



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**“Síntesis de Sistema Vítreo: SiO_2 –A–B (A= Ce_2O_3 y
B= La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 y Sm_2O_3)”**

Tesis

**Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias**

Presenta

Q.I. Claudia Elizabeth Vargas Muñiz

Director de Tesis

Dr. Gerardo Cesar Diaz Trujillo

CoDirectora de Tesis:

Dra. María Cristina Castañón Bautista

Tijuana, Baja California

Diciembre 2016

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 194

Tijuana, B. C., a 22 de noviembre de 2016

C. Claudia Elizabeth Vargas Muñiz
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema "Síntesis de Sistema Vítreo: SiO_2 -A-B (A= Ce_2O_3 y B= La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 y Sm_2O_3)"

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

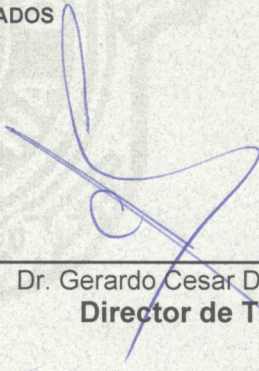
- I.- ANTECEDENTES
- II.- JUSTIFICACION
- III.- METAS
- IV.- IMPACTOS
- V.- OBJETIVOS
- VI.- MATERIALES Y METODOS
- VII.- DISCUSIONES Y RESULTADOS
- VIII.- CONCLUSIONES
- IX.- BIBLIOGRAFIA

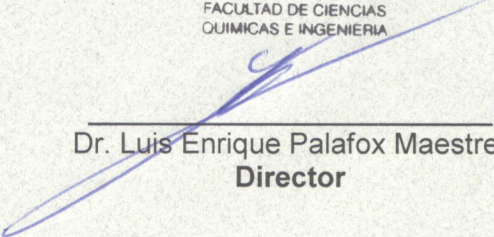
UNIVERSIDAD AUTONOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. José Luis González Vázquez
Secretario


Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo
Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

INDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
1. ANTECEDENTES.....	4
1.1 CERAMICOS.....	16
1.2 SILICATO.....	17
1.3. VIDRIOS.....	19
1.3.1 ORIGEN DEL VIDRIO	20
1.3.2 COMPOSICION DEL VIDRIO	21
1.3.3 PROPIEDADES D ELOS VIDRIOS	22
1.4 ELEMENTOS TIERRA RARAS	23
1.4.1 PROPIEDADES DE LOS ELEMETOS TIERRA RRAS	24
1.4.2 APLICACIONES DE LOS ELEMENTOS TIERRA RARAS	25
1.4.3 RECURSOS ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS	25
2. JUSTIFICACIÓN.....	28
3. METAS	29
4. IMPACTOS.....	30
5. OBJETIVOS.....	31
6. MATERIEALES Y METODOS.....	33
6.1 METODOLOGÍA.....	33
6.1.1 PROCEDIMIENTO SOL-GEL	33
6.1.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
6.2 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	38
6.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	38

6.2.1.1 INFORMACIÓN OBTENIDA DE UN DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X	40
6.2.1.2 FICHAS CRISTALOGRAFICAS.....	42
6,2.1.2.1 SISTEMA BASE EN EL $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$	42
6,2.1.2.2 SISTEMA BASE EN EL $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$	43
6,2.1.2.3SISTEMA BASE EN EL $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$	44
6,2.1.2.4 SISTEMA BASE EN EL $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$	45
6,2.1.2.5 SISTEMA BASE EN EL $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$	46
6.2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	47
6.2.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN	48
6.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	49
6.2.4.1 TRANSICIONES ROTACIONALES	49
6.2.4.2 TRANSICIONES VIBRACIONALES / ROTACIONALES	50
6.2.4.3 TIPOS DE VIBRACIONES MOLECULARES	50
7. DISCUSIONES Y RESULTADOS	52
7.1 DIFRACCION DE RAYOS X	52
7.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	58
7.3 ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO	64
7.4 MICROSCIPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE DIFRACCION DE RAYOS X	67
7.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	69
7.6 SISTEMA ADICIONAL	75
7.6.1 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$	75
7.6.2 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$	76
8 CONCUSIONES.....	78
9. BIBLIOGRAFIA	81

RESUMEN

Las tierras raras son muy importantes en la industria, ya que de ellas pueden sintetizarse materiales luminiscentes, ligantes, vidrios resistentes al agua, pantallas y láseres, entre otras cosas, ya que poseen propiedades eléctricas y magnéticas muy interesantes, para aplicaciones ópticas sobre todo. El objetivo de este proyecto es el de sintetizar un sistema binario $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, dopado con tierras raras (X= Nd, Sm, La, Pr), por el método Sol-Gel. Se caracterizó fisicoquímicamente por Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales, Espectroscopia de Difracción de Rayos X, (DRX) para identificar las diferentes estructuras cristalinas. Asimismo, se determina la microestructura por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), la cual permite identificar un promedio de tamaño de partícula de 1 μm , y se caracterizó por Microscopia Electrónica de Transmisión, para determinar el patrón de difracción de un sistema binario. Por otro lado, se realizaron evaluaciones fisicoquímicas como calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un análisis Termogravimétrico (TGA), donde se encontraron diferencias entre las temperaturas de transición vítrea y temperaturas de degradación entre el sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ solo y con las tierras raras.

INTRODUCCION

Existen diferentes elementos en la corteza terrestre que están clasificados en bloques, familias, grupos y periodos, dependiendo su número atómico, propiedades y características de cada uno de ellos. En este trabajo son de interés los elementos Lantánidos, por sus especificaciones, los 17 elementos son nombrados y clasificados como elementos del bloque “f” también llamados elementos de tierras raras (REEs). (Mohammed et al. 2012; Zhanheng, 2011). En los últimos años, se han hecho diversos ensayos para desarrollar materiales que tengan excelentes propiedades ópticas y luminiscentes, que les permitan tener múltiples aplicaciones, buena eficiencia y bajo costo. Por esta razón se han realizado diversos estudios con elementos Tierras Raras (REEs), con la idea de desarrollar materiales que satisfagan esta necesidad.

En el caso del Lantano (La), el cual se ha reportado haberse preparado en un sistema Sol-Gel, se ha encontrado que posee propiedades para ser utilizado como un material luminiscente y como ligante (Gawryszewska et al. 2016). El Cerio (Ce), el cual se ha utilizado para la manufactura de vidrios resistentes al agua, se ha publicado que requiere tratamientos a temperaturas de 900°C (Shinozaki et al. 2013). En lo que respecta al Praseodimio (Pr), el cual ha sido expuesto a un método de flujo y método de precipitación, se ha utilizado para aplicaciones ópticas y por ende en láseres (Gâcon et al. 2006). El Neodimio (Nd), el cual puede tratarse igual que al Cerio en altas temperaturas, se ha definido que puede utilizarse en pantallas de televisor o computadora, gracias a sus propiedades eléctricas y magnéticas (Blanchard et al. 2011). Por último; el Samario, puede ser utilizado para la elaboración de pigmentos para diferentes aplicaciones (Vishnu et al. 2010).

Como se ha mencionado anteriormente este proyecto demostrará que los metales “Tierras Raras” tienen propiedades que les permiten ser sistemas modificadores de red. Para tal motivo, una de las técnicas más empleadas para la síntesis de estos materiales, es técnica Sol-Gel, que constan de las siguientes etapas; Hidrólisis alcohólica, condensación,

secado y tratamiento térmico (LI et al. 2010). Zhang, (2010), utiliza sol-gel a bajas temperaturas para la síntesis de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4\text{:RE}$; donde RE son Samario y Europio. En la preparación disuelve los óxidos de Samario y Europio en HNO_3 caliente, seguido de la adición del EDTA, el medio gelante, verificando que el pH de la solución este cercano a 6.4; dicha solución en gel se lleva a un calentamiento aproximado a 160°C para la obtención del sólido. Posteriormente, se aplica tratamiento térmico y a los 800°C se favorece la sinterización del material.

Guo, (2007), preparó películas delgadas de CeO_2 y $\text{CeO}_2\text{:Eu}^{3+}$, por técnica Pechini, proceso sol-gel y un método de baño ligero. El CeO_2 fue exitosamente sintetizado por la hidrólisis del Nitrato de Cerio. Las películas muestran varias propiedades estructurales a diferentes temperaturas, que van de los intervalos de 400 a 900°C . Se realizaron ensayos de Análisis Térmico, Difracción de Rayos X, Microscopia de Emisión de Electrones, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. Las propiedades luminiscentes de las películas de $\text{CeO}_2\text{:Eu}^{3+}$, se analizan considerando la excitación del espectro de emisión. Otros resultados muestran que el CeO_2 es un buen material receptor para ser dopado con iones Tierras Raras y puede ser usado para el proceso Sol-Gel y método Pechini, logrando películas de CeO_2 de alta calidad, libre de macrocrack puras y dopadas.

Mhlongo, (2010), preparo exitosamente por el proceso sol-gel, (sustancias luminiscentes) de $\text{SiO}_2\text{:Pr}^{3+}\text{-Ce}$. La concentración de del Pr^{3+} fue de 0.2% mol, mientras que de Ce^{3+} fue en un intervalo de 0.2% a 2% mol. Mostrando alta resolución en la Microscopia Electrónica de Transmisión (HRTEM), se mostró claramente nanogrupos de Pr y Ce presentes en la matriz amorfa de SiO_2 , La Microscopia Electrónica de Emisión Escaneo (FE-SEM) indica que el SiO_2 , tiene agrupadas partículas de 20 a 120 nm , que obtuvieron una asimetría, y con el IR con transformada de Fourier, se determinó que los enlaces se incrementaron con la incorporación de iones activadores a la matriz de SiO_2 .

I. ANTECEDENTES

Se han realizado estudios para evaluar las propiedades y los efectos de granetes de gadolinio (GGG) dopados con Fe^{3+} , Ce^{3+} , y $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Los cuales fueron preparados por síntesis sol-gel, partiendo de materiales como TRIS (tri-hidroximetil-aminometano), $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ y 1,2 etanodiol como agente complejo, que se utilizaron durante el proceso. Los geles se sometieron a un tratamiento térmico de 1000°C por 10 horas. Los resultados obtenidos en este estudio demostraron, la formación de granetes con mezclas de metal, las propiedades dependen de la naturaleza del metal con el cual fue dopado. Las propiedades luminiscentes del espécimen $\text{GGG}:\text{Fe}^{3+}$ son idénticas al $\text{GSGG}:\text{Fe}^{3+}$ que muestra un efecto de fluorescencia. Para el co-dopante cerio-cromo $\text{GGG}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , se observó una luminiscencia en 720-780 nm. La más alta intensidad de emisión fue para la muestra $\text{GGG}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , la cual esta dopada al 3% (1.5 mol% Ce y 1.5 mol% Cr), La cual depende de la concentración. La muestra pura GGG se encuentra presente a la izquierda a los 730 nm del espectro de emisión (Butkute et al. 2015).

Algunas de las aplicaciones de la técnica sol gel han sido elaborar recubrimientos, en 2012, un grupo de investigadores, desarrolló un recubrimiento híbrido orgánico e inorgánico, para probar la resistencia a la corrosión del aluminio tipo AA 2024-T3. Estos recubrimientos son derivados del glicodioxypropiltrimetoxisilano (GPTMS) y aluminio tri-secbutoxido $\text{Al}((\text{OBu})\text{-Bu-s})$, con diferentes concentraciones de cerio, se depositó aluminio por un proceso dip-coating. Se investigó la resistencia a la corrosión, sus propiedades mecánicas por impedancia electroquímica; Se identificó que la concentración óptima de cerio es de 0.01M. Para explicar el recubrimiento híbrido relacionado con la concentración de cerio, se realizaron experimentos con NMR. Donde se muestra que cuando en el híbrido la concentración de cerio es mayor a 0.01 M, hay una importante modificación en la estructura, lo que mejora las propiedades mecánicas, y anticorrosivas en los recubrimientos por sol-gel (Cambon et al. 2012).

Otros estudios, evalúan el comportamiento basado en el Cerio como revestimiento aplicado en AA6060. En el orden de probar la protección proveniente del cerio en el revestimiento adicionamos ZrO_2 por sol-gel en el revestimiento y se aplica a la capa de arriba. Este año se formuló para obtener una capa superficial morfológica adecuada para que se deposite por sol-gel una delgada capa, que esté libre de cloruros, para garantizar que el sustrato estará libre de contaminantes. El cerio en las láminas no ha sido claramente identificado por el SEM, pero la presencia ha sido confirmada por el equipo GD-OES composición XPS. El espectroscopio de impedancia fue usado para determinar la corrosión y el comportamiento de ambos sistemas. Las muestras pre tratadas solo con cerio, con 1 minuto de inmersión, mostraron resultados de películas con nanómetros, mientras que, muestras con una inmersión a mayor tiempo de contacto (entre 30 min y 120 min), resultaron con un recubrimiento de baja calidad de protección. Un mecanismo para depositar el cerio en láminas es apoyándose en una solución con la intención de explicar su comportamiento. Los resultados de EIS muestran que se ha depositado por sol gel en las láminas provee mejoras en la protección contra la corrosión, exhibiendo un efecto sinérgico con CeCC, obtenido en 1 minuto de inmersión en el baño de conversión. Además el sistema consiste en la conversión de la última a la primera lámina para dar mejor protección a la corrosión que la lámina de sol gel sola (De Nicolò et al. 2016).

Por otro lado, se mezclaron óxidos $(\text{CeO})_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ con diferente contenido de $(\text{CeO})_2$ ($x = 1\text{--}20$ peso%), se prepararon por el método sol-gel. Se investigó el efecto del contenido de CeO_2 , su atmósfera, temperatura y tratamiento térmico durante la síntesis, así como la estructura del xerogel $(\text{CeO})_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ se preparó con aluminio trisec-butoxide y Ce(III) nitrato tiene posee una estructura parecida a la pseudo bohemita. Los iones de Ce(III) se estabilizan por debajo de una atmósfera reducida, las valencias están en sitios al azar en posiciones tetraédricas y octaédricas de Al_2O_3 . La cristalización de Al_2O_3 es suprimida por los rayos gamma y la textura de la mezcla de los óxidos $x(\text{CeO})_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ son estabilizados a alta temperatura. Inversamente, el tratamiento de xerogel $x(\text{CeO})_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, en una atmósfera oxidativa de ambiente, muestra una oxidación progresiva de Ce(III) a Ce(IV) ,

con cristalización por gamma de Al_2O_3 y formación de CeO_2 con fluorita como estructura a una temperatura elevada. El efecto del $(\text{CeO})_2$ en la actividad catalítica de $x(\text{CeO})_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ soportada por la catálisis de Pt y la oxidación del metano ha sido probada. La catálisis del Pt ha sido obtenida por dos métodos (1) impregnación de $x(\text{CeO})_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ con soporte H-2 PtCl_6 hidratado $6\text{H}_2\text{O}$ y (2) la preparación One-step por adición de Pt como precursor durante la síntesis sol-gel. CeO_2 contenido en la catálisis muestra una alta estabilidad más que la catálisis de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ obtenido por el método de impregnación. El efecto del soporte es menos evidente cuando la catálisis es obtenida por el método One-step. La catálisis del Pt basada en la preparación de óxidos por sol-gel, muestra una alta estabilidad térmica y resulta alta en Pt sinterizado y más resistente que los convencionales (Ferreira et al. 2010).

Se ha reportado, la preparación de películas de CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{:Eu}$ por la técnica Pechini sol-gel y por el método de recubrimiento de inmersión. El CeO_2 fue exitosamente sintetizado por la hidrólisis del nitrato de cerio. Se usó el análisis termo gravimétrico para estudiar las propiedades termoquímicas del polvo por sol-gel. Las propiedades estructurales de las películas de CeO_2 en tratamiento térmico en un rango de 400 a 900 °C fueron investigadas por difracción de rayos X, en un campo de emisión de escaneo de microscopia electrónica, y por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Las propiedades luminiscentes de las películas $\text{CeO}_2\text{:Eu}^{3+}$ fueron investigadas por el espectro de emisión por excitación. Los resultados muestran que el CeO_2 es un buen huésped para ser dopado con tierras raras por medio de proceso pechini sol-gel, el cual es un método muy utilizado por su alta calidad, libre de macro fracturas, puro y dopado de películas de CeO_2 (Guo & Qiao, 2008).

Además, se ha publicado que un hidrosol de dióxido de nano-cerio fue sintetizado por el proceso vía sol-gel, en el rango de temperatura ambiente hasta los 65°C, con un surfactante nano iónico PVP (Polivinilpirolidina). La solución con la mezcla de nitrato de Cerio y Urea, resulta visible por la reacción química debajo de la catálisis de Amonio. Los

análisis difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de transmisión (TEM), y espectroscopia de rayos X de fotoelectrón (XPS), indicaron el ingrediente coloidal y dieron información sobre la estructura nano-cristal. El coloide fue una estructura cristalina cubica centrada en cara nano-estructurada de óxido de cerio. El tamaño del coloide CeO_2 es en el rango de 10 nm o más. La aplicación de este hidrogel se puede enfocar en un agente pulidor a base de cerio en los procesos de pulimiento mecánico químico (CMP) (He et al.2012).

Se investigó la nano estructura y las propiedades ópticas y magnéticas de una sustitución cerio en películas de granetes de Itrio/hierro, con una fórmula química $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.0\text{-}0.3$) fueron exitosamente preparadas por el método sol-gel. El análisis de la microestructura muestra que en toda la película existe una estructura cubica en el granete. Los parámetros de red y el tamaño del grano incrementan al aumentar la concentración de cerio por arriba de 0.25, e indica la completa sustitución del Ce por el Itrio en los sitios. Para una película con concentraciones de $X = 0.3$, los parámetros de red permanecen sin cambios y el tamaño de grano decrece. El espesor de la película se incrementa y la rugosidad en la superficie varía con el incremento en la concentración de Cerio. Todas las películas tienen alta transparencia óptica arriba del 80%. El contenido de cerio reduce la saturación de magnetización en las películas hasta cierto límite, por encima de este límite el valor incrementa. En general los resultados muestran que las películas con concentraciones $X \leq 0.25$ muestran excelentes propiedades, por esta razón prometen ser materiales para aplicaciones en dispositivos magnético-ópticos (Ibrahim & Arsad, 2016).

En la Universidad de di Clagiari, Italia, prepararon un material por sol-gel de Cerio dopado con Lutecio e Itrio Oxiortosilicato, sus propiedades ópticas se investigaron en un ultravioleta a vacío la energía es dada por una radiación de sincrotrón. La excitación y emisión son comparadas con muestras comerciales elaboradas por el método Czochralski. El poli cristal de sol gel mostró una emisión con características comparable a las de mono

cristal pero ligeramente más pequeño en el tiempo. La medición preliminar de radio luminiscencia indico la posibilidad de aplicar la síntesis de poli cristales por sol-gel, como materiales brillantes en un rango de baja energía de rayos X (Ricci et al. 2011).

Ozturk y su grupo de investigación, preparó diferentes sustratos usando el proceso sol-gel, para sustituir el Cerio por granetes de Itrio-hierro (Ce-YIG) $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, los cuales son materiales considerados prometedores para la aplicación en dispositivos con alto rendimiento magnético y magnético-óptico. Se sustituyó el Cerio por Itrio-hierro en películas granetes, producidas por fusión con sílice, usando la técnica sol-gel con soluciones de Itrio/Cerio de radio molar 2.8/0.2. El tratamiento térmico fue aplicado a estos para depositarse de las películas granetes a un rango de temperatura de 800°C a 1000°C por 2 horas con aire. Fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para investigar su estructura y sus propiedades. Un magnetómetro fue usado a temperatura ambiente para caracterizar las propiedades magnéticas de la deposición de granetes en las películas delgadas (Öztürk et al. 2009).

Otros investigadores, sintetizo por sol-gel y evaluó las propiedades estructurales de cerio dopado de óxido de titanio, Tipo Anatasa TiO_2 (Titania) dopada con cerio al 5 mol% fue formada en partículas tamaño nanómetros de $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2\text{--NH}_4\text{NO}_3$ - complejo de ácido cítrico por el sistema sol-gel en un proceso de auto ignición. El gel precursor fue caracterizado por espectroscopia infrarroja y análisis TG/DSC. La medición del XPS muestra que el Cerio (III) fue fácilmente oxidado a Cerio (IV) a 550°C o más. Los datos de los XRD, el espectro XPS y los patrones del área seleccionada para el TEM, confirman que el Cerio (IV) se formó en una solución en el polvo de anatasa (TiO_2). Dopando el CeO_2 y desplazando de adentro al TiO_2 , transformando la fase de Anatasa a estructura de Rutilo a una alta temperatura. Por otro lado el CeO_2 fue segregado en la superficie de TiO_2 y la formación de la fase de rutilo fue acelerada durante la transformación de la fase de anatasa a rutilo al elevar la temperatura. Cuando el contenido de Cerio fue incrementado en la fase de anatasa la absorción óptica se desplazó a mayor longitud de onda, y la

absorción en la región UV-Visible y en la región visible fue por arriba de 400-500nm, claramente apareció en los espectros de reflectancia difusa, para Ce-dopado de TiO_2 (Yan et al. 2006).

En el Instituto de Corea se realizó la siguiente investigación, recuperación del elemento cerio proveniente del pulimiento líquido del vidrio. El Cerio es uno de los más importantes elementos tierras raras. La oxidación de las tierras raras ha sido investigada sobre sus promotores catalíticos para mejorar la estabilidad térmica y catalítica. El Cerio juega un papel importante en los tres caminos de catálisis y el fluido catalítico agrietado por su relevancia económica. El Cerio y otros óxidos de tierras raras han sido estudiados para una posible catálisis heterogénea para una oxidación de hidrocarburos. Los compuestos de cerio son usados como materiales abrasivos como obleas de pulimiento de vidrio. El líquido del pulimiento del vidrio tiene una alta concentración de minerales de cerio y otros elementos lantánidos (La, Nd, Pr), que están mezclados con Fe, Al y Si del proceso de pulimiento. La naturaleza heterogénea del líquido hace difícil el refinamiento de Cerio en los residuos, pero antes de ser refinado, Cerio de alta pureza puede ser obtenido reduciendo costos significativamente. El Cerio es extraído del líquido de tierras raras residuo del pulimiento del sustrato de vidrio. Inicialmente el vidrio frito y floculante es removido por flotación. El líquido recuperado con tierras raras tiene el mismo tamaño de partícula que el original, por lo cual puede ser reusado para el pulimiento del vidrio. El Cerio obtenido por una oxidación y tratamiento térmico y subsecuente a una lixiviación química. La solución de Cerio fue purificada arriba de 94% por una selectiva precipitación de especies de tierras raras (Kim J.Y. et al. 2011).

Ha surgido un gran interés en las propiedades luminiscentes de los elementos lantánidos por sus diversas aplicaciones; estudios de espectroscopia para los iones Nd^{+3} , Er^{3+} y Yb^{3+} , llamados espectros de ventana (no hay absorción en el rango cerca de 0.8-10nm) sin un rango de emisión de estos iones, es importante para un diagnóstico de emisión y aplicaciones de etiquetado. Adicionando complejos de Nd^{+3} y Er^{3+} , son muy utilizados para

encontrar la correlación entre los parámetros de intensidad de absorción y la naturaleza química de los compuestos lantánidos. En los estudios realizados se adiciono complejos con dimetil (4-metilphenylsulfonil)amidafosfato, dimetil 2-naftilsulfonilamida fosfato y dibenzilamidafosfato, en un rango de temperatura de 4 a 293 K, por la técnica sol-gel, para probar la energía específica y las características estructurales que influyen las propiedades foto físicas de los complejos de neodimio (Kasprzycka E. et al. 2015).

En la universidad de ciencia y tecnología de China, se está trabajando con nano fibras nano cintas, estas nanoestructuras han sido foco de mucha atención, por sus propiedades físicas novedosas y diferentes a otro tipo de materiales. Estos materiales a nano escala tienen potenciales aplicaciones en el desarrollo de nano dispositivos. Muchos tipos de nano fibras son fabricadas por diferentes métodos, sin embargo el equipo Guan, han hecho la preparación de nano materiales de tierras raras ortofosfato, que les provee, estabilidad química, resistencia a altas temperatura, alto punto de fusión de las tierras raras ortofostato, haciendo que estos materiales sean viables para usarse como resistentes térmicos y materiales cerámicos, encapsulado medio o permanente de ciertos tipos de residuos radioactivos como U^{4+} y Th^{4+} . Las tierras raras activaron luminiscencia en lantanos ortofosfatos, esto hace que sean materiales potencialmente candidatos para aplicaciones como fosforo, que es de alta eficiencia para emitir la luz verde de los láseres. El NdPO_4 es uno de las tierras raras ortofosfato, que tiene aplicación en láseres físicos y puede tener resistencia al calor y materiales cerámicos. El NdPO_4 Podría ser gran significado por sus propiedades de reducir los espacios dimensionales, en este estudio ellos reportan la síntesis de nano fibras ortofostafo de neodimio hexagonal y monoclinico por camino de cinética hidrotermal (Guan H. & Zhang Y. 2003).

