



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA

**“Síntesis y caracterización de la doble
perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ asistida por
sonoquímica.”**

PRESENTA: Rodrigo Uriel Vega Ramírez

INGENIERIA EN NANOTECNOLOGIA

TESIS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. Rufino Nava Mendoza

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. Oracio Navarro Chávez

11 DE MAYO 2021

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Resumen

Universidad Autónoma de Querétaro

Rodrigo Uriel Vega Ramírez

El doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, es un compuesto con características de un material medio-metálico, el cual se caracteriza por su magnetorresistencia colosal y por tener propiedades ferromagnéticas alcanzando una temperatura de Curie de $T_c \sim 415$ K. Este compuesto ha adquirido atención debido a su aplicación y desarrollo en circuitos integrados y almacenamiento de datos. Las rutas típicas de síntesis de este compuesto dan como resultado un producto con presencia de desorden catiónico el cual afecta directamente las propiedades magnéticas y eléctricas del material. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ mediante el método sol gel asistido con sonoquímica, variando las condiciones de pH, tiempo de sonicación, punta de sonotrodo utilizada y tiempo de reducción. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos-X (XRD) para la determinación de su fase cristalina y del tamaño del cristalito. Para el análisis de composición elemental y visualización morfológica se realizó Fluorescencia de Rayos-X por energía dispersiva (EDS) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), respectivamente. Los resultados de las caracterizaciones indicaron que el método de síntesis sol-gel asistido con sonoquímica provoca cambios notables en la distribución morfológica que adopta el material debido al impacto de las ondas ultrasónicas y la dispersión que causa.

Palabras clave: doble perovskita, magnetorresistencia, circuitos integrados, sol gel, sonoquímica, morfología, estructura cristalina.

Abstract

Universidad Autónoma de Querétaro

Rodrigo Uriel Vega Ramírez

The double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, is a compound with characteristics of a medium-metallic material, which is characterized by its colossal magnetoresistance and by having ferromagnetic properties reaching a Curie temperature of $T_c \sim 415$ K. This compound has gained special attention regarding to its application and development in integrated circuits and data storage. The typical synthesis routes of this compound result in a product with the presence of cationic disorder which directly affects the magnetic and electrical properties of the material. In this work, the synthesis and characterization of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ system is presented using the sol gel method assisted with sonochemistry, where conditions were changing, like the pH, sonication time, the tip sonotrode shape end used and reduction time. The materials obtained were characterized by X-ray Diffraction (XRD) for the determination of its phase crystalline and crystallite size. For the analysis of elemental composition and morphological visualization, Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were carried out, respectively. The results of the characterizations indicated that the sol-gel synthesis assisted by sonochemistry method generates notable changes in the morphological distribution adopted by the material due to the impact of the ultrasonic waves and the scattering that it causes.

Keywords: double perovskite, magnetoresistance, integrated circuits, sol-gel, sonochemistry, morphology, crystalline structure.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mi familia, por brindarme su incondicional apoyo en mi crecimiento personal y profesional, por enseñarme a ser perseverante y alcanzar mis metas, y por el amor que me han brindado a lo largo de mi vida.

Agradezco a la doctora Ángeles Cuan, doctor Rufino Nava, Oracio Navarro y Rodrigo Velázquez por ser mi guía a lo largo de todo este proceso, por su apoyo académico y moral, por su buena disposición siempre para apoyarnos y brindarnos las herramientas para progresar a lo largo de nuestra carrera.

Agradezco a mi novia Perla Denisse por ser mi compañera a lo largo de toda esta etapa, por brindarme su amor y apoyo incondicional, siempre alentándome a seguir adelante.

Este proyecto fue financiado parcialmente por el Programa para el Desarrollo Profesional Docente, para el Tipo Superior con el registro UAQ-PTC-339 PRODEP y el Fondo para el Desarrollo del Conocimiento (FONDEC-AUAQ-2019) con registro FC0202002 a cargo del Dr. Carlos Martín Cortés Romero, quien es parte del grupo de colaboración del cuerpo académico de nanotecnología.

Doy mi agradecimiento a Jesús Valdés Hernández por su apoyo y por formar parte de las bases del presente trabajo. De igual manera expreso mi gratitud Fernando Morelos, Ireri Segura por el apoyo brindado para la obtención de los resultados de RDX.

INDICE GENERAL

RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
AGRADECIMIENTOS	V
1. INTRODUCCIÓN	12
2. MARCO TEORICO	14
2.1. CARACTERÍSTICAS DE LA DOBLE PEROVSKITA $\text{Sr}_2\text{FeMOO}_6$	14
2.1.1. <i>Ferromagnetismo</i>	14
2.2 MÉTODO DE SÍNTESIS	17
2.2.1 <i>Método sol gel</i>	17
2.2.1.1 <i>Sol</i>	18
2.2.1.2. <i>Gel</i>	18
2.2.1.3. <i>Gelación</i>	18
2.2.1.4. <i>Consideraciones Experimentales Método sol gel</i>	19
2.2.1.5. <i>Síntesis por Alcóxidos</i>	20
2.2.1.6. <i>Citratos Metálicos</i>	21
2.2.2. <i>Sonoquímica</i>	24
2.2.2.1. <i>Fenómeno de Cavitación</i>	24
2.2.2.2. <i>Cavitación Acústica:</i>	26
2.2.2.3. <i>Teoría de dinámica de las cavidades</i>	29
2.2.2.4. <i>Reactores sonoquímicos</i>	31
3. HIPOTESIS Y OBJETIVOS.....	33
3.1. HIPÓTESIS.....	33
3.2. OBJETIVO GENERAL	33
3.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
4. METODOLOGIA	34
4.1. REACTIVOS UTILIZADOS.....	34
4.2. PROCESO DE SÍNTESIS.....	34

4.3.	EQUIPO UTILIZADO.....	36
4.3.1.	<i>Homogeneizador ultrasónico– UP200Ht.....</i>	36
4.3.2.	<i>Horno Tubular.....</i>	37
4.4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	38
4.4.1.	<i>Difracción de Rayos-X (XRD).....</i>	38
4.4.1.1	<i>Método Strain-Plot.....</i>	38
4.4.2.	<i>Microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....</i>	39
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	41
5.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	42
5.1.1.	<i>Experimentos por sol gel.....</i>	42
5.1.2.	<i>Experimentos por sonoquímica.....</i>	43
5.1.3.	<i>Comparación de Precursores.....</i>	51
5.1.4.	<i>Comparación de producto final.....</i>	52
5.2.	TAMAÑO DE CRISTALITO.....	53
5.3.	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).....	53
5.3.1.	<i>Experimento por Sol Gel.....</i>	53
5.3.2.	<i>Experimentos por sonoquímica.....</i>	54
5.3.3.	<i>Comparación Resultados SEM.....</i>	56
5.4.	ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA (EDS).....	59
5.4.2.	<i>Experimento por Sol Gel.....</i>	59
5.4.1.	<i>Experimentos por sonoquímica.....</i>	60
5.5.	RESUMEN DE RESULTADOS.....	64
6.	CONCLUSIONES.....	67
7.	REFERENCIAS.....	68
	APÉNDICE.....	71

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Posibles disposiciones ordenadas de los spines electronicos	14
Figura 2.2. Esquema de los octaedros $b^{\prime}O_6$ y $b^{\prime\prime}O_6$ alternados en una estructura doble perovskita pura.(en Sr_2FeMoO_6 los cationes Fe y Mo ocupan los sitios b^{\prime} y $b^{\prime\prime}$ respectivamente).....	15
Figura 2.3. Densidad de estados electrónicos total a) doble perovskita ordenada $SrFeO_6$ b) doble perovskita desordenada $SrFeO_6$. en los canales se muestran el canal del spin hacia arriba (rojo) y el del spin hacia abajo (azul). la energía de Fermi se sitúa en 0 c) densidades de estados parciales. (Reyes, Arredondo y Navarro, 2016).....	17
Figura 2.4 Esquema del proceso sol-gel (Olafsen, a, 2016).....	19
Figura 2.5. Efecto del pH en el proceso de sol gel.	20
Figura 2.6. Reacción del ácido cítrico con ion metálico para la formación de citratos metálicos.	23
Figura 2.7. Representación esquemática de la red polimérica por citratos metálicos entrelazada por enlaces intermoleculares	23
Figura 2.8. Fenómeno de cavitación en un líquido	25
Figura 2.9. Cavitación acústica transitoria. el origen de la sonoquímica	27
Figura 2.10. Modelo de los sitios de reacción sonoquímica. a) modelo de difusión termina en cascarón b) modelo de gota de onda superficial	28
Figura 4.2. Sonotrodos utilizados para aplicación del campo ultrasónico. a) 10 mm. b) 40 mm.....	35
Figura 4.1. Aplicación del campo ultrasónico directamente al sol.....	35
Figura 4.3. Gel deshidratado después del proceso de secado a $90^{\circ}C$ por 3hrs y posterior b) gel calcinado a $900^{\circ}C$ por 3hrs	35

Figura 4.4. Producto obtenido después de la reducción en horno tubular dentro de contenedores de alumina.	36
Figura 4.5. Up200ht – homogeneizador ultrasónico portátil.....	37
Figura 4.6. Horno tubular utilizado para el proceso de reducción del sistema sfmo.....	37
Figura 4.7. Difractómetro de rayos x d8 advance	39
Figura 4.8. Microscopio electrónico de barrido fesem marca jeol	40
Figura 5.1. a) Drx muestra r0 después de calcinación. b) r0 después del proceso de reducción.....	43
Figura 5.2. A1 después del proceso de calcinación.....	44
Figura 5.3. A2 después del proceso de calcinación.....	45
Figura 5.4. Comparación del testigo del sistema sfmo contra experimento a1 y a2 los cuales se sintetizaron bajo un ph acido de 1 durante el proceso sol gel . a) experimento r0 testigo sol gel, b) experimento a1 con sonoquimica durante proceso sol gel. c) experimento a2 con sonoquimica después del proceso sol gel.	45
Figura 5.6. A) r2 después del proceso de calcinación.	47
Figura 5.7. A) r3 después del proceso de calcinación b) después del proceso de reducción.	
Figura 5.8. A) r4 después del proceso de calcinación. b) r4 después del proceso de reducción.....	49
Figura 5.9. A) r5 después del primer proceso de reduccion. b) después del segundo proceso de reducción.	49
Figura 5.10. Comparación de intensidad del sistema obtenido sfmo sintetizado con dos diferentes sonotrodos. a) sonotrodo 40 mm. b) sonotrodo 10 mm.	50
Figura 5.11. Comparación de fases precursoras y planos cristalográficos preferenciales doble perovskita. a) r0-sol gel, b) r1-2 min 70% intensidad, c) r2-5 min 70% intensidad, d) r3-10 min 70% intensidad y e) r4- 5min 50 % intensidad	51

Figura 5.12. Comparación de doble perovskita sfmo. plano [1 1 12] [2 0 0] . a) teórico, b) experimento r0-sol gel, c) r1- 2 min 70% intensidad, d) r3-10 min 70% intensidad y e) r4- 5min 50 % intensidad y f) r5- 5min- 50 5 intensidad punta.....	52
Figura 5.13. Sem del experimento r0-sol gel a a) x2,200 aumentos, b) x12,000 aumentos y c) x40,000 aumentos	54
Figura 5.14. Sem del experimento r3-10 min 70% . a a) x1,200 aumentos, b) x4,500 aumentos y c) x30,000 aumentos.....	55
Figura 5.15. Sem del experimento r5-5 minutos 70% punta de 10 mm. a a) x1,200 aumentos, b) x4,500 aumentos y c) x30,000 aumentos.....	56
Figura 5.16. Comparacion de resultados sem a x1,200 aumentos,exepcto r0 (x2,200). a) experimento r0 sol gel. b) experimento r3. c) experimento r5.	57
Figura 5.17. Comparacion de resultados sem a x4,500 aumentos,exepcto r0 (x12,000). a) experimento r0 sol gel. b) experimento r3. c) experimento r5. ...	58
Figura 5.18. Comparacion de resultados sem a 30,000 aumentos,exepcto r0 (x40,000). a) experimento r0 sol gel. b) experimento r3. c) experimento r5. ...	58
Figura 5.19. Area de análisis para el mapeo de eds , experimento r0 testigo.	59
Figura 5.20. Mapeo individual de elementos, experimento r0 mediante eds. a) estroncio (sr). b) molibdeno (mo). c) hierro (fe)	60
Figura 5.21. Area de análisis para el mapeo de eds , experimento r3	61
Figura 5.22. Mapeo individual de elementos, experimento r3 mediante eds. a) estroncio (sr). b) molibdeno (mo). c) oxigeno(o) . d) hierro (fe).	61
Figura 5.23. Grafica de composición elemental experimento r3 mediante eds	62
Figura 5.24. Area de análisis para el mapeo eds, experimento r5.	63
Figura 5.25. Mapeo individual de elementos, experimento r3 mediante eds. a) estroncio (sr). b) molibdeno (mo). c) oxigeno(o) . d) hierro (fe).	63
Figura 5.26. Grafica de composición elemental experimento r5 mediante eds	64

INDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Reactivos utilizados	34
Tabla 5.1 Condiciones de síntesis	41
Tabla 5.2. Condiciones de sonicación	41
Tabla 5.3. Tamaño de cristalito experimentos sol gel y sonoquímica mediante método stran-plot.	53

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

1. INTRODUCCIÓN

Dos de las tecnologías más exitosas hoy en día son la industria de circuitos integrados (ICs) y la industria de almacenamiento de datos. En el caso de ICs, el número de transistores en un chip se duplica cada 18 meses de acuerdo a la ley de Moore. Para la tecnología de disco duro magnético desde 1991 la densidad de bits en un cabezal magnético ha aumentado a una tasa anual del 60 % al 100 %. (Pearton ,2013).

Cualquier tecnología puede reemplazar el mundo actual de la electrónica si reduce algunos de los costos de integración a gran escala (VLSI), funciones como área, consumo de energía, velocidad, etc.

A medida que los discos duros se volvían más y más pequeños, las áreas magnetizadas que guardan la información van siendo también más pequeñas. Esto significa que los campos magnéticos son cada vez más débiles y, en consecuencia, más difíciles de leer. Discos duros más compactos requieren, por tanto, cabezas lectoras más sensibles. La solución a este problema fue el descubrimiento de la magnetorresistencia y su aplicación a finales de los años 90 surgiendo una tecnología que se convirtió en el estándar para cabezas lectoras de discos duros, el cual marcó un punto de inicio para el desarrollo de la espíntronica.

Gracias a la espíntronica es posible reducir significativamente problemas como la disipación de calor. En dispositivos basados en carga para cambiar de '0' a '1' lógico, la magnitud de la carga debe cambiarse en la región activa del dispositivo. No es posible con la electrónica basada en portadores de carga reducir la disipación de energía (calor) ya que la carga es una cantidad escalar y la presencia o ausencia de carga da un '1' lógico o '0' lógico.

El spin a diferencia de la carga es una cantidad pseudo vectorial la cual tiene una magnitud fija con una polarización variable. Si un electrón se coloca en un campo magnético puede tener más de dos estados, pero en digital solo se pueden codificar dos bits, 0 y 1. Estos estados se pueden lograr con una

polarización paralela o antiparalela al campo magnético que codifica 1 lógico y 0 lógico respectivamente, el cambio de estado se logra invirtiendo la polarización del giro (espín). Esto resulta en un ahorro significativo de energía. (Joshi, 2016)

Por otra parte, una ventaja clave de las tecnologías de memoria magnética es que no son volátiles ya que emplean materiales ferromagnéticos que por naturaleza tienen remanencia, esto significa que si por algún motivo se corta el suministro de energía no se borraría la información. (Pearton, 2003).

En este sentido, los óxidos ferromagnéticos resultan ser atractivos no solo como fuente de portadores de carga polarizada, sino también, como potenciales candidatos de elementos magneto resistivos; en virtud de su magneto resistencia gigante (GMR) de campo bajo. La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) con una temperatura de transición magnética T_c de aproximadamente 415 K resulta un objeto interesante de estudio debido a que conserva sus propiedades magnéticas y electrónicas a temperatura ambiente y bajo la influencia de campo magnéticos débiles, motivando así a la creación de dispositivos como válvulas de spin, transistores de espín, dispositivos de almacenamiento no volátiles e incluso computación cuántica. (Reyes, 2016).

Comúnmente la obtención de este compuesto con mejores resultados es llevada a cabo por medio del método sol-gel, el cual a través de una policondensación (que genera un gel) y una posterior evaporación y calcinación es capaz de obtener la doble perovskita en forma de un sistema homogéneo de partículas. Sin embargo, se ha demostrado que la aplicación de la técnica sonoquímica en soluciones líquidas homogéneas y heterogéneas genera reacciones de alta energía, reduce tiempos de reacción, cambia vías de reacción haciendo la síntesis más selectiva generando fases específicas, altera la morfología y reduce el tamaño de cristalito, lo cual confiere propiedades distintas al compuesto. (Suslick, 1998).

2. MARCO TEORICO

2.1. Características de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Los compuestos semi metálicos que tienen una sola dirección de spin en el nivel de Fermi han recibido atención debido a sus potenciales aplicaciones en espintrónica y dispositivos de memoria en virtud de su magnetorresistencia colosal. En un compuesto semi metálico ideal, los portadores tienen sus espines 100 % polarizados (Reyes, 2016).

El SFMO es un oxido semi metálico con una magnetorresistencia colosal, el cual pertenece a la clase de los dobles perovskitas ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$), en el cual el ion de la tierra alcalina A es Sr y los iones de los metales de transición B y B' son Fe y Mo, respectivamente. Este tiene una temperatura de Curie T_c de aproximadamente 415 K, temperatura a la cual el compuesto pierde todas sus propiedades ferromagnéticas.

2.1.1. Ferromagnetismo

Un cuerpo ferromagnético posee un momento magnético espontáneo incluso en ausencia de campo magnético. El momento magnético espontáneo sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular. Consideremos un paramagnético con una concentración N de iones de spin S. Si existe una interacción interna que tiende a alinear paralelamente los momentos magnéticos se tiene un ferromagnético. El efecto

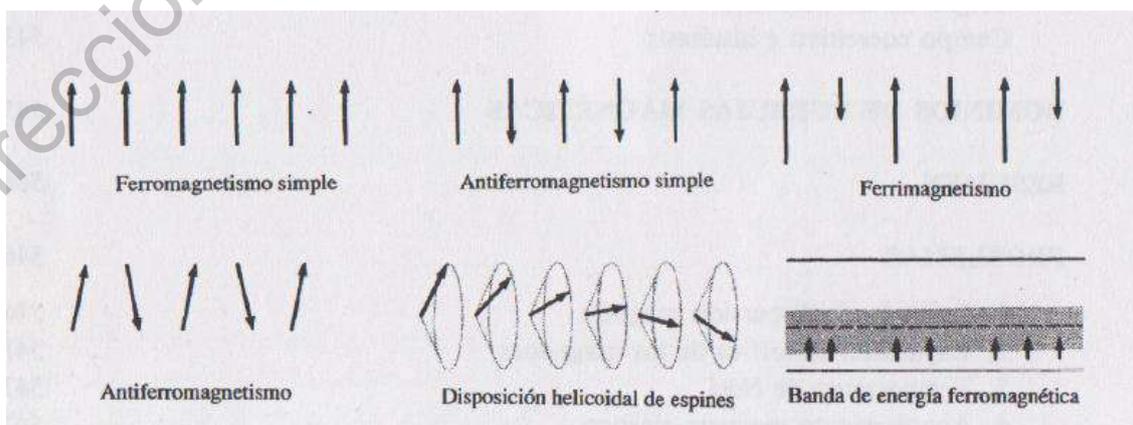


Figura 2.1. Posibles disposiciones ordenadas de los espines electronicos

orientador del campo de canje o intercambio se ve contrapuesto por la agitación térmica y a temperaturas elevadas el orden de los espines se destruye.

La distribución de carga de un sistema de dos espines depende según que estos sean paralelos o antiparalelos, ya que el principio de Pauli excluye que dos electrones con el mismo espín ocupen el mismo lugar al mismo tiempo. Pero no excluye dos electrones de espín opuesto. Así pues, la energía electrostática de un sistema depende de la orientación relativa de los espines. Para muchos objetivos en el ferromagnetismo es una buena aproximación considerar los espines como vectores con momento angular o cinético clásico. (Kittel, 2003).

