



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE PUEBLA**



**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**TESIS PROFESIONAL**

**Síntesis de  $\text{NdOHCO}_3$  utilizando la técnica de Baño Químico  
y la transformación a  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  por tratamiento térmico en  
atmosfera de aire.**

**PARA OBTENER EL TITULO DE  
Químico Farmacobiólogo**

**PRESENTAN**

**Rosa Nayeli Vázquez Miguel**

**Susana González García**

**Director de tesis**

**Dr. Oscar Portillo Moreno**

**Asesor**

**Dr. Rene Gutiérrez Pérez**

**Apoyo Proyecto VIEP 2015**

## Contenido

Objetivos .....	3
Generales .....	3
Particulares.....	3
Abstract .....	4
Capitulo 1 .....	5
1. 1. Introducción .....	5
Capítulo 2.....	7
2.1. Análisis Termodinámico de las reacciones químicas mediante el cálculo numérico de la energía de Gibbs. ....	7
2.2. Mecanismo de clúster-clúster y ion-ion.....	9
2.3.1 Redes espaciales .....	11
2.3.3. Celda unitaria .....	12
2.3.4. Índices de Miller .....	13
2.4. Espectroscopia infrarroja.....	16
Capitulo 3.....	19
3.1. Parte experimental .....	19
3.2. Caracterización .....	22
Material y equipo de caracterización.....	23
3.3. Microscopia Electrónica de Barrido .....	23
3.4. Difracción de rayos-X.....	26
Capítulo 4.....	30
4.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	30
4.1.1. Energía de Dispersión de Rayos -X (EDX) .....	30
4.1.2. Imágenes morfológicas obtenidas mediante MEB.....	31
4.2.1. Transformada de Fourier de Infrarrojo (FTIR) .....	34
4.3.1. Difracción de Rayos-X (DRX).....	37
Conclusiones .....	39
Referencias .....	40

# Objetivos

## Generales

- Obtener polvos de  $\text{NdOHCO}_3$  utilizando la técnica de depósito por Baño Químico (DBQ), a continuación realizar tratamiento térmico a la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , en atmosfera de aire (TTA) y presión atmosférica de estos polvos para investigar la transformación a trióxido de Neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ).
- Proponer un modelo cinético para la obtención del  $\text{NdOHCO}_3$  ya que por primera vez es preparado por la técnica de Baño Químico.

## Particulares

- Los polvos de  $\text{NdOHCO}_3$  obtenidos en el laboratorio, serán caracterizados sistemáticamente utilizando las siguientes técnicas: Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), para investigar la composición expresada en % de átomos así como la morfología superficial; espectroscopia Infrarroja (TFIR) para identificar los diferentes grupos funcionales y comparar con los resultados de Difracción de Rayos X (DRX) e identificar la estructura cristalina.

**Abstract.** Here we report obtaining  $\text{NdOHCO}_3$  using the technique of chemical bath to obtain powders with good crystalline quality considering that this technique is simple and relatively low-cost compared to other techniques. The  $\text{NdOHCO}_3$  powder was subjected to thermal annealing treatment at  $1000^\circ\text{C}$  in an air atmosphere at normal pressure for 3 h. Characterization of samples included X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared (IR) spectrum analysis. The crystal structure of the  $\text{NdOHCO}_3$  and thermal annealed temperature were characterized showing the complete microstructural transformation from  $\text{NdOHCO}_3$  to  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

### 1. 1. Introducción

El  $\text{NdOHCO}_3$  es un material con propiedades Químicas y Físicas de interés para aplicaciones tecnológicas, así también como de investigación. Recientemente, diversos trabajos se han dedicado a la síntesis y la investigación del Hidrocarbonato de Neodimio ( $\text{NdOHCO}_3$ ) por presentar morfologías muy variadas, por ejemplo: dodecaedros, esferas, tubos, rodillos, etc. [1]. Por otro lado, también existen reportes en diversos trabajos de investigación de las diferentes técnicas para la síntesis en el laboratorio de estos materiales, por mencionar solo algunas: hidrotermal [2], co-thermolysis [3], biomolecular sintética asistida [4], etc. El  $\text{NdOHCO}_3$ , es considerado un oxalato, generalmente se utiliza en la preparación del óxido de neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) por tratamientos térmicos en atmosfera de aire (TTA).

