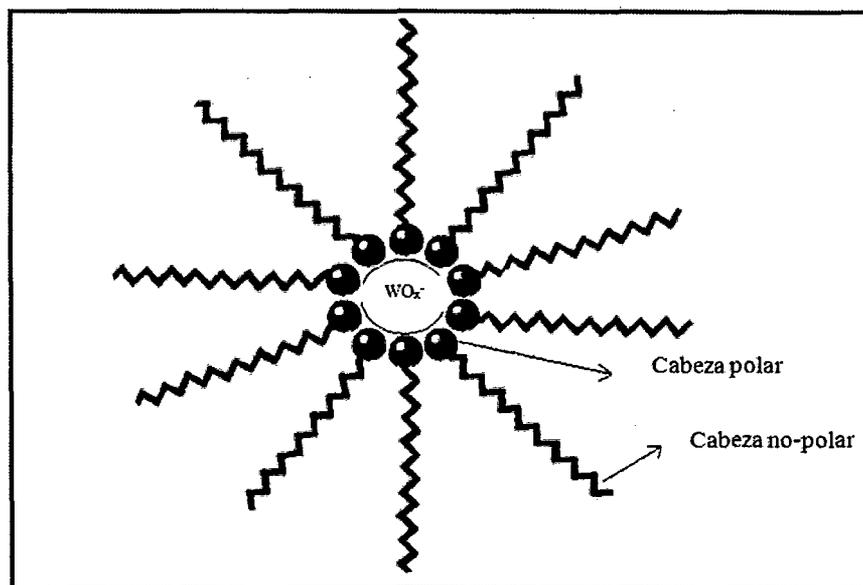
Las micrografías TEM muestran la presencia de nanopartículas, éstas se escogieron todas con su par que presenta contraste de amplitud (campo claro y campo oscuro), por lo que podemos apreciar una misma área de la muestra y encontrar diferencias entre ellas.

Mu Sun<sup>4</sup>, realizó pruebas de estabilización de nanopartículas de óxido de wolframio, usando ácido oxálico en concentraciones de 0.1M hasta 0.8M, en el presente trabajo se utilizó ácido oxálico en concentraciones de 0.4M y 0.8M, que fueron las que mejor resultado reportaron.

En las imágenes obtenidas se puede apreciar que el tamaño y la cristalinidad de la partícula es controlada por la concentración del ácido oxálico en la solución. Cuando la concentración del ácido oxálico es relativamente baja (0.4M), la forma (esfera achatada por los polos) y el tamaño de la partícula es uniforme (10 a 30 nm) [figura 4.3]. Sin embargo, cuando la concentración del ácido oxálico es mayor (0.8 M), el tamaño de las partículas se reduce pudiéndose encontrar partículas menores a 10 nm [figura 4.5].

Esto nos muestra que concentraciones elevadas de ácido oxálico no solo previene la agregación de las partículas sino también controla el tamaño. El efecto del ácido oxálico sobre las partículas de  $WO_3$  se puede explicar por la fuerte interacción superficial entre ellas. La superficie de las partículas de  $WO_3$  están cargadas negativamente con el anión  $(WO_n)^-$ , y este anión podría formar un fuerte enlace puente de hidrógeno con el grupo carboxilo del ácido oxálico, este efecto hace que las partículas de  $WO_3$  se mantengan separadas unas de otras e inhiben su agregación.<sup>4</sup>

LL. Chuquisengo<sup>7</sup> y J. Montes<sup>15</sup> hicieron uso del CTAB de manera exitosa para estabilizar nanopartículas de ferrita de cobalto y oro respectivamente, del mismo modo en el presente trabajo se hicieron pruebas usando CTAB como estabilizante y se logró obtener partículas del orden de los 10nm, la interacción de este surfactante catiónico con la superficie del óxido tiene lugar de manera que el grupo de amonio cuaternario cargado positivamente interactúa electrostáticamente con la superficie del  $WO_3$  que está cargada negativamente con el anión  $(WO_n)^-$ .



*Figura 5.3: Esquema de los surfactantes en la superficie de las nanopartículas de  $WO_x^-$*

Por otra parte, de la alta resolución de las imágenes TEM se pueden apreciar los planos cristalinos de las partículas en estudio [figura 4.5c]. Haciendo uso del *programa digitalmicrograph*, medimos la distancia interplanar del  $WO_3$ .