Estructuralmente, la red perfectamente ordenada $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ consiste en átomos alternados de Fe y Mo, los cuales se encuentran rodeados por seis átomos de oxígeno, formando octaedros de molibdeno y hierro (Mo_6 y Fe_6) a lo largo de los tres ejes cúbicos, mientras que el estroncio (Sr) se encuentra en los sitios dodecaédricos. (Reyes, 2016). Este compuesto se puede obtener con dos diferentes estructuras; la estructura de roca de sal cúbica centrada en las caras (FCC), grupo espacial $m\bar{3}m$ o de forma tetragonal centrada en el cuerpo con el grupo espacial $14/mmm$. (Kobayashi, 1998).

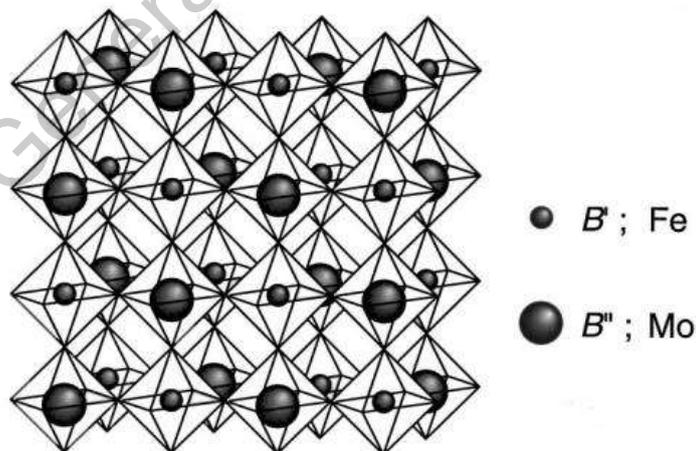


Figura 2.2. esquema de los octaedros $B'O_6$ y $B''O_6$ alternados en una estructura doble perovskita pura. (En $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ los cationes Fe y Mo ocupan los sitios B' y B'' respectivamente).

La magnetorresistencia observada está asociada al tunelamiento de electrones a través de las barreras del aislante formado en los límites de grano (GBs). La variación de la resistividad se puede presentar como consecuencia de anti sitios (AS), si las GBs del material son débiles disminuye su valor de resistencia y magnetización debido a la presencia de AS, así como la reducción en el tamaño de cristalito afecta ya que esto implica el incremento en la cantidad de barreras GBs. Una mayor resistividad se puede adscribir al incremento en la cantidad de barreras de tunelamiento. (W. Zhong, 2005).

La presencia de AS en el compuesto afecta de manera directa modificando sus propiedades electrónicas y magnéticas del material como su densidad de estados (DOS), la cual al existir un alto grado de desorden deja al compuesto SFMO con configuración paramagnética con estados en ambos canales, arriba y abajo, debido a la transferencia de carga Mo a la cadena Mo-Fe-Mo. (Reyes, 2016). Estos AS también modifican la temperatura de Curie del compuesto siendo más alta si la composición de Fe incrementa ya que reafirma el comportamiento ferromagnético del compuesto. (Soto, 2014).

El carácter ferromagnético y semimetálico en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ puede comprenderse debido a la existencia de una fuerte correlación, donde los iones localizados Fe^{3+} ($3d^5$) con un alto espín $S= 5/2$, junto con los núcleos de Mo^{5+} ($4d^1$) y un electrón de conducción (uno por átomo de Mo) pueden brincar a los sitios de Fe, solo con una orientación antiparalela hacia el espín localizado (Regla de Hund). Los saltos de Fe-Mo estabilizan el arreglo ferromagnético de los espines locales y también conduce a la polarización de espín, opuesta de los electrones de conducción.

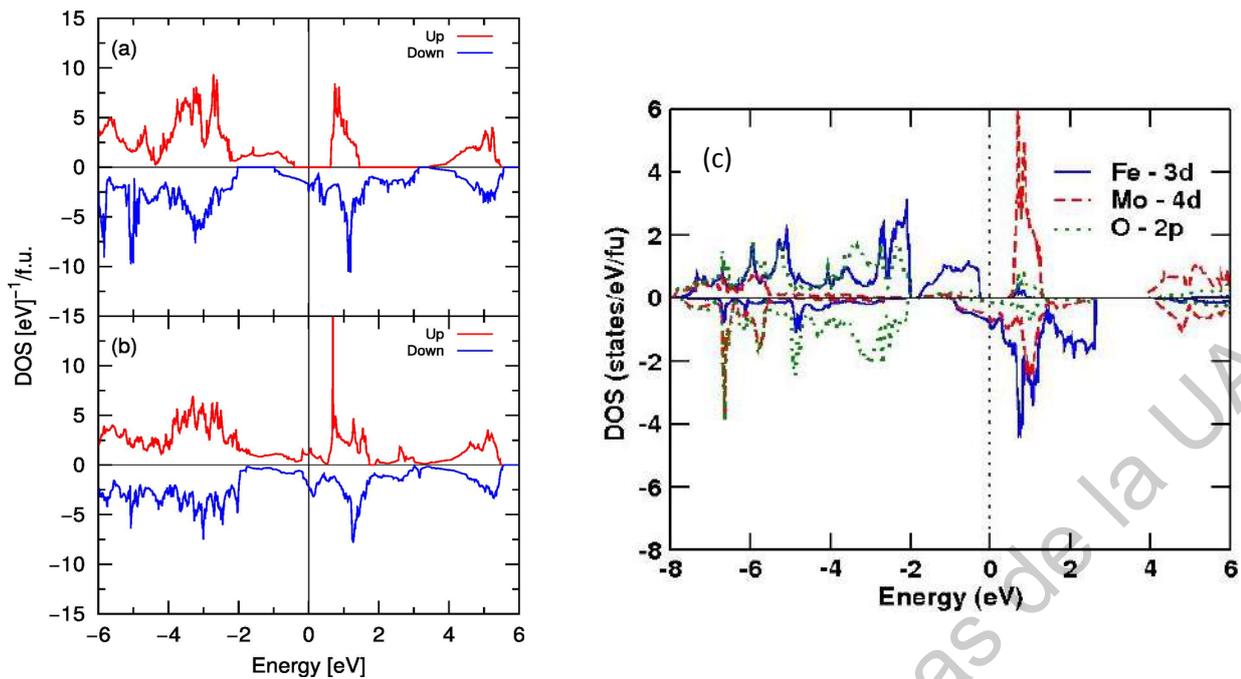


Figura 2.3. Densidad de estados electrónicas total a) doble perovskita ordenada SFMO b) doble perovskita desordenada SFMO. En los canales se muestran el canal del spin hacia arriba (rojo) y el del spin hacia abajo (azul). La energía de Fermi se sitúa en 0 c) densidades de estados parciales. (Reyes, Arredondo y Navarro, 2016)

2.2 Método de síntesis

2.2.1 Método sol gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis conocido desde hace más de 150 años. Este proceso involucra la dispersión coloidal de un sólido en un líquido (formación del sol), su desestabilización mediante la adición de un ácido, una base, o por medio de calentamiento suave (provocando la formación de un “gel”) y finalmente el secado del producto para la obtención de un material en estado sólido. Por otra parte, el proceso sol-gel también se utiliza para describir la preparación de materiales inorgánicos mediante una gran variedad de rutas en solución, siempre y cuando no ocurra una reacción de precipitación. Cabe mencionar que el “gel” obtenido por estos procedimientos es una solución polimérica viscosa más no un gel polimérico insoluble.

Las principales ventajas que presenta este método de síntesis con respecto a otras técnicas convencionales son:

a) la homogeneidad de los productos obtenidos,

b) la posibilidad de manipular la estequiometría resultante.

c) la notable disminución en la temperatura requerida para la obtención de los materiales de interés, entre otras. (Montemayor, 2006)

2.2.1.1 Sol

Un sol puede ser definido como una suspensión coloidal estable de partículas dentro de un líquido (Hiemenz,1977). Para que un sol exista, las partículas sólidas, más densas que el líquido que las rodea, deben ser lo suficientemente pequeñas para que las fuerzas responsables de su dispersión sean más grandes que la fuerza de gravedad. Además, estas partículas deben incluir un número de átomos macroscópicamente significantes. Las partículas en un sol coloidal deben de tener un tamaño entre 2nm y 0.2 μm , lo cual corresponde a 10^3 - 10^9 átomos por partícula. (Livage, Lemerle, 1982).

2.2.1.2. Gel

Un gel puede ser definido como una red sólida 3D interconectada porosa, que se expande de manera estable a través de un medio líquido y solo es limitada por el tamaño del contenedor. La naturaleza de los geles está ligada a un intrincado contacto y coexistencia de equilibrio entre una red sólida muy porosa y un medio fluido, ya sea líquido o gaseoso, que llena sus poros. En este tipo de equilibrio, el líquido impregna la malla de red sólida que compone el gel y constituye la mayor parte en % vol. Además, no fluye espontáneamente fuera de esta red, así que puede alcanzar un equilibrio termodinámico con ella.

2.2.1.3. Gelación

Un gel es formado cuando una dispersión homogénea de partículas coloidales o macromoléculas presentes en el sol inicial endurece todo el medio húmedo del sol. Esta transformación previene el desarrollo de defectos dentro del material. El evento de transición exacto cuando un sol se convierte en un gel polimérico es conocido como punto de gelación. En este punto el sol es abruptamente transformado de un líquido viscoso a gel.

Este método es usado con el fin de preparar materiales con una variedad de formas como son materiales porosos, fibras delgadas, polvos de alta densidad y películas delgadas. Si el gel es secado por evaporación, subsecuentemente las fuerzas capilares resultan en una contracción, la red del gel colapsa y se promueve la formación de un xerogel. (Olafsen, 2016)

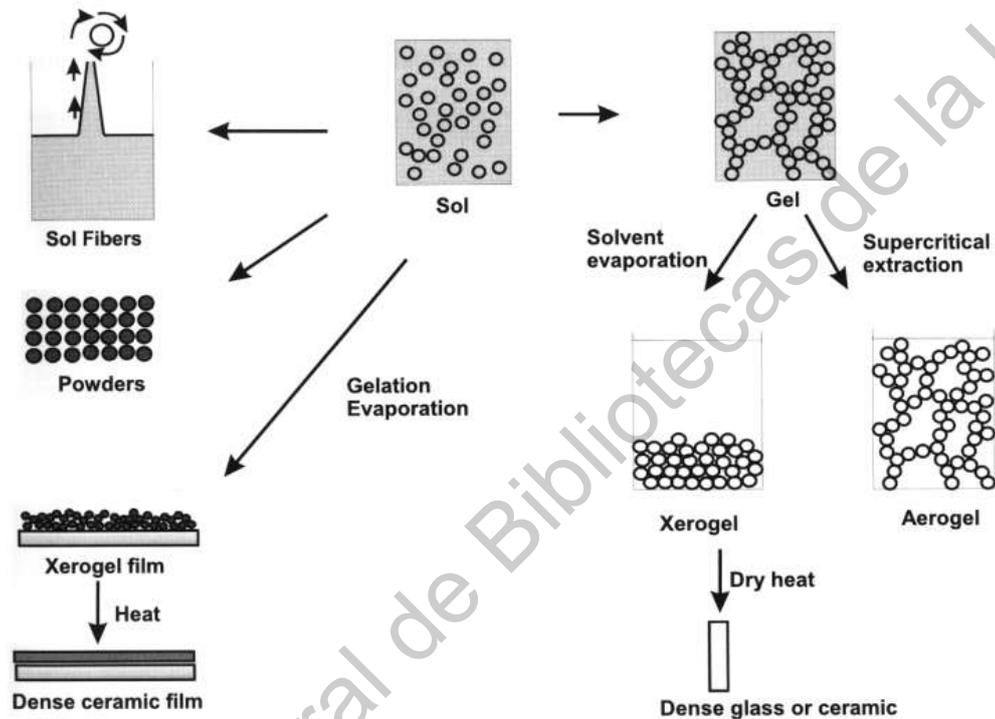


Figura 2.4 Esquema del proceso sol-gel (Olafsen. A, 2016)

2.2.1.4. Consideraciones Experimentales Método sol gel

El progreso de la condensación depende del grado de hidrólisis que ocurran en cada reacción. Si la hidrólisis se completa antes de que el primer paso de condensación ocurra, el producto resultante contará con un gran número de sitios activos para los siguientes pasos de la condensación. Esto es observado en condiciones básicas donde los pasos de la hidrólisis se vuelven más rápidos progresivamente. Múltiples pasos de condensación resultan en aglomerados pequeños ramificados en el sol lo cual tiende a hacer un gel coloidal.

En condiciones ácidas, donde el primer paso de la hidrólisis es típicamente el más rápido, la condensación comienza antes que la hidrólisis se complete. La condensación a menudo ocurre en grupos terminales, resultando en estructuras con formas de cadenas en el sol y en la red del gel. Las consecuencias del pH en la morfología del gel son presentadas en la Figura 2.5.

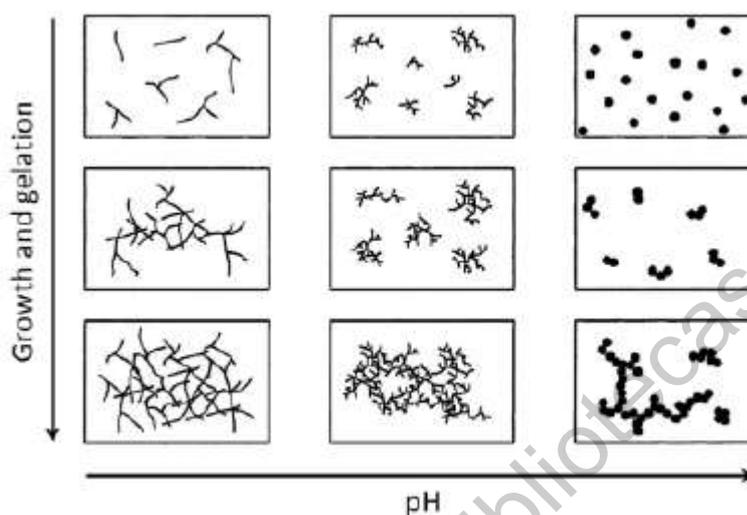


Figura 2.5. Efecto del pH en el proceso de sol gel. (Danks et al, 2016).

En adición a los catalizadores ácidos o básicos, muchos otros factores pueden afectar la velocidad de la hidrólisis y condensación. Una influencia importante es la presencia de solventes, ya sea para mejorar la mezcla (compuestos inmiscibles en agua) o interacción directa de las moléculas del solvente con los metales. El agua es importante y la relación agua: alcóxido puede modificarse para limitar la hidrólisis. Así mismo, la presencia de agentes quelantes tal como el amonio y la acetilacetona pueden reducir las velocidades de hidrólisis y condensación. (Danks et al., 2016)

2.2.1.5. Síntesis por Alcóxidos

Un tipo de proceso “sol-gel” que utiliza alcóxidos como precursores, se aplica en la síntesis de una gran variedad de materiales. Los precursores que

generalmente se utilizan son los tetra alcóxidos metálicos (el tetraetóxido de silicio, TEOS, es uno de los más utilizados) y se sabe que ocurren dos tipos de reacciones durante el proceso: reacciones de **hidrólisis y de condensación**, descritas de la siguiente manera:



Ecuación 2.1. Reacción de Hidrolisis y Condensación por alcóxidos

donde R es un grupo alquilo y M es un metal.

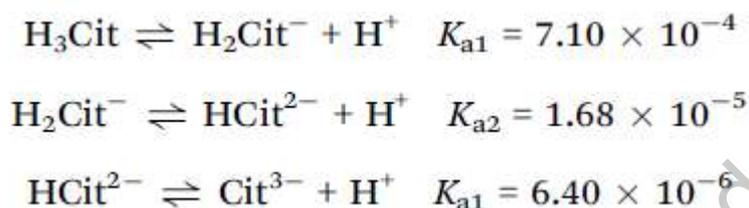
La primera etapa del proceso involucra una reacción de hidrólisis reversible, que debe ser catalizada, en la que los grupos alcóxido son reemplazados por grupos hidroxilo (1). Posteriormente, pero antes de que termine esta primera etapa, ocurren las reacciones de condensación señaladas como 2 y 3, donde se forman los enlaces “metálicos” $\equiv\text{M-O-M}\equiv$ produciendo alcohol y agua respectivamente. Finalmente, ocurre la policondensación donde se obtienen enlaces del metal en todas direcciones produciendo la red polimérica a la que comúnmente se le llama “matriz vítrea”. (Montemayor, 2006).

2.2.1.6. Citratos Metálicos

Una de las moléculas orgánicas comúnmente usada en la química sol gel es el ácido cítrico. El ácido cítrico es un ácido débil con tres grupos de ácido carboxílico que es capaz de disociarse (ecuación 2.2.), es un ligante asimétrico que puede ensamblarse con iones metálicos en diversos arreglos. (Harnagea ,2014). Además de ser un compuesto altamente disponible y barato es un buen agente quelante. En una síntesis típica, las sales metálicas acuosas (nitratos) son mezcladas con ácido cítrico y la solución resultante es calentada para formar un gel. (figura 2.6). Algunos reportes describen la adición de bases como amonio

o aminas para modificar el pH y mejorar la unión de cationes al ácido cítrico. (Danks, Hall y Schnepf, 2016).

La homogeneidad y estabilidad de las soluciones de citratos metálicos depende fuertemente del pH. Modificar el pH parece ser particularmente importante en sistemas con diferentes metales



Ecuación 2.2. Disociación del ácido cítrico

El método sol gel por citratos es normalmente usado para la síntesis de polvos de óxidos metálicos. Los iones de metal se unen a los OH del grupo carboxilo liberando H⁺ formando un citrato metálico, el proceso de gelificación se logra a través de generación de enlaces intermoleculares entre los citratos metálicos (Danks *et al.*, 2016). (figura 2.7).

Los componentes orgánicos combustionan a una temperatura aprox. 300–400 °C dependiendo de los iones metálicos y presencia de aditivos. La presencia de una matriz orgánica en las primeras etapas de síntesis asegura que cuando ocurra la nucleación, los sitios están distribuidos uniformemente y son numerosos, asegurando un tamaño de cristalito pequeño. En el caso de sistemas ternarios y cuaternarios, el otro propósito de la matriz es asegurar que los diferentes metales permanezcan mezclados a escala atómica. (Danks *et al.*, 2016)

La conversión del gel a óxido metálico se logra mediante pirólisis en aire, con una temperatura máxima específica de cada sistema. El método ha sido utilizado para sintetizar óxidos metálicos binarios, ternarios y cuaternarios en fases amorfas y cristalinas.

La síntesis por citratos tiene una serie de desventajas que hay que considerar como el del control morfológico que puede ejercerse sobre las nanopartículas producidas es muy limitado y, casi en cualquier aplicación, conduce a partículas esféricas. (Caffarena, 2008).

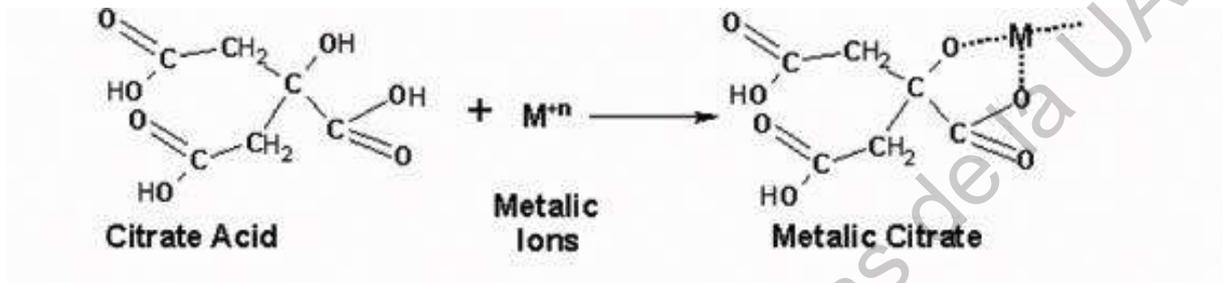


Figura 2.6. Reacción del ácido cítrico con ion metálico para la formación de citratos metálicos.