En diversos trabajos se ha observado que la morfología del  $\text{NdOHCO}_3$  no se modifica por el TTA y presión ambiental. Christen preparo el  $\text{NdOHCO}_3$  utilizando la técnica denominada hidrotermal e investigo las propiedades ópticas y estructurales con detalle. Además, se ha reportado el efecto del TTA en la morfología cristalina [5]. Las estructuras cristalinas y moleculares de los carbonatos incorporados en tierras raras, son etiquetadas con la fórmula general  $[\text{C}(\text{NH}_2)]_3[\text{Ln}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (donde  $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) e investigadas de acuerdo a las diferentes condiciones de preparación en el laboratorio [6]. Los mencionados materiales poseen propiedades químicas y físicas dignas de ser investigadas con profundidad. En el presente trabajo, se propone obtener un derivado de  $\text{Nd}^{3+}$  como un carbonato.

Por otro lado, el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ha sido ampliamente utilizado en diversas aplicaciones como material fotónicoluminiscente [7], catalizadores, etc. [8,9]. En este trabajo, nuestro objetivo era obtener polvo de  $\text{NdOHCO}_3$  a través de la

técnica de Baño Químico (BQ), e investigar las propiedades morfológicas y estructurales. La técnica BQ es un método no contaminante del ambiente (denominada química verde), de bajo costo relativo, simple y conveniente que utiliza equipo sencillo y no requiere de elevada temperatura y presión como las técnicas mencionadas antes. Sin embargo el  $\text{NdOHCO}_3$  no ha sido reportado utilizando esta técnica de BQ.

En este trabajo se realiza la preparación del  $\text{NdOHCO}_3$  mediante modificación de la técnica BQ. Los parámetros son de fácil control y en este caso la temperatura propuesta es de  $T = 90^\circ\text{C}$  por una hr y a  $\sim 25^\circ\text{C}$  por 23 hrs, pH, tiempo de reacción, agitación, concentración y proporción de los volúmenes de los reactivos precursores son mantenidas constantes.

Obtenido este material se procede a realizar el tratamiento térmico en atmosfera de aire y presión atmosférica (TTA) para obtener el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . En este trabajo, también se propone un mecanismo para describir la formación del  $\text{NdOHCO}_3$ .

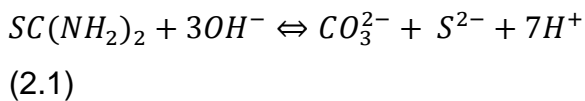
Es importante señalar que se realiza una modificación de las condiciones de depósito para obtener el producto en forma de precipitado. El método de BQ es muy adecuado para la preparación de películas delgadas con buena calidad cristalográfica, adherencia al sustrato y reflectivas. En principio, esta técnica se fundamenta en el proceso en el que las reacciones químicas son controladas con el fin de obtener películas delgadas y evitar la precipitación espontánea, sin embargo la modificación es con el fin de preparar el polvo en forma de precipitado.

### Sección experimental y Modelo de las reacciones Químicas

#### 2.1. Análisis Termodinámico de las reacciones químicas mediante el cálculo numérico de la energía de Gibbs.

Consideremos el mecanismo cinético asociado con las reacciones propuestas en la técnica de BQ,

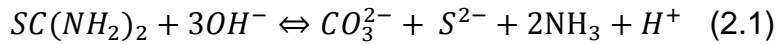
- (a) La hidrolisis de la tiourea  $SC(NH_2)_2$  en solución acuosa y medio alcalino, genera los iones  $S^{2-}$  y  $CO_3^{2-}$  de acuerdo a [10,11]



- (b) Al mezclar las soluciones de  $Nd(NO_3)_3$  y  $KOH$  se forma una suspensión de  $Nd(OH)_3$  y es disuelta totalmente al agregar la solución  $NH_4NO_3$ . En estas condiciones se genera indirectamente el ion complejo de coordinación de fórmula química  $[Nd(NH_3)_6]^{3+}$ .