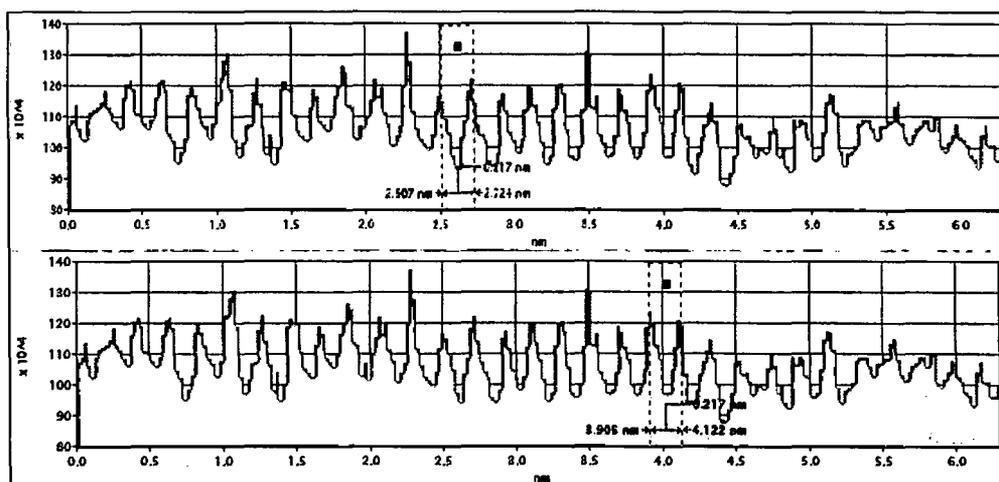
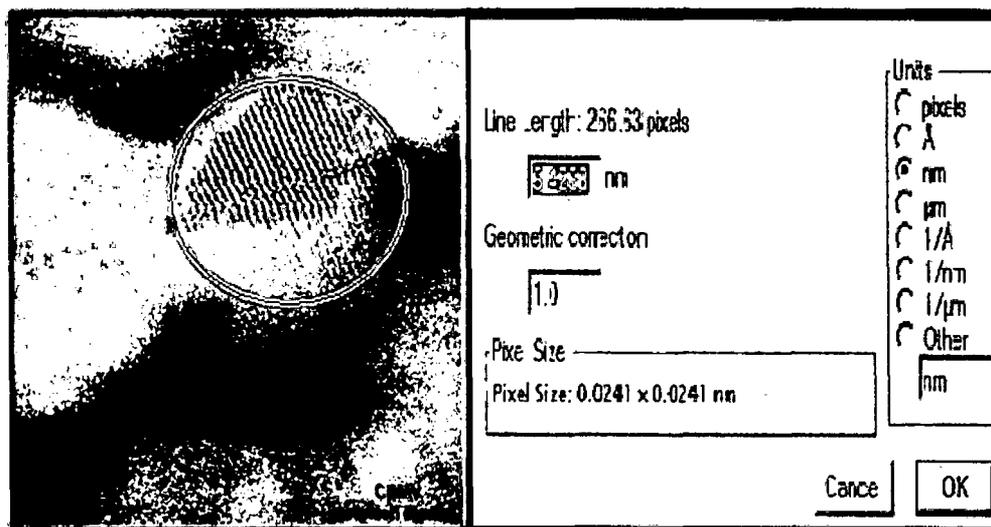
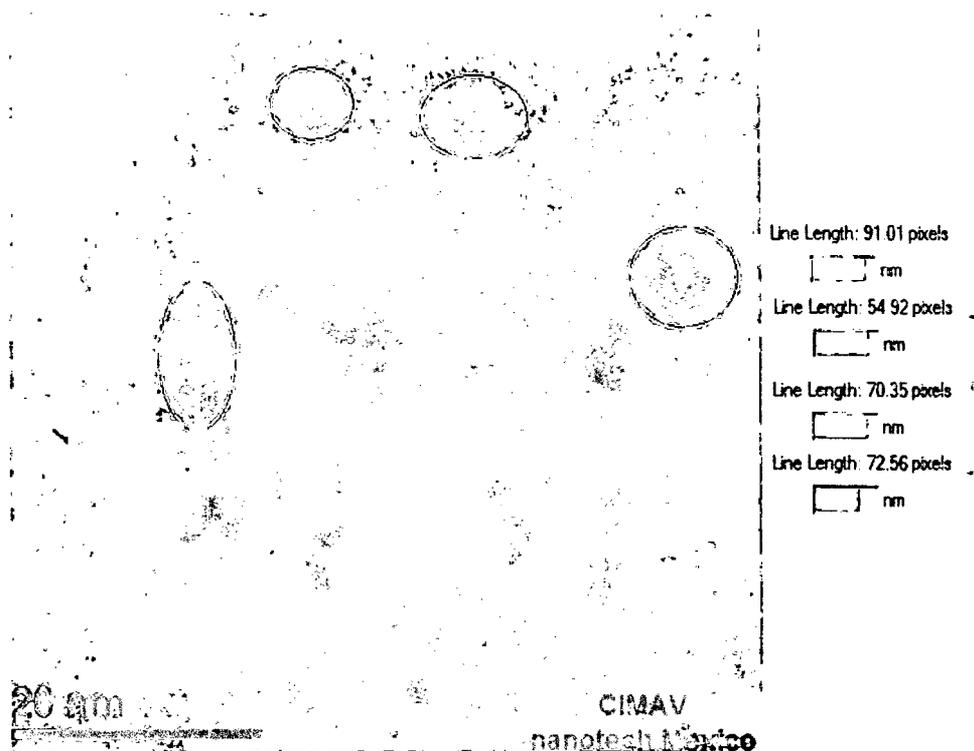


Figura 5.4: Distancia promedio entre los planos cristalográficos (2.17Å) de la partícula de  $WO_3$

También podemos apreciar que el tamaño de la partícula que se encuentra enmarcada en el círculo [ver figura 5.4], es de 6.42nm y la distancia promedio entre los planos cristalográficos es de 2.17 Å.