Se estudió las propiedades físicas y químicas al dopar los poros de un vidrio por sol-gel; agua y una solución de nitrato de neodimio arriba de 2.3 mol/L, fueron usados para impregnar poros de un vidrio sol-gel por inmersión de una muestra des gasificada por un tiempo específico. El coeficiente de difusión del solvente fueron determinados usando una

técnica de diagrama. Las concentraciones del soluto en los poros de la muestra tienen un rango de diámetro de poro, que fueron determinadas por una intensidad de 740nm en la banda de absorción. La concentración depende del tiempo y la penetración absorbida por la muestra fue calculada por los coeficientes de la Ley de Fick. Los gradientes de concentración dentro de los materiales fueron producidos y controlados por el tiempo en el cual la muestra fue expuesta a la solución. Para mantener la concentración fija durante el proceso de secado, la movilidad del solvente debe ser más rápido que el soluto. Cuando la muestra fue sinterizada a 1000 K se incorporó el neodimio dentro de la red de vidrio. Se mostró que los lentes se pueden producir con los dos índices de gradientes, divergente y convergente (Koone D. N. & Zerda T.W. 1994).

Un grupo de investigadores de Alabama y Houston en febrero de 1987, coordinados por K. Wu y Poaul Chu, descubrieron el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con $T_c = 92\text{K}$. Desde entonces diferentes grupos de investigadores se han propuesto aumentar las temperaturas de transición, pero ninguno de ellos han sido reproducibles o confirmados independientemente por otros laboratorios (Cyrot M. y Davor P. (1992). El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ de estructura ortorrómbica fue el primer material superconductor sobre los 77 K, punto de ebullición del nitrógeno. En este trabajo se preparó el material superconductor $\text{Yb}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ por el método de reacción de estado sólido, dopando el sistema superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ por medio de la sustitución en la posición de Ytrio por las tierras raras Yterbio o Samario en la estructura estequiométrica del material; manteniendo la composición (Yb,Sm) 123, con porcentajes de 60% y 40%, respectivamente. Se realizó la caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX), el refinamiento por medio del programa GSAS, permitió establecer que el material tiene una estructura ortorrómbica, la cual es consistente con lo reportado para el sistema, y se determina la temperatura crítica (T_c) a través de la medida de resistividad eléctrica por el método de las cuatro puntas, obteniéndose una temperatura mayor a $T_c = 101\text{ K}$, el difracto grama permite inferir que la perovskita superconductora $\text{Yb}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ se encuentra en la misma fase de la familia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Martínez B. D. et al. 2008).

Se sintetizaron sistemas ternarios tomando como base la sílice y de escandio, $\text{Sc}_{1.26}\text{Pr}_{3.74}\text{Si}_4$, $\text{Sc}_{3.96}\text{Nd}_{1.04}\text{Si}_4$, $\text{Sc}_3\text{Pr}_2\text{Si}_4$, fueron determinados por difracción de rayos X de cristal simple. Estos compuestos cristalizan con tres diferentes sustituciones derivadas de la estructura ortorrómbica de Sm_5Ge_4 , conteniendo una distribución de varios átomos de tierras raras en los tres sitios del Sm. Durante el secado la fase que equilibra el sistema Sc-Pr-(Nd)-Si a 600 °C, los compuestos ternarios refinan su composición. El análisis químico del cristal muestra que esa distribución es controlada por el tamaño y factor atómico (Kotur B.Ya. et al. 1997).

El desarrollo de materiales cátodos se ha convertido en extrema importancia. El cátodo comercial LiCoO_2 , es un material con muchas desventajas, como son, elevado precio, toxicidad, débil en la sobre carga y limitado recursos del material. Por este motivo se han dopados con neodimio $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ materiales cátodos sintetizado exitosamente por el método sol-gel, asistido con ácido cítrico. Las muestras de Neodimio ($x \leq 0.10$) han desarrollado estructuras monoclinicas de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ con un alargamiento en el volumen de la celda. Todas las muestras presentan características de paramagnetismo en $4 \leq T \leq 300$ K, pero el magnetismo es susceptible a las muestras de Nd. Las composites dopados de Nd muestran mejores propiedades electroquímicas que las que no están dopadas. Entre ellos, el neodimio $\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Nd}_{0.05}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, tiene mejor capacidad para las pantallas y estabilidad, presenta la primera capacidad de descarga de 129.2Mah g^{-1} a 1 C en rango de voltaje de 3.0 – 4.3 V, 21.7% más alto que la muestra $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ y la capacidad de perder ocurre antes de los 100 ciclos. La alta estabilidad estructural, baja resistencia a la transferencia de carga y rápida difusión de Li^{3+} en la presencia de Nd^{3+} son responsables por la electroquímica y la presencia de Nd dopado en los materiales cátodos (Liu L. et al. 2015).

En España, un grupo de investigadores desarrollo un recubrimiento reflectante para un colector en polvo. Los colectores solares térmicos presentan, independientemente del

tipo de aplicación y temperatura de operación, una cubierta de vidrio, para reducir las pérdidas térmicas por conducción–convección. Generalmente se emplea vidrio con bajo contenido de hierro en colectores planos y vidrio borosilicato en cilindro-parabólicos. Estos vidrios presentan para los espesores usuales, una transmitancia entre 0,90 y 0,92, de forma que en el vidrio se pierde entre un 8 y 10% de la radiación solar disponible. Con el fin de reducir estas pérdidas se emplean recubrimientos anti reflectantes. El mejor material anti reflectante para el vidrio es sílice que presenta un índice de refracción muy bajo (1,45), frente al (1,52) que presenta el vidrio, lo que permite solo ligera reducción en las pérdidas por reflexión. Con el fin de reducir al máximo estas pérdidas es necesario emplear sílice porosa de forma que el índice de refracción disminuya a 1,30. Los diferentes recubrimientos anti reflectantes comerciales se producen por pulverización catódica y sol-gel, usando la vía coloidal con muy buenas propiedades ópticas pero pobres propiedades mecánicas por lo que sufren una fuerte degradación durante su uso a intemperie (Morales A. et al. 2004).

Por último, se diseñaron y sintetizaron una variedad de ligantes orgánicos, para la preparación de complejos de lantánidos con las funciones deseadas. El (N,N'-bis(salicylidene)-ethylenediamine) (Scheme 1) es el ligante orgánico mejor conocido con N_2O_2 , ha sido modificado dependiendo sus funciones esperadas. Es conocido que este tipo de ligantes se usan para estabilizar diferentes metales en varios ambientes de coordinación. Por esta razón el equipo de investigadores de Chen Chuan, hizo reaccionar el (N,N'-bis(2-oxy-3methoxybenzylidene)-1,2-Phenylenediamine (H_2L) con diferentes sales de Cerio, acetato de cerio hexahidratado, nitrato de cerio hexahidratado y cloruro de cerio hexahidratado y se permitió tipos de complejos de Ce(IV). Se obtuvieron 3 complejos (1) $[\text{Ce(IV)(L)}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2]$, (2) $[\text{Ce(IV)(L)}_2]$ y (3) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce(IV)(L)}_2](\text{PF}_6)_2$. Los análisis de rayos X, revelan que los complejos 1 y 3 son distorsionados con estructura mononuclear tipo sándwich, mientras que el complejo 2 es una estructura mononuclear cruzada. Todos los iones ce(IV) tienen ocho coordinaciones por cuatro iminas átomos de nitrógeno y cuatro átomos de oxígeno de grupos hidroxifenólicos para dos ligantes. Los complejos 1-3

representan unos cuantos conocidos complejos tipo Ce(IV), presentan un electrón para la oxidación reversible y otro para la reducción sin la necesidad de la ventana electroquímica de CH_3CN (Chen C., et. al 2013).

Actualmente nuestras tareas, trabajos, escuelas, es decir nuestra vida diaria está rodeada de las aplicaciones de los diversos materiales, lo que hace que nuestro mundo sea más cómodo y versátil; con esta idea se han desarrollado nuevos productos que suplen, innovan o mejoran una necesidad, en el hogar o la industria.

Askeland & Phulé, (2004), sugiere que estos materiales se pueden clasificar de diferentes maneras, es decir, lo que él llama “el tetraedro de la ciencia e ingeniería de materiales”, donde cada punto se refiere a una característica del material, ejemplo: El primer punto: se refiere al desempeño (propiedades físicas) y los costos; El punto A: La composición; El punto B: La microestructura y el Punto C: La síntesis y procesamiento, los cuales están relacionados entre sí para conocer las aplicaciones del material.

Askeland & Phulé, (2004), también clasificó los materiales en cinco grupos dependiendo sus propiedades, aplicaciones y características, las categorías son las siguientes:

1. *Metales y aleaciones*: Tienen alta resistencia, rigidez, ductilidad o formabilidad y resistencia al impacto, las aleaciones es la unión de dos o más metales o incluso un no metal; son materiales estructurales para carga y magnéticos.

2. *Cerámicas, Vidrios y Vitrocerámicos*:

a) La cerámica es un material cristalino inorgánico, son resistentes y duras pero quebradiza, tienen alta resistencia térmica y a la compresión. Se divide en cerámica tradicional y se utiliza como vajillas, ladrillos y refractarios, la cerámica avanzada la cual se utiliza en microprocesadores, inductores, aislantes eléctricos, sensores y comunicaciones.

b) Los vidrios son materiales amorfos con frecuencia derivado de un líquido fundido, el término amorfo se refiere a que no poseen un orden regular en sus átomos, se utilizan en el hogar y automóviles; los vidrios de sílice de alta pureza se usan como fibra óptica.

c) *Vitrocerámicos*: son materiales que se tratan de manera térmica y forman cristales pequeños dentro de ellos, lo que les hace más resistentes y se utilizan como sustratos para telescopios.

3. *Polímeros*: son materiales orgánicos producidos por un proceso llamado polimerización, dentro de esta clasificación se encuentran los adhesivos. Se dividen en tres grupos, los termoestables, termoplásticos y elastómeros. Los polímeros son buenos aislantes térmicos y eléctricos, tienen buena resistencia a sustancias químicas corrosivas y a la temperatura. Tienen múltiples aplicaciones incluyendo chalecos antibalas, CD's, y dispositivos electrónicos.

4. *Semiconductores*: basados en silicio, germanio, arseniuro y galio, usados en computación y en electrónica, la conductividad eléctrica está entre los cerámicos y los conductores metálicos, se utilizan como diodos, transistores y circuitos integrados.

5. *Materiales Compuestos*: Es la combinación de dos materiales distintos e insolubles para producir propiedades que no se encuentran en materiales sencillos, se utilizan diferentes fibras las cuales les producen materiales ligeros, resistentes, dúctiles, resistentes a la temperatura y al impacto, se utilizan en partes de avión, vehículos aeroespaciales, equipo deportivo, palos de golf etc (Askeland & Phulé, 2004). Para nuestro trabajo de investigación, nos centraremos en la segunda clasificación, comenzaremos a describir cada uno de ellos.

1.1. Cerámicos

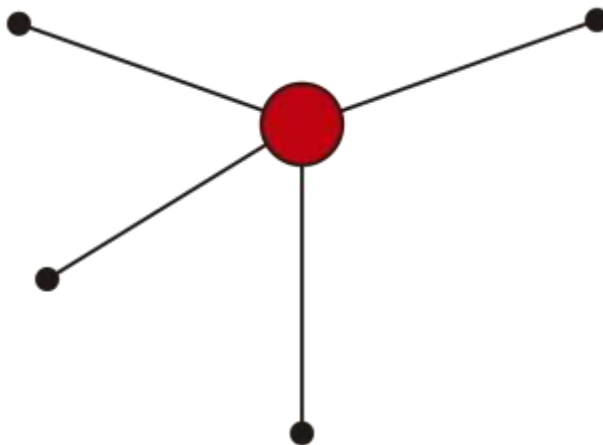
El término "cerámica" proviene de la palabra griega "keramikos", que significa "cosa quemada", indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.

Los materiales cerámicos se definen como materiales inorgánicos y no metálicos, cuyos enlaces interatómicos pueden ser de carácter totalmente iónico, o bien de carácter predominantemente iónico con algún carácter covalente (Callister, 2002). Por esta razón las cerámicas tienen diversas propiedades como “elevadas temperaturas de fusión y alta resistencia a la compresión, sin embargo algunas cerámicas a mayor rapidez de deformación más lenta y a elevadas temperaturas las cerámicas muestran un comportamiento súper plástico”, También se debe recordar que los valores de la resistencia, tensión y flexión muestran variaciones considerables, ya que la resistencia de los materiales cerámicos depende de la distribución de los tamaños de las imperfecciones y no se ve afectada por los movimientos de dislocaciones (Askeland & Phulé, 2004).

Los materiales cerámicos se utilizan en una amplia gama de tecnologías como refractarias, bujías, dieléctricos en capacitadores, sensores, abrasivos, medios de grabación magnética, etc. El transbordador espacial utiliza aproximadamente 25 000 losetas cerámicas ligeras, reutilizables y muy porosas que protegen el fuselaje de aluminio del calor generado durante el reingreso en la atmósfera terrestre. Estas losetas están fabricadas de fibra de sílice de alta pureza y sílice coloidal recubierta de un vidrio de silicato de boro. Los materiales cerámicos se utilizan también como recubrimientos, los vidriados son cerámicos aplicados a vidrios y los esmaltes se aplican a metales. El sílice y la alúmina es la principal aplicación de la cerámica, sin embargo cumple funciones en la industria, eléctrica, magnética, óptica, automotriz, Mecánica estructural, biomédica, química y domestica entre otras (Askeland & Phulé, 2004).

1.2. Silicato

Los silicatos son materiales compuestos principalmente por silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre; por consiguiente, la mayor parte de suelos, rocas, arcillas y arenas son clasificados como silicatos. En lugar de caracterizar las estructuras cristalinas de estos materiales en términos de celdillas unidad, es más conveniente utilizar varias combinaciones de tetraedros de SiO_4^{-4} (Figura 1). Cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno, los cuales están situados en los vértices del tetraedro; el átomo de silicio está colocado en el centro. Puesto que ésta es la unidad básica de los silicatos, frecuentemente se considera una entidad cargada negativamente. A menudo los silicatos no son considerados iónicos puesto que tienen un significativo carácter covalente en los enlaces Si-O, los cuales son direccional y relativamente fuertes. Independientemente del carácter del enlace Si-O, existe una carga $^{-4}$ asociada con cada tetraedro de SiO_4^{-4} , puesto que cada uno de los cuatro átomos de oxígeno requiere un electrón extra para alcanzar una estructura electrónica estable. Las varias estructuras de los silicatos se originan a partir de las distintas maneras en que las unidades de SiO_4^{-4} pueden combinarse en distribuciones de una, dos o tres dimensiones (Callister, 2002).

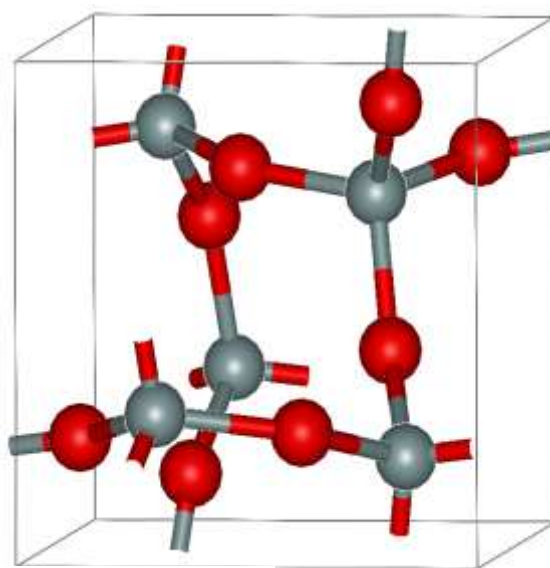


Fuente: Callister, 2002

Figura 1. Tetraedro Silicio-Oxígeno SiO_4^{-4}

Químicamente, el silicato más sencillo es el dióxido de silicio, o sílice (SiO_2). Estructuralmente, es una red tridimensional que se genera cuando todos los átomos de

oxígeno de cada tetraedro son compartidos con tetraedros adyacentes. Por consiguiente, el material es eléctricamente neutro y todos los átomos tienen estructuras electrónicas estables. En estas circunstancias, la relación entre los átomos de Si y O es 1:2, tal como está indicado por la fórmula química. Si todos los tetraedros se colocan de una forma regular y ordenada, se forma una estructura cristalina. Existen tres formas cristalinas polimórficas primarias de la sílice: cuarzo, cristobalita (Figura 2) y tridimita. Sus estructuras son relativamente complicadas, y comparativamente abiertas; o sea, los átomos no están empaquetados al máximo. Como consecuencia, estas sílices cristalinas tienen densidades relativamente bajas; por ejemplo, a temperatura ambiente, el cuarzo tiene una densidad de sólo $2,65 \text{ g/cm}^3$. La resistencia del enlace Si-O se refleja en una temperatura de fusión relativamente alta, 1710°C (Callister, 2002).



Fuente: Callister, 2002

Figura 2. Distribución de los átomos en una celda unitaria de cristobalita un polimorfo de SiO_2

La sílice puede también existir como sólido no cristalino o vidrio, con un alto grado de distribución atómica al azar, lo cual es característico del estado líquido; este material se

denomina sílice fundida, o bien sílice vítrea. De la misma manera que en la sílice cristalina, el tetraedro SiO_4^{-4} es la unidad básica; más allá de esta estructura existe un desorden considerable. Las estructuras de la sílice cristalina y de la sílice no cristalina se comparan esquemáticamente en la Figura 3. Otros óxidos (p. ej., B_2O_3 y GeO_2) también pueden formar estructuras vítreas, porque la cristalización ocurre con alguna dificultad al enfriarse a partir del líquido. Los vidrios inorgánicos más comunes, que son los utilizados como recipientes, en ventanas y otras aplicaciones, a los cuales se les han añadido otros óxidos, tales como CaO y Na_2O . Los cationes de estos óxidos (Na^+ , Ca^{2+}) encajan en la distribución y la modifican hasta el punto de que la formación de una estructura vítrea es más probable que una cristalina (Callister, 2002).

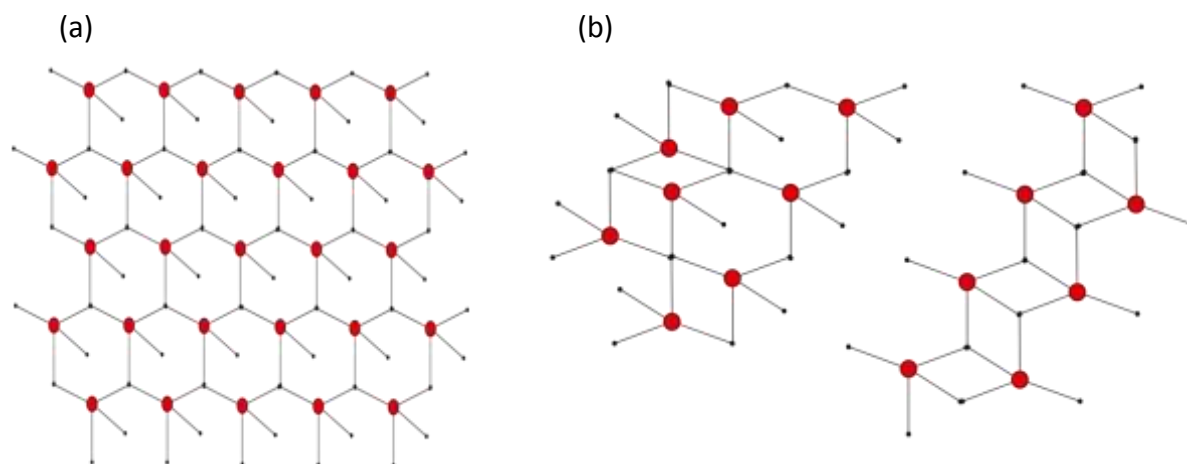


Figura 3. Esquemas bidimensionales de: (a) SiO_2 cristalino y (b) SiO_2 amorfo

1.3. Vidrios

Material sólido inorgánico y amorfo, es decir, ofrece una mezcla única de propiedades dado que sus átomos o iones no están ensamblados en sus “arreglos” regulares y periódicos. Sin embargo existen vidrios a los que se ha controlado diferentes parámetros y se han desarrollado vidrios con características específicas. Para rapidez de enfriamiento y fundiciones de alta viscosidad puede haber insuficiente tiempo para que se formen y crezcan núcleos. Cuando esto sucede la estructura líquida se coloca en su sitio y se forma

un sólido amorfo o vítreo. Algunas aleaciones con composiciones especiales, poseen estructuras cristalinas que forman materiales amorfos si se enfrían con rapidez a partir de su fundición, a estos materiales se les conoce como Vidrios metálicos. Que alcanza rapidez de enfriamiento de $10^6\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ por medio de la formación de cintas delgadas, sin embargo ya se han realizado vidrios metálicos voluminosos mayores a 1 pulgada de grosor (Paul, 2012).

Otros materiales que usan la formación de núcleos controlada son los vidrios de color y el vidrio fotocromico (vidrio que cambia de color o tinte al exponerse a la luz del sol). En estos materiales que deberían ser amorfos se nuclean nano cristalitos de diferentes materiales. Los cristales son opacos y por lo tanto no vuelven opaco al vidrio (Paul, 2012). Vidrios-cerámicos, el término se refiere a materiales de ingeniería que comienzan como vidrios amorfos y terminan como cerámicas cristalinas con un tamaño de grano ultra fino. Estos materiales son casi libre de porosidad, mecánicamente más resistentes y más resistentes al impacto térmico.

La formación de la nucleación no ocurre con facilidad en los vidrios de silicato, sin embargo se pueden introducir, agentes de formación de núcleos como la Titania (TiO_2) y la Zirconia (ZrO_2). Una vez formado el vidrio se puede calentar para formar de manera deliberada cristales ultra finos, obteniendo un material con una tenacidad mecánica y una resistencia al impacto térmico considerables. La cristalización de estos vidrios continua hasta un 99% de cristalinidad, si el tamaño de grano se mantiene pequeño (entre 50 y 100 nm), los vidrios pueden ser transparentes. Con el tiempo todos los vidrios se cristalizaran como resultado de la exposición a temperaturas altas por periodos largos, sin embargo para producir un vidrio-cerámico la cristalización debe controlarse cuidadosamente (Paul, 2012).

1.3.1 Origen del vidrio

El vidrio es uno de los materiales que más se utilizan desde la antigüedad, debido a su composición química y proceso de forma natural. Los primeros vidrios que se conocen son

los que se formaron en las primeras etapas de la tierra, es decir, la presión, calor y materia que desprende los volcanes, ejemplos de ellos son la piedras provenientes de las magmas conocidas como la obsidiana, que por el enfriamiento repentino, no llegó a cristalizar y formó una roca compacta, anhidra con naturaleza ácida que se suele presentar con bordes redondeados, brillantes, traslucidos o transparentes, de color pardo, gris oscuro, o más raramente con tonalidades verdes o rojizas, también puede presentar irisaciones que se deben a la presencia de micro burbujas. Esta piedra puede encontrarse en zonas volcánicas como las Islas Lipari, Hungría, Islandia, Azores, Canarias, México, etc. (Mayer, 2008, Pág.63). Sus usos son diversos, con fines religiosos, como ornamento en collares y pulseras para los sacerdotes de la época, para hacer puntas para flechas y cuchillos; debido a la versatilidad de sus aplicaciones tuvo gran demanda para estas culturas.

Actualmente, no existe evidencia de donde se descubrió el vidrio, cada cultura tiene sus propias leyendas sobre este descubrimiento, sin embargo las piezas de vidrio más antiguas que se conocen se han hallado en Egipto, inspirados en las técnicas de artesanos sirios; al expandirse el territorio y poderío egipcio, se sabe que estos adoptaron a varias civilizaciones; se cree que entre estas se encontraba el pueblo sirio, los cuales eran grandes alfareros y mantenían sus procedimientos muy arraigados, por esta razón se cree que los primeros en moldear el vidrio fueron los sirios. Por lo tanto, los principales productores y las más importantes vidrieras se localizaban en esta región incluyendo Tebas hasta el creciente imperio romano, dando lugar grandes avances tecnológicos y científicos mediante el uso de las técnicas de fundición ya conocidas alrededor del cuarto milenio A.C., las cuales dieron lugar a la aparición de técnicas de vidrioado (Mayer, 2008, Pág.63).