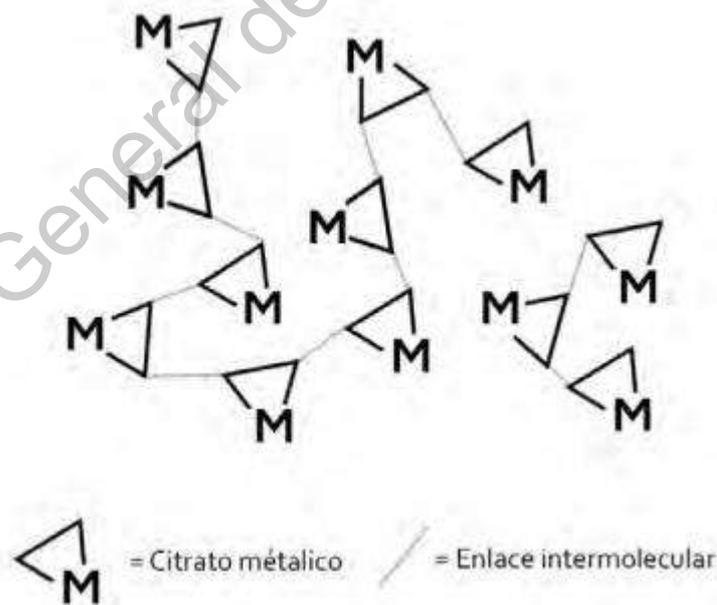


Figura 2.7. Representación esquemática de la red polimerica por citratos metálicos entrelazada por enlaces intermoleculares

2.2.2. Sonoquímica

La sonoquímica es la aplicación de los ultrasonidos en reacciones y procesos químicos. El mecanismo que causa efectos sonoquímicos en líquidos es el fenómeno de la cavitación acústica.

La sonoquímica puede ser dividida en categorías basadas en la naturaleza de su cavitación:

- sonoquímica homogénea: se lleva a cabo solamente en sustancias líquidas.
- sonoquímica heterogénea: se lleva a cabo en diferentes tipos de sustancias y fases; líquido-líquido o líquido-sólido.

2.2.2.1. Fenómeno de Cavitación

La cavitación es la generación de cavidades con un subsecuente crecimiento y colapso liberando grandes cantidades de energía en una locación muy pequeña, generando grandes densidades de energía. La cavitación ocurre en millones de locaciones del reactor simultáneamente y genera condiciones de altas temperaturas y presiones locales (algunos miles de atm y K) en condiciones de temperatura ambiente. De esta manera, las reacciones químicas que requieren condiciones restringidas pueden ser llevadas a cabo efectivamente usando cavitación a condiciones ambiente.

Por otra parte, se generan radicales libres en el proceso, debido a la disociación de vapores atrapados en las burbujas de cavitación, lo cual da como resultado una intensificación de las reacciones químicas o puede resultar en la propagación de ciertas reacciones bajo temperatura ambiente. La cavitación da como resultado la generación de turbulencia local y la microcirculación de líquido (corriente acústica), en el reactor mejorando la velocidad de los procesos de transporte. Los efectos químicos, como la generación de sitios calientes y los radicales libres reactivos son responsables para la intensificación de aplicaciones de procesamiento químico. (Parag,2007).

Existen cuatro tipos principales de cavitación los cuales son acústica, cavitación hidrodinámica, cavitación óptica y cavitación de partículas. Centraremos nuestra

atención en la cavitación acústica, que es el fenómeno por medio del cual se produce la sonoquímica.



Figura 2.8. Fenómeno de cavitación en un líquido

De acuerdo con la intensidad de ultrasonido, el líquido se comprime y se extiende en diversos grados. Esto significa que las burbujas de cavitación pueden comportarse de dos maneras. A intensidades de ultrasonidos de baja potencia ($\sim 1-3\text{Wcm}^{-2}$), las burbujas de cavitación oscilan alrededor de un tamaño de equilibrio para muchos ciclos acústicos. Este fenómeno se denomina cavitación estable. A altas intensidades ultrasónicas ($\leq 10\text{Wcm}^{-2}$) Las burbujas de cavitación se forman dentro de unos pocos ciclos acústicos para un radio de al menos dos veces su tamaño inicial y ocurre un colapso en un punto de compresión cuando la burbuja no puede absorber más energía. Esto se denomina cavitación transitoria o inercial. Durante la implosión de burbujas, se producen localmente los llamados punto caliente, que cuentan con condiciones extremas. (Suslick 1998, Santos et al.2009).

2.2.2.2. Cavitación Acústica:

En este tipo de cavitación, la variación de presión en el líquido es afectado usando ondas de sonido, típicamente, ultrasonido (16 kHz-100 MHz) con velocidades en líquidos de 1500 m/s y longitudes de onda en el rango de 10 a 10^{-4} cm. La cavitación acústica sirve como un medio efectivo para concentrar la energía difusa del sonido. La compresión de un gas genera calor. La compresión de las burbujas durante la cavitación es más rápida que el transporte termal, lo cual genera sitios calientes localizados de vida corta. Si la amplitud de la presión acústica de la onda propagada es grande (Mayor a 0.5 MPa), las inhomogeneidades locales en el líquido pueden dar lugar al crecimiento explosivo de un sitio de nucleación en una cavidad de dimensiones macroscópicas, principalmente llena de vapor. Esa burbuja es inestable y su subsecuente colapso puede resultar en una enorme concentración de energía. Los remanentes del gas del colapso pueden dar origen al reinicio del proceso. (Wiley, 1998).

La explicación a este fenómeno es conocida como **teoría del punto caliente** en la cual la energía potencial de la burbuja a medida que se expande al tamaño máximo se concentra en un núcleo de gas calentado cuando la burbuja implosiona (Wiley, 1998).

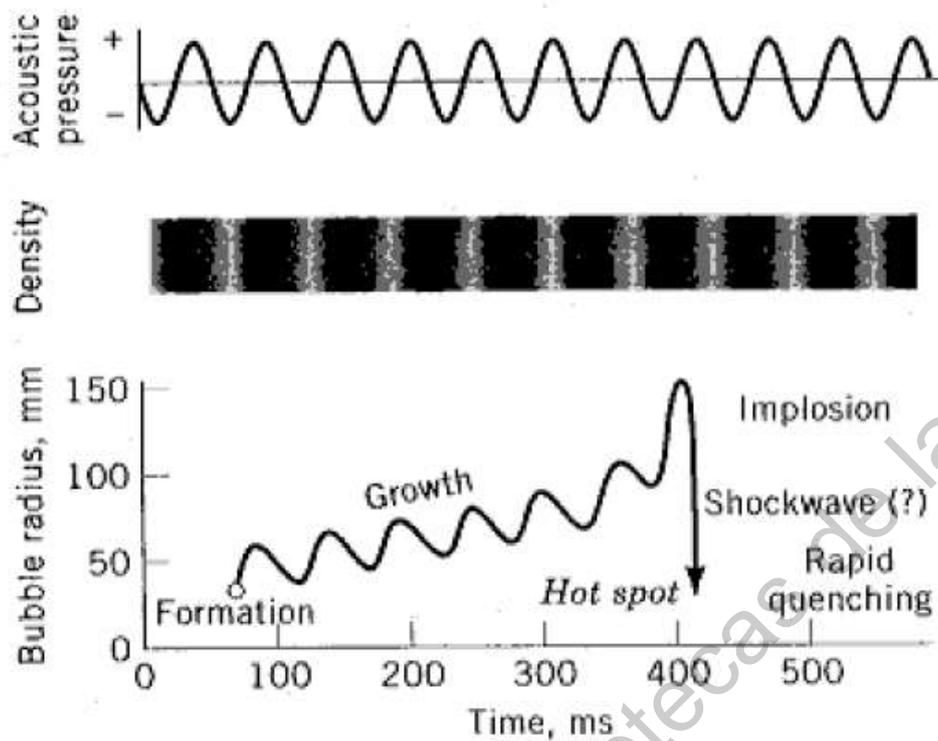


Figura 2.9. Cavitación acústica transitoria. El origen de la sonoquímica

Los estudios cinéticos realizados por Suslick, Hammerton y Cline revelaron dos sitios de reacción para la sonoquímica: el primero (sitio dominante) es la fase gaseosa al interior de la burbuja y el segundo es la fase líquida inicial. Este último corresponde al calentamiento de una capa de líquido alrededor de la burbuja que colapsa o a gotas de líquido expulsadas al punto caliente por la distorsión de la onda superficial de la burbuja que colapsó. (Wiley, 1998).

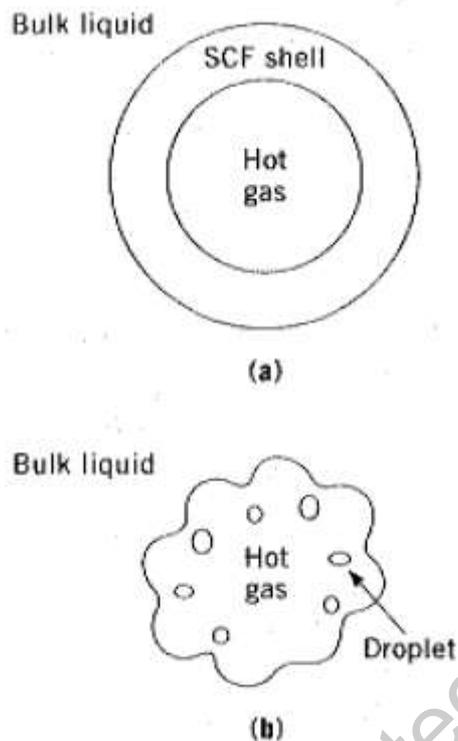


Figura 2.10. Modelo de los sitios de reacción sonoquímica. a) modelo de difusión termina en cascara b) Modelo de gota de onda superficial

Los efectos químicos del ultrasonido no llevan a cabo una interacción directa con las especies moleculares. Consecuentemente no ocurre un acoplamiento del campo acústico con las especies químicas a un nivel molecular, por medio de esta técnica debido a la longitud de las ondas ultrasónicas.

En gran medida, las propiedades de una fuente de energía específica, determina el curso de una reacción química. La irradiación ultrasónica difiere de las fuentes de energía tradicionales (calor, luz o radiación ionizante) en duración, presión y energía por molécula. Las inmensas temperaturas, presiones locales y las velocidades de calentamiento y enfriamiento generado por el colapso de la burbuja de cavitación significan que el ultrasonido proporciona un mecanismo inusual para generar química de alta energía (Wiley, 1998).

La cavitación acústica es benéfica para operaciones de cristalización (controlar la distribución del tamaño del cristal, reducir el tiempo de operación, atomización, iniciador de reacciones de polimerización, extracción solido-líquido,

intensificación de lixiviación, refinamiento de combustibles fósiles, etc. (Parag R, Gogate, 2008).

2.2.2.3. Teoría de dinámica de las cavidades.

A través del uso de ecuaciones diferenciales simples es posible describir el comportamiento de una burbuja bajo la influencia de un campo de presión de ultrasonido, considerando o no la incompresibilidad de la fase líquida.

Para una burbuja esférica en un líquido infinito, todos los parámetros físicos pueden ser descritos en función de la distancia radial r desde el centro de la burbuja. Aplicando la ley de la conservación de la masa (ecuación de continuidad) y la ley de la conservación del momento, los valores de velocidad y presión pueden encontrarse en cualquier punto, cuando la burbuja oscila bajo el efecto campo de presión que varía con el tiempo.

Si R es el radio de la pared de la burbuja al tiempo t , entonces dR/dt es la velocidad de la pared de la burbuja. A una distancia r del centro de la burbuja la velocidad radial simultánea en el líquido es dr/dt .

Para un líquido incompresible,

$$\frac{dr}{dt} = \frac{R^2}{r^2} \left(\frac{dR}{dt} \right)$$

El potencial de velocidad para un movimiento radial sin rotación es

$$\Phi = - \int_r^\infty \left(\frac{dr}{dt} \right) dr = - \frac{R^2}{r} \left(\frac{dR}{dt} \right)$$

Si p es la presión en el líquido a una distancia r del centro de la burbuja/cavidad y p_∞ es la presión en el líquido en el infinito. Para entender el movimiento de la pared de la burbuja se considera $r = R$ y se obtiene la siguiente ecuación

$$R \left(\frac{d^2 R}{dt^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{p_{(r)} - p_\infty}{\rho_1}$$

La ecuación es la ecuación fundamental para la dinámica de las burbujas conocida como la ecuación de Rayleigh. Los términos de la ecuación son los siguientes:

$P_{(R)}$ = presión del líquido en la burbuja.

R = radio de la burbuja en el tiempo t .

P_{∞} = presión en el líquido circundante.

Para la irradiación del ultrasonido la presión variante en el tiempo es expresada como $p_{oo} = p_o - p_a \sin(2\pi ft)$, donde p_o es la presión ambiente y p_a = amplitud de la presión = $\sqrt{2Ip_1C}$, donde C es la velocidad del sonido en el líquido (en agua = 1500 m/s), I es la intensidad del ultrasonido (w/m²) y p_1 es la densidad del líquido (kg/m³).

Si la tensión superficial y los efectos de viscosidad son incluidos en la ecuación, entonces la ecuación de la dinámica de las burbujas se establece como

$$R \left(\frac{d^2R}{dt^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{p_1} \left[p_1 - \frac{4\mu}{R} \left(\frac{dR}{dt} \right) - \frac{2\sigma}{R} - p_{\infty} \right]$$

La ecuación es conocida como la ecuación de Rayleigh-Plesset, p_1 = presión dentro de la burbuja en el tiempo t . Para obtener la solución a esta ecuación se hacen los siguientes supuestos

1. Geométrica esférica de la burbuja durante todo su tiempo de vida.
2. Un interior de la burbuja uniforme, lo cual se refiere a que no hay presión ni gradientes de temperatura en la burbuja.
3. El líquido es incompresible.
4. Las fuerzas como la gravedad no son consideradas.

La ecuación de Rayleigh-Plesset es válida hasta el punto en que la velocidad de la pared de la burbuja (dR/dt) es menor que la velocidad del sonido en el medio de cavitación debido a la naturaleza incompresible del medio.

Si la condición de incompresibilidad del medio se relaja y la presión externa es considerada para ser presión dependiente del tiempo $p(t)$, la ecuación para

describir la dinámica de las cavidades es la ecuación de Tomita y Shima (1986).

La ecuación es la siguiente:

$$R\ddot{R} \left(1 - \frac{2\dot{R}}{C} + \frac{23\dot{R}^2}{10C^2} \right) + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \left(1 - \frac{4\dot{R}}{3C} + \frac{7\dot{R}^2}{5C^2} \right) + \frac{1}{P_1}$$

$$X \left[\begin{array}{c} p_{\infty} - p_{2(r=R)} + \frac{R}{C} (p_{\infty(t)} - p_{1(r=R)}) + \frac{1}{C^2} \\ -2R\dot{R} (p_{\infty(t)} - p_{1(r=R)}) + \frac{1}{2} (p_{\infty(t)} - p_{1(r=R)}) \\ X \left(\dot{R}^2 - \frac{3}{p_1} (p_{\infty(t)} - p_{1(r=R)}) \right) \end{array} \right] = 0,$$

La dinámica de las burbujas y cavidades predicha por las soluciones numéricas de las ecuaciones anteriores son utilizadas para comparar los resultados de un medio incompresible y otro compresible. (Parag R, Gogate, 2000) (Aniruddha B 2000)

2.2.2.4. Reactores sonoquímicos

Las puntas o cuernos ultrasónicos son los más comúnmente utilizados en el diseño de reactores sonoquímicos. Estos son transductores los cuales típicamente se encuentran inmersos y generan altas intensidades (miles de atmosferas) son observadas cerca de la punta. La intensidad decrece exponencialmente lejos de la punta y se desvanece a una distancia de 2-5 cm dependiendo de la fuente. Los sistemas de puntas o cuernos ultrasónicos trabajan efectivamente si se operan en una geometría donde la mayoría del líquido este restringido dentro de la región de alta intensidad longitudinal o donde el líquido se agita repetidamente.

Las magnitudes de las presiones de colapso, la temperatura, así como el número de radicales libres generados al final de los eventos de cavitación, dependen fuertemente en los parámetros de operación del equipo como intensidad y

frecuencia de irradiación a lo largo del arreglo geométrico de los transductores en el caso de reactores sonoquímicos, así como las propiedades fisicoquímicas de las fases líquidas, lo cual afecta el tamaño inicial del núcleo y el proceso de nucleación (Parag, 2008).

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

3. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis.

La síntesis del sistema SFMO asistido por sonoquímica generará un material con morfologías aglomeradas, tamaños de cristalito más pequeño, promoverá la formación de fases precursoras, así como del producto y mejorará su distribución elemental.

3.2. Objetivo General.

Sintetizar el sistema SFMO por el método de *sol-gel* asistido por sonoquímica variando su amplitud y tiempo de reacción para obtener una fase cristalina pura del material, con una morfología específica y con un bajo grado de desorden catiónico de Fe/Mo en su estructura cristalina.

3.3. Objetivos Específicos.

1. Aplicar la metodología experimental (por sol gel) desarrollada por el grupo de trabajo del Dr. Oracio Navarro, para obtener un experimento de referencia.
2. Evaluar los efectos del pH en el sistema mediante su análisis estructural.
3. Sintetizar el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ alternando las condiciones de amplitud, potencia, tiempo y sonotrodo utilizado en el homogeneizador para observar su influencia en el producto.
4. Llevar a cabo pruebas de caracterización estructural y composición elemental, así como de fases del sistema SFMO después del proceso de calcinación y del proceso de reducción.

4. METODOLOGIA

4.1. Reactivos utilizados.

FORMULA	NOMBRE	PUREZA
SR (NO₃)₂	Nitrato de estroncio	99.995 %
FE (NO₃)₃₋₉H₂O	Nitrato de hierro (III) nonahidratado	99.95 %
MOO₃	Oxido de molibdeno (IV)	99.99 %
C₆H₈O₇	Ácido Cítrico monohidratado	99 %
NH₄OH	Hidróxido amonio (sol)	de 30 %

Tabla 4.1 Reactivos Utilizados

4.2. Proceso de Síntesis.

La síntesis de la doble perovskita se llevó a cabo combinando el método clásico sol gel acompañado por la técnica de sonoquímica. Comienza con una mezcla de los precursores en solución, siendo el agua el solvente principal. Se comenzará calentando el solvente a 80°C aprox. y agregando hidróxido de amonio NH₄OH, óxido de molibdeno MoO₃, ácido cítrico, nitrato de estroncio Sr(NO₃)₂ y nitrato de hierro nonahidratado Fe(NO₃)₃₋₉H₂O con agitación magnética. A partir de este momento comenzará el proceso de sol-gel. El proceso tendrá dos vertientes distintas. Por un lado, se aplicó la sonoquímica al comienzo del proceso sol-gel variando la amplitud de aplicación del sonotrodo. Por otra parte, se llevó a cabo un proceso sol gel sin ninguna alteración para así llevar a cabo la obtención de nuestra muestra testigo. Posteriormente, se obtendrá un xerogel secando la solución restante del proceso a 90°C por 24-48 h. Después se lleva el xerogel obtenido a una calcinación a 900 °C buscando la

eliminación de los citratos restantes en el compuesto (materia orgánica), obteniendo así un polvo color rojizo o negro. Finalmente, para la obtención de la doble perovskita pura se realiza un proceso de reducción bajo la acción de una atmosfera de He/H₂ 3% a 1200 °C dentro de un horno tubular, la cual sirve para la obtención de la estructura cristalina pura retirando el exceso de oxígeno presente en la muestra. El tiempo en el reactor de reducción es indispensable para la obtención de una fase pura. (Figura 4.6.) (Dinia, 2004).



Figura 4.1. Aplicación del campo ultrasónico directamente al sol

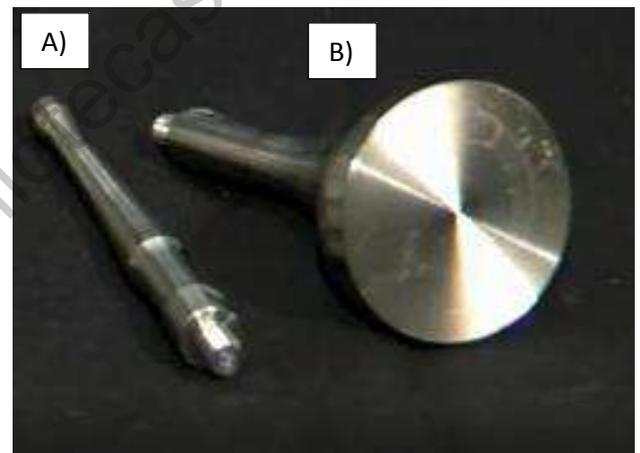


Figura 4.2. Sonotrodos utilizados para aplicación del campo ultrasónico. A) 10 mm. B) 40 mm.