**Figura 5.5:** Medición del tamaño de algunas partículas de  $WO_3$  de la figura 4.4(a).

Haciendo el uso del **programa digitalmicrograph** podemos determinar el tamaño de algunas partículas [ver figura 5.5], el programa nos muestra que tenemos tamaños variables de partículas que van desde 6.61nm a 10.96nm.

### 5.2.2 Análisis termogravimétrico (DTA y TGA)<sup>10</sup>

Se realizaron análisis térmicos a las muestras con el objetivo de saber cuál es el comportamiento del material en un rango amplio de temperatura, los resultados obtenidos del análisis TGA [figura 4.8], línea verde, nos muestra una pérdida rápida de peso en el rango de 0°C a 120 °C, esto vendría a ser la pérdida por vaporización del agua de la muestra, luego en el rango de 120°C a 200°C se puede apreciar una ligera curvatura, esto nos evidencia la pérdida de las moléculas de agua de la estructura del óxido de wolframio ( $WO_3 \cdot nH_2O$ ). Sobre los 200°C se puede ver una región horizontal perfectamente definida donde el óxido es estable.

Por otro lado en el análisis DTA [figura 4.8], línea azul, se puede apreciar que entre 0°C y 200°C existe una concavidad que en este caso refleja la pérdida de humedad en todo el rango de temperatura. También en el rango de 350°C y 450°C podemos notar la presencia de una ligera concavidad que nos sugiere un cambio de fase, sobre los 450°C hasta los 1000°C el material permanece sin cambios apreciables.

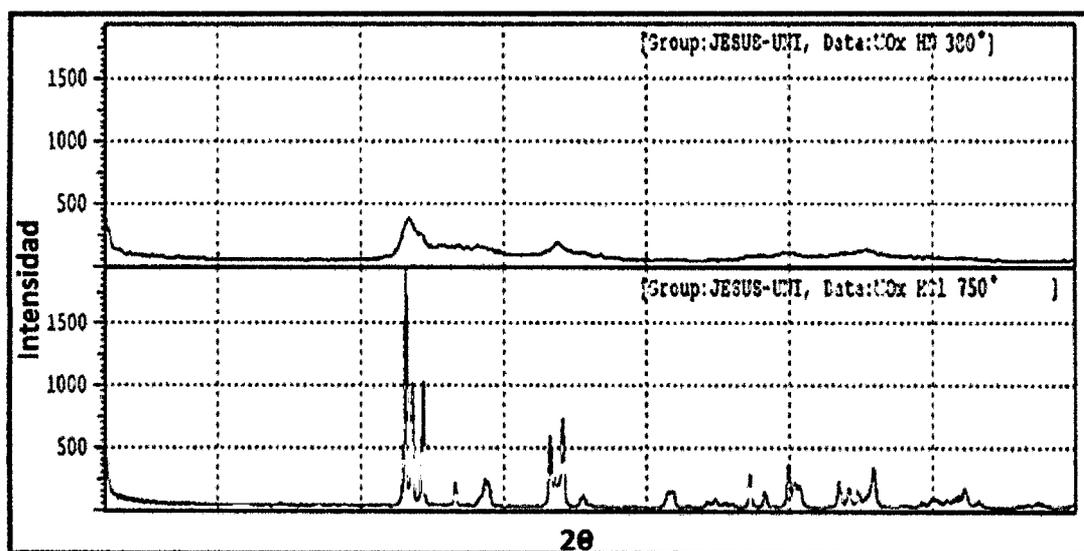
Estos resultados de DTA nos sugieren un cambio de fase en el rango de temperatura de 350°C a 450°C, lo que nos lleva a plantear la realización de DRX a los óxidos obtenidos.

### 5.2.3. Difracción de Rayos X. <sup>[4,5,9]</sup>

Se realizaron pruebas de rayos X a muestras de óxido de wolframio tratadas a temperaturas de 380°C [figura 4.9] y 750°C [figura 4.10], esto para verificar el resultado obtenido en el DTA, el rango de variación de las fases del óxido de wolframio están entre 350°C y 450°C. Observándose fases distintas en los difractogramas. Haciendo uso del *programa Match!* se pudieron identificar los picos característicos de las estructuras ortorrómbica y monoclinica.