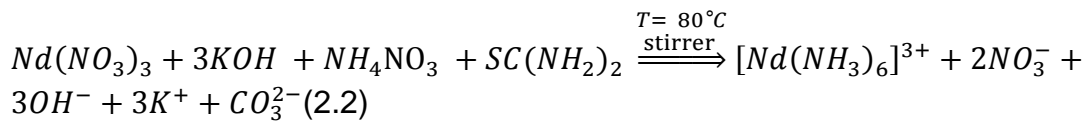
El mecanismo propuesto para la formación de los polvos de  $NdOHCO_3$  en este trabajo es considerar la formación del ion complejo de coordinación del  $Nd^{3+}$ . Es importante mencionar que en este mecanismo se realizó una modificación en las condiciones estándar de depósito para preparar el polvo en forma de precipitado. El método de BQ es adecuado para la preparación de películas y los parámetros cinéticos (temperatura, concentración y proporción de los volúmenes de los reactivos precursores, agitación mecánica y tiempo de depósito) son controlados para evitar la formación espontánea del precipitado. En principio, el proceso generalmente se sustenta en el control de los citados parámetros de crecimiento con el fin de obtener el producto en forma de película delgada en diferentes tipos de sustratos. La cinética de crecimiento del polvo puede ser

explicado de acuerdo a las siguientes reacciones: La hidrólisis de tiourea  $S(NH_2)_2$  genera los iones  $S^{2-}$  y  $CO_3^{2-}$  [10,11], en este trabajo la tiourea y  $NH_4NO_3$  son parámetros clave que actúan como un catalizador para obtener un polvo  $NdOHCO_3$  de acuerdo a:



De acuerdo a la ecuación (2.1) se puede ver que la tiourea juega un papel importante en la formación del precipitado de  $NdOHCO_3$ .

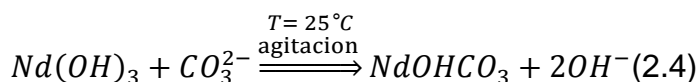
Utilizando las condiciones de acuerdo al mecanismo en la técnica de BQ, se propone la formación del ion complejo de coordinación



En medio alcalino el ion complejo de coordinación es transformado a  $Nd(OH)_3$  de acuerdo a



Finalmente el ion  $CO_3^{2-}$  es generado por la hidrólisis de la tiourea que produce la formación del oxalato  $NdOHCO_3$  de acuerdo a:



La técnica BQ se fundamenta en la formación de una fase sólida en solución, lo que implica dos etapas: nucleación y crecimiento de partículas. En la etapa de nucleación, los conglomerados de moléculas se someten a la rápida descomposición y a continuación se combinan finalmente para generar el precipitado. Debido a las condiciones de depósito como: baja temperatura, equipo

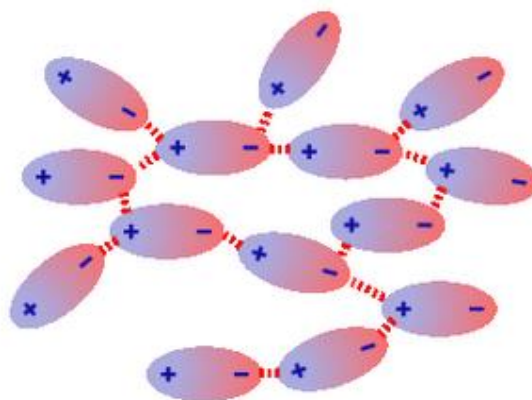
de bajo costo relativo, y facil control de los parametros de deposito esta tecnica permite preparar diversos materiales lo que resulta de interes.

Actualmente no existen reportes de la obtencion del  $\text{NdOHCO}_3$  obtenido por la tecnica de BQ. En este trabajo, la tiourea fue empleado como una fuente que genera los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ .