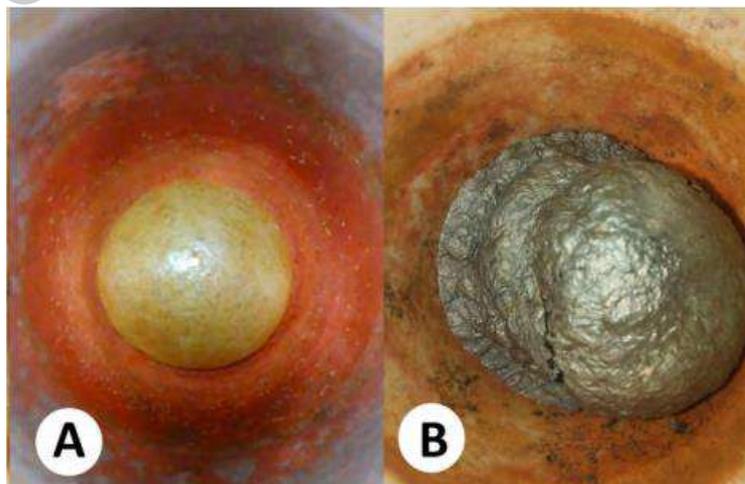


Figura 4.3. Gel deshidratado después del proceso de secado a 90°C por 3hrs y posterior B) Gel calcinado a 900°C por 3hrs



Figura 4.4. Producto obtenido después de la reducción en horno tubular dentro de contenedores de alumina.

4.3. Equipo Utilizado.

4.3.1. Homogeneizador ultrasónico– UP200Ht.

El UP200Ht es un homogeneizador ultrasónico que cuenta con un procesador ultrasónico de 200 vatios, 26Khz, para uso manual y de pie, sintonización automática de frecuencia, amplitud ajustable de 20 a 10%, pulso ajustable de 10 a 10%, bocina de titanio de 10 mm. Este abarca multitud de procesos, tales como homogeneización, emulsificación, dispersión, fragmentación, ruptura celular & extracción, desgasificación y procesos sonoquímicos y sonocatalíticos para volúmenes pequeños y medianos. Por lo general, el UP200Ht se utiliza para sonicar muestras con un volumen de 0,1 a 1000 mL. Hielscher ofrece diferentes sonotrodos con puntas de 1 a 40 mm de diámetro. Mientras el sonotrodo de 40 mm transfiere suavemente las ondas de ultrasonidos a través de una superficie relativamente grande, los sonotrodos de menor diámetro trabajan con amplitudes e intensidades más elevadas para, por ejemplo, usos destructivos.



Figura 4.5. UP200Ht – Homogeneizador ultrasónico portátil

4.3.2. Horno Tubular.



Figura 4.6. Horno tubular utilizado para el proceso de reducción del sistema SFMO

Horno tubular con capacidad de alcanzar una temperatura máxima de 1400 °C. Este horno cuenta con un tubo cerámico el cual cumple la función de portamuestras. Tiene la posibilidad de realizar un flujo constante de gases

inertes o mezclas de gases para así llevar a cabo reacciones de reducción o calcinación. Este horno cuenta con un controlador de flujo masico de alta precisión los cuales miden la cantidad del flujo de gas o mezcla de gases ingresada dentro del reactor cerámico. Los portamuestras introducidos en este horno son igualmente materiales cerámicos, alúmina específicamente, los cuales toleran las altas temperaturas a las que se llevan a cabo los diferentes procesos.

4.4. Técnicas de Caracterización

4.4.1. Difracción de Rayos-X (XRD)

La técnica de difracción de rayos-X es una técnica no destructiva que revela la estructura cristalina de una muestra en análisis. La técnica de DRX es utilizada para la determinación de fases cristalinas en los materiales sintetizados. Para caracterizar las fases generadas a través de todo el proceso se utilizó el difractómetro de rayos-X D8 ADVANCE de la empresa Bruker, el cual utiliza una radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ (longitud de onda: 1.5406 Å). Este equipo utiliza un cristal monocromador y la geometría de Bragg Brentano. Los datos se obtuvieron a 25°C con un paso de escaneo de 0.020° y un tiempo de paso de 5s. ¡Una vez obtenido el difractograma, se determinó la composición porcentual usando el software *Match!*.

Por otra parte, el tamaño de cristalito se determinó por medio de las reflexiones mediante el método *strain-plot*.

4.4.1.1 Método Strain-Plot.

En los casos de ensanchamiento de la línea isotrópica, se puede obtener una mejor evaluación de los parámetros de deformación de tamaño considerando una "gráfica de deformación de tamaño" (SSP) promedio, que tiene la ventaja de que se da menos peso a los datos de las reflexiones en ángulos altos, donde la precisión suele ser menor. En esta aproximación, se supone que el perfil de

"tamaño de cristalito" se describe mediante una función de Lorentz y el "perfil de deformación" mediante una función de Gauss. En consecuencia, tenemos:

$$(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2 = \frac{K}{D}(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2$$

Donde K es una constante que depende de las formas de las partículas, para partículas esféricas es usado 0,7 o 0,9.

En este caso, el tamaño de partícula se determina a partir de la pendiente de los datos ajustados linealmente y la raíz de la intersección con el eje y, da la deformación.



Figura 4.7. Difractómetro de Rayos X D8 ADVANCE.

4.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Se empleó la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés). A consecuencia de las interacciones superficiales en el material provocadas por el haz de electrones incidente, es posible obtener imágenes superficiales

detalladas de los materiales. Por una parte, los electrones secundarios nos permiten observar las topografías de nuestro material, mientras que los electrones dispersados nos ayudan a contrastar los diferentes materiales dependiendo de su densidad.

El microscopio electrónico de barrido marca JEOL empleado utiliza una fuente emisora de electrones de campo, contrario a los SEM convencionales que emplean emisores termoiónicos. Dicha característica confiere al análisis una mayor resolución, un número de aumentos, mayor brillo y debido a su reducida generación de campos magnéticos es posible trabajar con materiales magnéticos. El equipo tiene resoluciones de 1 nm a 15 kV y de 14 nm a 1 kV y un rango de voltaje de aceleración de 0,01 a 30 kV. Además de contar con un detector de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) que nos permite visualizar analíticamente a los elementos presentes sobre la superficie de nuestro material.



Figura 4.8. Microscopio electrónico de barrido FESEM marca JEOL

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación, se presentan los análisis realizados a los diferentes experimentos. En total se sintetizaron 9 muestras variando su método de síntesis y condiciones del campo ultrasónico aplicado.

Las condiciones generales de síntesis son mostradas en la Tabla 5.1 y varían dependiendo el experimento.

MUESTRA	PH	TIEMPO DE SECADO (HRS.)	TIEMPO DE CALCINACIÓN (HRS)	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN (°C)	TIEMPO DE REDUCCIÓN (HRS.)	TEMPERATURA EN PROCESO DE REDUCCIÓN (°C)
A1	1	48	3	900	-----	-----
A2	1	48	3	900	-----	-----
R0	4	48	3	900	3 h	1200
R1	4	48	3	900	3 h	1200
R2	4	72	3	900	3 h	1200
R3	4	72	3	900	3 h	1200
R4	4	48	3	900	3 h	1200
R5	4	48	3	900	6 h	1200

Tabla 5.1 Condiciones de Síntesis

MUESTRAS	TIEMPO DE SONICACIÓN (MIN)	AMPLITUD Y POTENCIA DE SONICACIÓN (%)	MOMENTO DE APLICACIÓN EN SOL GEL	SONOTRODO
A1	5	70% 80 W	A	40 mm
A2	5	70% 80 W	D	40 mm
R1	2	70% 80 W	A	40 mm
R2	5	70% 80 W	A	40 mm
R3	10	70% 80 W	A	40 mm
R4	5	50 % 80 W	A	40 mm
R5	5	50 %80 W	A	10 mm

Tabla 5.2. Condiciones de Sonicación

Las muestras A1 y A2 y R1 a R5 corresponde a experimentos en los cuales los materiales se sintetizaron bajo el efecto de un campo ultrasónico. Las condiciones de la aplicación de dicho campo son mostradas en la Tabla 5.2. para cada experimento.

5.1. Difracción de Rayos X (DRX).

A continuación, se presentan los diferentes resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX); para los diferentes experimentos por el método sol gel, así como por el método de sonoquímica, con diferentes valores de pH y tiempo de sonicación. Las gráficas que se presentan a continuación fueron obtenidas durante la formación de los precursores después del proceso calcinación, así como para el compuesto final SFMO después del proceso de reducción.

5.1.1. Experimentos por sol gel

Se muestra los resultados del experimento R0 el cual fue realizado por el método sol gel sin la asistencia de sonoquímica, con un pH inicial de 4. En este caso es esencial la síntesis de R0 ya que es la referencia directa de todas las muestras sucedáneas.

La Figura 5.1 (A, B) presenta los patrones de difracción para las muestras obtenidas en el experimento R0, tanto para la muestra obtenida después del proceso de calcinación a 900°C (Fig. 5A) como para la muestra obtenida después del proceso de reducción a 1200°C (Fig. 5B). Se puede observar en A) la aparición de las fases precursoras SrMoO_4 (PDF: 085-0586) y $\text{SrFeO}_{2.5}$ (PDF: 049-1585). Por otra parte, en B) se observan las reflexiones características del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (PDF: 060-0459).

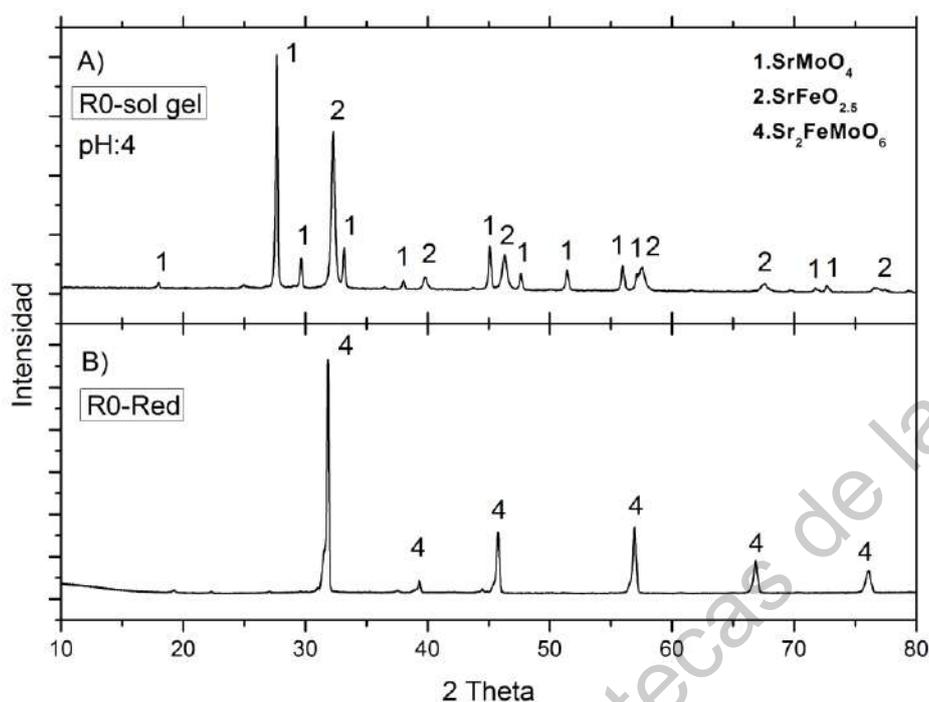


Figura 5.1. A) DRX muestra R0 después de calcinación. B) R0 después del proceso de reducción

5.1.2. Experimentos por sonoquímica.

A continuación, se muestran los resultados de difracción de rayos-X para muestras en las cuales fue aplicado un campo ultrasónico variando el tiempo de aplicación, la intensidad del campo ultrasónico y el sonotrodo utilizado para generar el campo y el fenómeno de cavitación.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se exhiben los patrones de difracción de las muestras obtenidas en los experimentos A1 y A2, a los cuales les fue aplicado un campo ultrasónico durante 5 minutos a una amplitud de 70 % y 80 W antes del proceso sol gel, respectivamente. Ambos experimentos fueron realizados con un pH = 2. Sus patrones de difracción muestran reflexiones características de los precursores de las fases SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$, sin embargo, en ambos casos existe la presencia de una fase contaminante $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$.

En la Figura 5.4 se muestra una comparación entre el testigo sintetizado bajo el método sol gel R0 contra los precursores sintetizados bajo influencia de campo ultrasónico A1 y A2 a pH ácido de 2. Se puede observar claramente, el importante efecto en el control del valor del pH, ya que, de lo contrario, puede causar la aparición de fases contaminantes dentro de nuestro material, en este caso la aparición de la fase $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ en ambos casos.

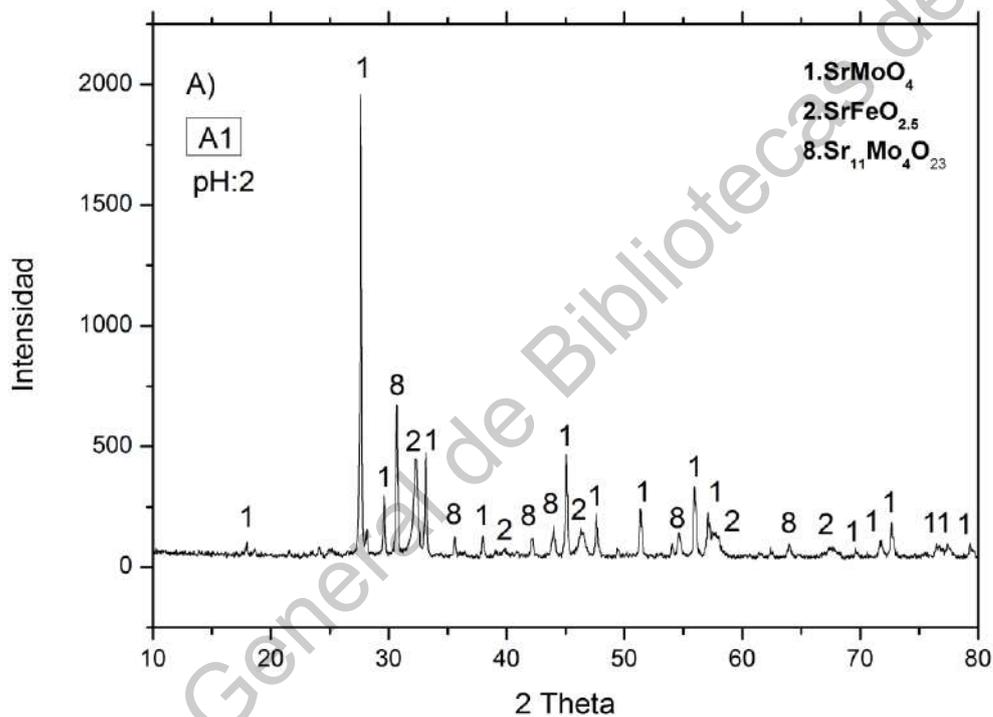


Figura 5.2 .Experimento A1 después del proceso de calcinación.

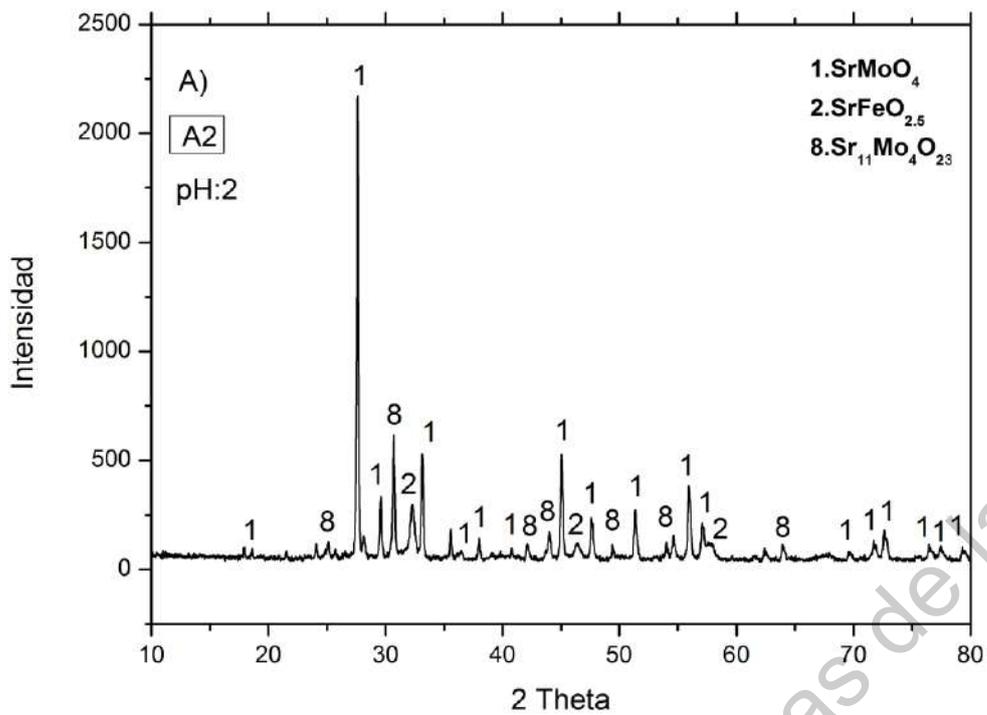
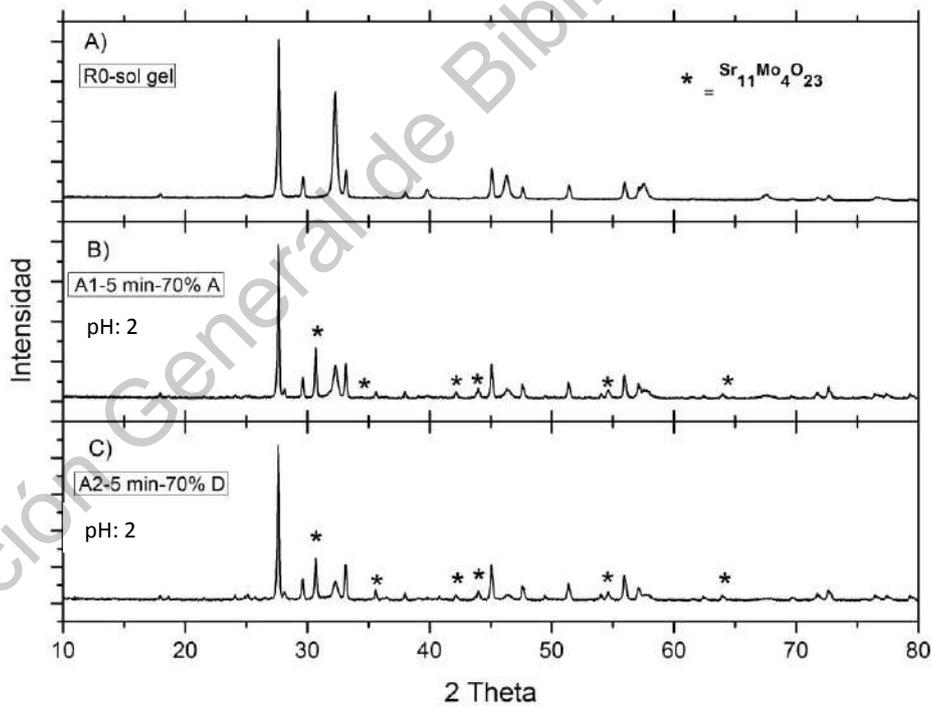


Figura 5.3. Experimento A2 después del proceso de calcinación.



5.4. Comparación del testigo del sistema SFMO contra experimento A1 y A2 los cuales se sintetizaron bajo un pH ácido de 1 durante el proceso sol gel. A) Experimento R0 testigo sol gel, B) experimento A1 con sonoquímica durante proceso sol gel. C) experimento A2 con sonoquímica después del proceso sol gel.

De las Figuras 5.5 a la 5.7, se presentan los patrones de difracción de las muestras obtenidas de los experimentos R1 a R3. A estos experimentos les fue aplicado un campo ultrasónico con una intensidad del 70% de amplitud y a una potencia de 80 W antes del proceso sol gel. Cada uno de estos experimentos se diferencian entre si debido al tiempo de aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia, los cuales fueron 2, 5 y 10 minutos respectivamente. El patrón de difracción del material obtenido con el experimento R1, exhibe la presencia de fases contaminantes, tanto en los precursores, con la presencia de Fe_{1-x}O , así como en el compuesto final, donde se identifica una pequeña cantidad de la fase SrMoO_4 y la presencia mayoritaria de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Para los materiales obtenidos con los experimentos R2 y R3, los patrones de difracción exhiben la formación correcta de las fases precursoras altamente cristalinas después del proceso de calcinación, así como para R3 se muestra la obtención del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en su fase pura sin presencia de contaminantes después del proceso de reducción.