En el difractograma tomado a 380°C [figura 4.9] observamos que se encuentra una mezcla de ambas fases, predominando claramente la fase ortorrómbica, que se puede corroborar en los índices de Miller obtenidos. Esto puede ser explicado si consideramos que nos encontramos en medio del rango de temperaturas para el cambio de fase determinado por DTA.

En el difractograma tomado luego de un tratamiento térmico a 750°C se observa la presencia de una sola fase cristalina que es la monoclinica [figura 4.10], identificándose claramente todos los picos mediante los índices de Miller.<sup>16</sup>



**Figura 5.6:** Difractogramas de  $WO_3$  a diferentes temperaturas.

La figura 5.6 nos muestra los difractogramas de  $WO_3$  a diferentes temperaturas, donde se puede apreciar claramente la diferencia entre los picos cristalográficos y por ende entre las fases cristalinas.

Los resultados obtenidos de los análisis DRX coinciden con los patrones de difracción del  $WO_3$  monoclinico y ortorrómbico obtenidos en la base de datos del equipo de DRX que fueron corroborados según el patrón de ASTM<sup>17</sup> y otros trabajos científicos<sup>[5,6]</sup>.

#### 5.2.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) <sup>[5,9]</sup>

Los espectros FTIR se obtuvieron después de realizar un tratamiento térmico de las muestras a  $380^\circ C$  y  $750^\circ C$  durante 3 horas para ambos casos, el espectro de FTIR [figura 4.12] muestra los resultados de la muestra tratada a  $380^\circ C$ , donde se observa una banda a  $962\text{ cm}^{-1}$  que es atribuible a los enlaces terminales de estiramiento del enlace  $W=O$  el cual es común en  $WO_3 \cdot nH_2O$ ; mientras que en el espectro FTIR de la muestra tratada a  $750^\circ C$  esta banda es ligeramente distinguible y desplazado a  $1030\text{ cm}^{-1}$ , [ figura 4.13], por otro lado las bandas entre  $850$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\square(W-O-W)$  y la banda observada por debajo de  $600\text{ cm}^{-1}$  son debidos a los modos de torsión del  $WO_3$ .

Todas las bandas características de la forma cristalina del  $m\text{-WO}_3$  son observados en el espectro de la muestra tratada a  $750^\circ\text{C}$ , por otra parte la presencia de la banda a  $962\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la muestra tratada  $380^\circ\text{C}$  es atribuible a la formación distorsionada del poliedro  $\text{WO}_6$  en el  $m\text{-WO}_3$ , la transformación de ésta banda y el cambio en la intensidad de los picos que están entre  $850$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de  $750^\circ\text{C}$  [figura 4.13] son probablemente un resultado debido a la formación más simétrica del poliedro de  $\text{WO}_6$ .

Haciendo un recuento de los resultados obtenidos, podemos resaltar lo siguiente: El análisis TEM nos reporta que tenemos partículas de forma esférica con un tamaño promedio de 5 a 30 nm.

Mientras el análisis DTA, nos proporciona información de la existencia de al menos dos fases cristalinas distinguibles del óxido de Wolframio, las fases ortorrómbica y monoclinica a  $380^\circ\text{C}$  y la fase monoclinica sobre los  $750^\circ\text{C}$ .

Los análisis de difracción de Rayos X, confirman la presencia del óxido de Wolframio y de dos fases cristalinas distinguibles como son la ortorrómbica y la monoclinica a ( $380^\circ\text{C}$ ) y la monoclinica ( $750^\circ\text{C}$ ).

Por último el análisis de FTIR, nos muestra bandas características de los óxidos de wolframio que corrobora la existencia de nanopartículas de éste óxido.

Cabe resaltar que el presente trabajo deja definido parámetros importantes como la forma esférica y tamaño de los óxidos de wolframio del orden de 5 a 30nm, fases cristalinas definidas en dos rangos de temperatura ( $380^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$ ). Estas cualidades pueden ser tomadas en cuentas en futuras investigaciones y aplicaciones.

## **CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES**

## **CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES**

En el presente trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron óxidos de wolframio vía el proceso Sol-Gel coloidal, obteniendo partículas entre 5nm y 20nm cuando se empleó el método de estabilización por control de formación de puente hidrogeno, mientras que empleando el método de control estérico se obtuvieron partículas entre 10nm y 20nm, pero con un mayor grado de polidispersidad.
- Se han caracterizado las partículas obtenidas mediante técnicas morfológicas, estructurales y químicas. Los datos morfológicos nos muestran partículas de forma esférica con tamaños que van de 5 a 20nm, mientras que los resultados estructurales nos muestran que las partículas presentan una mezcla de fases ortorrómbica y monoclinica a 380°C y una fase monoclinica definida a 750°C. Finalmente la caracterización química nos muestra que se obtuvo bandas características del óxido de wolframio.