## 2.2. Mecanismo de clúster-clústery ion-ion

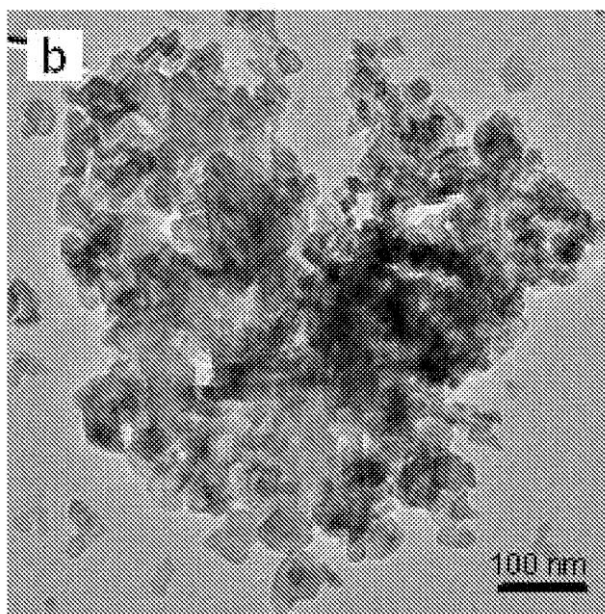
El mecanismo propuesto considerando el modelo de clúster-clúster (Clúster es un término inglés que significa grupo, agrupamiento o racimo) propone que el tamaño de cristal es más pequeño que el propuesto por el mecanismo ion-ion. En el mecanismo de clúster-clúster, se espera que el tamaño de los cristales dependa en gran medida de tipo de impurificante [12].

El primero es un mecanismo de crecimiento del núcleo que implica la reacción de especies atómicas en la superficie del sustrato y se realiza mediante el llamado proceso ion-ion. La Figura 2.2.1 muestra la interacción entre los iones  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  en la formación de  $\text{NdOHCO}_3$  considerando el modelo propuesto de ion-ion en la técnica BQ [11].



*Figura 2.2.1.1. Diagrama de interacción electrostática entre ion-ion  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$*

El segundo mecanismo de crecimiento se asocia con la formación de aglomerados coloidales formados en la solución denominado reacción homogénea. Este mecanismo se considera como el crecimiento del clúster, que conduce a la formación de partículas de manera lenta. En este caso, en ambos procesos las partículas interactúan dando lugar a la generación de coloides y la lenta formación del polvo de  $\text{NdOHCO}_3$ . La Figura 2.1.2 muestra la formación de un conglomerado coloidal. (Imagen obtenida mediante Microscopia Electrónica de Barrido en una escala de 100nm)



**Figura 2.2.2 Conglomerado coloidal.**

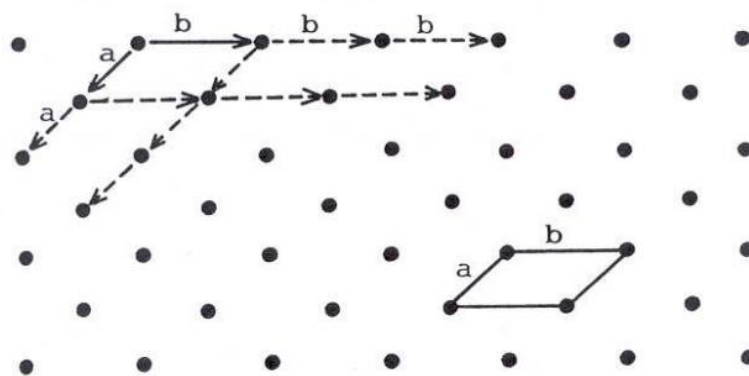
El predominio de un mecanismo se rige por las leyes clásicas de la nucleación homogénea que se realiza en la superficie sólida del sustrato, e implica la supersaturación en la solución y la actividad catalítica del sustrato. Basado en la energía libre de Gibbs, a partir del análisis de equilibrio termodinámico, el estado de ionización del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  se incorpora lentamente y en nuestras condiciones de trabajo, se cumple que:  $\Delta G^\circ < 0$ , la reacción (2.4) es espontánea. Para calcogenuros, el tamaño del cristal ha demostrado ser dependiente en el

mecanismo de depósito: el mecanismo de clúster-clúster en el que el tamaño de cristal es más pequeño que el mecanismo de ion-ion.