1.3.2 Composición del vidrio

Un vidrio está compuesto por sílice (SiO_2), el cual es uno de los compuestos más abundantes en la corteza terrestre, pues de este material está compuesta la arena, los vidrios forman un grupo familiar de cerámicas; las aplicaciones típicas son recipientes,

ventanas, lentes y fibra de vidrio. Tal como ha sido mencionado anteriormente, los vidrios son silicatos no cristalinos que contienen otros óxidos, principalmente CaO , Na_2O , K_2O y Al_2O_3 , los cuales influyen en las propiedades del vidrio. Un vidrio típico de cal y sosa está formado por aproximadamente 70% en peso de SiO_2 , el resto es principalmente Na_2O (sosa) y CaO (cal). Las composiciones de varios materiales vítreos están indicadas en la Tabla 1. Posiblemente las dos principales propiedades de estos materiales son su transparencia óptica y la facilidad con que pueden fabricarse (Paul, 2012).

Tabla 1. Composición y características de algunos vidrios comerciales comunes

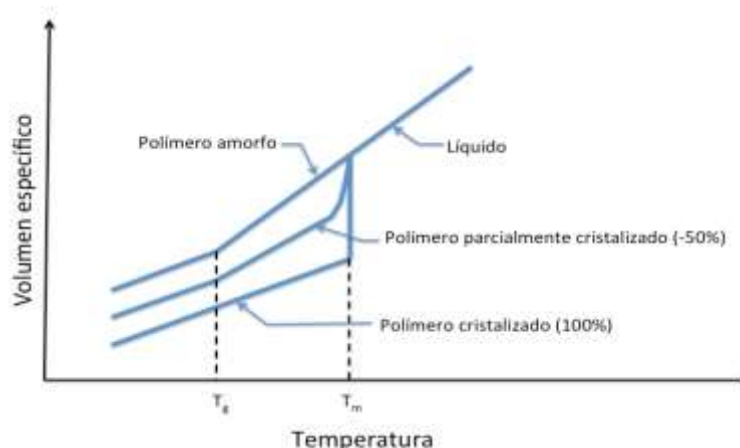
Tipos de Vidrio	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	B_2O_3	Otros	Características y aplicaciones
Sílice fundida	99.5						Alta temperatura de fusión, muy bajo coeficiente de dilatación (resistente al choque térmico)
Sílice (96%) (Vycor)	96				4		Resistente al choque térmico y al ataque químico: material de laboratorio
Borosilicato (Pyrex)	81	3.5		2.5	13		Resistente al choque térmico y al ataque químico: material para hornos
Recipientes (Sosa-Cal)	74	16	5	1		4 MgO	Baja Temperatura de fusión, conformación fácil, durabilidad
Fibra de vidrio	55		16	15	10	4 MgO	Fácilmente estirada en forma de fibras, materiales compuestos de resina-vidrio
Vidrio óptico "Flint"	54	1				37 PbO, 8 K ₂ O	Alta densidad y alto índice de refracción: lentes ópticas
Vitrocerámica	70			18		4.5 TiO ₂ , 2.5 Li ₂ O	Facilmente fabricada; resistente, resiste el choque térmico; material para hornos

Fuente: (Callister, 2002)

1.3.3 Propiedades de los vidrios

Antes de empezar a estudiar las técnicas de conformado de los vidrios, se presentarán algunas de las propiedades de estos materiales que son sensibles a la temperatura. Los materiales vítreos, o sea no cristalinos, no solidifican de la misma manera que los materiales cristalinos. Al enfriar, el vidrio se hace cada vez más viscoso de forma continua a medida que la temperatura disminuye; no existe una temperatura definida a la cual el

líquido se transforma en sólido, tal como ocurre en los materiales cristalinos. De hecho, una de las distinciones entre materiales cristalinos y no cristalinos, se basa en la dependencia del volumen específico (o volumen por unidad de peso, o sea, el recíproco de la densidad) con la temperatura, tal como se ilustra en la Figura 4. En el caso de los materiales cristalinos, existe una disminución discontinua en volumen a la temperatura de fusión, T_m . Sin embargo, para los materiales vítreos, el volumen disminuye continuamente con la reducción de temperatura; la temperatura a la cual se produce un ligero cambio en la pendiente, se denomina temperatura de transición vítrea, T_g . Por debajo de esta temperatura, se considera que el material es un vidrio; por encima, primero es un líquido sub-enfriado, y, finalmente, un líquido (Paul, 2012).



Fuente: Callister, 2002

Figura 4. Comportamiento del V específico con la T de materiales cristalinos y amorfos

Una Vez que conocemos las propiedades de los materiales cerámicos, conoceremos un poco más a fondo sobre los diferentes elementos con los cuales las doparemos para obtener los materiales del cual el trabajo es objeto.

1.4 Elementos Tierras Raras

Elementos tierras raras por sus siglas (REEs), son los elementos situados en la tabla periódica en el bloque f, especialmente el grupo de los Lantanos, el cual consiste de 15

elementos, con los números atómicos (Z) del 57 al 71, los elementos Escandio (Z=21) e Itrio (Z=39) tienen propiedades semejantes, por esta razón se incluyen a la lista de los REEs, haciendo un total de 17 elementos. (Mohammed et al. 2012; Zhanheng, 2011), (James, 2007). En la Tabla 2 y 3. Muestran algunas de las propiedades de los elementos de interés para nuestra investigación.

Tabla 2. Tabla Comparativa de los elementos tierras raras

Elemento	Lantano	Cerio	Praseodimio	Neodimio	Samario
Símbolo	La	Ce	Pr	Nd	Sm
No. Atómico	57	58	59	60	62
Masa Molecular g/mol	138.91	140.12	140.907	144.24	150.35
Estado de oxidación	+3	+3 y +4	+3	+3	+3
Radio Iónico A°	1.15	1.01	1.09	1.09	1.04
Radio Atómico A°	1.87	1.81	1.82	1.82	1.66
Radio Covalente A°	1.69	1.65	1.65	1.64	1.66
Electronegatividad	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1
Configuración Electrónica	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Punto de Fusión °C	57	58	59	60	62
Punto de Ebullición °C	138.91	140.12	140.907	144.24	150.35
Densidad kg/m³	6146	6689	6640	6800	7353
Conductividad Eléctrica S/m	1,26·10 ⁶	1,15·10 ⁶	1,48·10 ⁶	1,57·10 ⁶	0,956·10 ⁶
Conductividad Térmica W/(K·m)	13,5	11,4	12,5	16,5	13,3

Fuente: Mohammed et al. 2012; Zhanheng, 2011

1.4.1 Propiedades de los elementos tierras raras

Metales lantánidos y actínidos, son elementos del bloque f, lo que les da propiedades ópticas, luminiscentes, a estos metales. Los iones lantánidos han atraído la atención por sus propiedades ópticas únicas, las funciones que realizan, utilidad en la industria y las aplicaciones que incluyen láser, amplificadores, comunicaciones, diodos orgánicos de emisión de luz y pigmentos inorgánicos (Vishnu et al. 2010).

1.4.2 Aplicaciones de los elementos tierras raras

Para tener una visión más clara de las aplicaciones de estos elementos, se elaboró la siguiente tabla.

Tabla 3. Aplicaciones de los elementos REEs

Tierra Rara	Método utilizado	Aplicaciones	Referencia
Lantano	Síntesis Sol-gel	Materiales luminiscentes, ligantes	Gawryszewska et al. 2016
Cerio	Reacción de tratamiento a temperatura de 900°C.	Vidrios resistentes al agua.	Shinozaki et al. 2013
Praseodimio	Método de flujo y método de precipitación	Aplicaciones ópticas, Laser.	Gâcon et al. 2006
Neodimio	Reacción de tratamiento a temperatura de 900°C.	Propiedades eléctricas y magnéticas, Pantallas	Blanchard et al. 2011
Samario	Síntesis en calcinación y auto refrigeración.	Elaboración de pigmentos	Vishnu et al. 2010

Fuente: James, 2007

1.4.3 Recursos elementos de tierras raras (REEs)

En 2011, había cerca de 34 países que tienen depósitos de elementos tierras raras en todo el mundo, por lo tanto ya no son tan raros, se espera que otros países cuenten también con estos recursos, solo que no han sido descubiertos; prueba de ello son los numerosos depósitos de elementos que hay por todo el mundo.

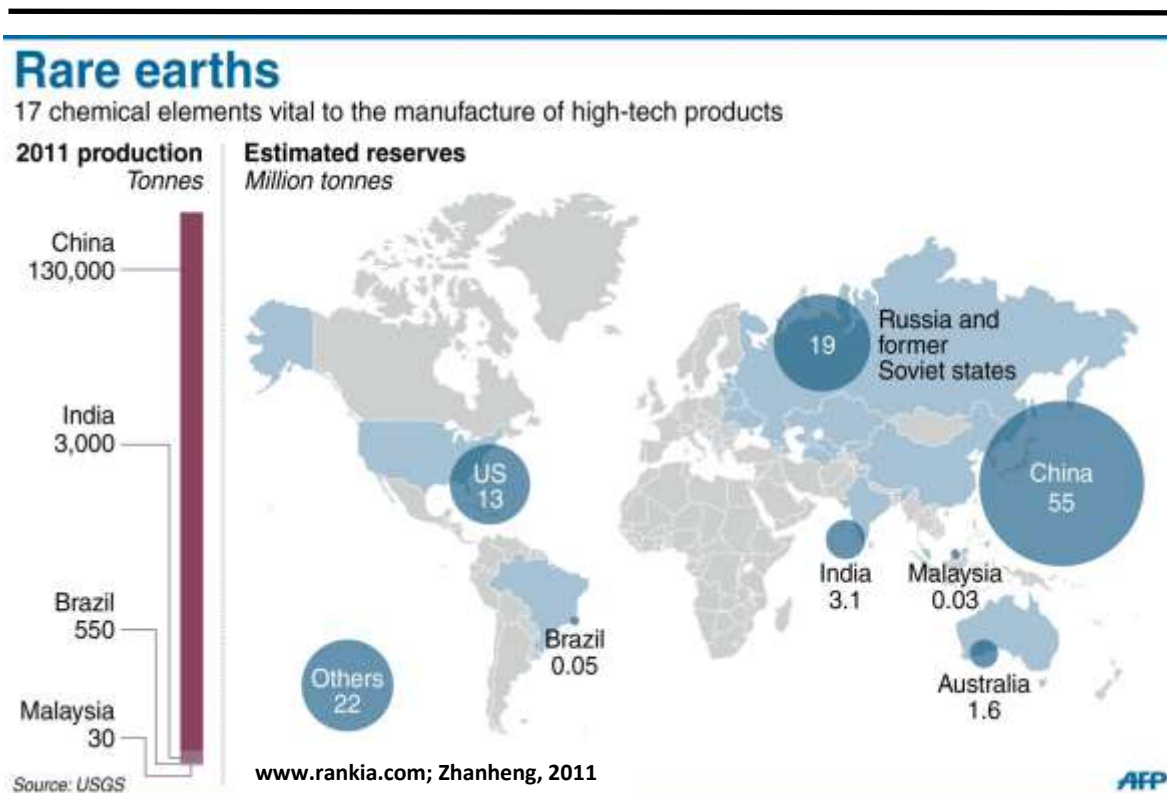


Figura 5. Reserva global de Tierras Raras

Los elementos de tierras raras se pueden agrupar en tres grupos, los elementos de tierras raras ligeros (La, Ce, Pr, Nd), medianos y elementos de tierras raras pesados (Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y), el Pm queda excluido porque no existe en la naturaleza. (Zhanheng, 2011). Este agrupamiento se hizo con el objetivo de conocer que tan ricos son los recursos de una mina productora de estos elementos, pues debido a que algunos de ellos tienen mayor demanda que otros, además sus costos de extracción y mercadeo son diferentes. Chen Zhanheng afirma que en Canadá hay muchas pequeñas reservas de tierras raras con un buen contenido de metales raros pesados los cuales atraen la inversión y explotación económica. Sin embargo una los resultados del proceso de extracción muestra que la extracción de los REEs toma aproximadamente 10 días, desde que se extrae de la mina hasta que se produce el Óxido (R_2O_3) (Mohammed et al. 2012).

Según datos de la According to the United States Geological Survey, en 2009 China fue el principal proveedor, consumidor y proveedor de REEs en el mundo, con más de 1.6 millones de toneladas que fueron producidas desde 1987 al 2010, debido a que los

principales depósitos están en China, Canada y Brasil, siendo este último uno de los países más antiguos en producir REEs desde 1884, además para en 2010, Brasil es el país que contiene los más grandes depósitos de tierras raras en el mundo y produciendo 9500 toneladas (James, 2007).

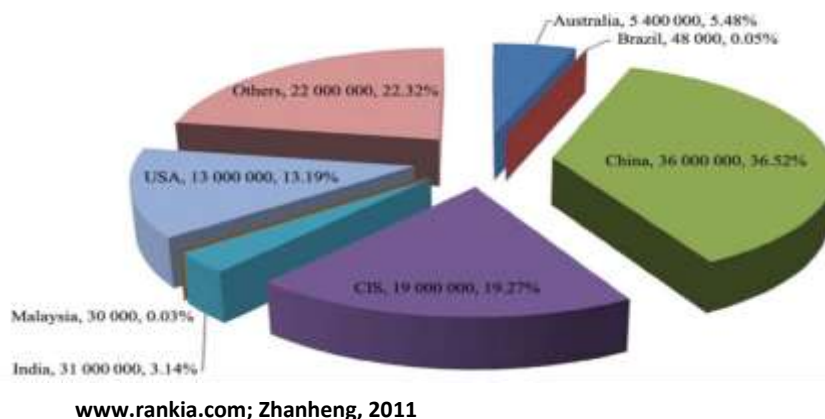


Figura 6. Gráfico de reserve de tierras raras del 2009 (Zhanheng, 2011).

Sin embargo, estudios demuestran que para el 2015, china será nuevamente el mayor proveedor con al menos 85 mil toneladas. El futuro de la industria de tierras raras es muy prometedora, pero se debe de tomar en cuenta lo siguiente, no todos los depósitos son económicamente explotables, debe de analizarse esta situación; Los productos elaborados con este material dependen del objetivo del consumidor y de la pureza de los depósitos y por último se debe de tomar en cuenta que se deben de pagar las licencias necesarias, debido a que muchos de los depósitos contienen elementos radioactivos como el Torio y el costo debe ser competitivo (Zhanheng, 2011).

2. JUSTIFICACIÓN

Los elementos tierras raras se han considerado uno de los cuatro recursos naturales más importantes después del aceite, agua y el mineral de hierro, además son usados en diferentes productos con aplicaciones en la industria eléctrica y óptica, los REEs más comunes son Cerio, Lantano, Neodimio e Iterbio, siendo el Cerio (60 ppm) más abundante que el Plomo y la Plata en la corteza terrestre y en mayor cantidad que el Cobre (Mohammed et al. 2012).

Las Tierras Raras a base de; La, Ce, Eu, Nd, Pr y Sm tienen propiedades en común; son suaves, maleables, dúctiles, generalmente plateados, plateados-blancos color gris y usualmente reactivos a altas temperaturas. Tienen una alta conductividad térmica, su número de oxidación es $+3$, tienen un radio iónico similar (Mohammed et al. 2012). Tienen buenas propiedades ópticas; refractan, emiten y absorben la luz, por esta razón son utilizados en la industria eléctrica (microprocesadores, circuitos integrados etc.), y en óptica (microscopios, pantallas LED y LCD), además de su resistencia mecánica y térmica.

Se tiene el interés particular de estudiar sistemas binarios a base de $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, que sean dopados por otra Tierra Rara y el evaluar su efecto en el sistema vítreo resultante primeramente por medio de una caracterización Química, Mineralógica Morfológica y Térmica, a fin de posteriormente el poder dirigir aplicación puntual, extendiendo su aplicación en sistemas electrónicos y ópticos.

3. METAS

3.1 Científicas:

Obtener una variedad de sistemas binarios $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a escala manométrica, mediante la técnica de Sol-Gel, y doparlos con cuatro tipo de Tierras Raras: La, Pr, Nd y Sm. Caracterizarlos; Química, Mineralógica Morfológica y Térmicamente y evaluar su estabilidad amorfa como vidrios o su cristalización al aplicar tratamiento térmico.

3.2 Cuerpo académico:

Continuar la investigación realizada a partir de 1988 que se ha estado iniciando en la Universidad Autónoma de Baja California en el área de materiales mineralógicos no-metálicos primordialmente en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería e integrarse a actividad de Cuerpo Académico de Química Aplicada con los CAs; Sistemas Empotrados Aplicados a Comunicación, Fotónica, Instrumental y Control y Ingeniería y Tecnología en Energías Renovables y da continuidad a la colaboración nacional mediante los Cuerpos Académicos de: Fenómenos Ópticos (USON), Instituto de Investigación en Materiales (UNAM).

3.3 Formación de recursos humanos

Posteriormente, se espera fortalecer la investigación realizada hasta hoy, por medio del programa de la Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, orientada a la investigación y desarrollo de materiales, y en especial la consolidación de la investigación en minerales no-metálicos, mediante rutas alternas de síntesis.

3.4 Divulgación:

Difundir la investigación a nivel nacional e internacional por medio de publicaciones y participación en congresos. Se considera el poder presentar al menos un trabajo para Congreso Internacional y una publicación internacional en donde se involucren al menos dos integrantes de Cuerpo Académico.

4. IMPACTOS

4.1. Impacto científico

Identificar las propiedades de nuevos materiales; generar diversas líneas de investigación que impulsen el desarrollo de nuevos materiales, más eficientes que los que se utilizan actualmente, así como el desarrollo de procedimientos para la elaboración de materiales semiconductores, particularmente aquellos que permitan el uso de sistemas binarios $\text{SiO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$ dopados con cuatro tipo de Tierras Raras: La, Pr, Nd y Sm de manera independiente.

4.2. Impacto tecnológico

Generar tecnología a partir de nuevos materiales es una de las ventajas de este proyecto, lo cual representa una oportunidad para mejorar la economía, pues empresas de giro comercial de electrónica y óptica de prestigio se apoyan en estos conocimientos y desarrollan productos con mejores propiedades que los que existen en el mercado y a menor costo.

4.3. Impacto social

La participación de los estudiantes en estas áreas, beneficia a la comunidad pues cuenta con gente preparada en diferentes áreas, se diversifica la actividad profesional del joven y permite el extender su abanico de desempeño en el sector productivo.

4.4 Impacto ambiental

Con este proyecto, el medio ambiente se ve beneficiado, pues tiene, pues fomenta las buenas prácticas de laboratorio, donde la generación de contaminantes es mínima. El proceso Sol-Gel, se realiza a bajas temperaturas, lo que se manifiesta al tener un ahorro energético, pues no es necesario aplicar altas temperaturas calor para que se forme el producto deseado.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Sintetizar sistema binario a base de $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, e incorporar una segunda Tierra Rara como agente dopante; La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 y Sm_2O_3 mediante la técnica de Sol-Gel. Caracterizar cada una de los materiales obtenidos para determinar su estructura, confirmar su composición química, e identificar composición mineralógica y su microestructura sin descartar el comportamiento térmico.

5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar materiales vítreos de sistema binario $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ incorporando una segunda Tierra Rara; La, Sm, Pr y Nd, por medio de la técnica Sol-Gel, utilizando Etanol Absoluto como solvente y como precursores de Tierra Rara los respectivos nitratos y TEOS como fuente de Sílice.
- Determinar las condiciones de proceso Sol-Gel, como son Tiempo de Digestión y evaporación, Temperatura y Tiempo de síntesis durante el tratamiento térmico.
- Por medio de Espectroscopia UV-Visible, sea posible determinar región en la que el material absorben o emiten energía, y por Espectroscopia Infrarroja FTIR, identificar los grupos funcionales presentes, así como conocer el enlace de mayor energía, conocer a que compuesto corresponde esas señales.
- Caracterizar un estudio morfológico y de superficie por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), identificar el hábito del cristal en caso de presentarse y la composición química elemental del sistema estudiado por EDS. .
- Evaluar la estructura cristalina, por medio de Difracción de Rayos X (DRX).
- Realizar estudio cristalográfico con Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), de los sistemas vítreos.

- Evaluar sus propiedades fisicoquímicas con las técnicas Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termo gravimetría (TGA). Este ensayo consiste en someter la muestra a diferentes temperaturas para identificar la temperatura de transición vítrea y la pérdida en peso de las muestras, además comprobar os la estabilidad térmica de la misma.

6. Materiales y Métodos

6.1. Metodología

Como se ha mencionado anteriormente este proyecto permitirá conocer el comportamiento de un sistema binario a base de $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, e incorporar una segunda Tierra Rara como agente dopante; La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 y Sm_2O_3 y el ver si es posible el llegar a modificar la red vítrea del sistema binario inicial. Se parte de la técnica Sol-Gel que consta de las etapas: Hidrólisis alcohólica, condensación, secado y tratamiento térmico.

6.1.1. Procedimiento Sol- Gel

El procedimiento conocido genéricamente con el nombre de sol-gel es un nuevo método no tradicional para la preparación de vidrios. Esta vía de obtención de vidrios por procesos en los que se usan compuestos, en general, metalográficos se inició hace más de cuarenta años; sin embargo, los primeros ensayos llevados a cabo no merecieron mayor consideración que la de una curiosa experiencia de laboratorio de escaso interés práctico. (Villegas & Fernández, 1986).

Una de las mejores alternativas para la preparación de materiales es la técnica sol-gel, debido “la innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar a temperaturas bajas, materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales” (Villegas & Fernández, 1986) además de la gran variedad de vidrios que se pueden preparar con esta ruta; además es muy utilizada por su gran ventaja la cual es la generación de productos de gran pureza, la disminución de residuos.

La química del sol-gel, representa una atractiva alternativa, para la formación de metales óxidos, particularmente para la producción de películas de cerámica, o especialmente vidrios dopado de impurezas orgánicas o inorgánicas (Rand et al. 1995). Por esta razón, este proceso ha tenido éxito para producir vidrios dopados con altas concentraciones de silicatos, que un vidrio convencional (Ishizakaa & Kurokawa, 2000).

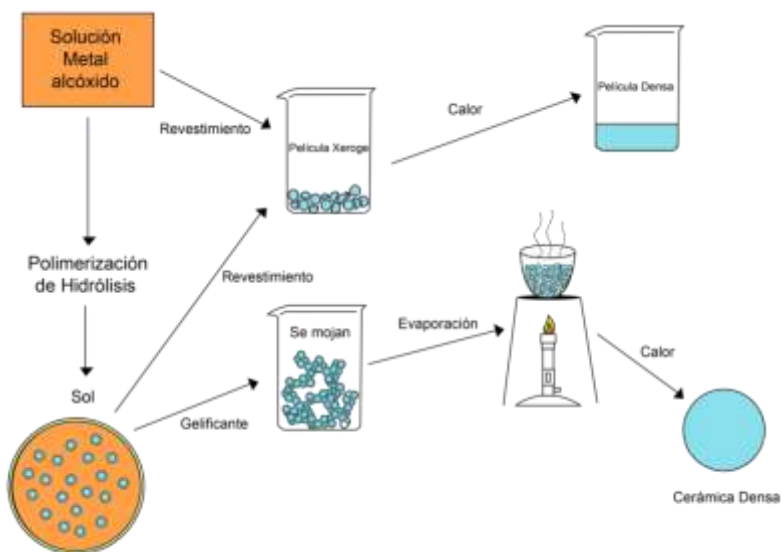


Figura 7. Procesos de manufactura de la técnica Sol-Gel

Este proceso consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para ser suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. (Martin, 2013). En el proceso sol-gel la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas y otras soluciones que contienen complejos metálicos (González-Hernandez & Pérez Robles, 2000).

Los precursores comúnmente utilizados son las alcóxidos metálicos, estos reaccionan con el agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación hasta conducir a un óxido metálico amorfo, produciendo durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso (González-Hernandez & Pérez Robles, 2000). El cual sirve para controlar el tamaño de partícula y propiedades, posteriormente se realizara un secado para la evaporación del solvente y descomposición del gel.

El término “sol-gel” se aplica para describir la síntesis de óxidos inorgánicos, este proceso ofrece ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicos a partir de polvos (González-Hernandez & Pérez Robles, 2000).

El producto de las transiciones sol-gel se conoce como alcogel. Después de las transiciones sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel.

Si se mueve a través de la evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel. La remoción del solvente, de los poros tiene efectos dramáticos en las propiedades del producto final. Los aerogeles tienen baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos cuando se colocan entre placas de vidrio.

Los xerogeles son más densos, tienen una área superficial grande y son a menudo micro porosos, se pueden usar como soporte de catalizadores, conductor iónico y precursor para vidrios, cerámicas, recubrimientos y fibras, dependiendo del método de preparación (González-Hernandez & Pérez Robles, 2000).