## **CAPÍTULO 7. APLICACIONES**

## CAPÍTULO 7. APLICACIÓN

### 7.1 ÓXIDOS DE WOLFRAMIO EN LA TECNOLOGÍA ACTUAL.

En el caso de los óxidos de wolframio son muchas las propiedades que se estudian en la actualidad, entre ellas están sus propiedades fotoeléctricas y fotocromáticas que exhibe este material. El fotocromismo consiste en un cambio de coloración del material al ser sometida a una luz muy intensa. Estas características posibilitan la aplicación del óxido de tungsteno en ventanas inteligentes, pantallas de dispositivos electrónicos, espejos retrovisores de automóviles, y sensores. La industria exige diariamente mejorar las técnicas de obtención de los materiales, mejorando sus propiedades y abaratando los costos de producción. Es por ello que en este trabajo se trata de sintetizar nanopartículas de wolframio, pues la literatura reporta mayor cantidad de trabajos sobre películas delgadas de óxidos de wolframio.

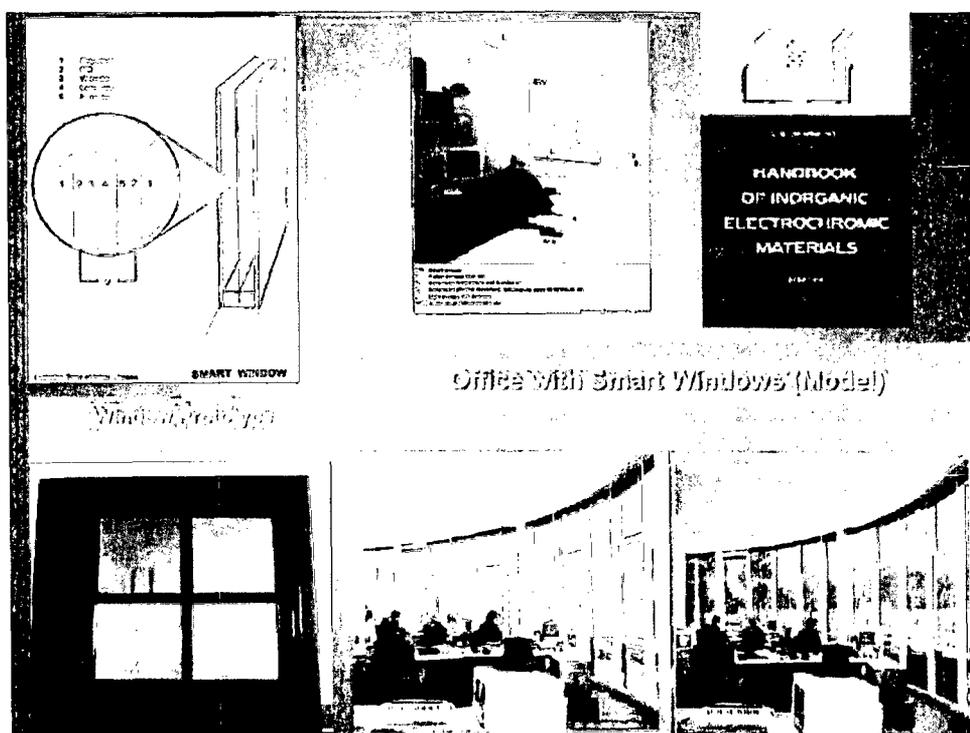


Figura 7.1: Aplicación de los óxidos de wolframio en ventanas inteligentes.

El sólo hecho de cambiar el sistema de  $\text{WO}_3$  de la escala micro a la escala nano potencia fuertemente las propiedades fotoeléctricas y fotocromicas así como otras asociadas a las estructuras obtenidas, todas ellas describen múltiples usos para las nanopartículas de  $\text{WO}_3$ , tales como: redes tridimensionales de nanoalambres de  $\text{WO}_3$  utilizadas para generar sensores de gas ultrasensibles<sup>18</sup> y películas de nanopartículas para celdas solares<sup>19</sup>, ambas aplicaciones a escala de laboratorio; sensores en base a nanoalambres de  $\text{WO}_3$ , utilizados para detectar gases, proteínas, virus y marcadores de cáncer individuales, esta última en proceso de patente comercial, entre otros.

Las nanopartículas de  $\text{WO}_3$  amorfo ya son utilizadas como puntas emisoras de campo en detectores y medidores electrónicos de última generación para medidores industriales de radiación y campo magnético ultrafinos<sup>20</sup>. Pronto se espera el uso de nanotubos de óxido de  $\text{WO}_{3-x}$  para crear pantallas electrocromicas flexibles de manera industrial, a partir de los resultados de laboratorio<sup>21</sup>.