En el mecanismo de clúster-clúster, se espera que el tamaño de los coloides del hidróxido de metal en la solución induzca el tamaño del cristal del producto y el tamaño depende en gran medida de la temperatura de reacción. De acuerdo al modelo ion-ion, la nucleación es generalmente más lenta y el crecimiento se produce sólo en una superficie sólida y no en la mayor parte de la solución. El efecto de la temperatura sobre el tamaño de cristal es intuitivamente bien conocido, la temperatura más alta significa difusión del cristal más rápido sobre el sustrato y la interdifusión entre los cristales, dando lugar a cristales más grandes.

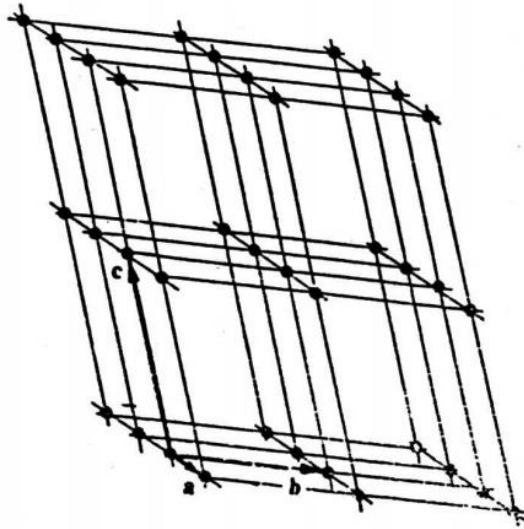
### 2.3.1 Redes espaciales

Un cristal generalmente se presenta mediante un conjunto infinito de puntos materiales (puntos con masa) homogéneamente ordenados en el espacio bi y tridimensional. A esta representación se denomina red espacial. Desde el punto de vista geométrico, una red cristalina en dos dimensiones puede considerarse originada por la sucesiva aplicación a un punto de una serie de traslaciones coplanares definidas por los vectores **a** y **b** (Figura 2.3.1.1).



**Figura 2.3.1.1** Red plana definida por los vectores **a** y **b**

De igual modo, una red espacial puede considerarse originada por la sucesiva aplicación a un punto de una serie de traslaciones no coplanares definidas por los vectores **a**, **b** y **c** respectivamente (Figura 2.3.1.2).