6.1.2. Desarrollo Experimental

La relación de reactivos requeridos para este proceso se pueden observar en la Tabla 4.

Tabla. 4. Reactivos para la síntesis de las muestras

Compuestos	Formula	Masa Molar	No. CAS
Tetraetilortosilicato. p.a. 98%	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208.09 g/mol	78-10-4
Nitrato de Cerio (III) hexahidratado p.a. 99%	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.22 g/mol	10294-41-4
Etanol Absoluto ACS p.a. 95%	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46 g/mol	64-17-5
Ácido Nítrico ASC p.a. 70%	HNO_3	63.01 g/mol	7697-37-2
Nitrato de Neodimio (III) Hexahidratado p.a.99.9 %	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	438.35 g/mol	16454-60-7
Nitrato de Praseodimio (III) Hexahidratado p.a. 99.9%	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	435.01 g/mol	15878-77-0
Nitrato de Samario (III) Hexahidratado p.a. 99.9%	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	444.47 g/mol	13759-83-6
Nitrato de Lantano(III) Hexahidratado p.a. 99.99%	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433.01 g/mol	10277-43-7
Agua Destilada	H_2O	18 g/mol	

La Base del sistema es 1:1:1 de los componentes de $\text{SiO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{REE's}$, correspondiendo a 0.01 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, al cual se le agrega 5 ml de agua para favorecer la hidrolisis y la

solubilidad del compuesto. Formándose la mezcla A. Por otro lado se toma 0.01 mol del Nitrato de REE's, al cual se le agrega 5 mL de agua para favorecer la hidrolisis y la solubilidad del compuesto. Formándose la mezcla B. Se mezcla la muestra A y B, produciendo la Mezcla C, esta se coloca en agitación y se le proporciona temperatura, relativamente baja por unos minutos hasta que la muestra se encuentre homogénea. Una vez en agitación y temperatura constante se agrega 0.01 mol de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ lentamente para que se lleve a cabo la reacción.

Después se adiciona 2 ml de etanol absoluto que servirá para la formación del gel. Se debe revisar el pH de la solución el cual debe estar alrededor de 2, para que la reacción se vea favorecida, por esta razón se agregara gota a gota aproximadamente 2 mL de HNO_3 , o el ácido necesario hasta encontrar el pH deseado. Se deja en agitación y temperatura constante hasta la formación del gel. La muestra se vierte en un recipiente (caja Petri), y se tapa parcialmente, hasta que el solvente se evapore por completo y se forme la fase sólida. Se seca la muestra en la estufa en un calentamiento ligero, para garantizar que todo el solvente y agua se han evaporado de la muestra.

Para garantizar esta fase y promover las propiedades ópticas en el material, a la muestra se le da un tratamiento térmico a 600 °C a una velocidad de incremento de 5 °C/minuto y estabilidad térmica de 8 horas. Una vez seca y fría la muestra se pulveriza para su respectivos análisis. El ensayo se repite para cada uno de los siguientes REE's de interés para estos ensayos como se muestra en la tabla de ensayos. Generándose un total de 7 un sistema base y 6 sistemas dopados. En la Figura 8, se ofrece el diagrama de desarrollo experimental.

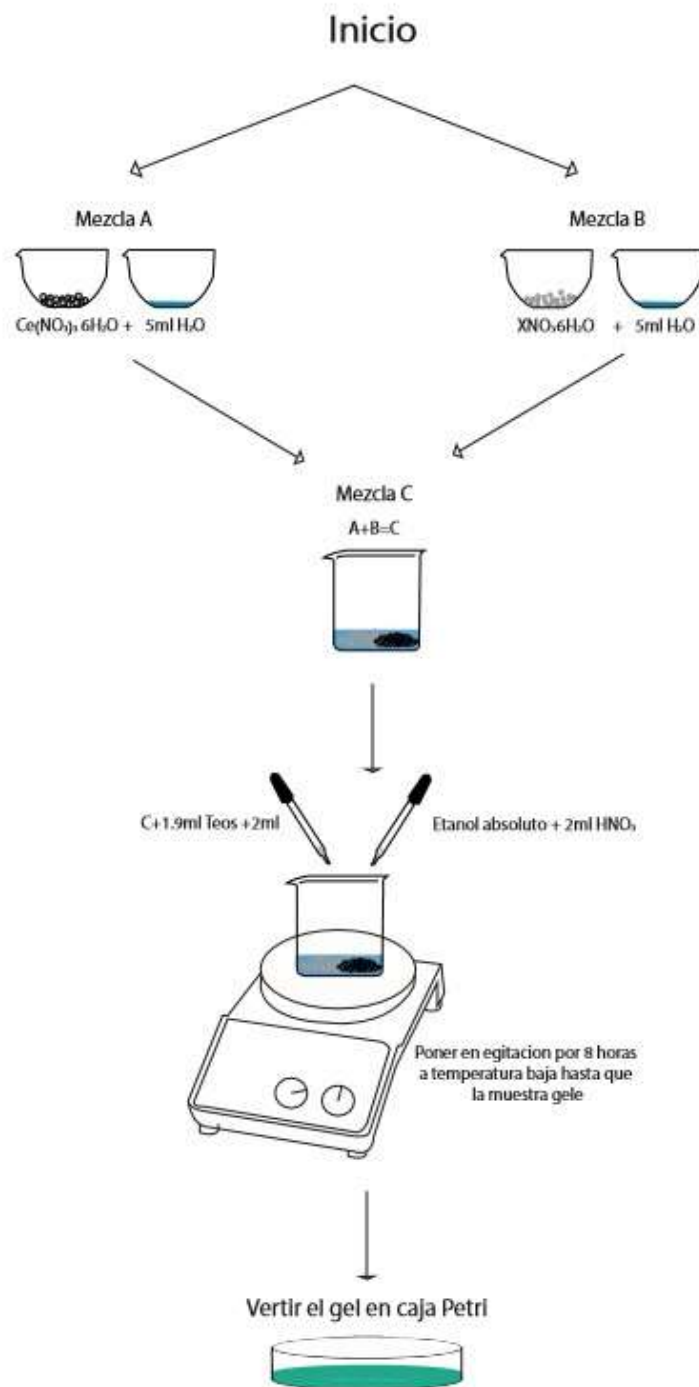


Figura 8. Diagrama de procedimiento, muestra de manera gráfica, los pasos a seguir en la elaboración de las muestras.

6.2. Técnicas de caracterización

Las muestras se han caracterizado por diferentes técnicas analíticas, con el objetivo de conocer los elementos presentes en las muestras, así como la estructura de la misma.

Algunas de los ensayos realizados son los que se mencionan a continuación.

6.2.1. Difracción de Rayos X

Al igual que otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados, porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado (Guinier, 2013).

La emisión de los rayos X se obtiene de cuatro maneras;

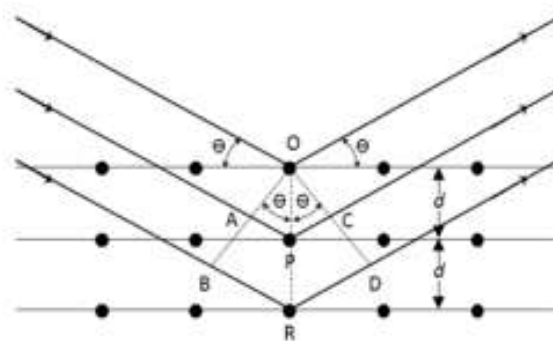
- 1) Por el bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- 2) Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- 3) Al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X.
- 4) A partir de una fuente de radiación sincrotrón. Esta última solo se encuentra en algunos laboratorios muy especializados, por este motivo no es viable, este tipo de radiación.

Las fuentes de rayos X, al igual que los emisores de radiación ultravioleta y visible, generan espectros continuos como líneas; ambos son importantes en análisis. La radiación continua se denomina *radiación blanca* o *bremsstrahlung*. Significa radiación que surge

del retrato de las partículas: por lo general, la radiación es un continuo espectro (Guinier, 2013).

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg (Guinier, 2013).

La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Guinier, 2013).



Fuente: Skoog et al. 2000

Figura 9. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura, también se muestra la Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material. Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (2)$$

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En ésta ecuación llamada Ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2 d} \quad (3)$$

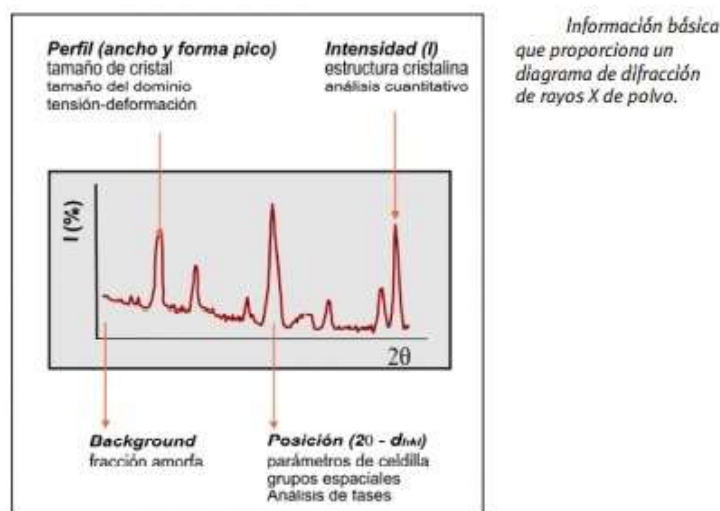
Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas (Skoog et al. 2000).

6.2.1.1. Información obtenida de un difractograma de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X con el método de polvo, DRXP, es una técnica que proporciona una información detallada sobre la estructura cristalina de cualquier sólido cristalino, incluidos los minerales, por lo que probablemente es la herramienta más importante en la identificación de minerales en suelos y rocas. La interacción de los rayos X con los átomos de un mineral produce un diagrama de difracción, el cual es característico de dicho mineral. Esta característica hace que el diagrama de difracción de polvo se considere

como la huella dactilar de la fase cristalina que lo ha producido, pudiendo ser usado para su identificación (Suryanarayana & Norton, 2013).

Cuando se analiza una muestra problema poli mineral, la posición de los picos de cada mineral en la mezcla no varía, pero sí su intensidad (cuantificada como la altura o el área del pico), figura 10. La intensidad de un pico de difracción en la mezcla depende de varios factores, aunque destaca la concentración del mineral en la mezcla (cuanta mayor sea su concentración, mayor será la intensidad del pico); y su poder reflectante (para una misma concentración, cuanto mayor es su poder reflectante menor es su intensidad) (Suryanarayana & Norton, 2013).



Fuente: Benavente et al. 2012

Figura 10. Interpretación de un espectro de DRX .

“En general, está ampliamente aceptado que la difracción de rayos X puede plantear problemas de resolución y, por lo tanto, generar incertidumbre cuando un mineral tiene una concentración menor del 3-5%, por lo que su abundancia en la mezcla problema no puede ser cuantificada de forma certera” (Ordóñez et al. 2000; Benavente et al. 2012; (Suryanarayana & Norton, 2013).

6.2.1.2. Fichas Cristalográficas

Se revisaron las fichas cristalográficas para cotejarlos resultados de los análisis rayos X, es importante mencionar que estas fichas están basadas en compuestos puros, para esta investigación óxidos de metales tierras raras, pues es lo que se desea encontrar en los sistemas, por tal motivo podemos encontrar similitudes en las señales que emite un compuesto. A continuación se colocara la imagen de cada una de los compuestos que deseamos encontrar en nuestras muestras.

6.2.1.2.1. Sistema Base $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Se sintetizó este compuesto, para conocer el comportamiento de las muestras cuando contienen solo un elemento tierra rara, en este caso el elemento Ce, es importante mencionar que todos los sistemas que se realizaron tienen estos mismos elementos, por lo que este sistema nos podrá servir de patrón y comparar con los 4 sistemas sintetizados. Por esta razón se realizó la caracterización por Difracción de Rayos X; el cual se comparó con la carta cristalográfica del espectro del CeO_2 (que muestra una estructura cristalina, cubica centrada en cara (Fm-3m), con un parámetro de red de 225, la densidad de la celda de 7.22 g/cm^3 y volumen de la celda $158.46 \times 10^6 \text{ pm}^3$, y el correspondiente a la muestra obtenida

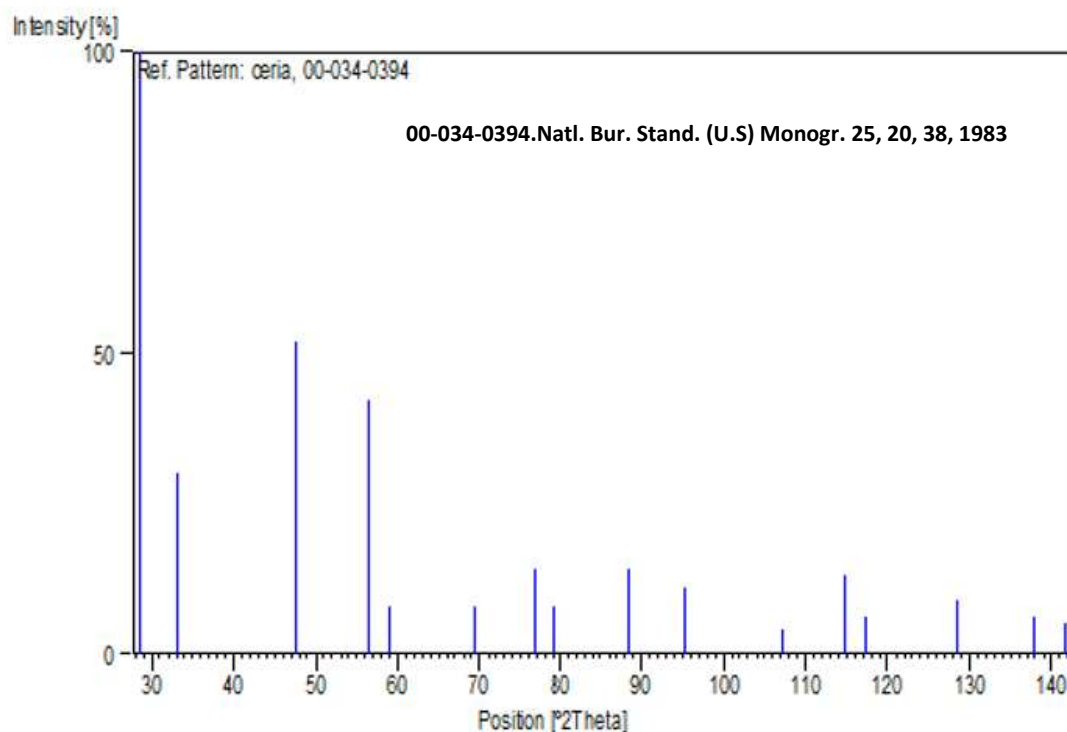


Figura 11. Patrón de CeO_2

6.2.1.2.2. Sistema Base $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

La primera muestra que se preparo fue un sistema de binario de dos tierras raras en este sentido observamos el Ce y el La, ambos con propiedades similares, para conocer si se logró sintetizar este compuesto se verifico el siguiente patrón de la Figura 12.

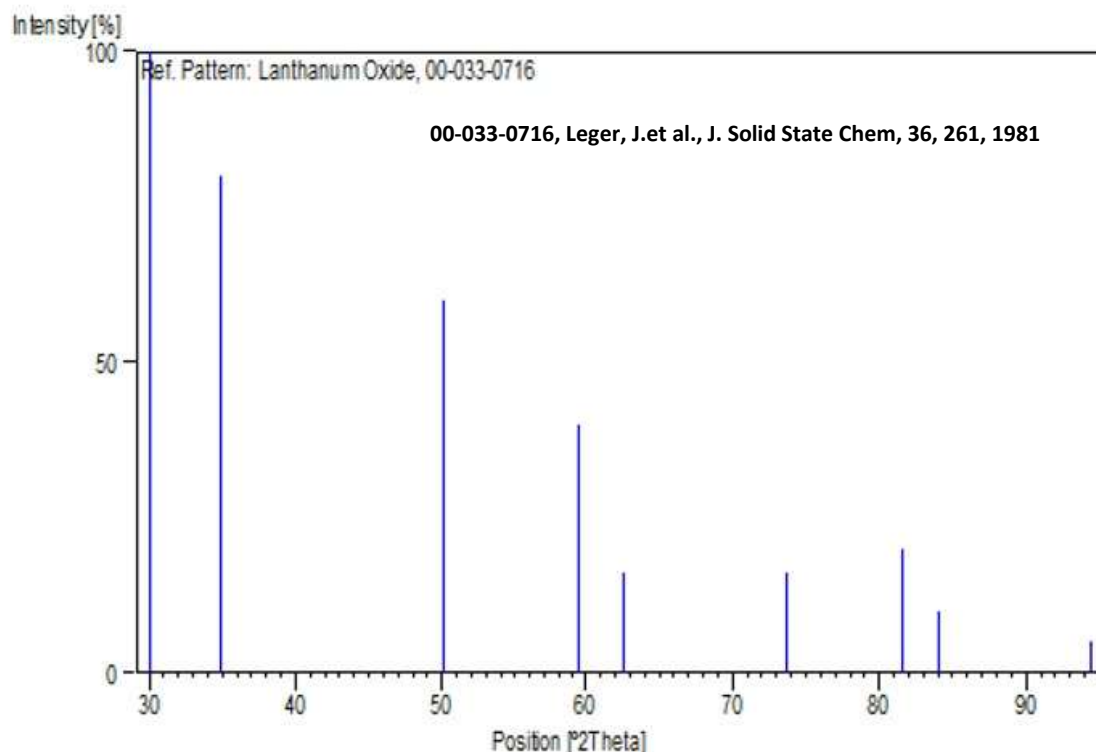


Figura 12. Patrón La_2O_3 .

Este patrón corresponde el óxido de Lantano (La_2O_3), que muestra las señales características de este óxido, el cual tiene una estructura cristalina, cubica centrada en cara (F-43m), con un parámetro de red de 216, la densidad de la celda de 7.56 g/cm^3 y volumen de la celda $136.11 \times 10^6 \text{ pm}^3$.

6.2.1.2.3. Sistema Base $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$

La segunda muestra que se preparo fue un sistema de binario de dos tierras raras en este sentido observamos el Ce y el Pr, ambos con propiedades similares, para conocer si se logró sintetizar este compuesto se verifico el siguiente patrón de la Figura 14.

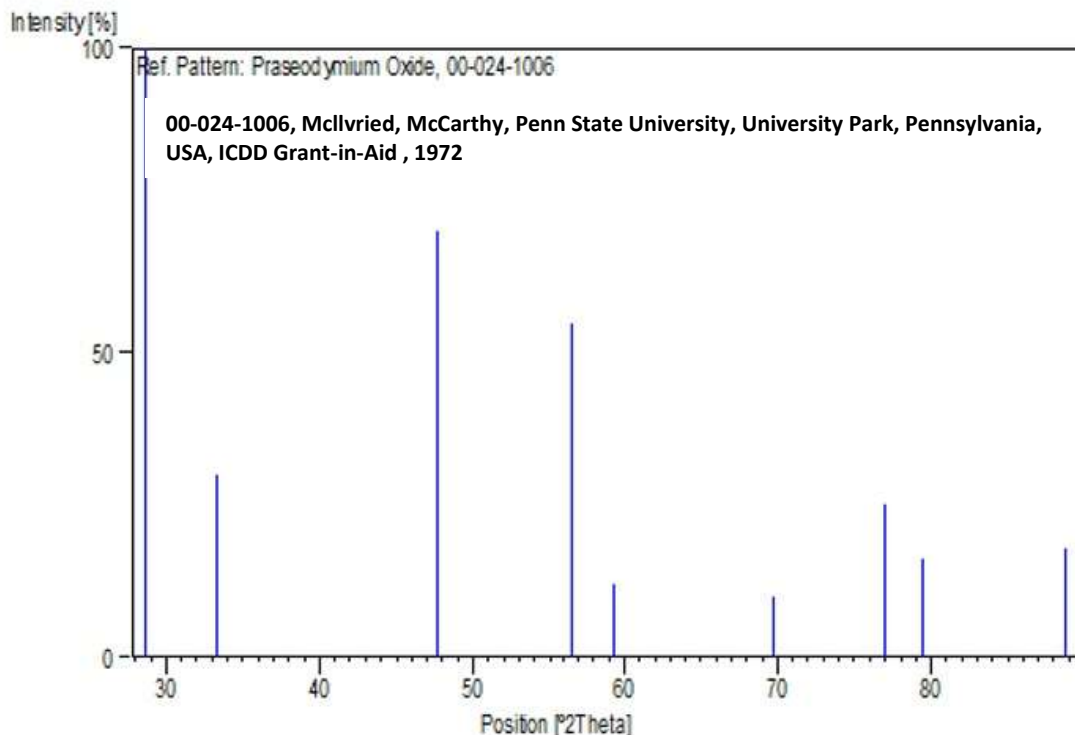


Figura 13. Patrón del Pr_2O_3

Este patrón muestra el óxido de Praseodimio (Pr_2O_3), que muestra las señales características de este óxido, el cual tiene una estructura cristalina, cubica centrada en cara (Fm-3m), con un parámetro de red de 225, la densidad de la celda de 7.33 g/cm^3 y volumen de la celda $156.77 \times 10^6 \text{ pm}^3$.

6.2.1.2.4. Sistema Base $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

La tercera muestra que se preparó fue un sistema de binario de dos tierras raras en este sentido observamos el Ce y el Nd, ambos con propiedades similares, para conocer si se logró sintetizar este compuesto se verificó la siguiente patrón.

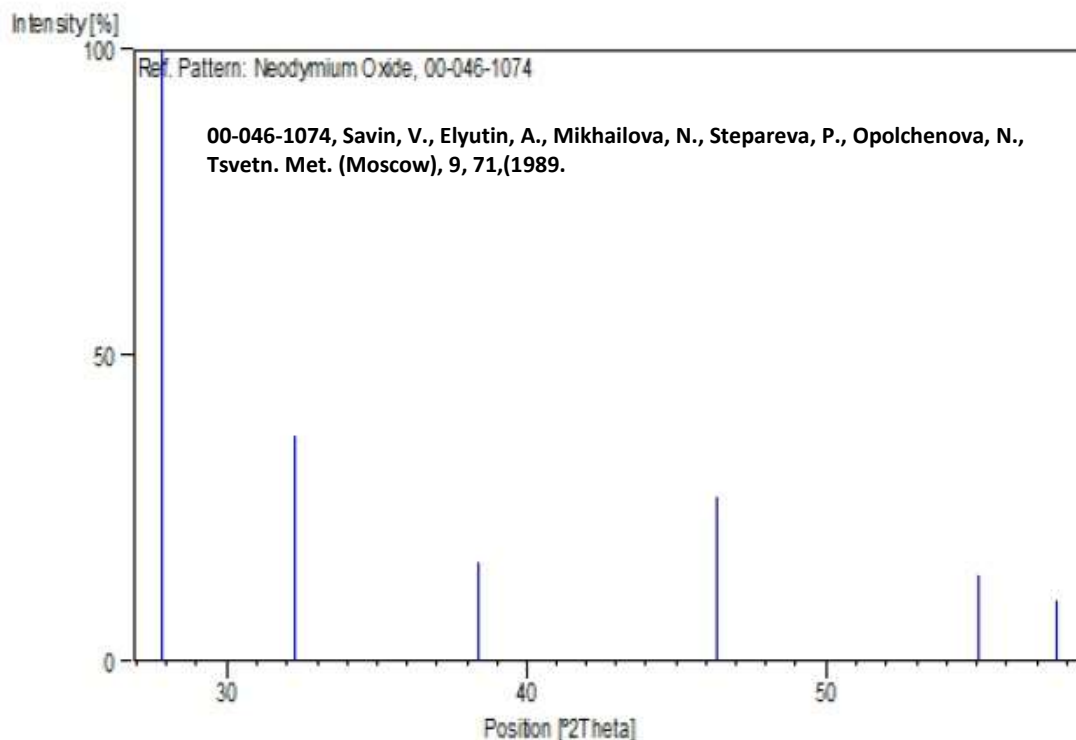


Figura 14. Patrón del Nd_2O_3

Este patrón muestra el óxido de Neodimio (Nd_2O_3), que muestra las señales características de este óxido, el cual tiene una estructura cristalina, cúbica centrada en cara (Fm-3m), con un parámetro de red de 225, volumen de la celda $170.22 \times 10^6 \text{ pm}^3$.

6.2.1.2.5. Sistema Base $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$

La cuarta muestra que se preparó fue un sistema de binario de dos tierras raras en este sentido observamos el Ce y Sm, ambos con propiedades similares, para conocer si se logró sintetizar este compuesto se verificó la siguiente patrón.