**Figura 7.2** Dispositivo electrocromico flexible, hecho con nanotubos de tungsteno<sup>21</sup>.

Desde el Departamento de Ciencia de Materiales de la UPM (Universidad politécnica de Madrid), se trabaja con el wolframio para contribuir al desarrollo de materiales que hagan posible una nueva fuente de energía, como la fusión nuclear, prácticamente inagotable, barata y ecológica. Y uno de los principales problemas para el desarrollo de esta tecnología es encontrar materiales que puedan soportar las extremas condiciones de servicio que se darán en el futuro reactor internacional de fusión (ITER). Donde en uno de sus componentes esenciales, el divertor, las condiciones de trabajo son extraordinariamente duras, con una temperatura muy alta (entre 20 y 200 millones de grados) y una gran radiación de diversos tipos. Es por ello que debido a sus características como material refractario, buena conductividad térmica, baja retención de tritio y bajo desgaste, el wolframio se presenta como uno de los más firmes candidatos para la fabricación de estos componentes.

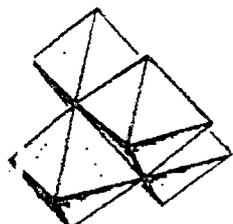
## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) De Hamers y Col, ACS Nano 2012, 6, 310-318.
- 2) Alain C Pierre, “ Introducción al proceso sol gel ” Universite Claude-Bernard-Lyon. Kluwer academic publishers. Pg 1 – 130, 2<sup>da</sup> impresion 2002.
- 3) Livage, J., M.H., Sanchez, C., “Sol-Gel chemistry of transition metal oxides”, Prog. Solid St. Chem., Vol 18, pp 259-342, 1988.
- 4) Mu Sun, Ning Xu, Y.W Cao and E.G Wang, Nanocrystalline tungsten oxide thin film: Preparation, microstructure, and photochromic behavior. J. Mater. Res., Vol. 15, No. 4, Apr 2000 © 2000 Materials Research Society. Pg. 927-933.
- 5) Y. Zenitagoya, H Alarcón, “Polimerización inorgánica de hierro (III) y tungsteno (VI) en solución acuosa”, TECNIA. Vol 13 N° 2 Diciembre 2003, Pg 49- 57.
- 6) Alarcón C.H., “Obtención del óxido de tungsteno vía el procesos Sol-Gel” Tesis de Licenciatura. UNI 1998.
- 7) LLojan Ch. P. “Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro” Tesis de Licenciatura. UNI 2010.
- 8) Drew Myers “Surfaces, interfaces and colloids” wiley-vch New York 1999.
- 9) Y. Dimitriev, R. Iordanova, M.Mancheva and D. Klissurski “Preparation of nanocrystalline WO<sub>3</sub> and MO<sub>3</sub> by different Sol-Gel methods”, University of chemical technology and metallurgy, KI Ohridski bl. 8, Sofia 1756 (Bulgaria). Publicado el 2005.
- 10) ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T. y SERRATOSA, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.
- 11) D.A. Skoog et al. principios de análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002). Quinta edición pg. 410-431
- 12) Walter Estrada, José Solís y Juan Rodríguez, “Recubrimientos delgados obtenidos por procedimientos fisico-químicos”, UNI- Programa Editorial Eduardo de Habich. Primera edición-noviembre 2009. Pg. 35-43, 49-69.

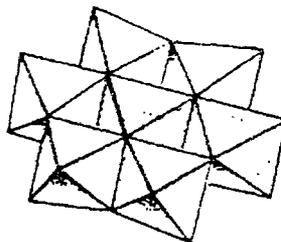
- 13) Pope, M.T “ Heteropoly and Isopoly Oxometalates”, Spring-Verlag. New York. 1983.
- 14) Kepert, D.L kyle, J.H., "Trasient Intermediates in the Polymerisation of Tungstate" J. Chem. Soc. Dalton Trans. II, pg. 133-137,1978
- 15) Juan M. Montes de Oca. “Obtención de ferrita de cobalto nanoparticulada por el proceso Sol Gel” Tesis de Licenciatura. UNI 2010.
- 16) Tablas de difracción Rx: Powder Diffraction Files, Copyright 1992 JCPDS-International centre for Diffraction Data N° 33-1387 WO<sub>3</sub>.
- 17) Norma ASTM tarjeta 5-0363 WO<sub>3</sub>
- 18) Andrea Ponzoni, Elisabetta Comini, Giorgio Sberveglieri, Jun Zhou, Shao ZhiDeng, and Ning Sheng Xu, Yong Ding and Zhong Lin Wang, Applied Physics Letters 88, 203101, 2006
- 19) B. O'Regan and M. Gratzel, Nature London 353, 737, 1991.
- 20) Lars Berggren, Gunnar A. Niklasson, Solid State Ionics 165 (2003) 51-58 , <http://www.elsevier.com/locate/ssi>
- 21) Chia-Ching Liao, May 5, 2006 online edition of *Solar Energy Materials & Solar Cells*.
- 22) Livage, J., M.H., Sanchez, C., “Sol-Gel chemistry of transition metal oxides”, Prog. Solid St. Chem., Vol 18, pp 259-342, 1988.
- 23) Livage, J., M.H. “A predictive model for inorganic polymerization reactions, in Ultrastructure Processing of advanced Ceramics”, Eds. J. D. Mackencie and D.R. Ulrich. New York, pp 183-208. 1986.