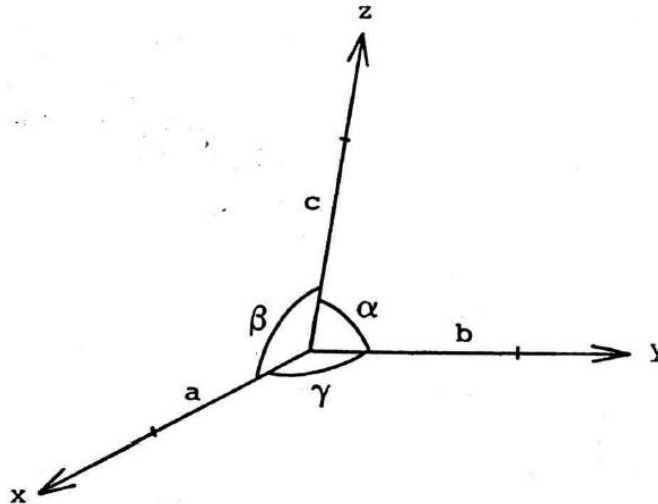


**Figura 2.3.1.2. Red espacial definida por los vectores *a*, *b* y *c*.**

### 2.3.3. Celda unitaria

Para definir una celda unitaria, consideremos lo siguiente: uniendo entre sí los puntos de una red, es posible dividir el espacio tridimensional en las mínimas secciones (paralelepípedos elementales) con simetría (Figura 2.3.3.1). La red, por tanto, podría considerarse generada también por traslaciones de uno de estos paralelepípedos, representando cualquiera de ellos las características de la red en todos sus aspectos, a estos paralelepípedos elementales se los denomina **celdas unitarias**. Al tomar como origen alguno de sus vértices, la celda unitaria queda definida por las direcciones y los módulos de los vectores de traslación **a**, **b** y **c** que definen los ejes cristalográficos. Entonces, para describir una celda unitaria es necesario conocer las longitudes definidas de acuerdo a los módulos de los vectores **a**, **b** y **c** y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que forman entre sí los tres vectores; estas

seis magnitudes reciben el nombre de parámetros de celda, o parámetros cristalográficos.



**Figura 2.3.3.1. Parámetros Cristalográficos**

Sólo existen siete posibilidades en cuanto a combinaciones entre los valores de los parámetros de celda para un cristal (ver tabla 2.3.1). A cada uno de estos sistemas se los denomina **Sistemas cristalinos**. Considerando estos sistemas cristalinos hay 14 arreglos distintos de puntos de red denominados Redes de Bravais. Los cuales se pueden observar en la Figura 2.3.4.1. Los puntos de red están en las esquinas de las celdas unitarias y en algunos casos en las caras o en el centro de la celda.

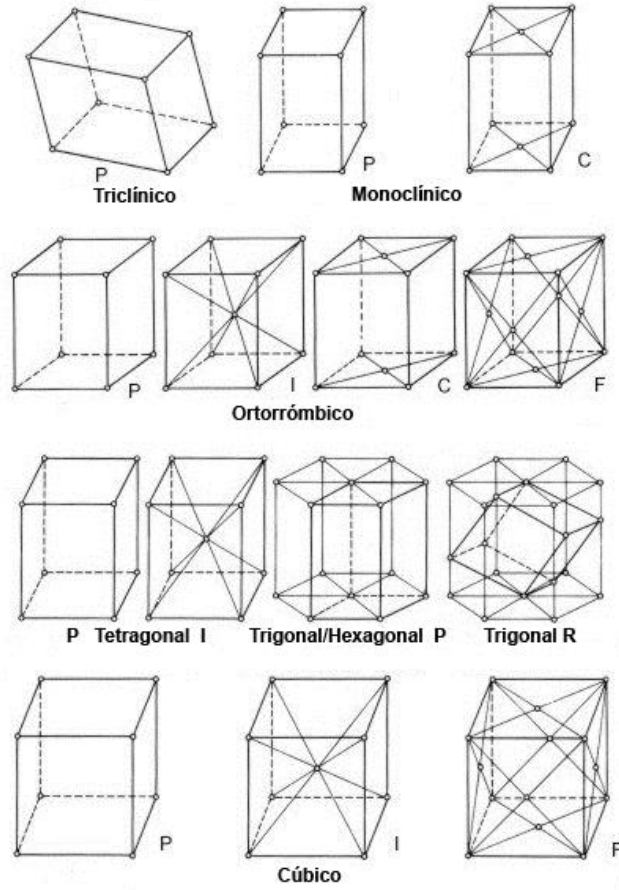
#### **2.3.4. Índices de Miller**

Se puede observar como dentro de una celda se pueden tener distintos tipos de planos y como estos son representados (Figura 2.3.4.1). La distancia  $d$  entre dos planos consecutivos de una misma familia se denomina distancia interplanar. La posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices  $h, k, l$  denominados índices de Miller, y se escriben entre paréntesis ( $hkl$ ). Cada familia de planos paralelos divide a los ejes cristalográficos en un número entero de partes iguales; los índices de Miller