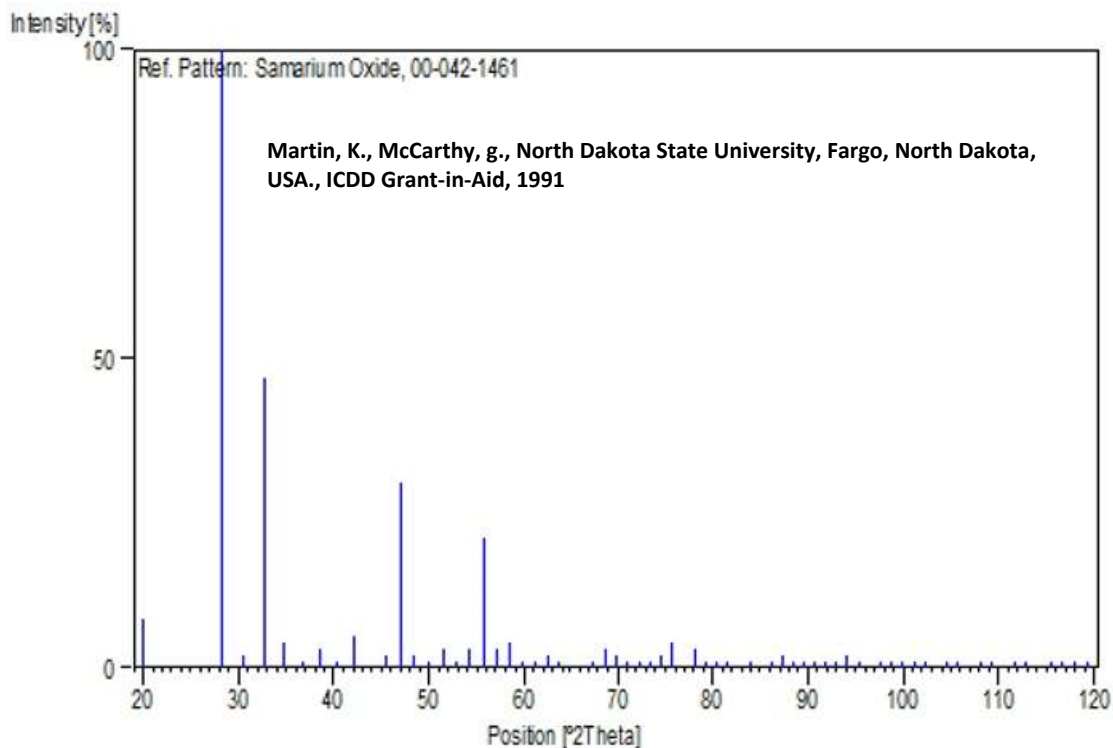


Figura 15. Patrón del Sm_2O_3

Este patrón muestra el óxido de Samario (Sm_2O_3), que muestra las señales características de este óxido, el cual tiene una estructura cristalina, cubica simple (La^{+3}), con un parámetro de red de 206, la densidad de la celda de 7.09 g/cm^3 y volumen de la celda $1305.97 \times 10^6 \text{ pm}^3$.

6.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Una *superficie* es la capa límite entre un sólido y el vacío, un gas o un líquido. Se piensa que la superficie es una parte del sólido cuya composición promedio, difiere del resto. La superficie comprende no solo la parte superior de átomos o moléculas de un sólido, sino también la capa de transición de una composición no uniforme que varía continuamente desde la capa más externa hasta alcanzar el volumen del sólido. El espesor de una superficie puede estar constituido por solo algunas o decenas de capas atómicas. Por lo tanto la capa superficial constituye solo una pequeña fracción del total del sólido. Por este

motivo se utilizan varias técnicas de superficie y obtener resultados diferentes pero útiles (Williams & Carter, 2009).

La Microscopia electrónica de barrido, es un método para obtener información minuciosa acerca de la naturaleza física de la superficie, es similar a la microscopia electrónica de transmisión, sin embargo esta proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano (Williams & Carter, 2009).

Para obtener una imagen por microscopia electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre una superficie sólida, mediante instrumentos analógicos, el haz de electrones hace un barrido por la muestra, mediante bobinas, el trama de barrido resultante es igual al de un tubo de rayos catódicos, el barrido se realiza hacia los lados y hacia abajo, este proceso se repite hasta que se haya barrido toda la muestra. En los instrumentos de microscopia se generan los electrones retro dispersados, secundarios y Auger, fotones debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías; todas estas señales se utilizan para el estudio de la superficie (Skoog et al. 2000; (Williams & Carter, 2009).

Se realizara el ensayo de caracterización de 4 muestras, complementando el ensayo con la técnica EDS en las cuales se citan a continuación, en esta técnica

6.2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Es una técnica de caracterización de superficies parecida a la Microscopia electrónica de barrido, sin embargo, esta técnica investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles micro estructurales, que no son familiares a simple vista (Reimer, 2013). En los últimos 50 años, la Microscopia electrónica de transmisión ha sido una técnica muy útil para la caracterización de materiales, por su alta estabilidad en el análisis microestructural de metales, cerámicas y materiales orgánicos, además es común para la obtención de imágenes de la estructura (Reimer, 2013).

Louis de Broglie teorizó que los electrones se comportan como ondas. En la difracción de electrones se hace uso de los electrones de alta energía (-100 000 a 400 000 eV). Estos electrones son difractados en las muestras electrónicas transparentes de los materiales. El haz de electrones que sale de la muestra también se utiliza para formar una imagen de la muestra. Por lo tanto el microscopio electrónico de transmisión (MET) y la difracción de electrones se utiliza con el fin de obtener imágenes de las características microestructurales y para determinar las estructuras cristalinas (Reimer, 2013).

Un electrón de 100 000 eV tiene una longitud de onda de alrededor de 0.004 nm; esta longitud de onda de electrones de energía alta permite, que un MET tome imágenes de manera simultánea de la microestructura a una escala muy fina. Si la muestra está muy gruesa, los electrones no pueden transmitirse a través de la muestra y no se observará una imagen o patrón de difracción. Por lo tanto en la Microscopía electrónica de transmisión y en la difracción de electrones, la muestra debe prepararse en porciones transparente para que los electrones (Reimer, 2013).

6.2.4. Espectroscopia Infrarrojo (IR)

Es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización e identificación de muestras, esta se basa en la absorción, emisión y reflexión de especies moleculares, que son el resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibraciones y rotacionales. Para comprender más a fondo este tema, debemos hacer una breve reseña de cada uno de estos cambios energéticos (Smith, 2011).

6.2.4.1. Transiciones rotacionales

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de $\tilde{\nu} \leq 100 \text{ cm}^{-1}$. Como los niveles rotacionales están rotacionales están cuantizados, la absorción por los gases en la región del infrarrojo lejano

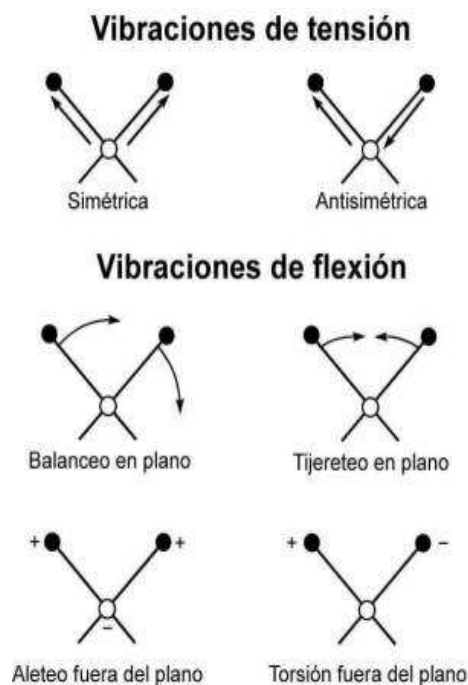
se caracteriza por líneas discretas bien definidas. En los líquidos o sólidos las interacciones intramoleculares causan el ensanchamiento de las líneas y originan un espectro continuo (Smith, 2011).

6.2.4.2. Transiciones vibracionales/rotacionales

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y en la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados se encuentran en la región del infrarrojo medio, en los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida, aquí las líneas discretas desaparecen y sólo quedan bandas vibracionales algo ensanchadas (Smith, 2011).

6.2.4.3. Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones de los átomos en una molécula no son fijas, si no que fluctúan de manera continua, como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de una molécula.



Fuente: [http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/images/IR\[2\].jpg](http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/images/IR[2].jpg)

Figura 16. Vibraciones de Tensión y flexión de las moléculas, al ser sometidas a una radiación infrarroja.

Las vibraciones de Flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: El tijereteo, el balanceo, aleteo y torsión. En una molécula que contiene dos tipos de átomos, es posible que se tenga todas las vibraciones, pueden producirse interacciones y acoplamientos, el resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones (Stuart, 2004).

La región infrarrojo (IR) del espectro comprende radiación con numero de onda que varía entre $12\,800 \times 10\text{ cm}^{-1}$ o longitudes de onda de 0.78 a $1000\text{ }\mu\text{m}$. Por tal motivo se divide el espectro en tres regiones cercano, medio y lejano. Las técnicas y las aplicaciones son diferentes para cada región. La siguiente tabla muestra las regiones infrarrojas (Stuart, 2004). La espectroscopia en el infrarrojo lejano resulta especialmente útil para los compuestos inorgánicos, puesto que la absorción debida a las vibraciones de tensión y tensión entre los enlaces metálicos y ligandos inorgánicos u orgánicos ocurre a frecuencias inferiores a 650 cm^{-1} . Los estudios de los compuestos inorgánicos en el infrarrojo lejano, proporcionan una información útil acerca de las energías de los cristales en las retículas y de las energías de transición de los materiales semiconductores (Stuart, 2004).

Como se ha mencionado, para la identificación de un compuesto se puede recurrir a la huella dactilar, pues cada compuesto tiene cambios significativos en la absorción del espectro infrarrojo, esto nos permite hacer la relación de una muestra con respecto a un compuesto conocido, buscando las bandas más pronunciadas, pertenecientes a los enlaces de un compuesto (Stuart, 2004). Actualmente existen métodos cuantitativos por espectroscopia de absorción en infrarrojo, sin embargo, difieren de los métodos espectroscópicos moleculares de ultravioleta/visible, debido a la mayor complejidad de los espectros, la estrechez de las bandas y las limitaciones instrumentales de los instrumentos IR. La precisión y la exactitud de las mediciones con los instrumentos para infrarrojo de transformada de Fourier son claramente mejores que los instrumentos dispersos (Stuart, 2004).

7. RESULTADOS Y DISCUSION

En este apartado, revisaremos los resultados obtenidos hasta el momento en con cada una de las técnicas. Además se analizó nuestra hipótesis ante el resultado de nuestras investigaciones sobre el tema.

7.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Se analizaron los espectros de Difracción de Rayos X, que se obtuvieron de las muestras, además se realizaron comparaciones con blanco para conocer el comportamiento de cada uno de los óxidos agregados, así como conocer los parámetros de red. El material se colocó en una platina en atmosfera de N_2 , en u intervalo de Angulo 2-90 y Temperatura ambiente de 25 °C.

La figura 17, muestra los difractogramas de las muestras con sistemas binarios de dos tierras raras, para realizar la una comparación entre los espectro. Es posible observar que a pesar que todas tienen intensidades diferentes, todas las muestras tienen señales similares, lo cual es de esperarse, pues todas tienen el elemento Cerio en común, además todas se encuentran en una red de silicato. Por tal motivo las señales son características del compuesto CeO_2 , sin embargo los otros compuestos si se encuentran presentes, pero en menor proporción. A continuación se presentan cada una de las muestras, para poder identificar el sistema que se preparó.

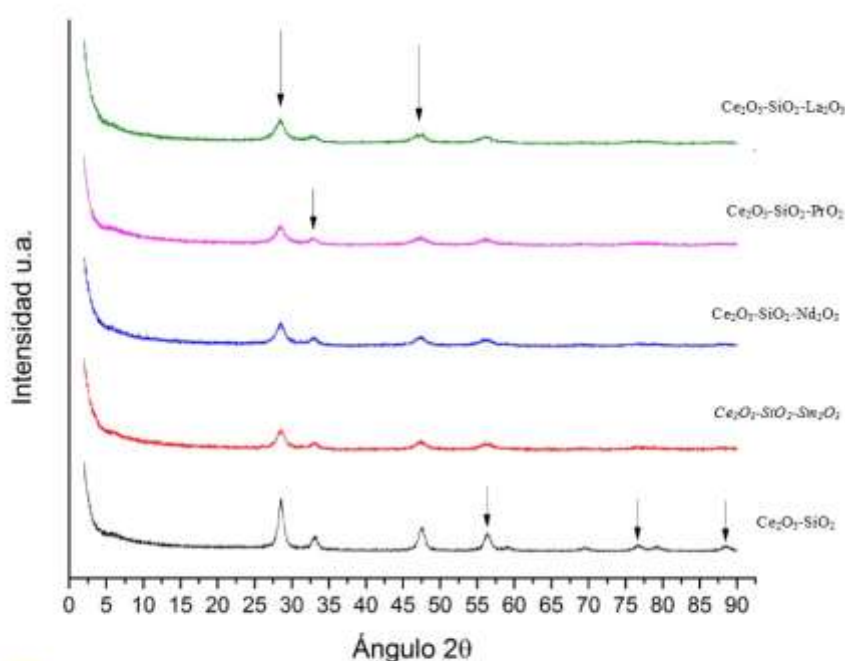


Figura 17. XRD de Sistemas Vítreos obtenidos

La figura 18, ofrece el espectro del sistema binario $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, es posible apreciar las señales más intensas las cuales son identificadas, observamos que a los $29^\circ\theta$ tiene una señal con una intensidad de 558, a los $30^\circ\theta$ tiene una señal con una intensidad de 200, a los $47.5^\circ\theta$ una señal con una intensidad de 209, a los $56^\circ\theta$ una señal de 190, después se observan pequeñas señales a $76^\circ\theta$ con 100 de intensidad, $79^\circ\theta$ con una intensidad de 70 y la última señal de $88.5^\circ\theta$ con una intensidad de 80; Las cuales corresponden a la estructura de CeO_2 .

El CeO_2 tiene una estructura cubica, con parámetros de red a) 540370, b) 540370 y c) 540370, donde $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$; en una estructura cristalina cubica centrada en cara (Fm-3m), con volumen de celda de 157.788. La estructura y los datos de esta muestra, concuerdan con el CeO_2 . El cual se tomó como blanco para esta investigación.

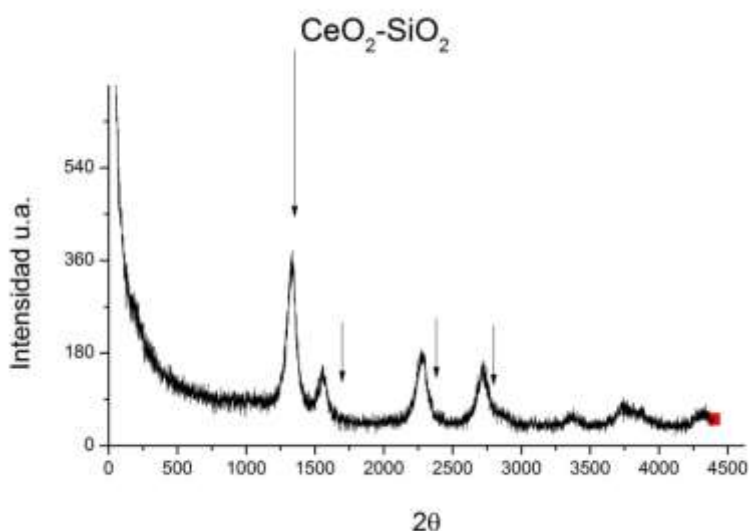


Figura 18. XRD del Sistema binario base; $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

La figura 19 representa los espectros de los sistemas sintetizados de Ce_2O_3 y La_2O_3 en un sistema vítreo de silicato, en la cual es posible comparar señales, intensidades y ángulos. De acuerdo con las cartas cristalográficas la fórmula del La_2O_3 sintetizado en estas muestras es LaO , con parámetros de red a) 540370, b) 540370 y c) 540370, donde $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$; en una estructura cristalina cúbica centrada en cara (F-43m), con volumen de celda de 136.11.

La cual es muy parecida al espectro base de Ce_2O_3 , que se mencionó anteriormente, por lo cual se asume que pueden ser traslapados por las señales más intensas, sin embargo esto no quiere decir que no estén presentes. En este espectro se muestran las señales del La_2O_3 , la señal más intensa es a los $30^\circ \theta$, con una intensidad de 100, la siguiente señal a $34^\circ \theta$ con una intensidad de 80, incluso más baja que la del CeO , como se puede apreciar en la imagen; la siguiente señal es a los $50^\circ \theta$, con una intensidad de 60, la señal a los $59^\circ \theta$ con una intensidad de 40, y señales más pequeñas de 62° y $73^\circ \theta$ con intensidades de 16, que apenas se observa en la figura anterior.

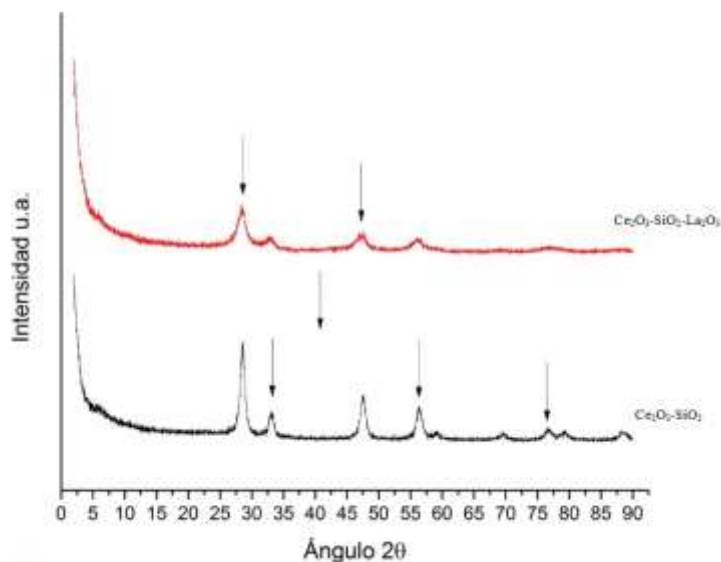


Figura 19. XRD de Sistemas $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

La figura 20 representa los espectros de los sistemas sintetizados de Ce_2O_3 y Pr_2O_3 en un sistema vítreo de silicato, en la cual podemos comparar señales, intensidades y ángulos. De acuerdo con las cartas cristalográficas la fórmula del Pr_2O_3 sintetizado en esta muestras es PrO_2 , con parámetros de red a) 5.3920, b) 5.3920 y c) 5.3920, donde $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$; en una estructura cristalina cubica centrada en cara (Fm-3m), con volumen de celda de 156.77.

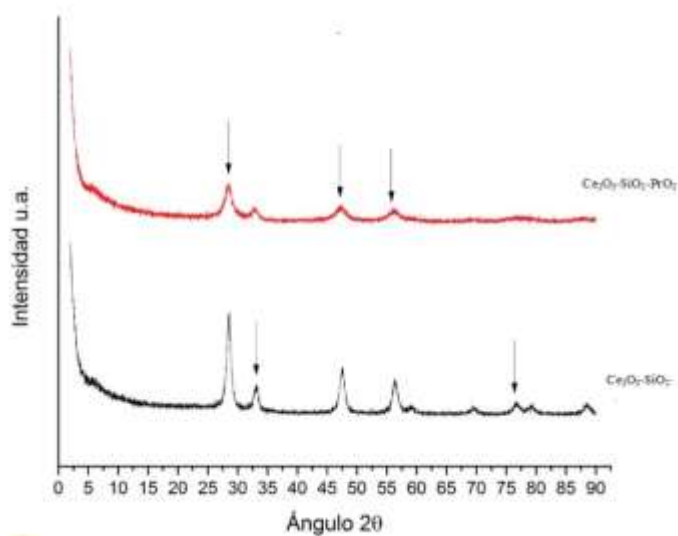


Figura 20. XRD de Sistemas $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

La cual también es muy parecida espectro base de Ce_2O_3 , que se mencionó anteriormente. Por esta razón observamos que los espectros de cada muestra son muy semejantes y pueden ser traslapados por las señales más intensas. En este espectro se muestran las señales del Óxido de Praseodimio, la señal más intensa es a los $28.6^\circ \theta$, con una intensidad de 100, la siguiente señal a $33^\circ \theta$ con una intensidad de 30, igual que la señal del Ce_2O_3 , como se puede apreciar en la imagen; la siguiente señal es a los $47^\circ \theta$, con una intensidad de 70, la señal a los $56^\circ \theta$ con una intensidad de 55, y señales más pequeñas de 59° y $69^\circ \theta$ con intensidades de 12 y 10, que no se alcanzan a distinguir observa en la figura anterior.

El sistema binario Cerio-Neodimio, ofrece dos espectros (Figura 21) en los cuales se encuentran el sistema con el elemento tierra rara en común, Cerio, en el cual observamos las similitudes y diferencias de las muestras.

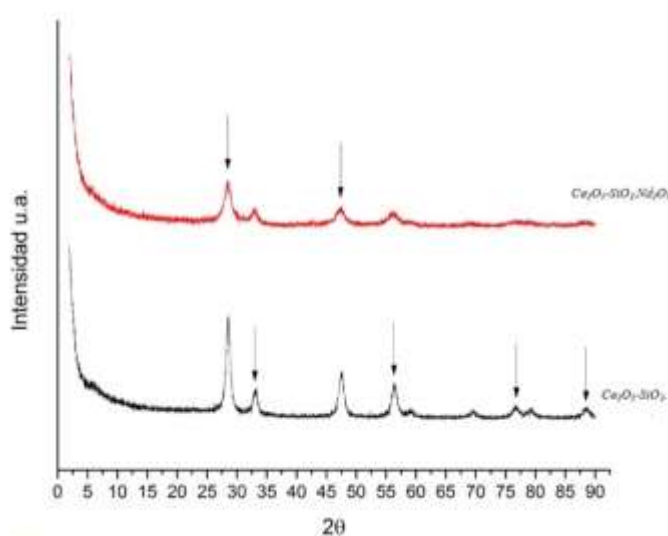


Figura 21 . XRD de Sistemas $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

De acuerdo con las cartas cristalográficas la fórmula del Nd_2O_3 sintetizado en esta muestras con parámetros de red a) 5.5420, b) 5.5420 y c) 5.5420, donde $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=90$; en una estructura cristalina cubica centrada en cara (Fm-3m), con volumen de celda de 170.22. La cual también es muy parecida espectro base de Ce_2O_3 , que se mencionó anteriormente. Por esta razón observamos que los espectros de cada muestra son muy semejantes y pueden ser

traslapados por las señales más intensas, sin embargo esto no quiere decir que no estén presentes. En este espectro se muestran las señales del Nd_2O_3 , la señal más intensa es a los $27.8^\circ \theta$, con una intensidad de 100, la siguiente señal a $32^\circ \theta$ con una intensidad de 37, igual que la señal del Ce_2O_3 , como se puede apreciar en la imagen; la siguiente señal es a los $38^\circ \theta$, con una intensidad de 16, la señal a los $46^\circ \theta$ con una intensidad de 27, y señales más pequeñas de 55° y $57^\circ \theta$ con intensidades de 14 y 10, que no se alcanzan a distinguir observa en la figura anterior. Sin embargo esta es una buena diferencia para proponer que se sintetizo el compuesto de Nd_2O_3 .

Finalmente, el sistema binario $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ con Sm_2O_3 , genera un par de difractogramas que se presentan en la Figura 22 en la cual es posible analizar las señales, intensidades y ángulos.

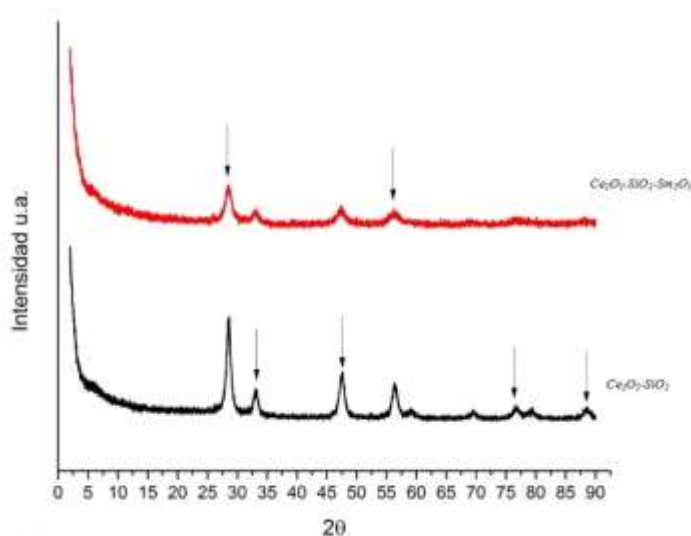


Figura 22. XRD de Sistemas $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

De acuerdo con las cartas cristalográficas la fórmula del Sm_2O_3 sintetizado con parámetros de red a) 10.9306, b) 10.9306 y c) 10.9306, donde $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; en una estructura cristalina cubica ($\text{Fm}/3\text{m}$). Sin embargo en nuestra muestra, el Sm_2O_3 , sufre un cambio en su

estructura, de cubica basada en la cara, a una estructura monoclinica centrada en la base, con parámetros de red a. 14.7700, b. 3.62700 y c. 8.84500, donde $\alpha=90$, $\beta=100$, $\gamma=90$; en una estructura cristalina cubica (C2/m).