## APENDICE

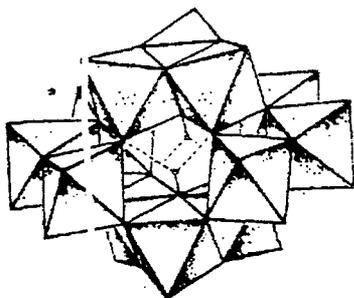
Las figuras de la A hasta la H muestran las estructuras de los isopolianiones del wolframio que están dadas en base al octaedro  $WO_6$ .



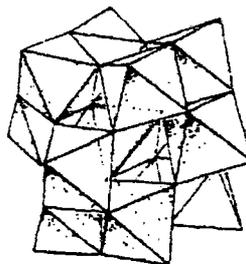
A



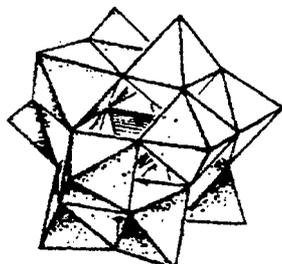
B



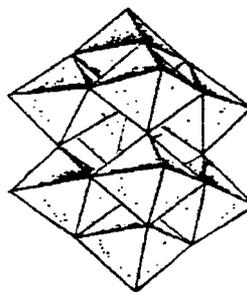
C



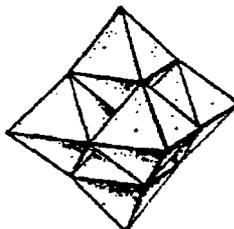
D y E



F



G



H

## MODELO DE LA CARGA PARCIAL

El modelo propuesto por Livage y colaboradores, denominado modelo de la carga parcial (M.C.P)<sup>[2,23]</sup>, se encuentra sustentada en estudios sobre la electronegatividad llevadas a cabo por Senderson, Iczkowski – Margrave y Klopman. Además de trabajos de Pearson sobre el principio de los ácidos y bases duros y blandos (ABDB), los cuales están sustentados teóricamente en los trabajos realizados por Parr y colaboradores.

El modelo de la carga parcial parte de asumir que la energía total  $E$  de un átomo depende de la cantidad de electrones y del número atómico  $Z$  y además asumiendo que esta función es continua y diferenciable se llega a demostrar que:

$$-\mu_i = - \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (I)$$

Donde  $\mu_i$  es el potencial químico de los electrones y  $N$  es el número de electrones.

La afinidad electrónica ( $A$ ) y la energía de ionización ( $I$ ) de un átomo aislado son en función de esta energía  $E$ , y a partir de ella se define la electronegatividad como:

$$1/2(I + A) \approx -(\partial E / \partial N)_v = -\mu_e = \chi_a \quad (II)$$

A partir de las ecuaciones I y II podemos ver que la electronegatividad puede ser considerada como el potencial químico de los electrones. La dureza ( $\eta$ ) de un átomo es definido por Pearson como:

$$\eta_i = \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v = \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{1}{2} (I - A) \quad (III)$$

La dureza refleja la resistencia del potencial químico de los electrones a un cambio en el número de electrones alrededor del átomo.

Los electrones de una molécula se transfieren de un átomo a otro hasta cuando ellos alcancen el mismo potencial químico o la misma electronegatividad. Cuando se llega al equilibrio cada átomo adquiere una carga  $\delta_i$ . De la definición de dureza tenemos que:

$$\mu_i = \mu_i^0 - \eta_i \Delta N \quad (IV)$$

El termino  $\eta_i \Delta N$  refleja la desviación a partir del estado estándar debido a la variación de carga  $\delta_i = \Delta N$ . Dado que la electronegatividad de un átomo  $\chi_i$  es opuesta al potencial químico de los electrones  $\mu_{e(i)}$  este es equivalente a:

$$\chi_i = \chi_i^\circ + \eta_i \delta_i \quad (\text{V})$$

Donde  $\chi_i^\circ$  representa la electronegatividad de un átomo neutral.

La dureza de un átomo según Alfred y Rochow es definido de la siguiente manera:

$$\eta = 1.36 [\chi_i^\circ]^{1/2} \quad (\text{VI})$$

Del principio de igualación de electronegatividades de Senderson, usando las ecuaciones (V) y (VI) tenemos que:

$$\chi_i = \chi_i^\circ + \delta_i 1.36 [\chi_i^\circ]^{1/2} \quad (\text{VII})$$

En el caso de un complejo  $C^{z+}$  compuesta por varios elementos, debemos de considerar la carga total Z como la suma de todas las cargas parciales de cada átomo presente. Entonces por conservación de la carga se tiene:

$$\sum \delta_i = Z \quad (\text{VIII})$$

Dado que en el equilibrio todos los átomos en C tienen la misma electronegatividad, se tiene:

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^\circ + 1.36z}}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^\circ}}} \quad (\text{IX})$$

Reemplazando las ecuaciones (VI) y (IX) en (V) se puede calcular la carga parcial de cada átomo presente en la molécula en cuestión.