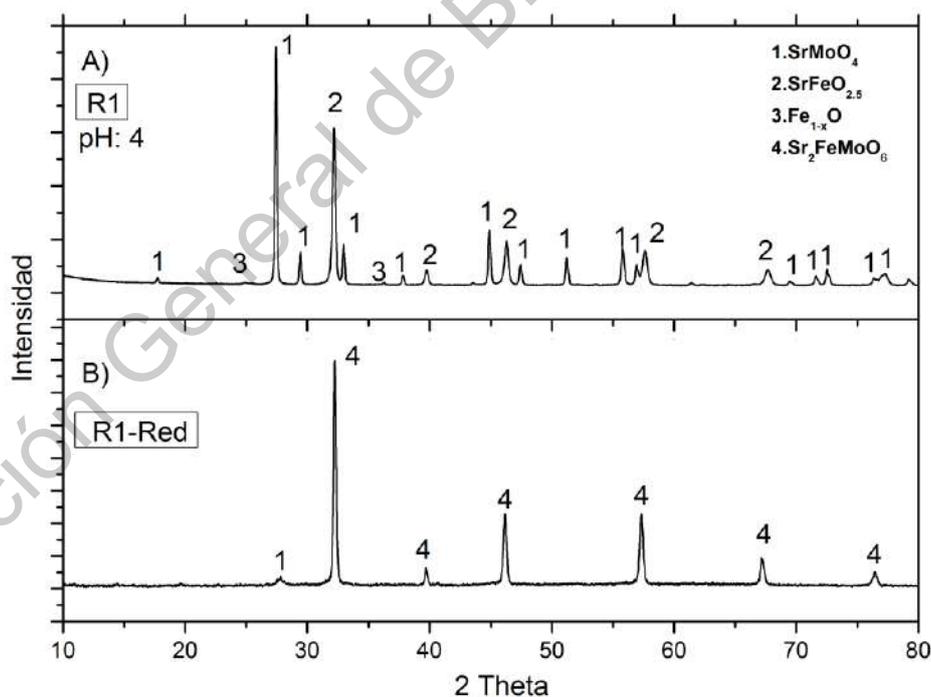


Figura 5.5. A) Experimento R1 después del proceso de calcinación. B) R1-red después del proceso de reducción H_2/He 3%

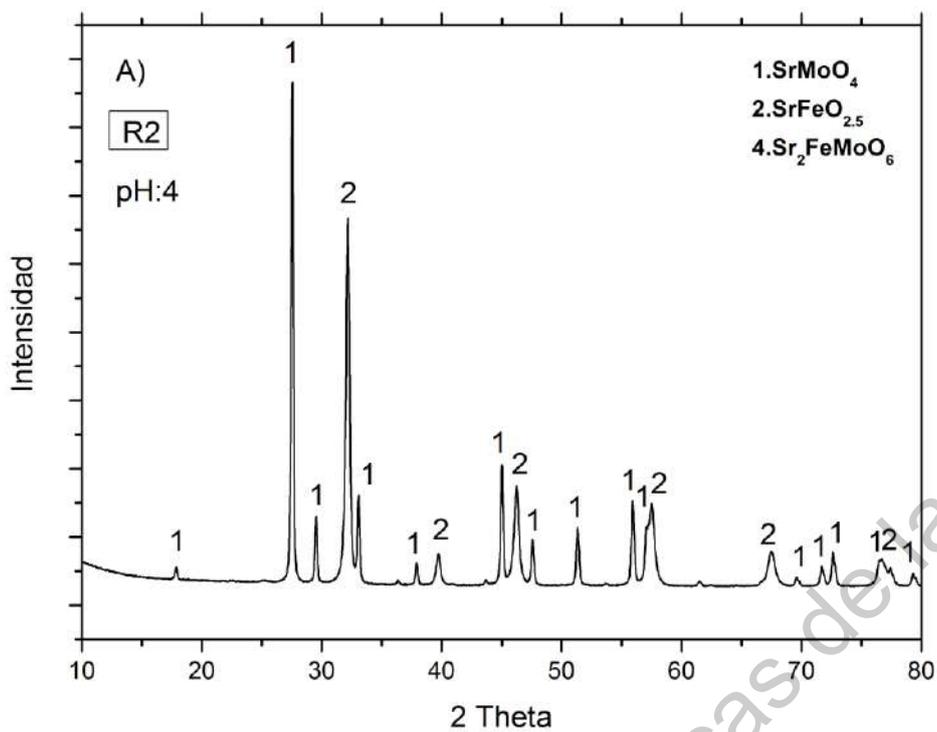


Figura 5.6. a) Experimento R2 después del proceso de calcinación.

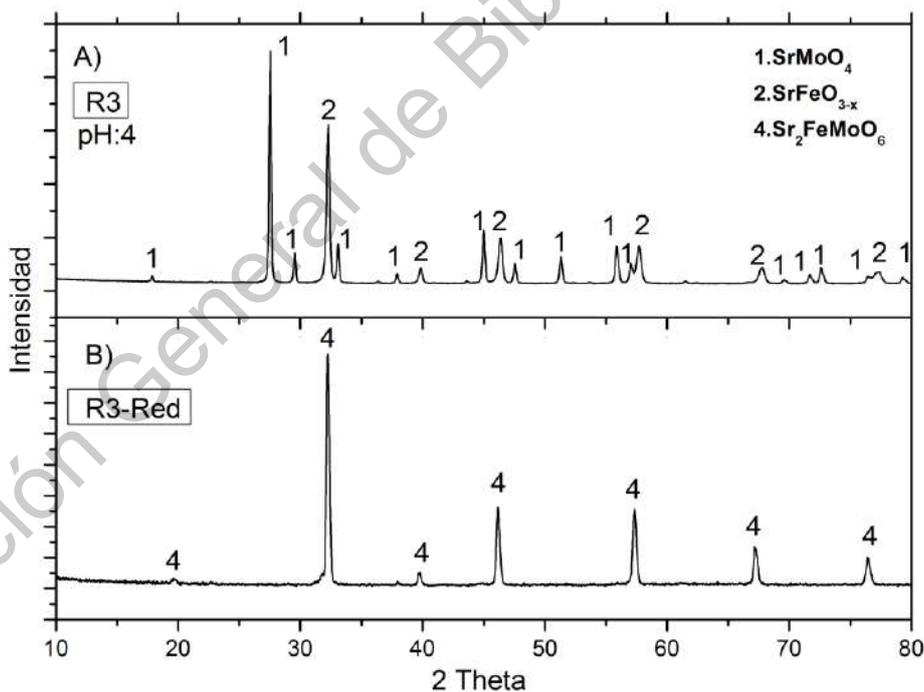


Figura 5.7. a) Experimento R3 después del proceso de calcinación b) después del proceso de reducción.

En las Figuras 5.8 y 5.9 se muestran los patrones de difracción de los materiales obtenidos con los experimentos R4 y R5, respectivamente, a los cuales les fue aplicado un campo ultrasónico durante 5 minutos con una amplitud de 50% y 80 W al inicio del proceso sol gel. La diferencia entre estos dos experimentos radica en el uso de diferentes sonotrodos para la aplicación del campo ultrasónico. En R4 se usó el sonotrodo de 40 mm mientras que en R5 fue utilizado el sonotrodo más pequeño de 10mm. En A) para R4 se muestra la formación de las fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ después del proceso de calcinación. En B) se muestra el experimento R4 y R5 después del proceso de reducción en el cual surgen fases contaminantes combinadas con la fase deseada del sistema SFMO, en R4 se identifica la presencia de las fases $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$ y Fe en una pequeña proporción, denotando una presencia mayoritaria de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Mientras en R5 aparecen las fases SrMoO_4 , $\text{SrFeO}_{2.5}$, $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$, Fe, MoO_3 y $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Debido a la aparición y gran concentración de estos compuestos secundarios se decidió realizar un segundo proceso de reducción a la muestra R5, logrando así la formación de una única fase de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con alto grado de cristalinidad.

En la Figura 5.10 se muestra una comparación de los materiales obtenidos entre los experimentos R4 y R5 los cuales fueron sintetizados por diferentes sonotrodos. Se nota una diferencia notable en las intensidades de cada compuesto siendo R4 el de las reflexiones más intensas, pero con presencia de impurezas, mientras que en R5 es formado el sistema SFMO correctamente con intensidades notablemente disminuidas.

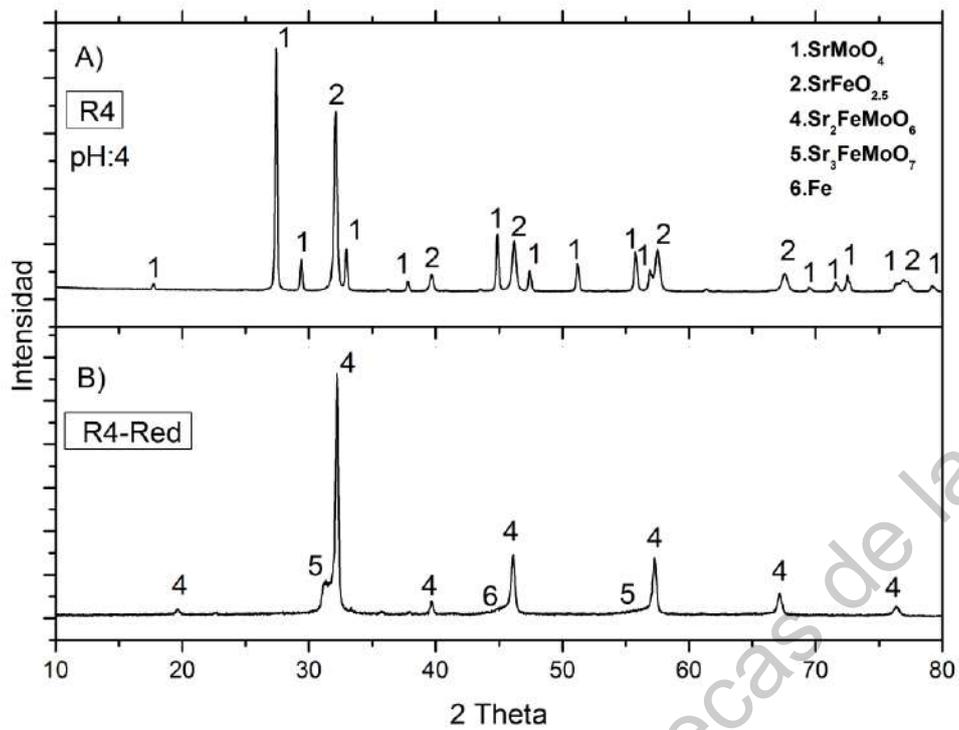


Figura 5.8. A) Experimento R4 después del proceso de calcinación. B) R4 después del proceso de reducción.

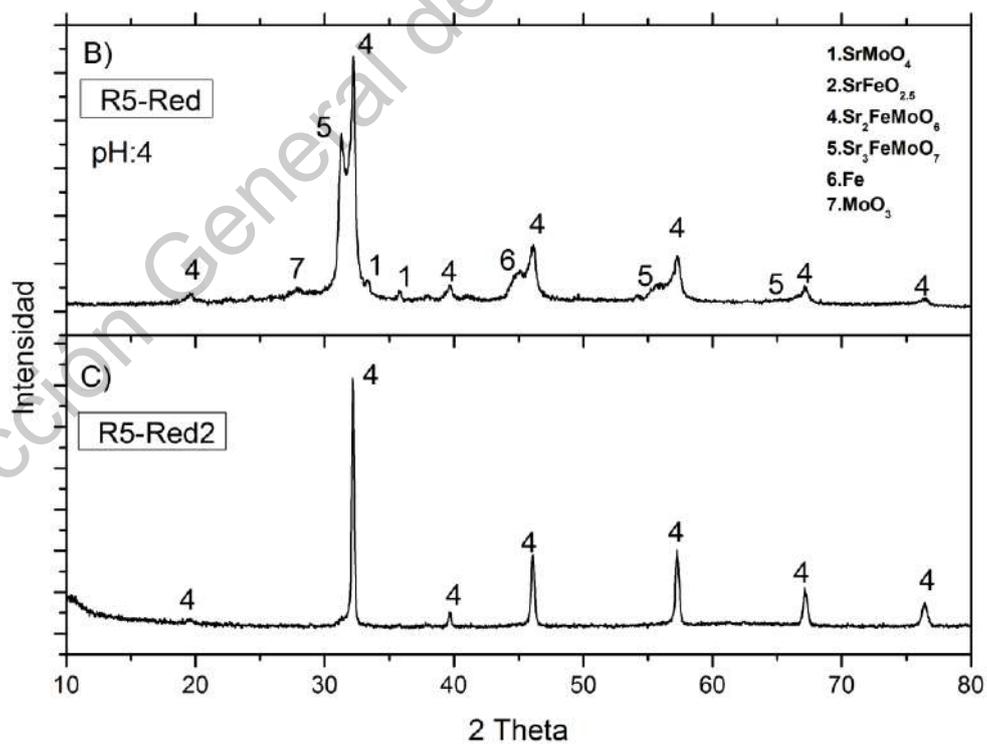


Figura 5.9. A) Experimento R5 después del primer proceso de reducción. B) después del segundo proceso de reducción.

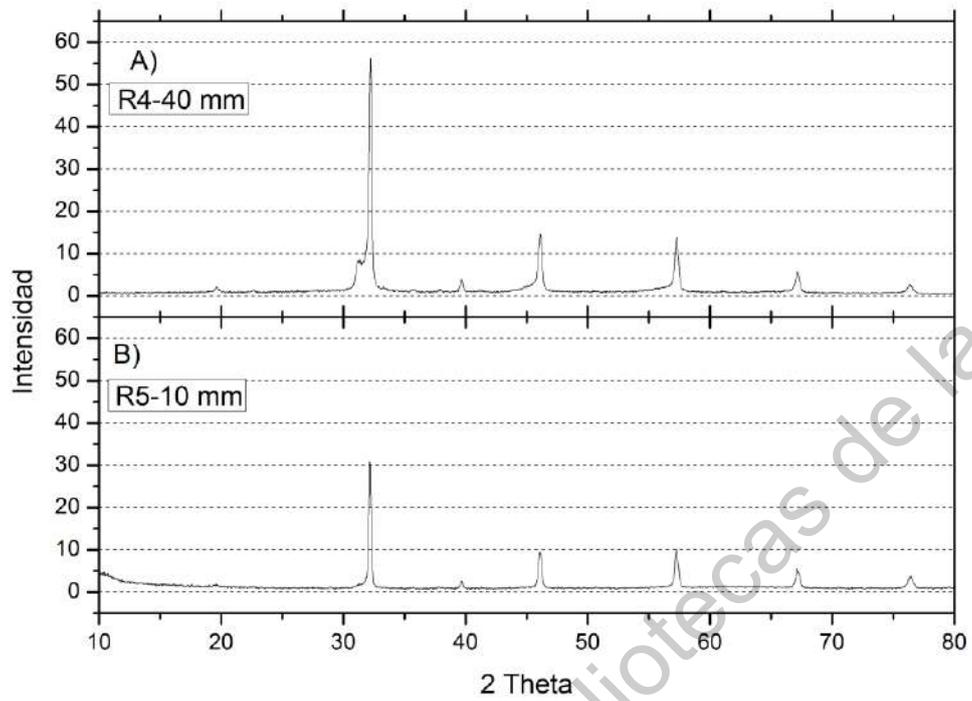


Figura 5.10. Comparación de intensidad del sistema obtenido SFMO sintetizado con dos diferentes sonotrodos. A) sonotrodo 40 mm. B) sonotrodo 10 mm.

5.1.3. Comparación de Precursores

En la Figura 5.11 se muestra una comparación entre algunos experimentos después del proceso de calcinación en la cual se observa la correcta formación de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ con una ligera variación en sus intensidades, pero altamente cristalinas, a excepción del experimento R1 en el cual se identifica en baja proporción una fase de Fe_{1-x}O .

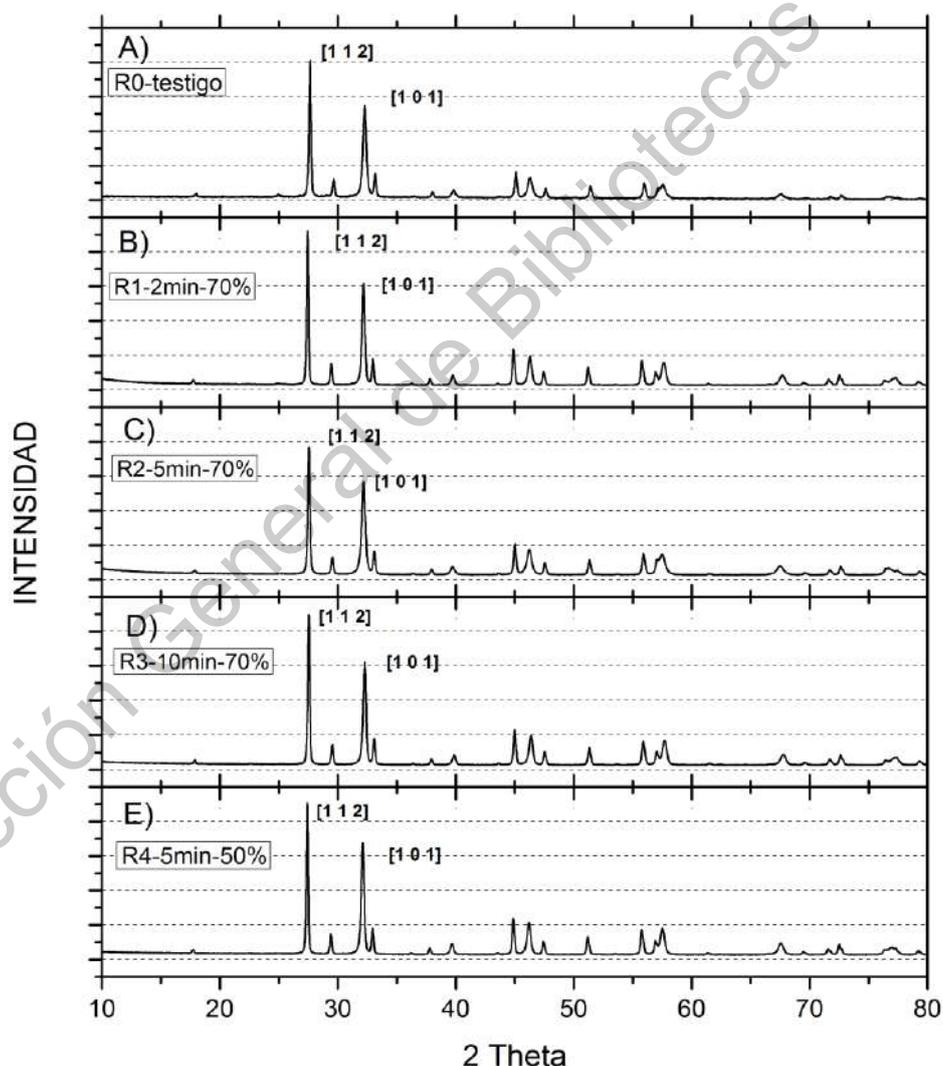


Figura 5.11. Comparación de fases precursoras y planos cristalográficos preferenciales doble perovskita. A) R0-sol gel, B) R1-2 min 70% intensidad, C) R2- 5 min 70% intensidad, D) R3-10 min 70% intensidad y E) R4- 5min 50 % intensidad

5.1.4. Comparación de producto final

En la Figura 5.12 se muestra una comparación de los difractogramas obtenidos después del proceso de reducción. Se puede apreciar una correcta formación de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a excepción de R4 en el cual se identifica la presencia de la fase $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$. En esta comparación es notorio el cambio en la intensidad de las muestras sometidas bajo la influencia del campo ultrasónico.