De igual forma, dicho espectro es parecido al espectro base de Ce_2O_3 . Se muestran las señales del Sm_2O_3 , la más intensa es a los $28^\circ \theta$, con una intensidad de 100, la siguiente señal a $32^\circ \theta$ con una intensidad de 47, mayor que la señal del Óxido de Cerio, la siguiente señal es a los $46.9^\circ \theta$, con una intensidad de 30, la señal a los $55.7^\circ \theta$ con una intensidad de 21, en esta muestra hay señales pequeñas que van desde los $10^\circ \theta$ hasta los $90^\circ \theta$, con pequeñas que no se alcanzan a distinguir observa en la figura anterior.

7.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Por medio de esta técnica podemos conocer el comportamiento de una muestra al ser sometida a diferentes parámetros de temperatura y flujo de calor, para determinar la estabilidad de las mismas. Por tal motivo, se realizaron ensayos de diferentes muestras que contienen sistemas binarios de tierra rara, sometiéndolos a una rampa de calentamiento a una atmosfera inerte, para conocer su comportamiento, los compuestos liberados y posibles reacciones. Las muestras fueron colocadas en el equipo SDT Q600 de TA Instruments. El equipo es capaz de entregar resultados de TGA como de DSC con una sola muestra. Previamente se midieron de 0.5 a 2 mg de cada muestra. Se tomó una platina de alúmina, se colocó dentro de la balanza del equipo y se taró. Después de esto, se retiró la platina y en ella se colocó la muestra a analizar y se introdujo nuevamente al equipo. Se calentó la muestra desde temperatura ambiente 25°C hasta 1200°C , con una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de N_2 con un flujo de $100\text{ ml}/\text{min}$. Una vez se alcanza la temperatura indicada, el equipo se enfría hasta temperatura ambiente.

Se realizó el análisis de blanco para confirmar los resultados obtenidos, donde fue posible observar que los blancos han sufrido una pérdida de peso. Las muestras han sufrido

alteraciones al aplicar temperatura, es decir, liberando compuestos al largo del calentamiento. Sin embargo también observamos que tienen una alta estabilidad y su comportamiento es lineal. A continuación se presentan los diferentes sistemas tratados.

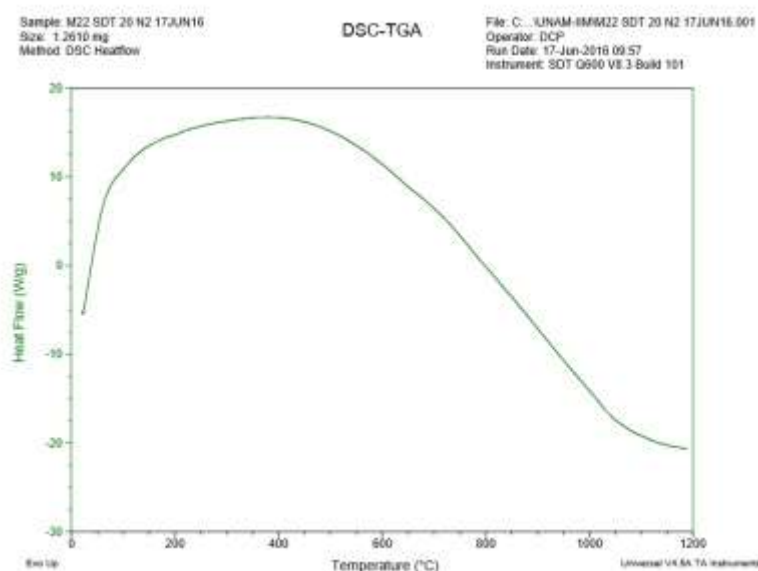


Figura 23. Espectro de DSC de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

La figura 23 es un diagrama de calorímetro con barrido diferencial de una muestra que contiene $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, donde podemos observar cómo se comporta la muestra con respecto a los parámetros de temperatura y flujo de calor.

Este espectro representa la muestra a la que llamamos base del sistema binario, es decir, un patrón de silicato y óxido de cerio, con los cuales es posible comparar los sistemas dopados con Tierras Raras y conocer su comportamiento. Se aprecia a distinguir una pérdida de peso de la muestra, el cual se perdió en un intervalo de 200 °C, de manera uniforme. En esta región permite estimar que las muestras perdieron ese peso en agua (H_2O), propia de la humedad de la muestra. También se observa otra pérdida de peso entre los intervalos de 200°C a 600°C, en el cual se presume que es agua cristalizada, es decir, es agua que se quedó atrapada durante el proceso de sinterización, y en este intervalo de temperatura con una atmósfera inerte, es un medio apto para su liberación.

Después de los 600°C, la muestra presenta una alta estabilidad térmica, la cual llevan de manera lineal hasta los 1200 °C, sin descomponerse o sufrir reacciones que alteren el producto.

Se realizó este análisis para un material del sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, el cual se presume están en forma de óxido en una fase vítrea de silicato, el técnica se llevó a cabo de la misma manera que la muestras llamada blanco. De este sistema se genera el espectro que se ofrece en la Figura 24.

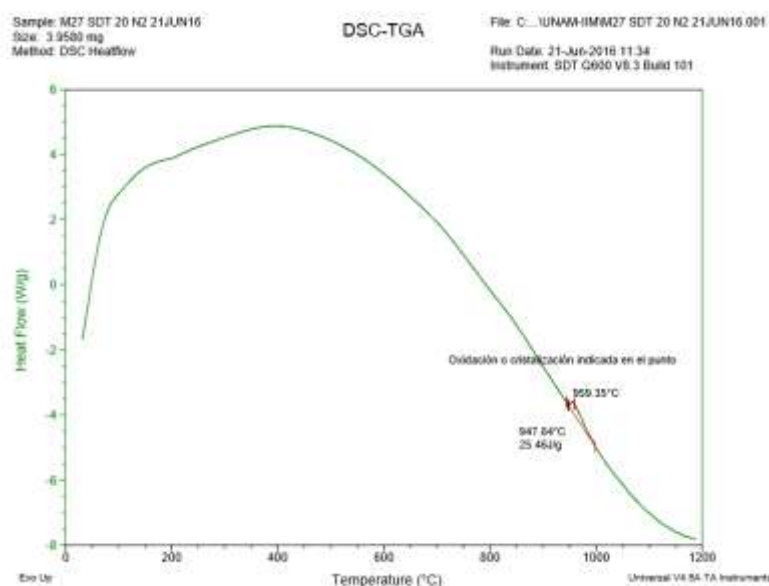


Figura 24. Espectro DSC de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

En el posible distinguir una pérdida de peso de peso de la muestra, el cual en un intervalo de 200 °C, de manera uniforme. En esta región proponemos que las muestras perdieron ese peso en agua (H_2O), propia de la humedad de la muestra. También observamos otra pérdida de peso entre 200°C y 600°C, en el cual se presume que es agua cristalizada, es decir, es agua que se quedó atrapada durante el proceso de sinterización, y en este intervalo de temperatura con una atmosfera inerte, es un medio apto para su liberación. Sin embargo en esta muestra, entre los intervalos de 947.84°C al 959.35°C se presenta

una reacción que puede ser de oxidación o cristalización el cual indica el punto de fusión, la reacción genera 25.46 J/g.

Es importante mencionar que el punto de fusión del Lantano es de 920 °C, en estado metálico, por lo tanto podemos predecir que esa reacción pudo haber sido el lantano, que no sinterizo y que a esta temperatura llega a su punto de fusión. También hay que recordar que su comportamiento es lineal y presenta estabilidad térmica a temperaturas menores a los 900 °C.

Se realizó este análisis del sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$, el cual se presume están en forma de óxido en una fase vítrea de silicato, el técnica se llevó a cabo de la misma manera que la muestras llamada blanco. De este sistema se genera el espectro que se presenta en la Figura 25.

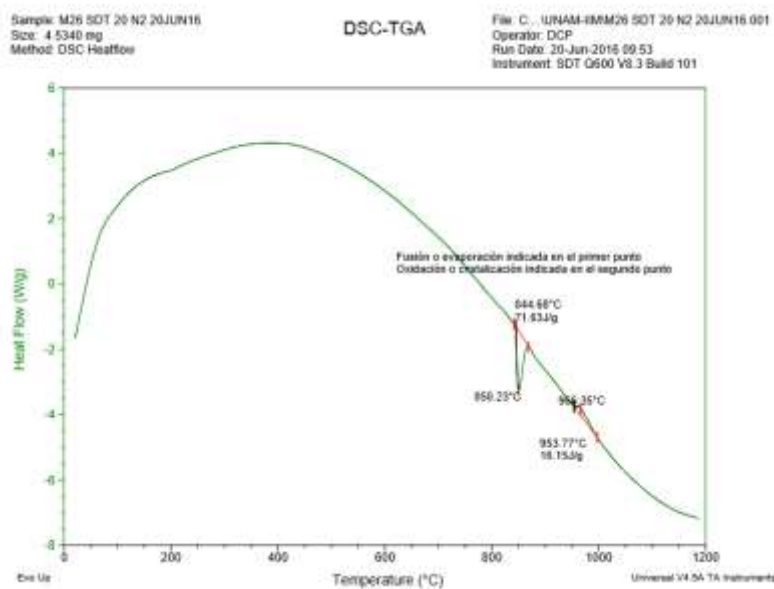


Figura 25. Espectro DSC de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$

Es posible distinguir una pérdida de peso en un intervalo de 200 °C, de manera uniforme. En esta región, se atribuye pérdida de humedad. También se observa otra pérdida de

peso entre 200 °C y 600 °C, en el cual se presume que es agua cristalizada que se quedó atrapada durante el proceso de sinterización. Sin embargo en esta muestra, se presentan dos reacciones, la primera entre los intervalos de 844.78°C – 850.23°C, que puede ser de fusión o evaporación, generándose la reacción a 71.63J/g. Es importante mencionar que el punto de fusión del Cerio es de 798 °C y del Praseodimio es de 931°C ambos en estado metálico es posible que uno de los dos metales se haya llegado a su punto de fusión.

En la segunda reacción entre los intervalos 953.77°C – 966.35 °C, se presume que es una oxidación o cristalización, la reacción genera a 16.15J/g, en la cual alguno de los dos metales que no sinterizo por completo pudo reaccionar, sin embargo por los puntos de fusión se puede predecir que el ultimo en reaccionar seria el Praseodimio. Por lo tanto hay que tener en cuenta que su comportamiento es lineal y presenta estabilidad térmica a temperaturas menores a los 850 °C.

Se realizó este análisis para una muestra de Óxido de Cerio dopada de Neodimio, se obtiene el espectro de la Figura 26.

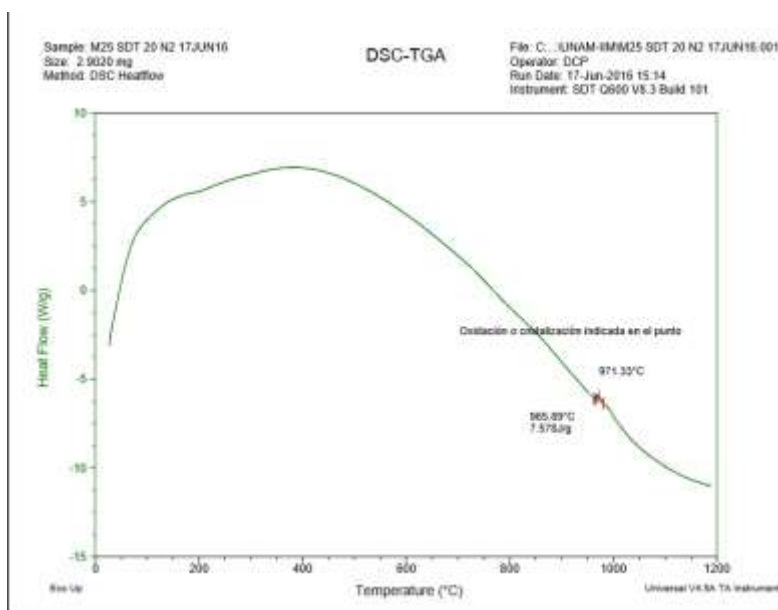


Figura 26. Espectro de DSC de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Este espectro representa la muestra de Óxido de Cerio dopado con Oxido de Neodimio, con este ensayo es posible conocer el comportamiento similar de una pérdida de peso de humedad similar a los sistemas anteriores a 200 °C. Asimismo se aprecia otra pérdida de peso entre los 200 °C a los 600 °C, en el cual se presume que es agua cristalizada. Sin embargo en esta muestra, entre 965.89 °C al 971.33°C se presenta una reacción que puede ser de oxidación o cristalización el cual indica el punto de fusión, la reacción genera 7.578 J/g.

Se realizó este análisis para una muestra de Óxido de Cerio dopada de Samario, prosiguiendo la misma metodología, la Figura 27, ofrece el espectro del sistema.

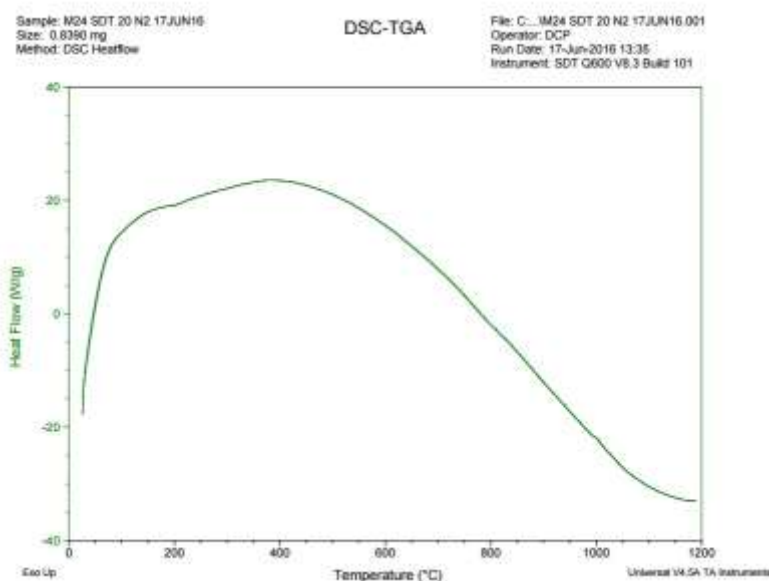


Figura 27. Espectro de DSC de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$

Se puede apreciar un efecto similar de pérdida de peso a 200 °C una pérdida de peso de manera uniforme que los sistemas antes tratados al igual que el efecto de perdida de agua cristalizada entre 200 °C y 600 °C. Después de los 600 °C, la muestra presenta una alta estabilidad térmica, la cual llevan de manera lineal hasta los 1200 °C, sin descomponerse o sufrir reacciones que alteren el producto.

Por tal motivo analizando el espectro determinamos que la pérdida del porcentaje en peso de la muestra es de 2%, y la curva nos muestra que la muestra es estable, pues no se presentó ninguna reacción exotérmica o endotérmica en el calentamiento lo que quiere decir que nuestro compuesto es estable. El flujo de calor. Dado en W/gr también ha sido constante y continuo.

7.3 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

Este ensayo permite conocer el comportamiento térmico del material, así como la pérdida de peso que sufre una muestra al aumentar la temperatura de manera gradual y su estabilidad. Además determinará como se pierde el porcentaje en peso de una muestra conforme va aumentando la temperatura hasta ser estable, esta pérdida variara dependiendo del compuesto al que se le aplique el análisis. Se inicia con el sistema binario de control; CeO_2 - SiO_2 . En la Figura 28 se observa el espectro de TGA, se puede observar como la muestra pierde peso, se atribuye a primera pérdida de agua.

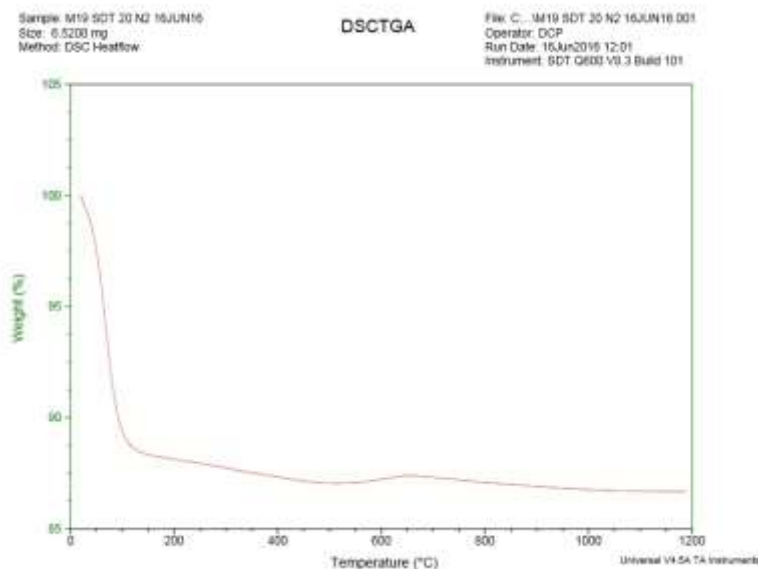


Figura 28. Espectro de TGA de Sistema Ce_2O_3 - SiO_2

El ensayo de TGA se realizó en una muestras de Óxido de Cerio en un sistema vítreo de Silicato dopado con lantano, y se obtuvo el espectro de la Figura 29, en el cual se observa una pérdida gradual de peso durante todo el calentamiento, lo que nos dice que si hay tal vez humedad, pero esta se hace de manera constante y no ocurre alguna reacción violenta que provoque un cambio en las propiedades de la muestra.

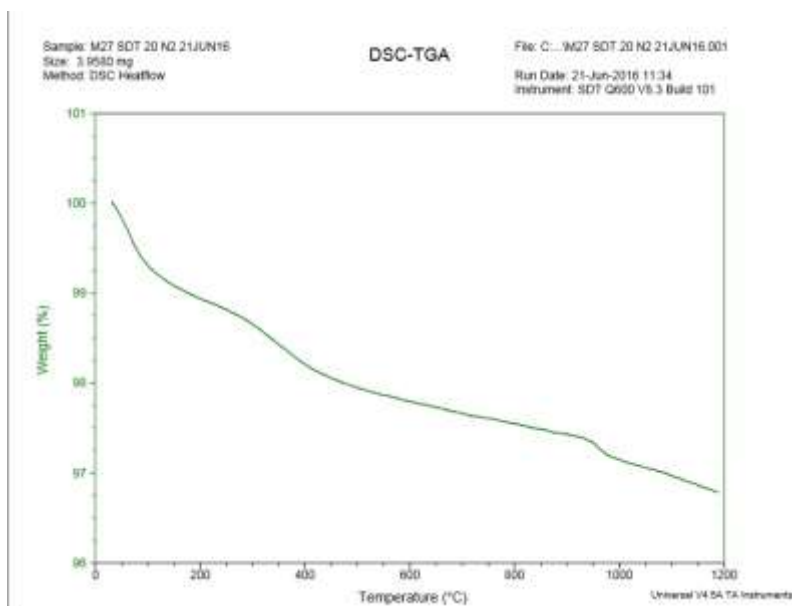


Figura 29. Espectro de TGA de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

En la Figura 30 se presenta el espectro de TGA, sistema $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ dopado con Praseodimio y en el cual se observa una pérdida gradual de peso durante los primeros 200 °C, por lo cual nos atrevemos a definir como agua. La pérdida de peso continua de manera gradual y constante durante todo el calentamiento, lo que nos dice que si hay una nueva perdida, tal vez humedad, pero esta se hace de manera constante y no ocurre alguna reacción violenta que provoque un cambio en las propiedades de la muestra.

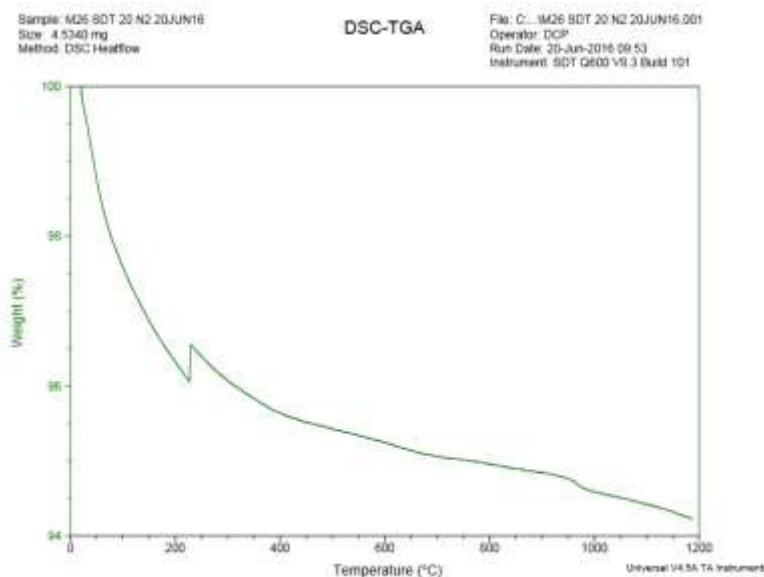


Figura 30. Espectro de TGA de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$

En la figura 31 se observa el espectro de TGA, del sistema $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ el cual fue dopado con Neodimio y en el cual se observa una pérdida gradual de peso durante todo el calentamiento, lo que nos dice que si hay una pérdida, de humedad, pero esta se hace de manera constante y no ocurre alguna reacción violenta que provoque un cambio en las propiedades de la muestra.

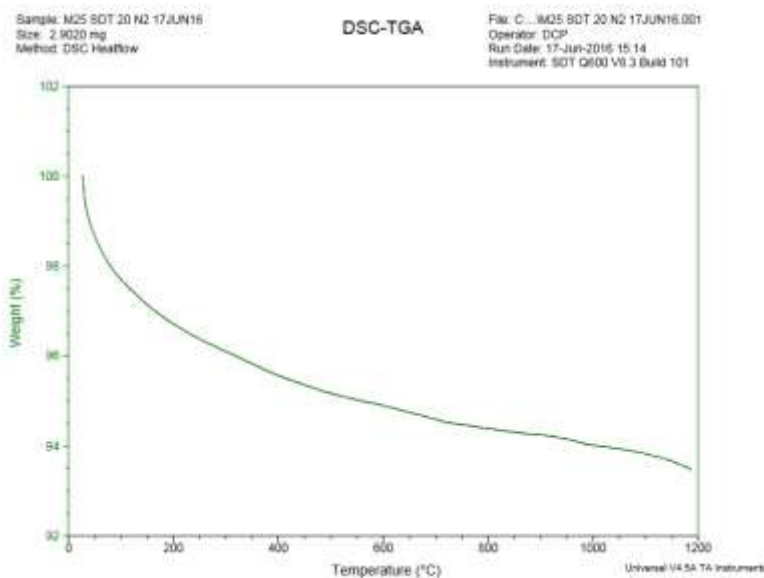


Figura 31. Espectro de TGA de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Finalmente, en la figura 32 se observa el espectro de TGA, del sistema $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ el cual fue dopado con Samario y en el cual se observa una pérdida gradual de peso durante todo el calentamiento, lo que nos dice que si hay una pérdida, tal vez humedad, pero esta se hace de manera constante y no ocurre alguna reacción violenta que provoque un cambio en las propiedades de la muestra.