### Aplicación del PCM a la hidrólisis del $W^{6+}$

- Tomando las electronegatividades de Alfred Rochow involucradas en la reacción:

$$\chi_H^* = 2,10 \quad \chi_W^* = 1,59 \quad \chi_O^* = 3,50$$

- Determinando las densidades de carga parciales, para la etapa (a) hidrólisis acida de la especie  $[WO_4]^{2-}$ :

$$\chi_{(WO_4)^{2-}} = \frac{\sqrt{\chi_W^*} + 4\sqrt{\chi_O^*}}{\frac{1}{\sqrt{\chi_W^*}} + \frac{4}{\sqrt{\chi_O^*}}} = 2,05$$

$$\delta_W = \frac{2.05 - 1.59}{1.36\sqrt{1.59}} = +0.27$$

$$\delta_O = \frac{2.05 - 3.50}{1.36\sqrt{3.50}} = -0.57$$

- Determinando las densidades de carga parciales, para la etapa (b) adición nucleofílica de la especie  $[H_2WO_4]^0$ :

$$\chi_{(H_2WO_4)^0} = \frac{2\sqrt{\chi_H^*} + \sqrt{\chi_W^*} + 4\sqrt{\chi_O^*}}{\frac{2}{\sqrt{\chi_H^*}} + \frac{1}{\sqrt{\chi_W^*}} + \frac{4}{\sqrt{\chi_O^*}}} = 2,69$$

$$\delta_H = \frac{2.69 - 2.10}{1.36\sqrt{2.10}} = +0.30$$

$$\delta_W = \frac{2.69 - 1.59}{1.36\sqrt{1.59}} = +0.64$$

$$\delta_O = \frac{2.05 - 3.50}{1.36\sqrt{3.50}} = -0.31$$

- A pH=2, se incrementa el número de coordinación del W(VI) de 4 a 6 por la elevada carga parcial del catión y la adición nucleofílica se da por la rutas mostradas en el capítulo 5. Determinando las densidades de carga parciales de la especie  $[\text{HWO}_4]^{-1}$

$$\chi_{(\text{HWO}_4)^-} = \frac{\sqrt{\chi_H^*} + \sqrt{\chi_W^*} + 4\sqrt{\chi_O^*}}{\frac{1}{\sqrt{\chi_H^*}} + \frac{1}{\sqrt{\chi_W^*}} + \frac{4}{\sqrt{\chi_O^*}}} = 2,43$$

$$\delta_H = \frac{2.43 - 2.10}{1.36\sqrt{2.10}} = +0.16 \quad \delta_W = \frac{2.43 - 1.59}{1.36\sqrt{1.59}} = +0.49 \quad \delta_O = \frac{2.43 - 3.50}{1.36\sqrt{3.50}} = -0.42$$

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

1. Proceso Sol – Gel: Parte de la obtención de un “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm. en un líquido que tienen como características estar interconectadas por enlaces Puente de Hidrogeno e interacciones de Van der Waals. Habitualmente el sol es obtenido por la vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos.
2. Click Chemistry: Es una filosofía química introducida por *K. Barry Sharpless* del Instituto de Investigación Scripps, en 2001 y describe una operatoria química a medida para generar sustancias de forma rápida y fiable al unir pequeñas unidades entre sí. Se inspira en el hecho de que la naturaleza también genera sustancias al unir pequeñas unidades modulares. La química click no es una reacción específica, sino que es un concepto que imita la naturaleza.
3. Estabilización electroestérica: La estabilización estérica se puede combinar con la estabilización electrostática, generando un tipo de estabilización conocida como electroestérica. Cuando un polímero se encuentra sobre la superficie de una partícula, se genera un potencial adyacente a la superficie del sólido. Cuando dos partículas se aproximan en estas condiciones, la repulsión electrostática y estérica evita la aglomeración.
4. Programa Digitalmicrograph: Software que proporciona a los usuarios de un TEM un paquete completo para analizar, procesar y presentar imágenes u espectros.
5. Programa Match!: Software del difracto metro de rayos X, que contiene una amplia base de datos con alrededor de 186 000 compuestos inorgánicos y orgánicos.
6. CTAB: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio.
7. PZC: Punto de carga cero.

8. DLVO: Teoría de estabilización que toma el nombre de los investigadores que la estudiaron **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey y **O**verbeek.
9. TEM: Microscopía de transmisión electrónica.
10. DRX: Difracción de rayos X.
11. DTA: Análisis térmico diferencial.
12. TGA: Análisis termogravimétrico
13. FTIR: Infrarrojo por transformada de Fourier
14. HRTEM: Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución.
15. PCM: Modelo de la Carga Parcial.
16. nm: Nanómetro.