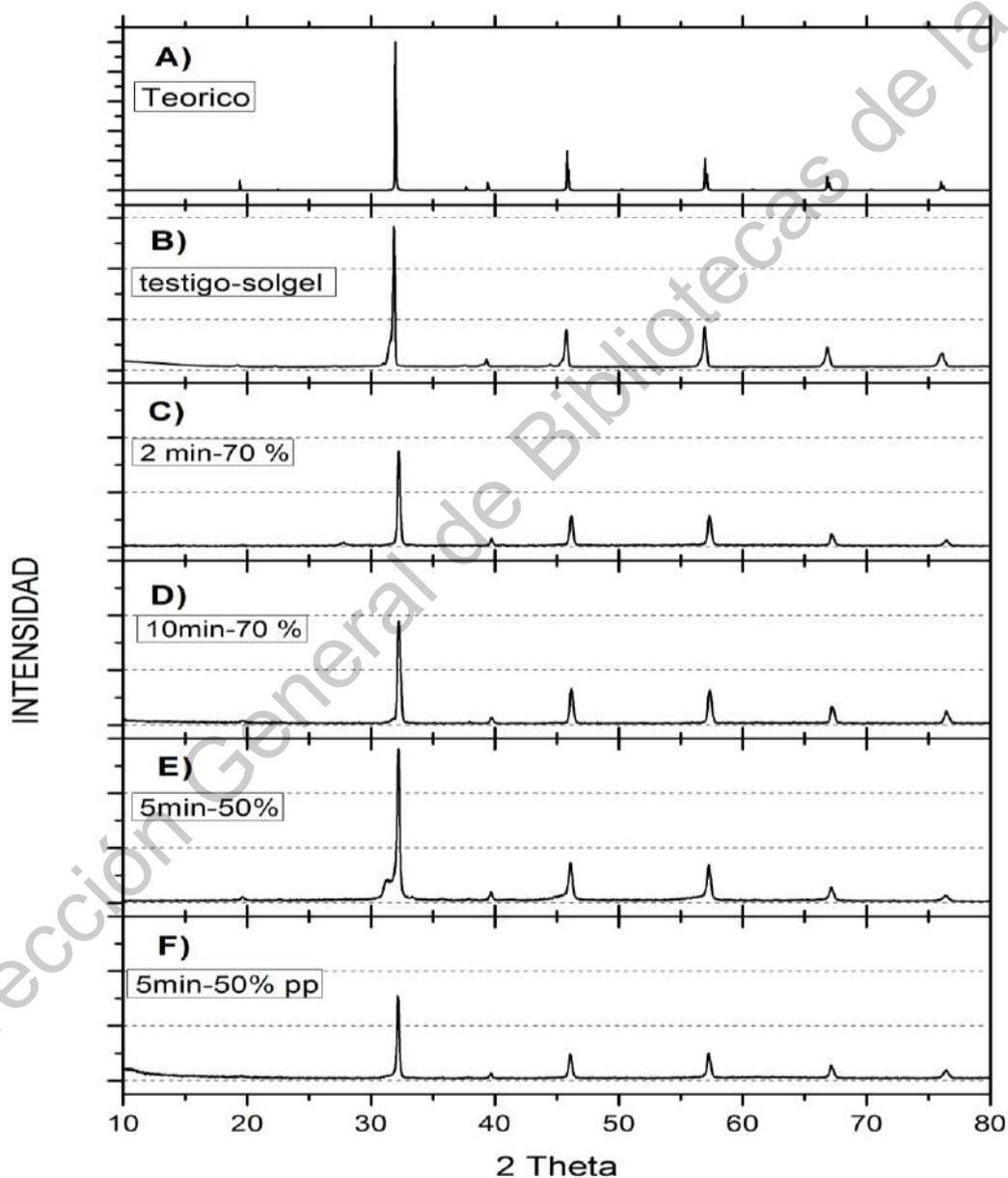


Figura 5.12. Comparación de doble perovskita SFMO. Plano $[1\ 1\ 12] [2\ 0\ 0]$. A) Teórico, B) Experimento R0-Sol gel, C) R1- 2 min 70% intensidad, D) R3-10 min 70% intensidad y E) R4- 5min 50 % intensidad y F) R5- 5min- 50 5 intensidad punta pequeña.

5.2. Tamaño de Cristalito.

La determinación del tamaño de cristalito se obtuvo mediante el método de strain-plot y los resultados se presentan en la Tabla 5.3. El menor tamaño de cristalito fue obtenido en la muestra R3-10 MIN-70% con un tamaño promedio de 297 nm, observándose una tendencia, que entre mayor sea el tiempo de sonicación, es menor el tamaño del cristalito. El tamaño de cristalito calculado para R4-5 minutos puede ser erróneo, ya que el difractograma utilizado sufre de fases contaminantes lo cual dificulta la medición mediante el método strain-plot.

EXPERIMENTO	TAMAÑO CRISTALITO	SONOQUIMICA
R0-TESTIGO	365 nm	NA
R1-2 MIN	325 nm	2 MIN- 70%
R3-10 MIN	74 nm	10 MIN 70%
R4-5 MIN	292 nm	5 MIN 50 %
R5-5 MIN P.10MM	65 nm	5 MIN 50 %

Tabla 5.3. Tamaño de Cristalito experimentos sol gel y sonoquímica mediante método Strain-Plot.

5.3. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas por medio de SEM, para las muestras R0, R3 y R5, las cuales fueron los experimentos que permitieron obtener una fase pura de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

5.3.1. Experimento por Sol Gel.

En esta sección se presentan los resultados para la muestra obtenida en el experimento R0 mediante el método sol gel con un pH de 4, que se presentan en las imágenes de la Figura 5.13, con aumentos de x2,200, x12,000 y x40,000. Es posible observar la formación de aglomerados de partículas homogéneas en

tamaño conformando una red tridimensional. Los cristales aglomerados tienen un tamaño de alrededor de 2 a 4 μm , con superficies de morfologías ásperas.

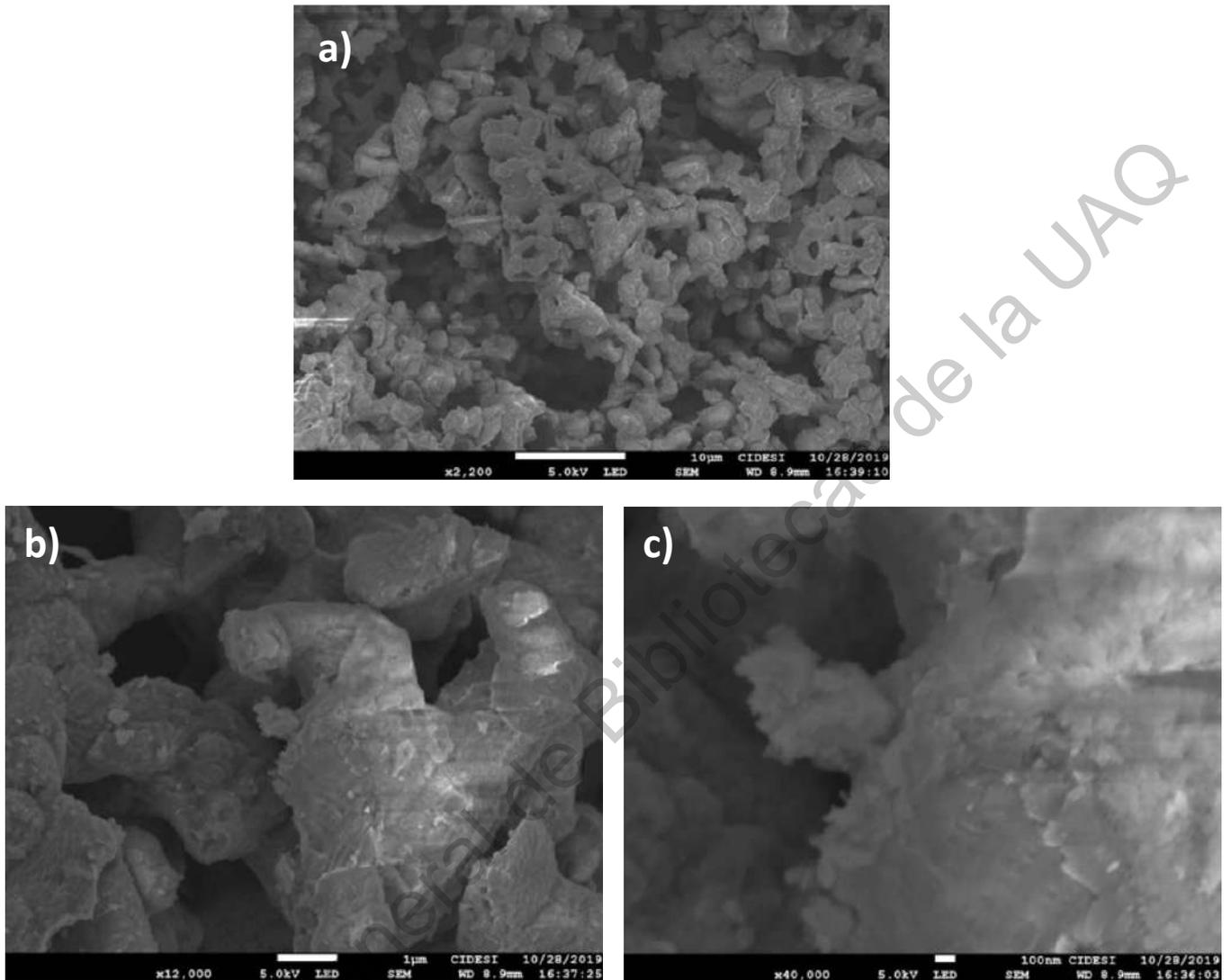


Figura 5.13. SEM del experimento R0-sol gel a A) x2,200 aumentos, B) x12,000 aumentos y C) x40,000 aumentos

5.3.2. Experimentos por sonoquímica.

En las imágenes de la Figura 5.14 se exhibe el material obtenido en el experimento R3. Es posible observar la formación de aglomerados de partículas con un tamaño aproximado de 1 a 2 μm y forma lo que parece ser una red de partículas interconectadas en forma de hojuelas de gran área superficial. Al observar más de cerca nos percatamos que efectivamente es una interconexión de partículas con crecimiento preferencial en dos dimensiones 2D formando una

superficie visiblemente plana y delimitado por sus numerosos límites de grano, generando diversos dominios magnéticos. Es posible percatarse de la existencia de numerosas porosidades que van de 800 nm a 1 μm .

En la Figura 5.15 se presenta el material obtenido en el experimento R5, el cual presenta una distribución homogénea en la red, con una aglomeración continua de tamaños aproximados de 1 a 4 μm . Se puede apreciar la red y la apariencia de los cristales que la forman los cuales adoptaron en su mayoría superficies esféricas lisas, mientras otros pocos no tienen forma. En c) se hace más evidente la tendencia a generar cristales con formas esféricas a lo largo de la red.

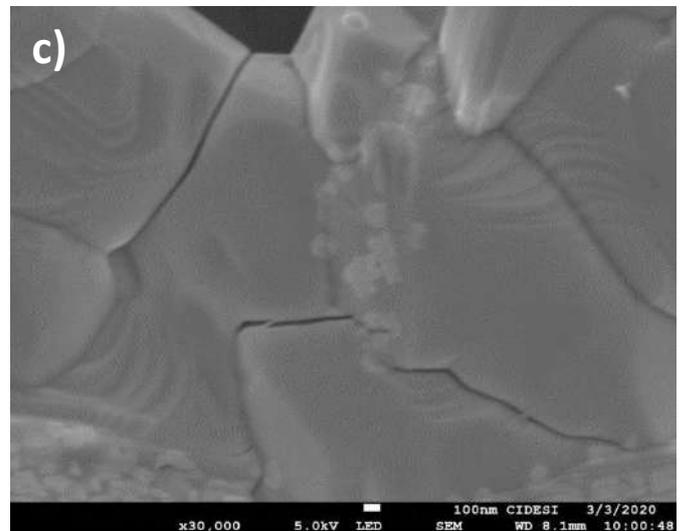
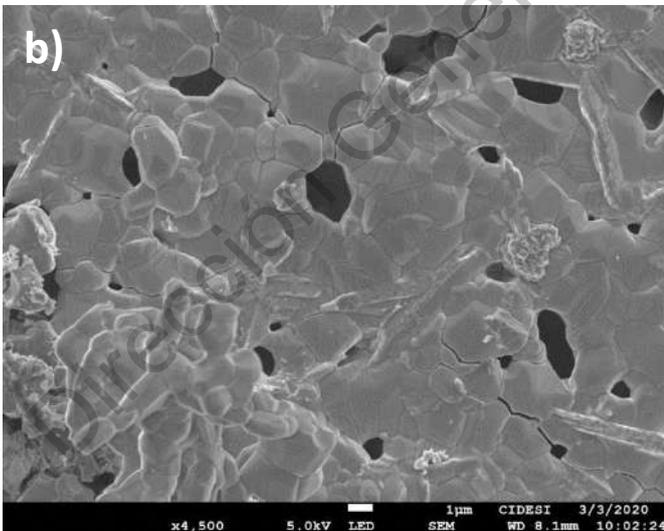
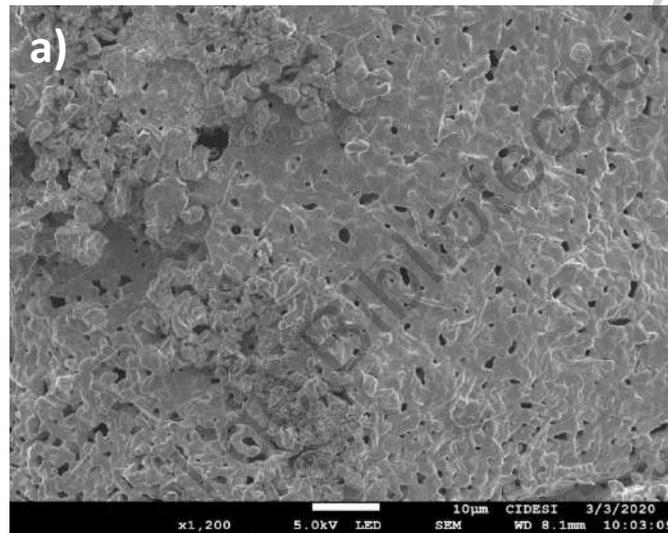


Figura 5.14. SEM del experimento R3-10 min 70% . a A) x1,200 aumentos, B) x4,500 aumentos y C) x30,000 aumentos

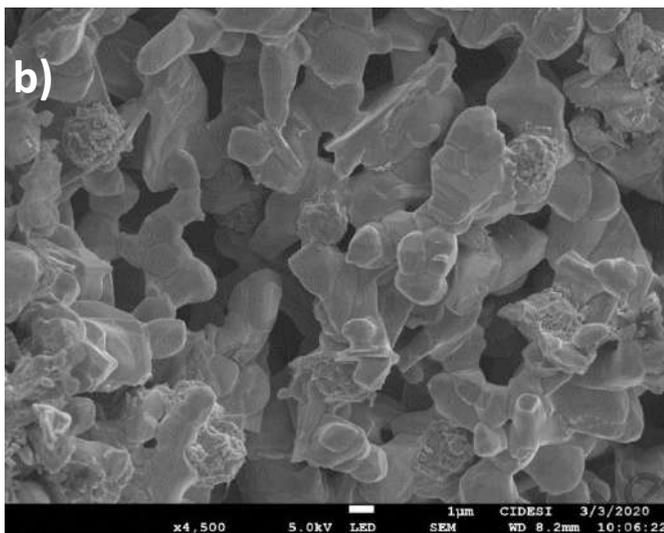
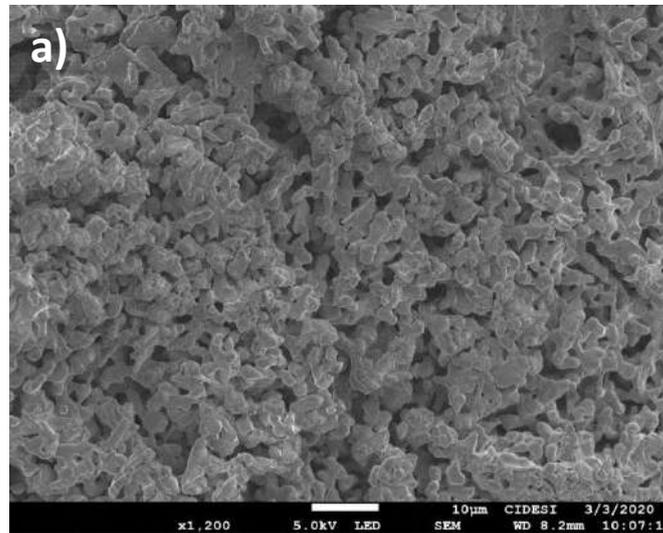


Figura 5.15. SEM del experimento R5-5 minutos 70% punta de 10 mm. a A) x1,200 aumentos, B) x4,500 aumentos y C) x30,000 aumentos

5.3.3. Comparación Resultados SEM.

Se realizó una comparación de las imágenes de SEM entre los diferentes materiales obtenidos en los experimentos, los cuales se muestran en las Figuras 5.16, 5.17 y 5.18, con el fin de visualizar sus diferencias. Los resultados obtenidos para el experimento R0 tienen un mayor aumento por lo que es comparado con las imágenes a los aumentos más parecidos posibles. Es posible distinguir que existe una diferencia en la distribución de partículas entre cada experimento. Observamos que bajo la aplicación de un campo ultrasónico se promueve la formación de aglomerados cristalinos, en algunos casos tendiente

a formar partículas esféricas como en R5 o compuestos particulados de mayor área superficial con presencia de porosidades como en R3. Si se observa más de cerca estos experimentos en el mayor aumento, Figura 5.18, es posible observar que para R3 crece radicalmente el número de límites de grano debido a la configuración que adoptan los cristales aglomerados, mientras que R5 parece adoptar una forma más parecida al testigo R0, con la diferencia de que en R5 se encuentra mayor concentración de aglomeración y las superficies de sus cristales se ven notablemente alisadas y esféricas.

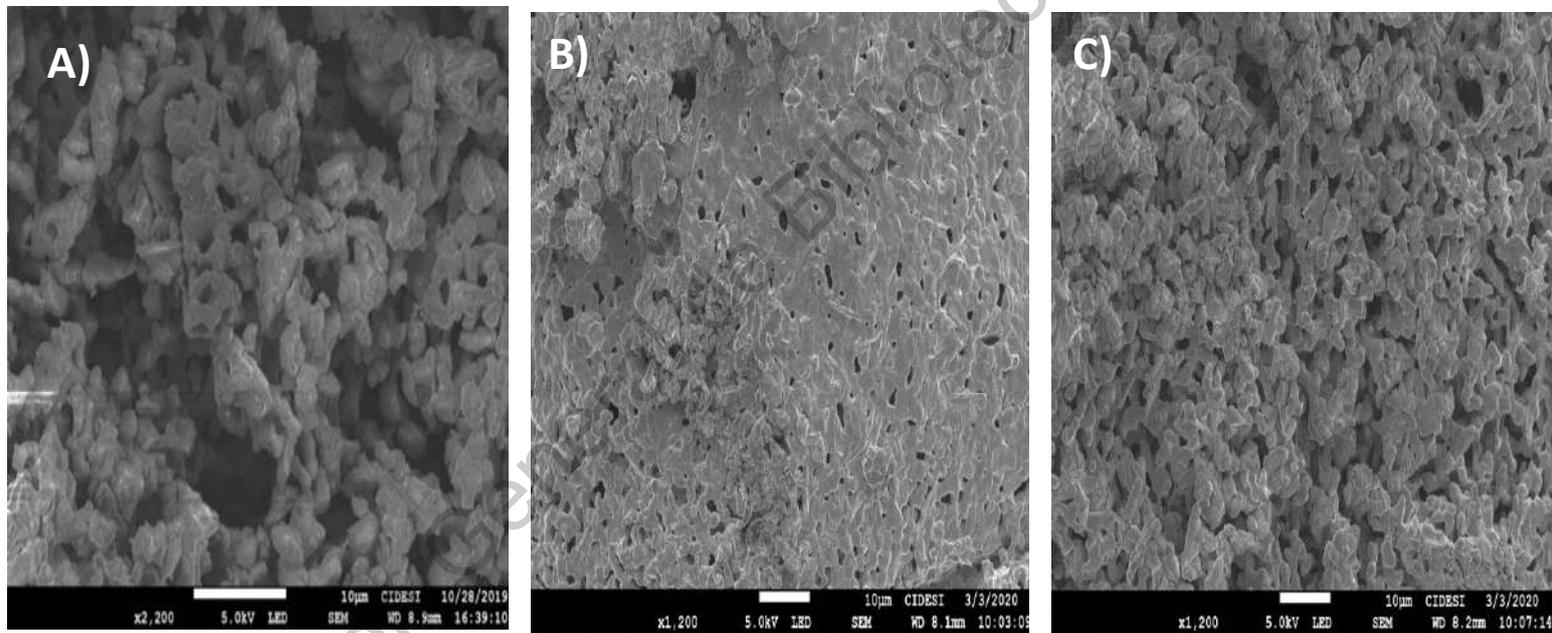


Figura 5.16. Comparación de resultados SEM a x1,200 aumentos, excepto R0 (x2,200). A) Experimento R0 sol gel. B) Experimento R3. C) Experimento R5.