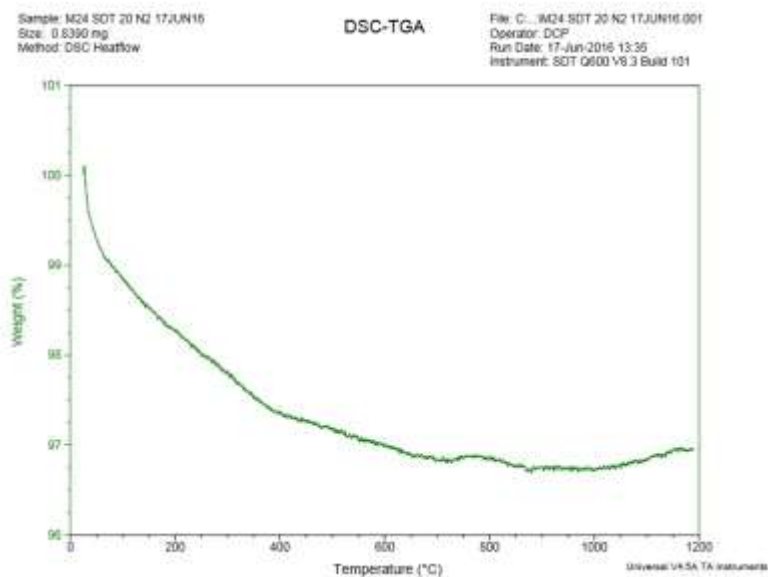


Figura 32. Espectro de TGA de Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$

7.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva Rayos X (EDS)

En este espacio se presenta los resultados de los materiales sintetizados, conocer su microestructura y la composición química. Se analizaron cuatro sistemas binarios $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ dopados con Tierras Raras; La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 y Sm_2O_3 . En la Figura 33 se presenta una micrografía de material particulado y su respectivos análisis químico elemental por EDS. Se observa un grano, el cual aparenta tener dos fases, por lo tanto se tomó esta porción para la realización del ensayo EDS, identificando el total de elementos químicos presentes en la formulación inicial, Carbono, Oxígeno, Lantano, Cerio y Silicio.

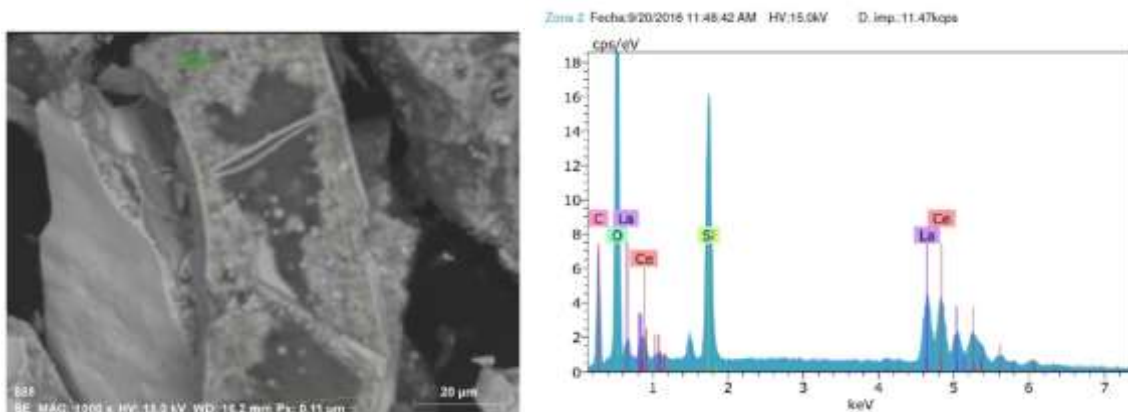


Figura 33. Imagen MEB/EDS Sistema $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$; a) Micrografía, b) Espectro

En la Figura 34. Se presenta una micrografía de la superficie del material y su respectivo EDS en donde se aprecia que esta muestra contiene los elementos Carbono, Oxígeno, Aluminio, Praseodimio, Cerio y Silicio.

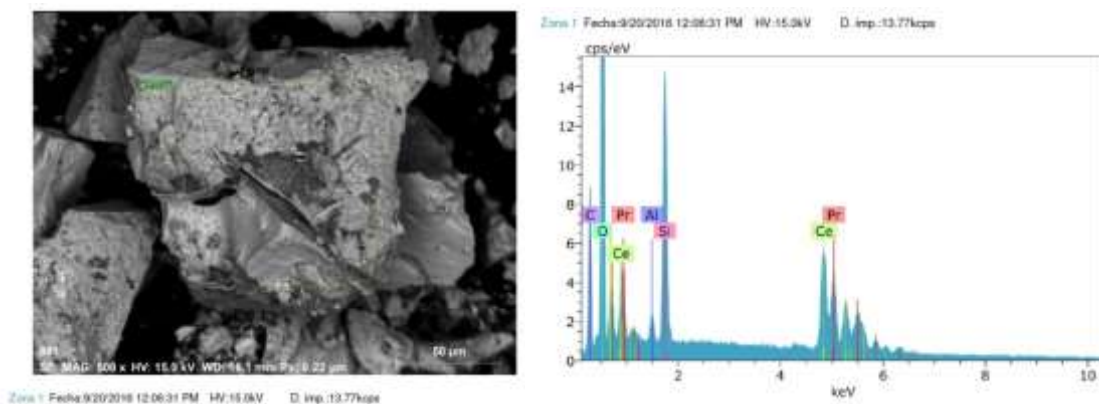


Figura 34. Imagen MEB/EDS Sistema $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2\text{--Pr}_2\text{O}_3$; a) Micrografía, b) Espectro

En la Figura 35 se incluye una micrografía y respecto EDS del sistema dopado con sal de Neodimio en el se aprecia que esta muestra contiene los elementos Carbono, Oxígeno, Aluminio, Neodimio, Cerio y Silicio.

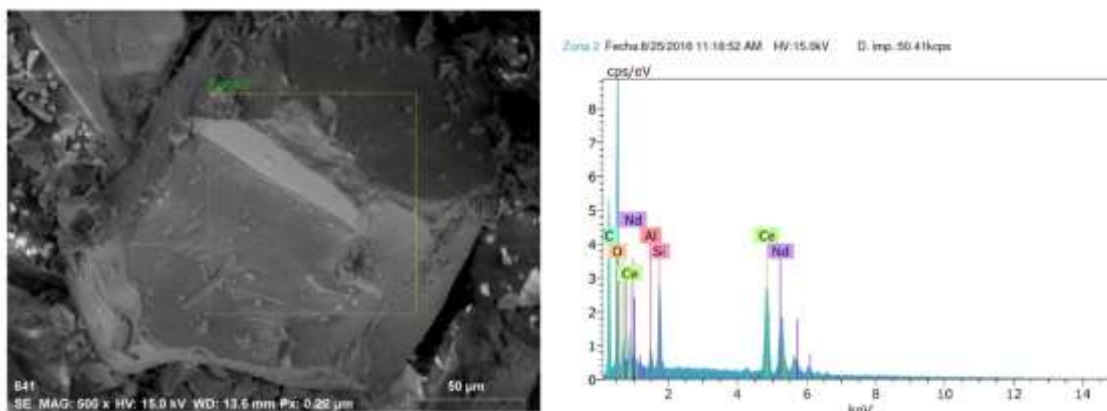


Figura 35. Imagen MEB/EDS Sistema $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$; a) Micrografía, b) Espectro

Finalmente, la Figura 39 ofrece la micrografía y espectro EDS del material sintetizado dopado con Samario, se observa la presencia de los elementos; Carbono, Oxígeno, Aluminio, Sodio, Samario, Cerio y Silicio.

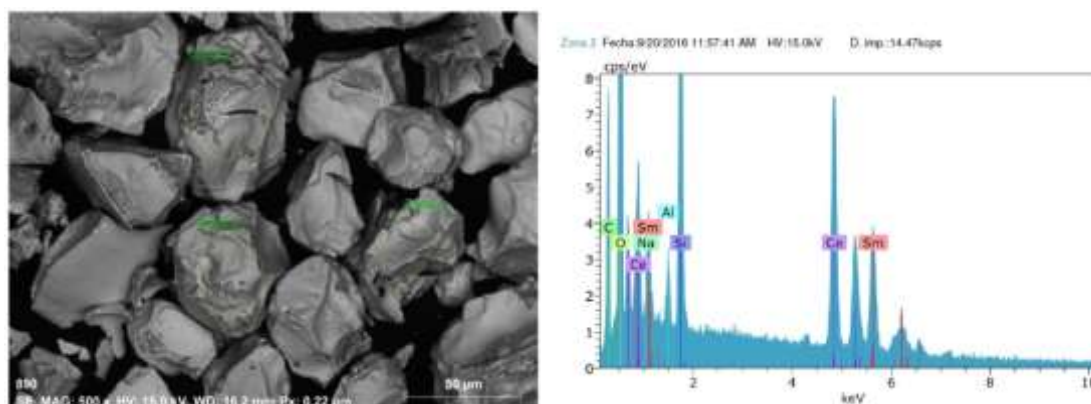


Figura 36. Imagen MEB/EDS Sistema $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$; a) Micrografía, b) Espectro

7.5. Espectroscopia Infrarroja

En el caso de este tipo de materiales, este método es complementario, pues debido a las características de los compuestos inorgánicos que se encuentran en la región infrarrojo lejano, en esta banda solo se podrá apreciar una banda al final del espectro, lo cual nos

hace difícil identificar que realmente lo que apreciamos es la banda característica del compuesto y no un error del equipo.

Para comenzar con nuestro análisis, tomaremos las bandas principales de absorción del silicato SiO₂ en el espectro infrarrojo, las cuales se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Principales bandas de absorción del SiO₂, en infrarrojo.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo
450	Si-O-Si (R)
850	Si-O-Si (B)
900-980	Si-(OH)
1000-1250	Si-O-Si (S)
1250-1500	C-H
1650	H ₂ O
2830-3000	C-H
3000-3750	O-H

Fuente: J. González-Hernández, J.F. Pérez Robles, 2000

La banda principal y la más intensa del espectro IR del SiO₂ es el movimiento asimétrico de estiramiento (S), localizado en la región de 1160 y 1250 cm⁻¹; la intensidad de la banda principal resulta con el desorden estructural de capas de SiO₂. (J. González-Hernández, J.F. Pérez Robles, 2000). En este espectro Ce₂O₃-SiO₂ podemos apreciar las bandas características del silicato, a 3607 (O-H), 1457 (C-H) y 907 (Si-OH)), desafortunadamente, esta técnica no es muy viable para poder apreciar la absorción de los elementos metálicos en esta muestra, debido a que su señal, se da por debajo de los 500 cm⁻¹. Sin embargo se puede estimar cómo afecta a la estructura, y desplaza las bandas de absorción al agregarle diferentes dopantes en las muestras.

Al comparar los espectros (Figuras 37 y 38), es posible observar que en el primer espectro La₂O₃-SiO₂, se obtienen las bandas características del silicato a 3607 (O-H), 1457 (C-H) y a

907 (Si-OH)). El cual es muy similar al $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Sin embargo se identifica lo que sucede con estas bandas de absorción cuando se adiciona otro dopante, lo cual hace que unas bandas sean de mayor intensidad y otras que casi pasen desapercibidas, además de desplazar las bandas hacia la izquierda. La banda de 3337 del enlace (O-H), se encuentra con muy poca intensidad en la muestra, igual que las bandas de 1534 (C-H), por otra parte aparece una banda con mucha intensidad, que el de 1039 hasta los 656 cm^{-1} . Esto hace pensar que el efecto del contener otro elemento (Cerio), hace que la muestra vibre en otras regiones más cercanas al 500 cm^{-1} y que algunas bandas en el espectro se hagan más fuertes.

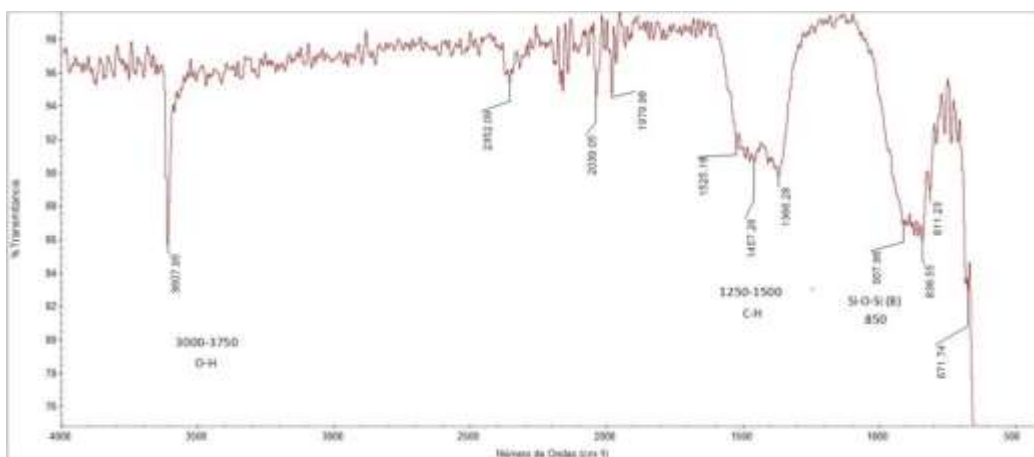


Figura 37. Espectro Infrarrojo del Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,

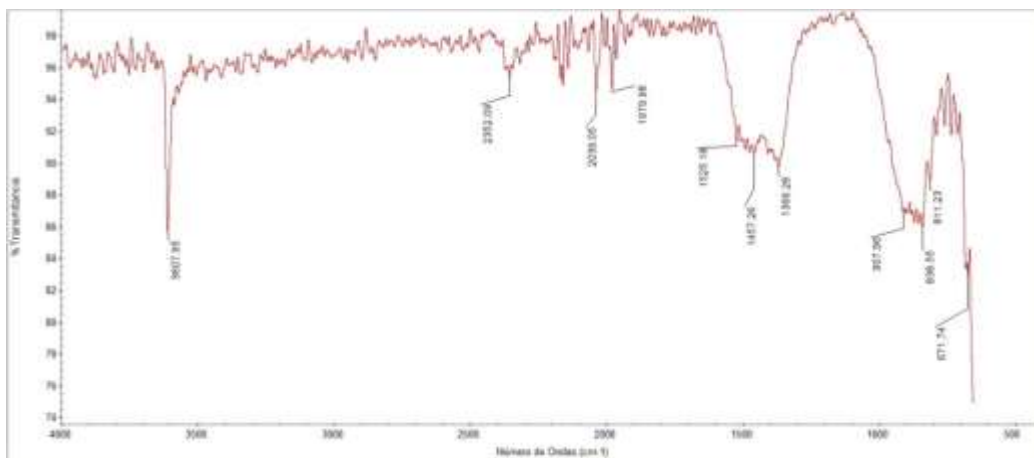


Figura 38. Espectro Infrarrojo del Sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

En estos espectros (Figuras 39 y 40) se observa la similitud entre ellos, donde las bandas y la intensidad son muy parecidas entre sí, los dos tienen, las bandas características del silicato y es muy similar al espectro de $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Es importante recordar que estos espectros contienen Samario por lo tanto se puede predecir que este es el comportamiento de estos materiales. Sin embargo se puede identificar lo que sucede con estas bandas de absorción además de desplazar las bandas hacia la izquierda; el pico de 3748 del enlace (O-H), se encuentra con muy poca intensidad en la muestra, igual que las bandas de 1545 (C-H), por otra parte aparece las bandas con mucha intensidad, de 2359 y una banda mayor que va del 1059 hasta los 659 cm^{-1} .

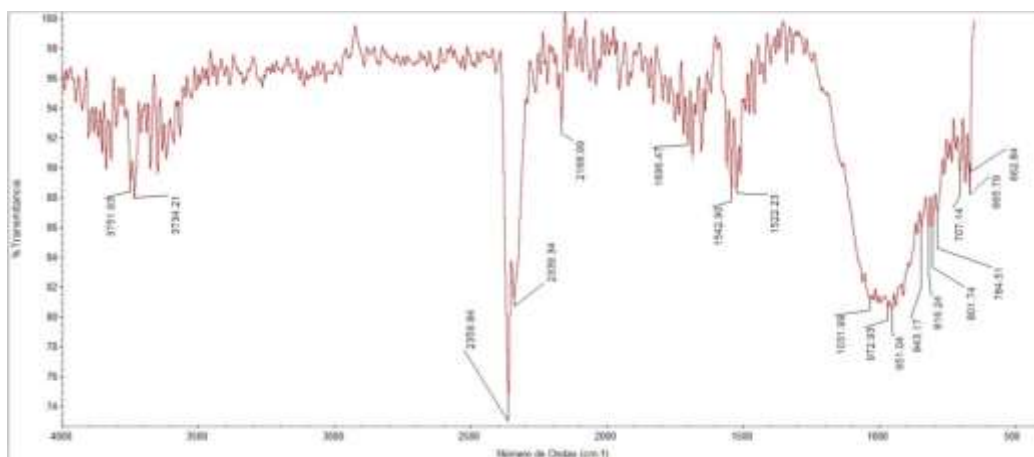


Figura 39. Espectro Infrarrojo del Sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

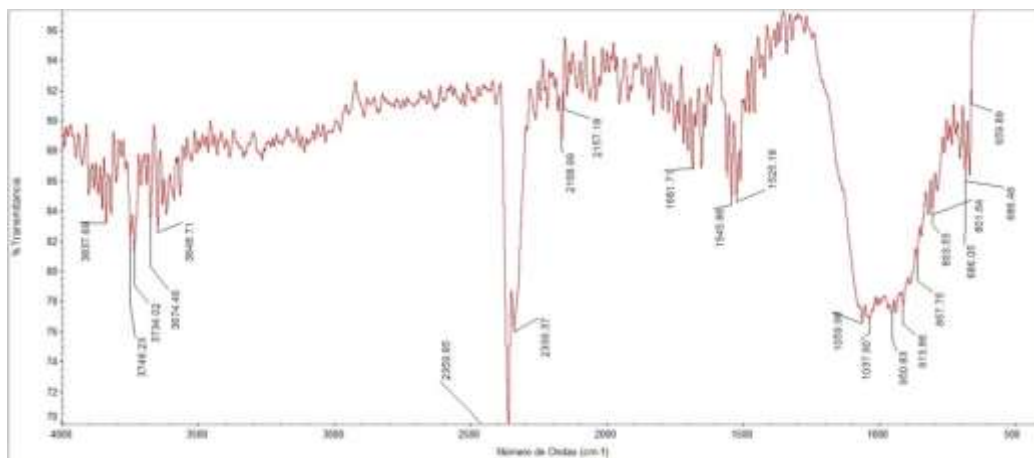


Figura 40. Espectro Infrarrojo del Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$

En las Figuras 41 y 42 correspondientes a los espectros se puede apreciar la similitud entre ellos, donde las bandas y la intensidad son muy parecidas entre sí, los dos tienen, las bandas características del silicato y es similar al espectro de $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con diferencia en algunas bandas de absorción. Sin embargo se puede identificar lo que sucede con estas bandas de absorción además de desplazar las bandas hacia la izquierda, el pico de 3737 del enlace (O-H), se encuentra con muy poca intensidad en la muestra, igual que las bandas de 1640 (C-H), por otra parte aparece las bandas con mucha intensidad, de 2359 y una banda mayor que va del 1039 hasta los 655 cm^{-1} .

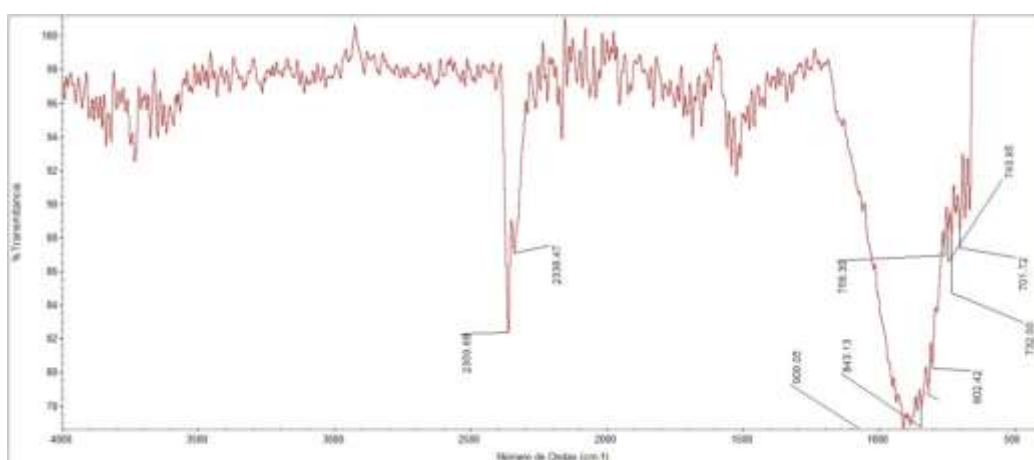


Figura 41. Espectro Infrarrojo del Sistema $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

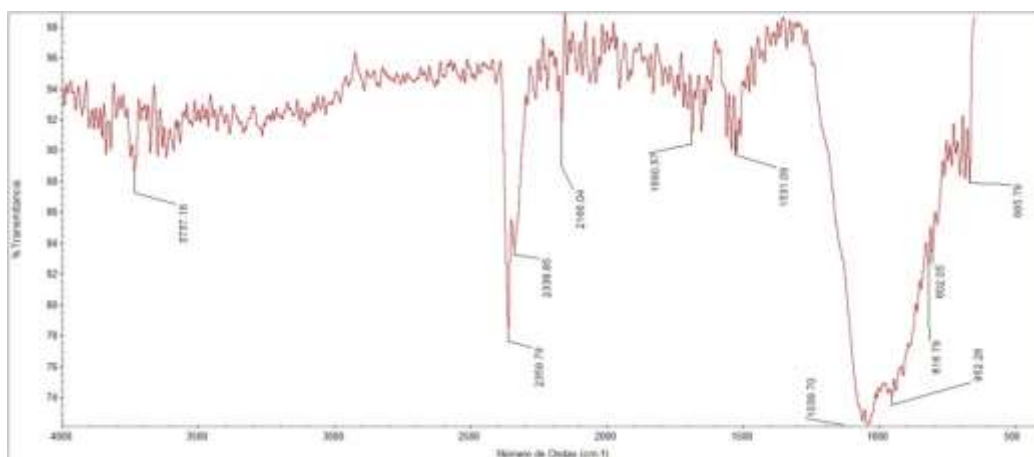


Figura 42. Espectro Infrarrojo del Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Finalmente las Figuras 43 y 44 es posible observar similitud entre ellos, donde las bandas y la intensidad son muy parecidas entre sí, los dos tienen, las bandas características del silicato y es similar al espectro de $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con diferencia en algunas bandas de absorción. Sin embargo, se identifica lo que sucede con estas bandas de absorción además de desplazar las bandas hacia la izquierda, revisemos el pico de 3733 del enlace (O-H), se encuentra con muy poca intensidad en la muestra, igual que las bandas de 1540 (C-H), por otra parte aparece las bandas con mucha intensidad, de 2359 y una banda mayor que va del 909 hasta los 655 cm^{-1} .