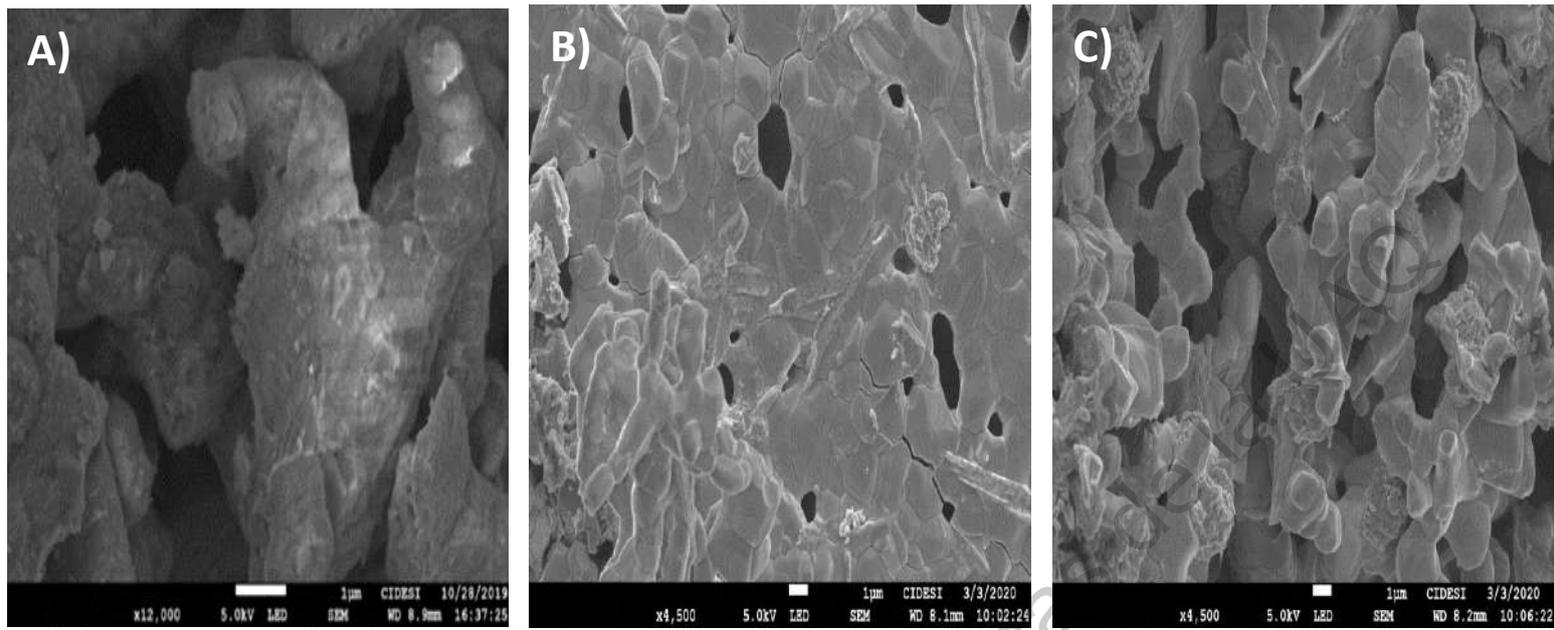


Figura 5.17. Comparación de resultados SEM a 4,500 aumentos, excepto R0 (x12,000). A) Experimento R0 sol gel. B) Experimento R3. C) Experimento R5.

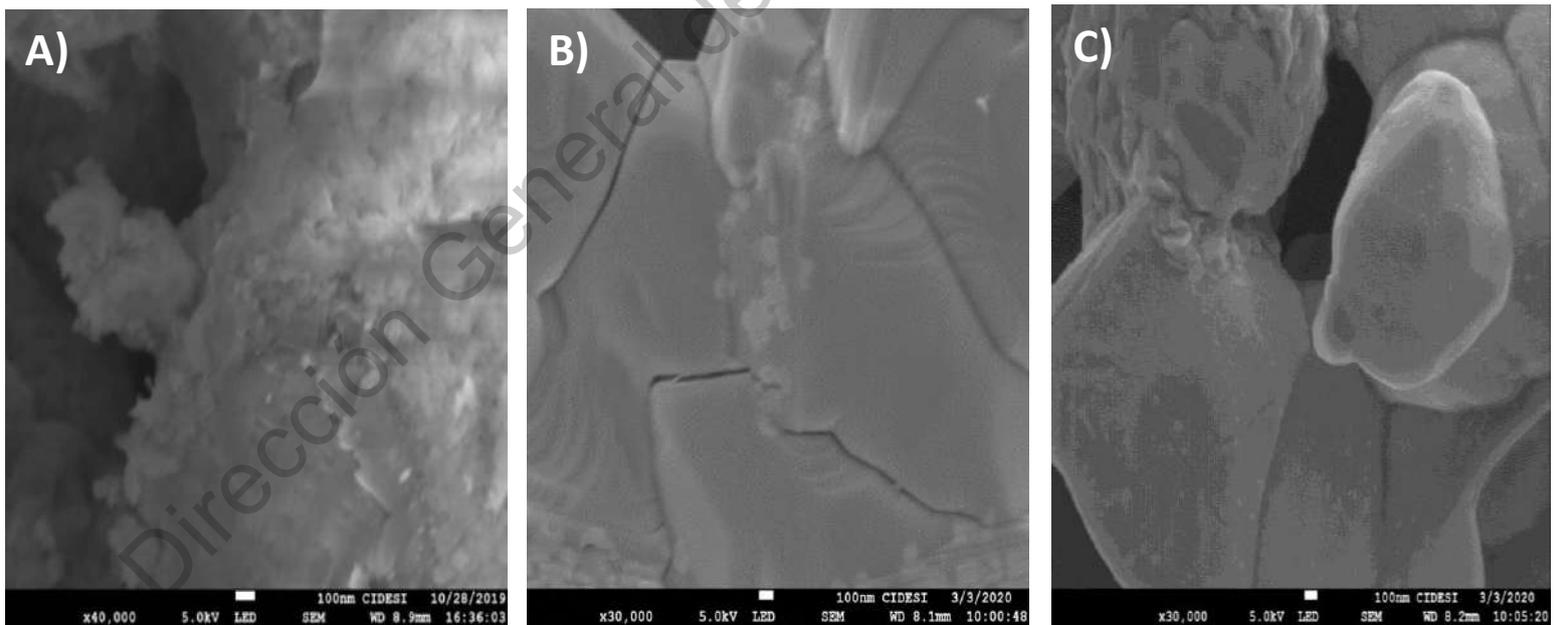


Figura 5.18. Comparación de resultados SEM a 30,000 aumentos, excepto R0 (x40,000). A) Experimento R0 sol gel. B) Experimento R3. C) Experimento R5.

5.4. Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS).

A continuación, se presentan los resultados de EDS aplicado a los materiales obtenidos en los experimentos R0, R3 y R5 después del proceso de reducción a 1200 °C bajo el flujo de una atmosfera inerte de H₂/He 3%.

5.4.2. Experimento por Sol Gel.

El área seleccionada para el análisis EDS para el material obtenido del experimento R0 testigo, es mostrado en la Figura 5.19, en donde se muestra una mezcla de la distribución elemental, mientras que la distribución individual es mostrada en la Figura 5.20. Se observa una distribución homogénea de los elementos a lo largo del área de análisis mostrando una difusión equilibrada de los elementos Sr, Mo y Fe, obteniendo el resultado esperado para una síntesis por el método sol gel.

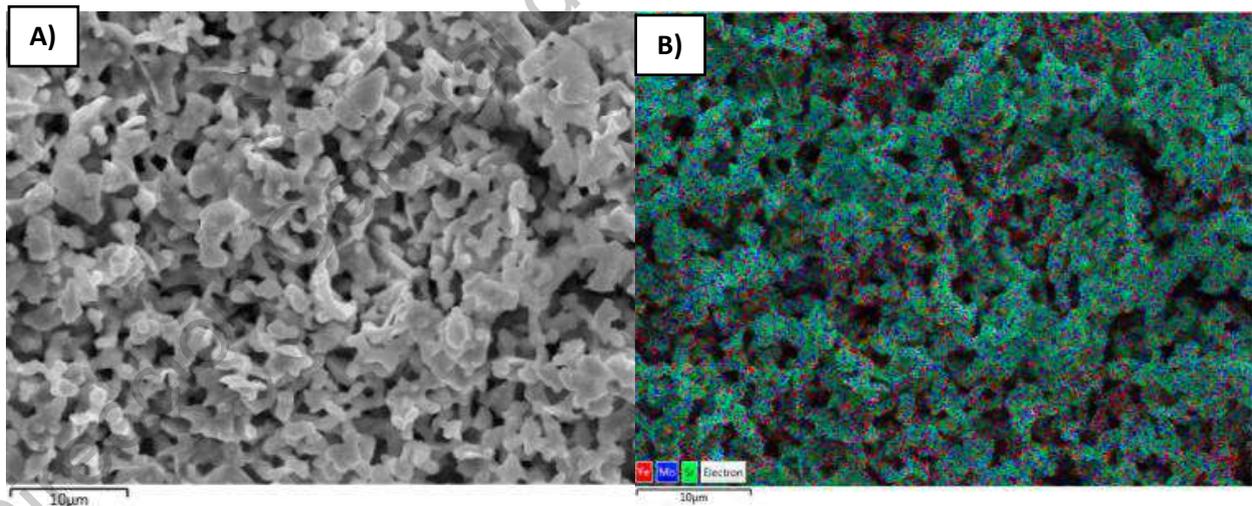


Figura 5.19. Área de análisis para el mapeo de EDS , experimento R0 testigo

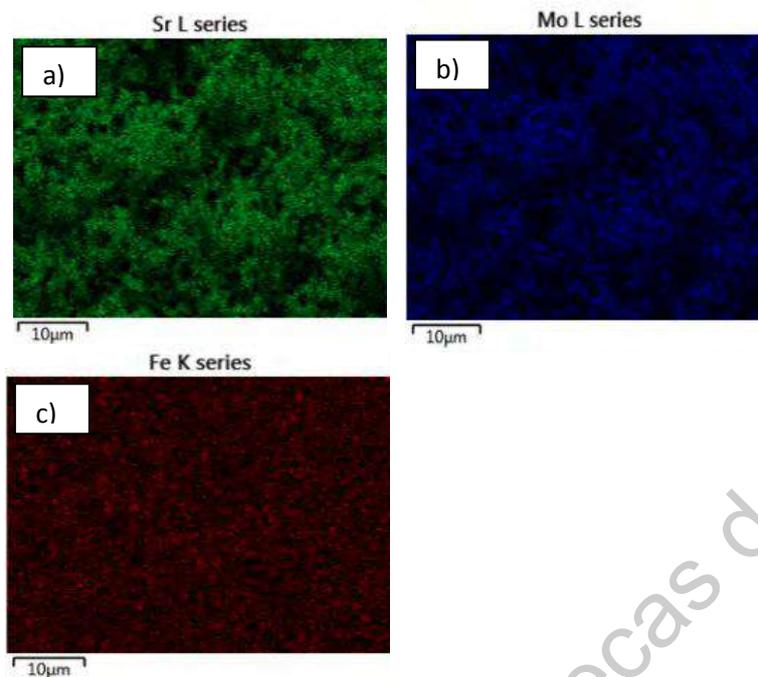


Figura 5.20. Mapeo individual de elementos, experimento R0 mediante EDS. a) estroncio (Sr). b) Molibdeno (Mo). c) Hierro (Fe)

5.4.1. Experimentos por sonoquímica

En la Figura 5.21 se muestra el EDS del material obtenido en el experimento R3 el cual muestra la zona considerada para el mapeo y la presencia de los elementos Sr, Mo y O mezclados. La dispersión individual de los elementos a lo largo de esa zona es mostrada en la Figura 5.22. Es posible observar una correcta distribución por parte del Sr y del Mo, sin embargo, el análisis de Fe y O muestran pequeñas concentraciones puntuales de estos elementos con la misma tendencia a lo largo del compuesto.

En la Figura 5.23. se muestra gráfica y porcentualmente la composición elemental del material obtenido en el experimento R3 después del proceso de reducción. Se puede observar que el porcentaje de hierro Fe respecto al molibdeno Mo es equilibrado, teniendo una ligeramente mayor composición porcentual el Fe.

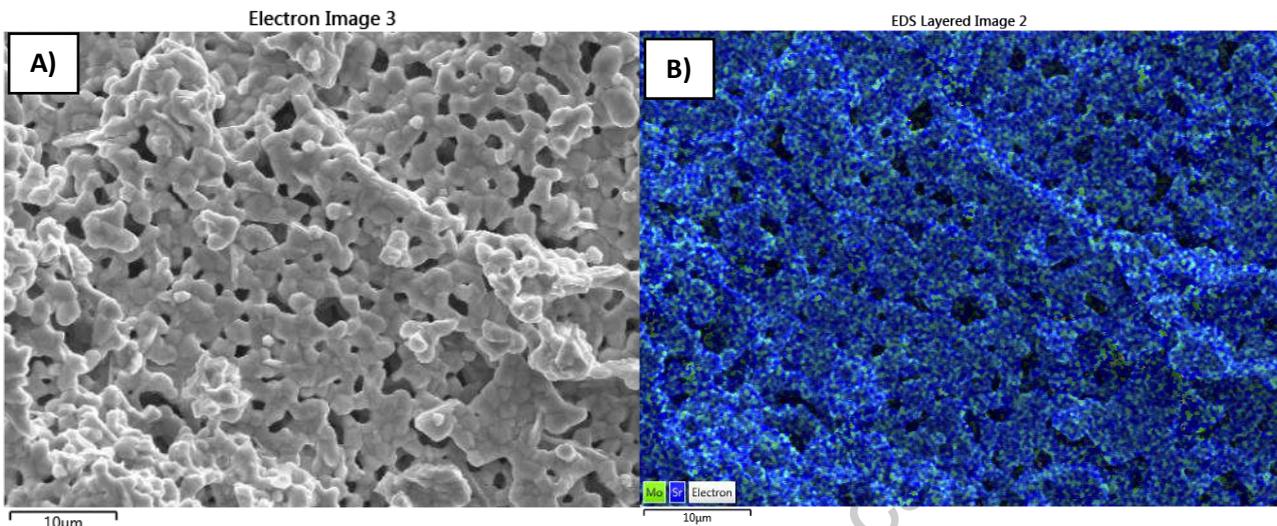


Figura 5.21. Área de análisis para el mapeo de EDS , experimento R3

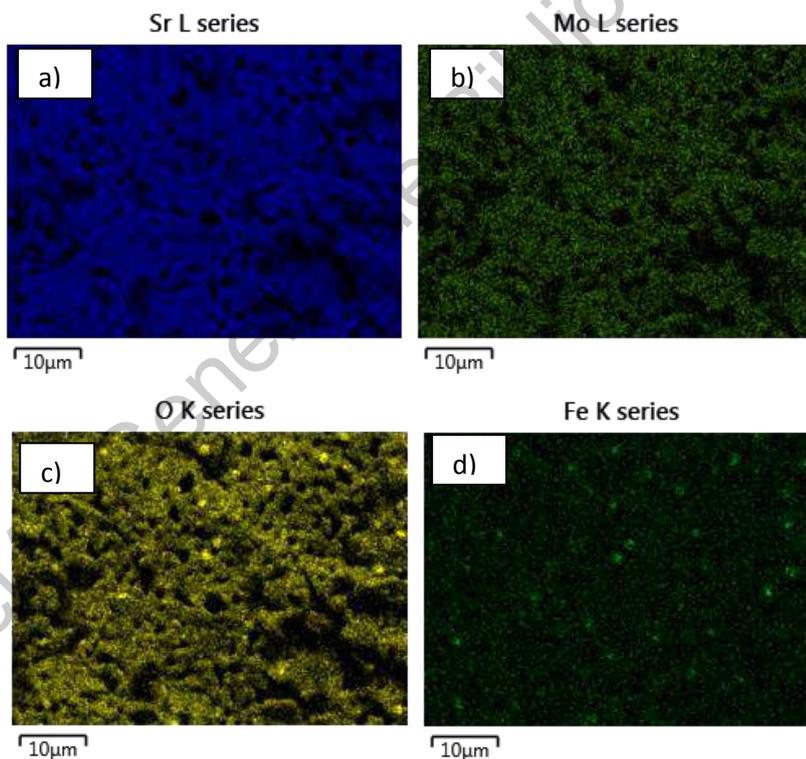


Figura 5.22. Mapeo individual de elementos, experimento R3 mediante EDS. a) estroncio (Sr). b) Molibdeno (Mo). c) Oxígeno(O) . d) Hierro (Fe).

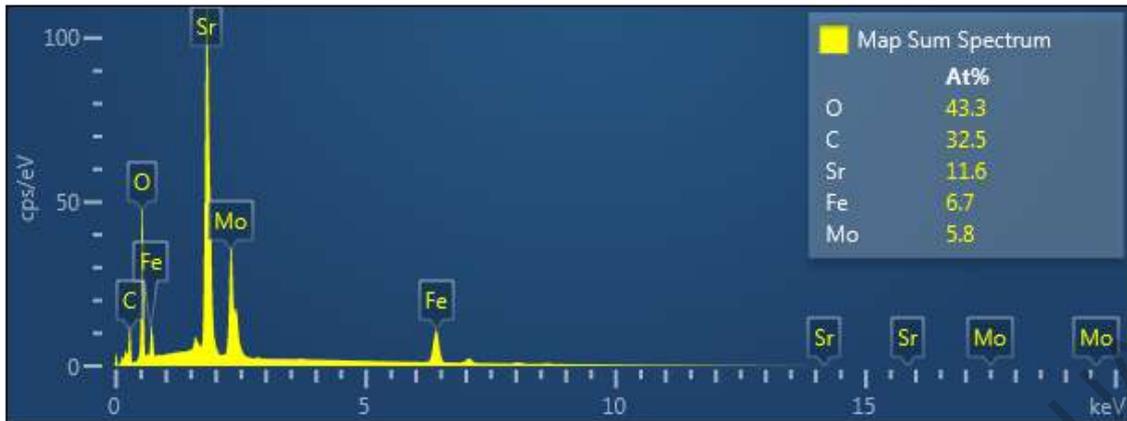


Figura 5.23. Grafica de composición elemental experimento R3 mediante EDS

En la Figura 5.24. se muestra la zona de análisis, así como la distribución elemental de la mezcla de elementos Sr, Mo, Fe y O del material obtenido en el experimento R5. Por otra parte, la distribución individual de cada uno de los elementos es mostrado en la Figura 5.25. Al igual que en el caso de R3, en el experimento R5 se observa una correcta distribución por parte de Sr y Mo, sin embargo, para el caso de Fe y O, se muestran grandes concentraciones puntuales a lo largo del compuesto, concentraciones mayores que en el caso de R3, con un patrón similar entre ambos elementos.

En la Figura 5.26 se presenta gráfica y porcentualmente la composición elemental del material obtenido del experimento R5 después del proceso de reducción. Se observa que a diferencia del experimento R3, R5 muestra un mayor porcentaje elemental de Fe respecto al Mo, siendo coherente con la distribución del mapeo EDS.

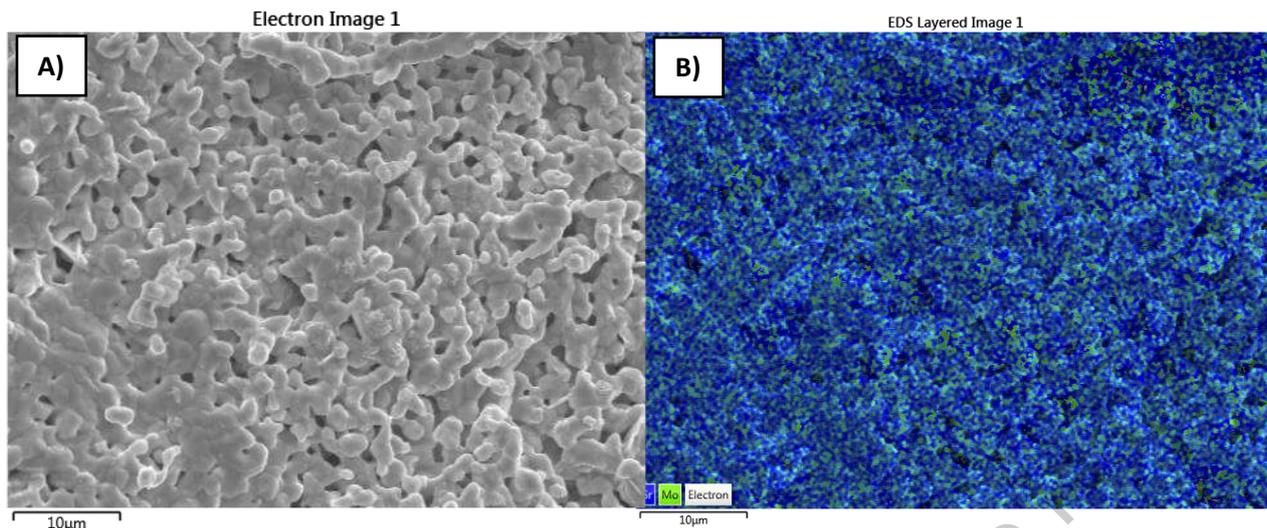


Figura 5.24. Area de análisis para el mapeo EDS, experimento R5.