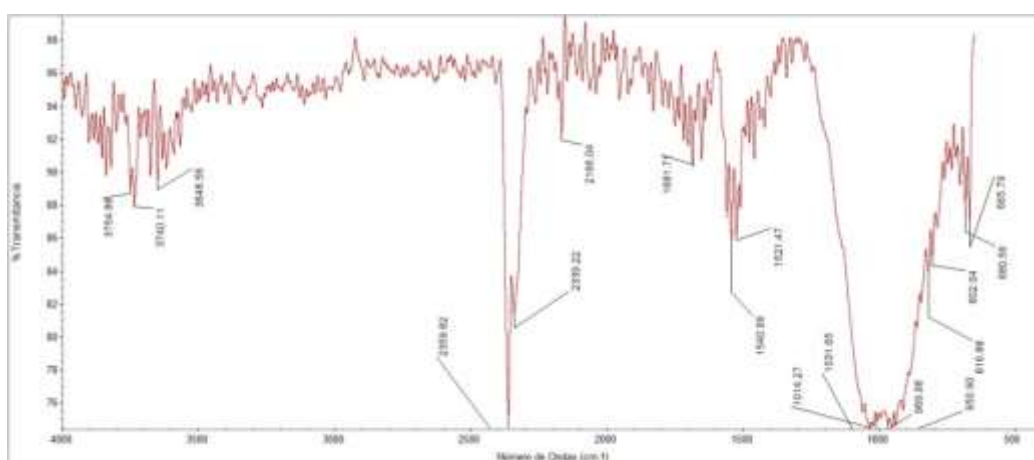


Figura 43. Espectro Infrarrojo del Sistema $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

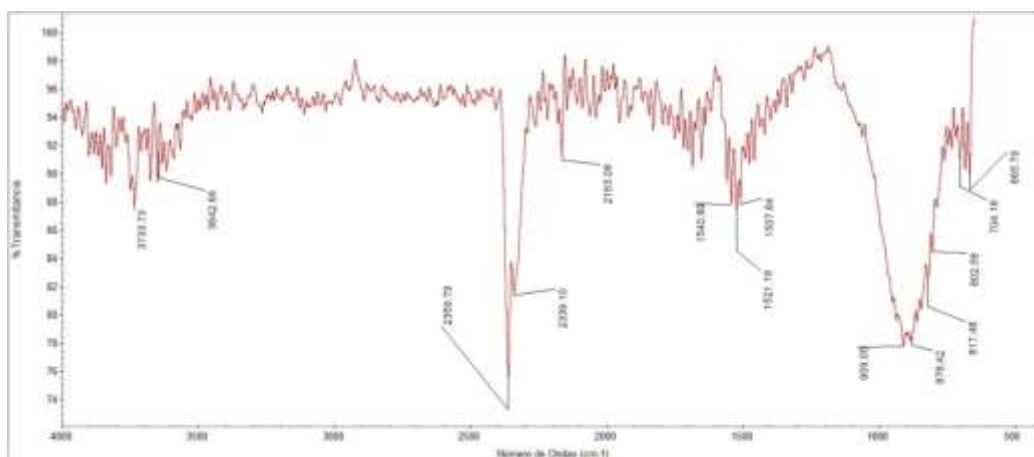


Figura 44. Espectro Infrarrojo de la muestra $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$

7.6. Sistema Adicional

7.6.1. Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$

Bajo la misma ruta de síntesis, se elabora un par de materiales adicionales promotores de este trabajo de investigación, por lo cual se incluyen, dado que dio pie a promover la investigación en el tema. Se ofrecen los resultados obtenidos iniciales del sistema binario $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en donde se adiciona Pr_2O_3 como agente dopante, genera un material en donde predomina la fase de SiO_2 como Cristobalita, no se identifica el Cerio ni Praseodimio, lo cual se puede estimar que se encuentran disueltos en fase vítrea, la cual es claramente identificable por el fondo ancho de difractograma que se parecía en Figura 45

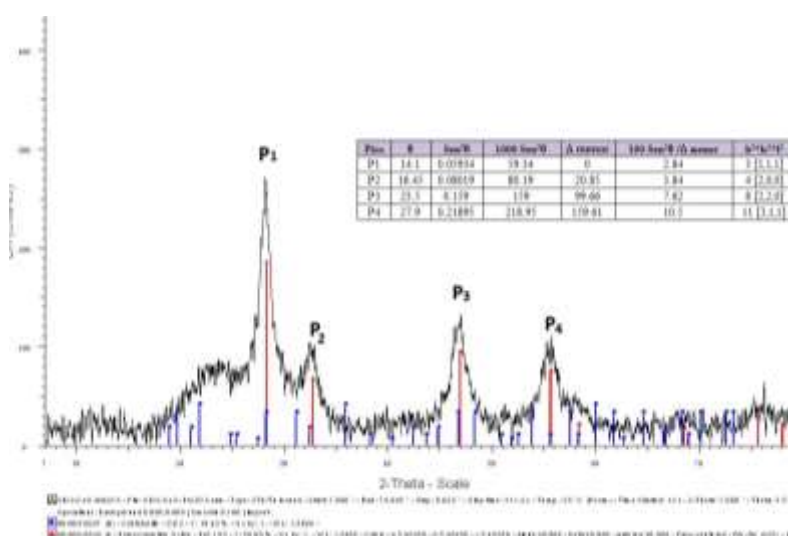


Figura 45. DRX Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$

El análisis morfológico permite apreciar la existencia de una alta superficie que carece de estructura cristalina, se considera fase vítrea en donde levemente se observan zonas de aglomerados pero que no se define el cristal, lo que corrobora material en donde predomina fase vítrea que se asume contiene a los elementos de Cerio y Praseodimio disueltos (Figura 46).

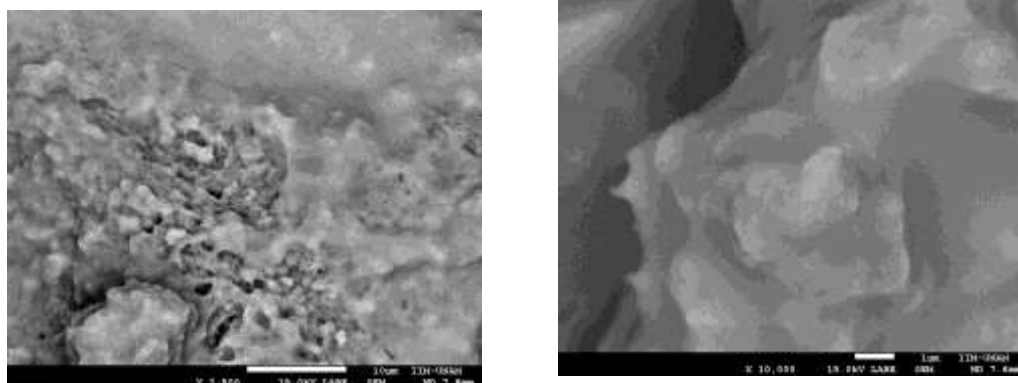


Figura 46. Imagen MEB Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Pr}_2\text{O}_3$

7.6.2. Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$

Aplicando difracción de Rayos X, es posible identificar tres fases en el sistema en donde se adiciona Nd_2O_3 como agente dopante; $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_{1.75}$, Nd_2O_3 y $\text{Nd}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{1.90}$, es pertinente hacer notar el que son sistemas cristalinos compuestos a base de Cerio y Neodimio, asimismo son tres sistemas que presentan un traslape de ángulos durante el proceso de graficado, como se puede observar en la Figura 47, cuatro picos ubicados en próximo ángulo. De igual forma se puede apreciar fondo que se tribuye a la presencia de fase vítrea.

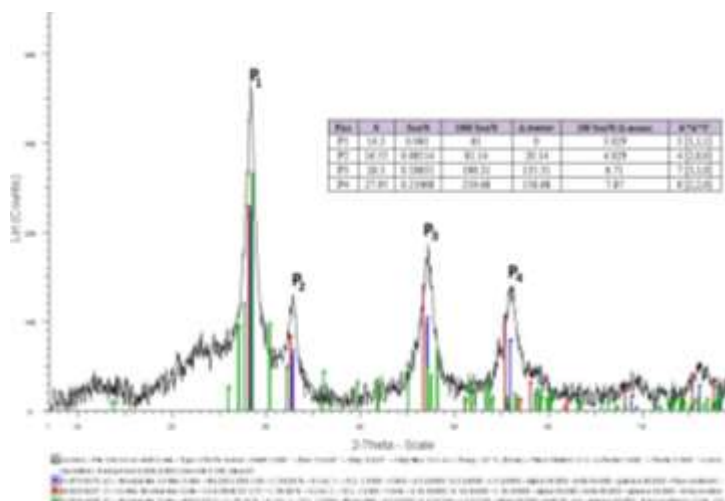


Figura 47. DRX Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$

El análisis morfológico permite el poder visualizar la superficie del material, y es posible el observar la existencia de una serie de cristales poliédricos interconectados por una fase disuelta que se atribuye a fase vítrea (Figura 48)

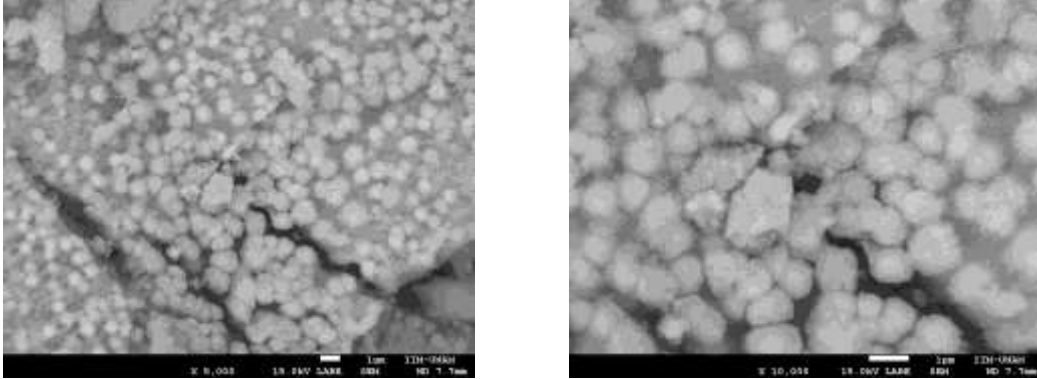


Figura 48. Imagen MEB Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Para complementar el análisis morfológico en el sistema con presencia de fases cristalinas, se aplica Microscopía Electrónica de Transmisión, se logra obtener el patrón de difracción de anillos de sistema binario de fase Ce-Nd-O que se ofrece en la Figura 49.

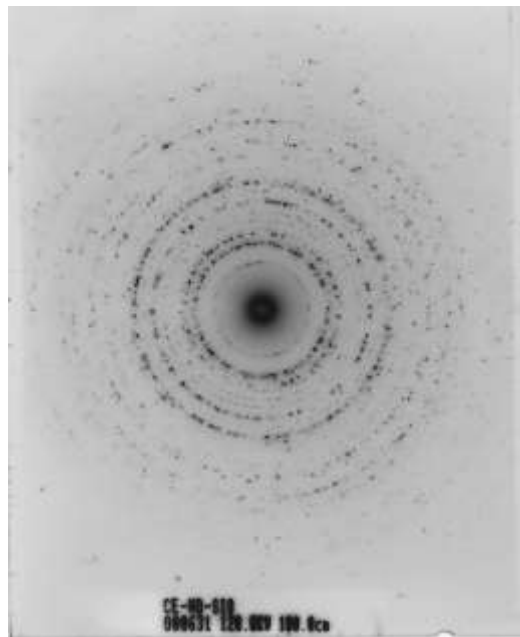


Figura 49 Imagen MEB Sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

8. CONCLUSIONES

- ✓ En la presente investigación fue posible optimizar el proceso de síntesis de un sistema binario; $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mediante la técnica Sol-Gel en una relación molar 1:1, utilizando como precursores Tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como fuente de SiO_2 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como Ce_2O_3 y etanol absoluto como solvente. El tiempo de Digestión bajo agitación constante fue de 24 horas a temperatura ambiente y HNO_3 como catalizador, generando una Solución a $\text{pH}=2$. El Gel se obtiene a una semana de evaporación en condiciones de temperatura ambiente y posteriormente se lleva a estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por una semana adicional. Finalmente se da un tratamiento térmico de $600\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ Hs.}$ a una rapidez de calentamiento y enfriamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$
- ✓ Es posible obtener los sistemas; $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, en relación molar 1:1:1, utilizando las respectivas sales de nitratos de las Tierras Raras; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, prosiguiendo el mismo procesamiento del sistema binario.
- ✓ La caracterización morfológica se realizó por medio de Microscopia electrónica de Barrido, en general se obtienen materiales estables, con composición química elemental (EDS) correspondiente al sistema estudiado y a nivel microestructura, se aprecia ligera presencia de cristales al aplicar tratamiento térmico, principalmente en un par de sistemas; $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$
- ✓ Un solo sistema - $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ se trata a fin de obtener su patrón de difracción por Microscopia Electrónica de Transmisión, se aprecia de manera clara el patrón de anillos que permiten el estimar el orden cristalino presente.
- ✓ Por medio de Espectroscopia Infrarroja (FTIR), ha sido posible identificar los grupos funcionales presentes, así como conocer el enlace de mayor energía, conocer a que compuesto corresponde esas señales.

- ✓ La presencia de fases cristalina se apoya por medio de Difracción de Rayos X. En términos generales, el sistema binario $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ presenta la fase CeO_2 , ausencia de fase de SiO_2 en cualquier forma cristalina, se asume que se encuentra totalmente disuelta como fase vítrea que se deduce del fondo del respectivo difractograma, aun después de ser tratada
- ✓ Los sistemas ternarios; $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, generan un material vítreo en mayor proporción, tienden a promover la solubilidad de la fase CeO_2 , interesante ya que permite el asumir el que las Tierras Raras participan como agentes fundentes.
- ✓ No obstante también se apreció que aplicando tratamiento térmico es posible llegar a generar una ligera cristalización, definir fase de sílice como Cristobalita en el sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ y ausencia de Cerio y Praseodimio, ambos que se estima se encuentran disueltos en la fase vítrea. En cambio el sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ genera la formación de cristales poliédricos de composición $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_{1.75}$, Nd_2O_4 y $\text{Nd}_{.20}\text{Ce}_{.80}\text{O}_{1.90}$, lo cual invita a dar continuidad a este sistema en particular.
- ✓ Se identificaron sus propiedades térmicas por medio de los análisis TGA y DSC, determinando la estabilidad de las muestras a temperaturas de 1200 °C, se observó un comportamiento similar en cuanto a temperaturas de evaporación de agua química y presencia de zona de formación de fases, por lo cual se estima el que se pueden llegar a generar fase cristalina al aplicar procesos de tratamiento térmico, fortaleciendo el interés de dar continuidad al estudio de los sistemas aquí estudiados.
- ✓ Se remarcan los sistemas $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ con dos ligeros pico exotérmicos que se pueden atribuir a cristalización a 850 ° y 953 °C, lo cual corrobora en el material que se trató térmicamente y fueron visualizado por MEB presencia de cristales. El sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ un ligero pico exotérmico a 971 °C que se puede atribuir a la formación de fase cristalina y el sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ un ligero hombro apenas apreciable a 989 °C que invita a pensar en posible formación de fase

cristalina. Por medio de MEB el sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ presenta zonas que se puede estimar el que son cristales, térmicamente no se aprecia presencia de pico o banda que lo puedan ratificar, por lo cual no se descarta el incluirlo para futuras investigaciones.

9. BIBLIOGRAFIA

1. Alam, M. A., Zuga, L., & Pecht, M. G. (2012). Economics of rare earth elements in ceramic capacitors. *Ceramics International*, 38(8), 6091–6098. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.068>.
2. Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Thomson. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=2kpDKWJ7eYIC>.
3. Benavente, D., Cañaveras, J. C., Martínez Martínez, J., Muñoz Cervera, M. C., Rodríguez García, M. Á., & Ordóñez Delgado, S. (2012). Identificación de minerales mediante difracción de rayos X utilizando bases de datos online de libre acceso.
4. Blanchard, P. E. R., Stoyko, S. S., Cavell, R. G., & Mar, A. (2011). Crystal and electronic structures of CaAl₂Si₂-type rare-earth copper zinc phosphides RECuZnP₂ (RE=Pr, Nd, Gd–Tm, Lu). *Journal of Solid State Chemistry*, 184(1), 97–103. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.11.001>.
5. Butkute, S., Zabaliute, A., Skaudzius, R., Vitta, P., Beganskiene, A., Zukauskas, A., & Kareiva, A. (2015). Sol–gel synthesis, characterization and study of substitution effects in different gallium-containing garnets. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76(1), 210–219. <http://doi.org/10.1007/s10971-015-3768-3>.
6. Callister, W. D. (2002). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=gnfPV1txXiUC>.
7. Castillo, S. J., Ivarez R., M. E., Duarte Moller, A., Gutierrez Acosta, K.-H., Apolinar Iribe, A., & Medina Monares, J. (2007). Propiedades termo-pticas y procesos de transferencia de energia en vidrios con Erblio preparados va sol-gel. *Superficies Y Vaco*, 20(4), 10–13.
8. Cambon, J.-B., Esteban, J., Ansart, F., Bonino, J.-P., Turq, V., Santagneli, S. H., ... Pulcinelli, S. H. (2012). Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol–gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior. *Materials Research Bulletin*, 47(11), 3170–3176. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.034>.
9. Chen C., Chen H., Yan P., Hou G., & Li G. (20013). Structure and electrochemistry of salen type cerium (IV) complexes tuned By multiform counterions. School of Chemistry and Materials Science, China. Elsevier B.V. *Journal Inorganica Chimica Acta*.

10. Chen, Z. (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, 29(1), 1–6. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60401-2](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60401-2).
11. Cyrot M. y Davor P. (1992)., *Introduction to superconductivity and High-Tc materials*, Word Scientific, 8, 173.
12. De Nicolò, A., Paussa, L., Gobessi, A., Lanzutti, A., Cepek, C., Andreatta, F., & Fedrizzi, L. (2016). Cerium conversion coating and sol–gel multilayer system for corrosion protection of AA6060. *Surface and Coatings Technology*, 287, 33–43. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.059>.
13. Ferreira, A. P., Zanchet, D., Rinaldi, R., Schuchardt, U., Damyanova, S., & Bueno, J. M. C. (2010). Effect of the CeO₂ content on the surface and structural properties of CeO₂-Al₂O₃ mixed oxides prepared by sol–gel method. *Applied Catalysis A: General*, 388(1–2), 45–56. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.033>.
14. Gâcon, J. C., Horchani, K., Jouini, A., Dujardin, C., & Kamenskikh, I. (2006). Optical properties of praseodymium concentrated phosphates. *Optical Materials*, 28(1–2), 14–20. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.10.027>.
15. Gawryszewska, P., Amirkhanov, V. M., Trush, V. A., Kulesza, D., & Legendziewicz, J. (2016). The ligand-to-metal energy transfer and the role of Lewis base ligands and silver plasmons in emission of new type of lanthanide phosphors. *Journal of Luminescence*, 170, Part 2, 340–347. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.039>.
16. Guan H. & Zhang Y. (2003). Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal and monoclinic neodymium orthophosphate single-crystal nanowires. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China. Elsevier Inc. *Journal of Solid State Chemistry*.
17. Guinier, A. (2013). *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover Publications. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=8_fBAgAAQBAJ.
18. Guo, H., & Qiao, Y. (2008). Preparation, structural and photoluminescent properties of CeO₂:Eu³⁺ films derived by Pechini sol–gel process. *Applied Surface Science*, 254(7), 1961–1965. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.007>.

19. He, H.-W., Wu, X.-Q., Ren, W., Shi, P., Yao, X., & Song, Z.-T. (2012). Synthesis of crystalline cerium dioxide hydrosol by a sol-gel method. *Ceramics International*, 38, Supplement 1, S501-S504. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.063>.
20. Hedrick, J. B. (2007). Rare Earths. 2007 Minerals Yearbooks, USGS Science for a Changing world.
21. Ibrahim, N. B., & Arsad, A. Z. (2016). Investigation of nanostructural, optical and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet films prepared by a sol gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, 572-578. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.078>.
22. Ishizaka, T., & Kurokawa, Y. (2000). Optical properties of rare-earth ion (Gd³⁺, Ho³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺ and Tm³⁺) -doped alumina films prepared by the sol-gel method. *Journal of Luminescence*, 92(1-2), 57-63. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(00\)00242-8](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(00)00242-8).
23. Jha, A. R. (2014). *Rare Earth Materials: Properties and Applications*. CRC Press. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=rR_cBQAAQBAJ.
24. Kasprzycka E., Trush V.A., Jerzkiewicz L., Amirkhanov V.M. & Gawryszewska P. (2015). Structural and spectroscopic properties of Nd complexes with sulfonylamidophosphate type ligands. Elsevier B.V. *Journal of Luminescence*.
25. Kim J.Y., Kim U.S., Byeon M.S., Kang W.K., Hwang K.T. & Cho W.S. (2011). Recovery of cerium from glass polishing slurry. Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology. Elsevier B.V. *Journal of rare earths*, Vol 29, No. 11.
26. Koone D. N. & Zerda T.W. (1994). Diffusion and optical properties of Nd-doped sol-gel silica glasses. Physics Department, Texas Christian University. Elsevier N.H. *Journal of Non-Crystalline Solids*.
27. Kotur B.Ya., Banakh O.E., Cerny R. & Pacheco E. J.V. (1997). Crystal structures of new ternary rare earth silicides Sc₃Pr₂Si₄, Sc_{1.26}Pr_{3.74}Si₄ and Sc_{3.96}Nd_{1.04}Si₄ with ordered and partially ordered rare earth sites. Department of inorganic Chemistry, Ukraine. Elsevier Science S.A. *Journal of Alloys and Compounds*.
28. Li, Z., Xi, P., Zhao, M., Gu, X., Ma, Q., & Cheng, B. (2010). Preparation and characterization of rare earth fluorescent anti-counterfeiting fiber via sol-gel method. *Journal of Rare Earths*, 28, 211-214. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60289-X](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60289-X).

29. Liu L., Qiu Y., Mai Y., Wu Q. & Zhang H. (2015). Influences of neodymium on magnetic and electrochemical properties of Li₃V₂(PO₄)₃/C synthesized via sol-gel method. University of Technology, China. Elsevier B.V. Journal of power sources.
30. Martínez B. D., Parra V. C. A., Landínez T. D. A. & Roa-Rojas J. (2008). Producción y caracterización del material superconductor Yb_{0.6}Sm_{0.4}Ba₂Cu₃O_{7-d}. Grupo de física de nuevos materiales. Departamento de física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC. Revista Colombiana de Física, Vol. 40, No. 1.
31. Morales A., Bautista M.C. & Cáceres. (2004). Recubrimientos antirreflectantes de sílice sobre vidrio producidos por sol-gel. CIEMAT, Departamento de Energías Renovables, Departamento de Física, escuela Politécnica Superior. Universidad de Carlos III. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 43 (455-456).
32. Oztürk, Y., Avgin, I., Erol, M., & Çelik, E. (2009). Cerium-Doped Yttrium Iron Garnet Thin Films Prepared by Sol-Gel Process: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. In B. Aktas & F. Mikailov (Eds.), *Advances in Nanoscale Magnetism: Proceedings of the International Conference on Nanoscale Magnetism ICNM-2007 June 25--29, Istanbul, Turkey* (pp. 113–129). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. http://doi.org/10.1007/978-3-540-69882-1_6.
33. Paul, A. (2012). *Chemistry of Glasses*. Springer Netherlands. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=E5LnCAAAQBAJ>.
34. Rand, E. R., Smuckler, M. B., Go, E., Bradley, M. S., & Bruno, J. W. (1995). Luminescence studies of cerium(III) incorporated in silica gels prepared using sol-gel methods. *Inorganica Chimica Acta*, 233(1), 71–77. [http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04448-5](http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693(94)04448-5).
35. Reimer, L. (2013). *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Berlin Heidelberg. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=9Lr0CAAAQBAJ>.
36. Ricci, P. C., Carbonaro, C. M., Stagi, L., Anedda, A., Ferrari, F., Capsoni, D., & Magistris, A. (2011). Optical properties of sol-gel prepared Cerium doped Lutetium and Yttrium oxyorthosilicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(8–9), 1908–1911. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2010.11.106>.

37. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., & Gómez, M. C. M. (2000). Principios de análisis instrumental. McGraw-Hill. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=ykvOAAAACAAJ>.
38. Shinozaki, H., Nakashima, S., Takahashi, S., Hanada, A., & Yamamoto, Y. (2013). Water resistance of cerium phosphate glasses as studied by in situ high temperature IR microspectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 378, 55–60. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.06.016>.
39. Smith, B. C. (2011). Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition. CRC Press. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=LR9HkK2cP_OC.
40. Stuart, B. H. (2004). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=xQVog8RrJKcC>.
41. Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (2013). X-Ray Diffraction: A Practical Approach. Springer US. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=RRfrBwAAQBAJ>.
42. Martin, K. R. (2013). Silicon: The Health Benefits of a Metalloid BT - Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases. In A. Sigel, H. Sigel, & K. O. R. Sigel (Eds.), (pp. 451–473). Dordrecht: Springer Netherlands. http://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_14.
43. Martinez, J. R., Gonzalez Hernandez, J., Ruiz, F., & Prez Robles, J. F. (2000). Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revision. *Superficies Y Vaco*, (11), 1–16.
44. Mayer, C. (2008). El Vidrio. Capstone PressInc. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=qPhP8Sfg9-kC>.
45. Mhlongo, G. H., Ntwaeaborwa, O. M., Dhlamini, M. S., Swart, H. C., & Hillie, K. T. (2011). Effects of Ce³⁺ concentration, beam voltage and current on the cathodoluminescence intensity of SiO₂:Pr³⁺—Ce³⁺ nanophosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(6), 2986–2992. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.179>.
46. Villegas-Broncado, M. A., & Fernández-Navarro, J. M. (1987). Preparación de vidrios de silicatos alcalinos por el método sol-gel. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 26(2), 99–108.

47. Vishnu, V. S., George, G., & Reddy, M. L. P. (2010). Effect of molybdenum and praseodymium dopants on the optical properties of Sm₂Ce₂O₇: Tuning of band gaps to realize various color hues. *Dyes and Pigments*, 85(3), 117–123. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.10.012>.
48. Welsh, W. R., & Karazija, R. (2013). *Introduction to the Theory of X-Ray and Electronic Spectra of Free Atoms*. Springer US. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=7hH3BwAAQBAJ>.
49. Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=dXdrG39VtUoC>.
50. Yan, Q.-Z., Su, X.-T., Huang, Z.-Y., & Ge, C.-C. (2006). Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(6), 915–921. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.017>.
51. Zhang, C., Shi, J., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2010). Preparation, characterization and luminescence of Sm³⁺ or Eu³⁺ doped Sr₂CeO₄ by a modified sol-gel method. *Journal of Rare Earths*, 28(4), 513–518. [http://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60143-5](http://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60143-5).