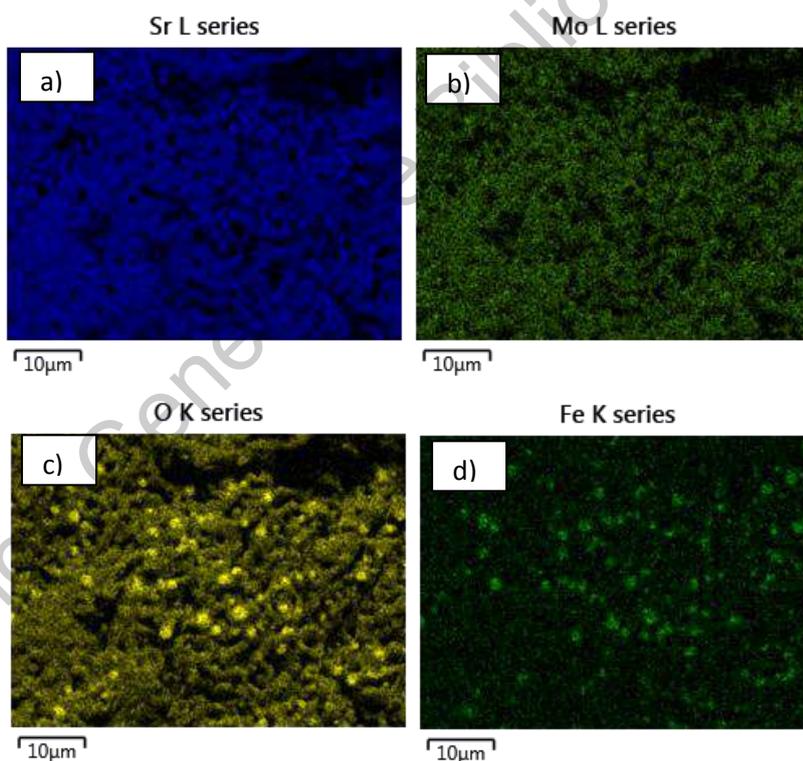


Figura 5.25. Mapeo individual de elementos, experimento R3 mediante EDS. a) estroncio (Sr). b) Molibdeno (Mo). c) Oxígeno(O) . d) Hierro (Fe).

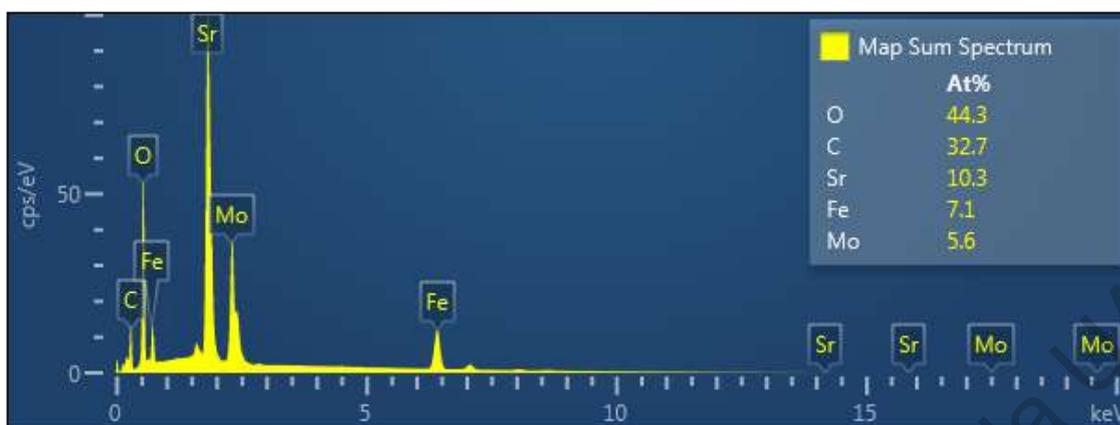


Figura 5.26. Grafica de composición elemental experimento R5 mediante EDS

5.5. Resumen de Resultados

En los resultados de difracción de rayos x (XRD), es posible observar para el experimento R0-testigo, sintetizado mediante el método sol gel, la formación correcta de los precursores SrMoO_4 y SrFeO_{3-x} , así como la formación de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en su fase pura. Esta muestra funge como testigo para las muestras sucedáneas obtenidas bajo el efecto de la sonoquímica.

En A1 y A2 es posible observar el efecto que tiene un pH 1 ácido en nuestros precursores, imposibilitando la disolución total del reactivo MoO_3 , generando fases parasitas identificada como $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$.

Por otro lado, tenemos los experimentos R1 a R5. Las difracciones de estos experimentos, muestran un cambio notable en la intensidad de sus reflexiones, teniendo una tendencia a disminuir entre mayor sea el tiempo de sonicación y amplitud.

Estos resultados de la intensidad de los planos cristalinos también se ven afectada por el tipo de sonotrodo utilizado, como se muestra en la comparación de los experimentos R4 y R5 (Figura 5.10) con los sonotrodos de 40 y 10 mm, respectivamente. El sonotrodo pequeño de 10 mm en R5, da como resultado un

doble perovskita en su fase pura, pero de intensidades reducidas, similar a R3-10 minutos. Por otro lado, con R4 da como resultado la fase de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con impurezas, pero de intensidades similares a R0-testigo.

El sonotrodo de 40 mm transfiere suavemente las ondas de ultrasonidos a través de una superficie relativamente grande mientras los sonotrodos de menor diámetro trabajan a amplitudes e intensidades más elevadas, siendo más agresivo el efecto de las ondas generadas, logrando suficiente energía para modificar el compuesto a pesar de usar 50% de A generando una cavitación transitoria mientras que R4 lleva a cabo una cavitación estable sin llegar a la implosión de las burbujas. Los experimentos bajo el efecto de un campo ultrasónico con diversas características, pueden explicar la disminución en la intensidad de sus reflexiones debido a un cambio de orientación en sus cristales o debido a la presencia de antisitios, principalmente de hierro (Fe).

Los resultados de la caracterización morfológica de los experimentos R0, R3 y R5 por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM) muestran una diferencia importante entre el testigo y las muestras sonicadas. El testigo R0 muestra un compuesto con una distribución homogénea y ramificada de partículas con tamaños similares y ligeramente aglomerados. Por otra parte los experimentos bajo el efecto del campo ultrasónico muestran algunas características específicas. R5 el cual se sonó por menor tiempo a menor intensidad con el sonotrodo 10mm muestra la formación de partículas esféricas y lisas mientras R3-10 minutos muestra una superficie plana aglomerada, de gran área superficial, con la presencia de poros y múltiples fronteras de grano.

Los experimentos sonicados muestran una disminución en el tamaño de cristalito (método strain-plot), así como disminución en el tamaño de partícula mientras mayor es el tiempo de sonicación. Esta disminución de tamaño es causa de la rotura de enlaces intermoleculares sueltos de grandes coloides nanométricos en solución creando nanopartículas más pequeñas. La morfología adoptada por el experimento R3 se puede deber a las altas presiones y temperaturas que se producen localmente, las cuales rompen las uniones en las cadenas largas, así como los enlaces débiles de partículas más pequeñas, por lo que se forman masas coloidales más grandes de unión.

La caracterización de la distribución elemental fue llevada a cabo por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Los resultados muestran para el testigo R0 una distribución uniforme y homogénea de cada uno de los elementos generando una red bien dispersada.

A diferencia de R0-testigo los experimentos R3 y R5 muestran una distribución homogénea de Sr y Mo mientras que tienen una concentración puntual elemental de Fe y O a lo largo del compuesto con un patrón similar. Debido a la naturaleza del Fe y al uso del campo ultrasónico es posible que se generen diversos sitios de nucleación durante los primeros pasos del sol gel. Esto genera la activación reactiva de diversas especies químicas que contienen Fe y O. En R5 se observa una mayor concentración de estos elementos debido a que el tiempo de sonicación no fue suficiente para dispersar las especies activas creadas durante el proceso sol gel. En R3 se observa una menor concentración de estos elementos, aunque no desaparece totalmente, mostrando una mejor dispersión debido a un mayor tiempo de exposición. Cabe aclarar que el análisis EDS no se realiza en la matriz del material, es más un análisis superficial, por lo que más estudios tendrían que hacerse para confirmar su composición exacta.

Dirección General de Bibliotecas de UNAQ

6. CONCLUSIONES

La síntesis del sistema SFMO fue llevada a cabo con éxito para algunos experimentos a través del método convencional sol-gel, así como por el método sol gel asistido por sonoquímica, con pH 4, variando las características del campo ultrasónico aplicado al inicio del proceso sol gel, generando así, la doble perovskita con diferencias morfológicas, cristalinas y de distribución elemental.

El método sol gel asistido con sonoquímica fue capaz de disminuir el tamaño de cristalito llevándolo a escala nanométrica, generó una doble perovskita con morfologías aglomeradas debido a la creación de diversos puntos de nucleación y demostró ser una buena alternativa para la modificación de propiedades físico-químicas de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

A pesar que la sonoquímica no lleva a cabo una interacción directa con las especies moleculares surgen cambios interesantes debido a la dispersión y reacciones generadas de alta energía. Es capaz de crear compuestos con una alta concentración de dominios magnéticos y fronteras de grano, característica que podría mejorar su magnetorresistencia. Algunos estudios adicionales deben realizarse para llevar a cabo la caracterización completa de este sistema.

7. REFERENCIAS

Brinker, C., and G. Scherer, 1990. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. :462.

Caffarena, V.R, Ogasawara, T.Capitaneo, J L, Pinho M.S. 2008 CO₂ hexaferrite obtained by citrate precursor method in an inert atmosphere. 45:3-2334.

Cernea, M., F. Vasiliu, C. Bartha, C. Plapcianu, and I. Mercioniu, 2014. Characterization of ferromagnetic double perovskite Sr₂FeMoO₆ prepared by various methods. Ceram. Int. 40:1–9.

Cernea, M., F. Vasiliu, C. Plapcianu, C. Bartha, I. Mercioniu, I. Pasuk, R. Lowndes, R. Trusca, G. V. Aldica, and L. Pintilie, 2013. Preparation by sol-gel and solid state reaction methods and properties investigation of double perovskite Sr₂FeMoO₆. J. Eur. Ceram. Soc. 33:2483–2490.

Danks, A. E., S. R. Hall, and Z. Schnepp. 2016. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. Mater. Horizons 3:91–112.

Dinia, A., J. Vénuat, S. Colis y G. Pourroy (2004). «Elaboration and characterization of the Sr₂FeMoO₆ double perovskite». En: Catalysis Today: 10.1016

Fert, A. 2008. The present and the future of spintronics. Thin Solid Films 517:2–5.

Harnagea, L., B. Jurca y P. Berthet (2014). «Low-field magnetoresistance up to 400K in double perovskite Sr₂FeMoO₆ synthesized by a citrate route». En: Journal of Solid State Chemistry.2014.01.001.

Kakihana, Masato (1996). «Invited Review “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides». En: Journal of Sol-Gel Science and Technology.

Kittel, C.,. 2003. Física del estado sólido. Reverte. 3:505-530.

Kobayashi, K.-I., T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, 1998. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature* 395:677–680.

Montemayor, S, M. 2006. síntesis mediante un proceso de Pechini modificado y su caracterización magnética, estructural y morfológica. 5-7.

Olafsen, A., Fjellvag, H. Synthesis; sol-gel .2016.UiO. 7-11

Parag R. Gogate. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. 2007.UICT . 34: 45-49

Parag R. Gogate. Aniruddha B Pandit. Engineering Design Method for Cavitation Reactors: I. Sonochemical Reactors .2000. Mumbai-400 019

Pilo, J., J. L. Rosas, E. Carvajal, M. Cruz-Irisson, and O. Navarro. 2015a. Electronic Properties and Magnetic Moment Distribution on Perovskite Type Slabs: Sr₂FeMoO₆, SrFeO₃ and SrMoO₃. *Phys. Procedia* 75:1035–1040.

Prado-gonzal, J., R. Schmidt, and E. Morán. 2013. Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Perovskite Oxides. 4:117–140.

Reglamento del Laboratorio de Nanotecnología, Facultad de Ingeniería, Campus Aeropuerto, Universidad Autónoma de Querétaro.

Reyes, A. M., Y. Arredondo, O. Navarro, 2016. First principles study of the effects of disorder in the Sr₂FeMoO₆ perovskite. *Rev. Mex. Física* 62:160–163.

Reyes, A. M., Y. Arredondo, and O. Navarro. 2016. Effect of Cationic Disorder on the Magnetic Moment of Sr₂FeMoO₆: Ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. C* 120:4048–4052.

Sarma. D, Sampathkumaran. E, Sugara. R, Nalini. G, Nagarajan. R. 2000. Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide Sr₂FeMoO₆. 114:465-468.

Suárez, J. R., F. Estrada, O. Navarro, and M. Avignon. 2011. Magnetic properties of the ordered and disordered double perovskite Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆ ($-1 \leq x \leq 1/3$). *Eur. Phys. J. B* 84:53–58.

Suslick, K.S. (1998): Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; 4th Ed. J. Wiley & Sons: New York, 1998, vol. 26, 517-541.

Suslick, K. S.; Didenko, Y.; Fang, M. M.; Hyeon, T.; Kolbeck, K. J.; McNamara, W. B. III; Mdleleni, M. M.; Wong, M. (1999): Acoustic Cavitation and Its Chemical Consequences, in: Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1999, 357, 335-353.

Tomioka, Y., Okuda, T., Okimoto, Y., Kumai, R., Kobayashi, I. 2000. Magnetic and electronic properties of a single crystal of orderer double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. 61: 1-5.

Valenzuela, J. L., T. E. Soto, J. Lemus, O. Navarro, and R. Morales., 2014. Reaction kinetics of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by gas-solid reactions. Phys. B Condens. Matter 455:10–13.

Wiley J. & Sons . Sonochemistry. 1998. University of Illinois at Urbana-Champaign. 12:23-25

Yuan, C. L., S. G. Wang, W. H. Song, T. Yu, J. M. Dai, S. L. Ye, and Y. P. Sun. 1999. Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ polycrystals with nanometer-scale particles. 75:3853–3855.

Zabel, H., 2009. Progress in spintronics. Superlattices Microstruct. 46:541–553.

Zhong W, Liu W, Au C T, Du Y W . Tunelling magnetoresistance of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ enhanced by grains boundary adjustment. 2005. 34: 3-5

APÉNDICE

A1. DETERMINACION DEL TAMAÑO DE CRISTALITO

A continuacion se muestra el codigo utilizado para la determinacion del tamaño de cristalito mediante el metodo strain-plot. Este codigo fue ejecutado en el programa Matlab dando como resultado la grafica de regresion lineal de los puntos encontrados mediante el software origin , para localizar los diferentes puntos FWHM (anchura a media altura), y asi posteriormente obtener un resultado promedio.

A.1.1. CODIGO METODO STRAIN-PLOT.

```
%Programó: Jesús Valdés Hernández
%Última revisión 21/10/2020
clc
clear all
close all

%Calcula el tamaño de cristalito por el método de Strain-Plot
format long
K = 3/4; %depende de las consideraciones geométricas del cristalito
lambda = 0.15406;%en nm

%%Rodrigo
Bragg_Reflections_pos = [31.8579 39.32591 45.7756 56.94895 66.8601
76.08752]*0.5;
FWHM_vector = [0.3093 0.33995 0.37263 0.39241 0.42387 0.52501];

%%SG(b)
% Bragg_Reflections_pos = [19.67829 3224866 39.72569 46.15424 57.25213
67.18164 76.36765 85.19921]*0.5;
% FWHM_vector = [0.25154 0.25136 0.23305 0.28698 0.41008 0.37319
0.4861 0.54146];

%%MW(a)
% Bragg_Reflections_pos = [32.20347 39.66696 46.03276 57.13873
66.95998 76.08266]*0.5;
% FWHM_vector = [0.25816 0.35409 0.34431 0.44496 0.50108 0.59833];
```

```

%%MW(b)
% Bragg_Reflections_pos = [32.10738 37.82048 39.58786 46.03613 57.2175
67.13192 76.36484]*0.5;
% FWHM_vector = [0.19831 0.27382 0.21337 0.29078 0.32159
0.36686 0.46608];

Peaks_Theta = degtorad((Bragg_Reflections_pos));

sinTheta = sin(Peaks_Theta);
d = lambda./(2*sinTheta); %vector con distancias interplanares

beta = degtorad(FWHM_vector*0.5); %FWHM

d_B_cosTheta_squared = (d .* beta .* cos(Peaks_Theta)).^2;
d_squared_BcosTheta = (d.^2) .* beta .* cos(Peaks_Theta);

[r m b] = regression(d_squared_BcosTheta, d_B_cosTheta_squared)

figure(2)
plot(d_squared_BcosTheta, d_B_cosTheta_squared, 'r*')
hold on
plot([0 max(d_squared_BcosTheta)], [0 max(d_squared_BcosTheta)]*m + b)

syms L

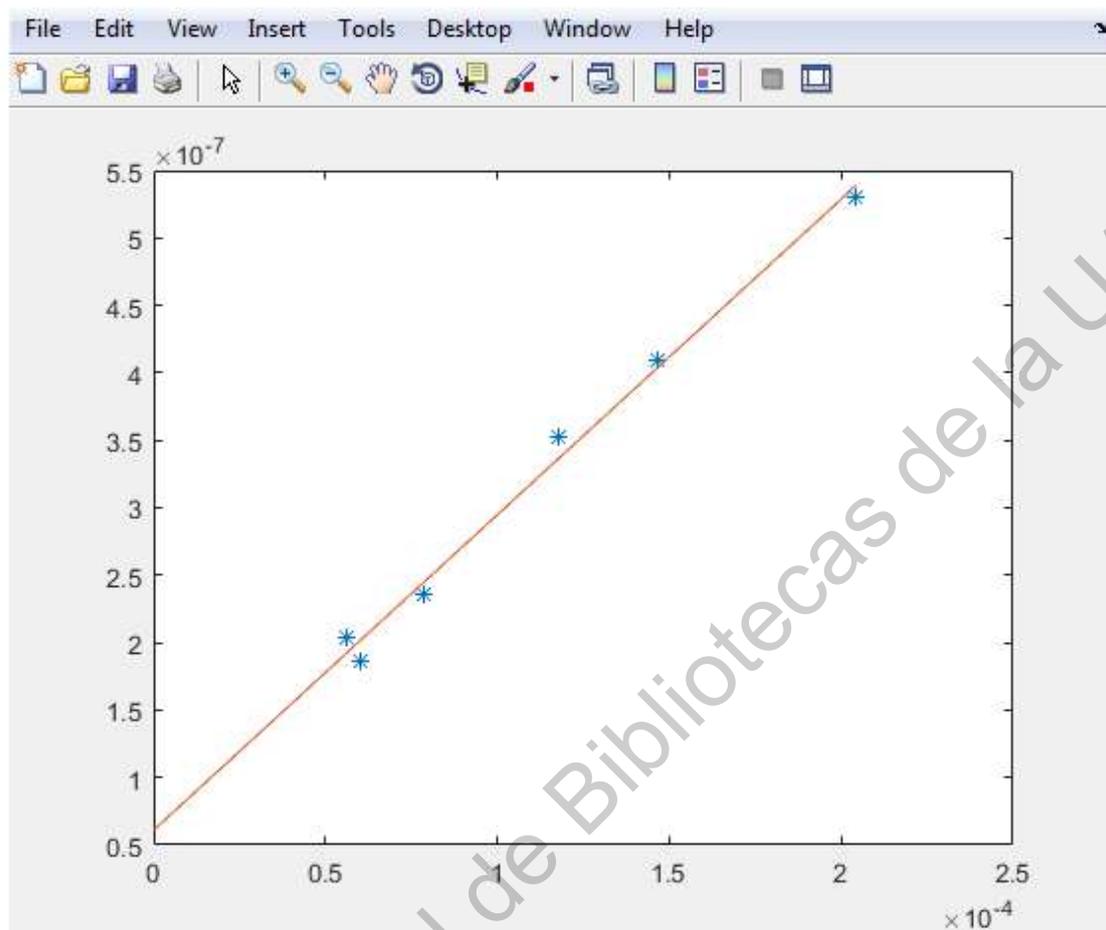
eqn = (m + 1.23504E-4) == K/L;

cristallite_size = solve(eqn,L);
cristallite_size = vpa(cristallite_size,5)

d_squared_BcosTheta = d_squared_BcosTheta'
d_B_cosTheta_squared = d_B_cosTheta_squared'

```

A.1.2. RESULTADOS OBTENIDOS



```
r =  
0.995649489693933  
m =  
0.002338863072705  
b =  
6.095206768774338e-08  
crystallite_size =  
304.58
```