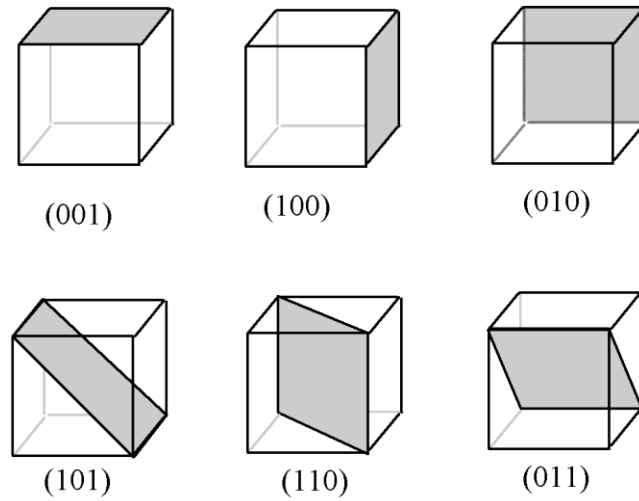
se hallan directamente reduciendo a los menores números enteros los valores inversos de las intersecciones fraccionarias del plano con los ejes cristalográficos. Ejemplos: (en la primera columna se dan los puntos de corte con los ejes cristalográficos del plano cuyos índices se quieren calcular, en la segunda se indican sus valores inversos, y en la tercera se dan los índices de Miller)

**Tabla 2.3.1. Sistemas Cristalinos**

Sistema cristalino	Relaciones Axiales y angulares	Figura representativa
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Paralelepípedo general
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Paralelepípedo oblicuo
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Paralelepípedo rectangular
Trigonal	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (ejes romboédricos)	Romboedro
	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ (ejes hexagonales)	Prisma hexagonal
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Prisma rectangular
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Prisma hexagonal
Cubico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cubo



**Figura 2.3.4.1 Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais**



**Figura 2.3.4.2. Planos cristalográficos**

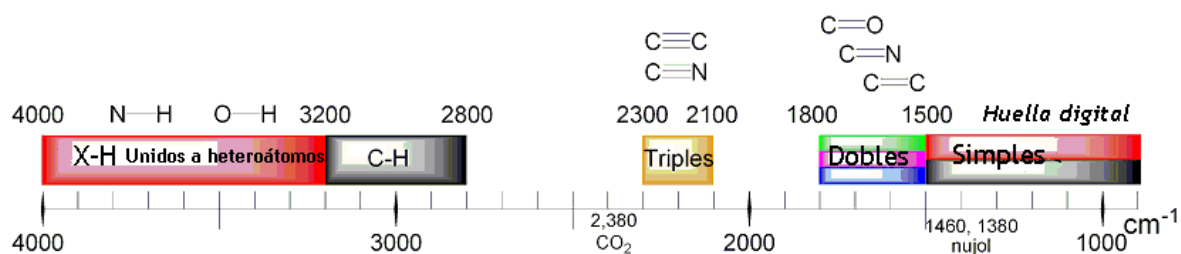
Es interesante destacar que no existen en la naturaleza dos cristales con distinta composición que posean los mismos valores de los parámetros cristalográficos. Como las distancias entre planos dependen de dichos parámetros, puede decirse también que no existen dos cristales que tengan todos sus espaciados iguales

## 2.4. Espectroscopia infrarroja

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente  $400-10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de Microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectro rotacional. El infrarrojo medio ( $\sim 4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ( $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopia infrarroja se basa en que las moléculas poseen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir; los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales y vibracionales). Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, la masa de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibronico asociado. Para que una molécula en modo vibacional sea activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. En particular, en las aproximaciones de *Born-Oppenheimer* y armónicas, cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación

relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace. Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en un grupo  $-CH_2$ , encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (*scissoring* o tijereteo y *rocking* o balanceo, respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (*wagging* o aleteo y *twisting* o torsión), respectivamente.



Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la citada muestra material. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. Lo que se va a registrar es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una Transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de qué enlaces están

presentes. Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo. Sin embargo esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de mezclas muy complejas.

### Obtención del $\text{NdOHCO}_3$ y equipo utilizado para su caracterización

#### 3.1. Parte experimental

La preparación del polvo  $\text{NdOHCO}_3$  se realiza de la manera siguiente:

Son preparados 100 ml en 4 matraces aforados las siguientes soluciones  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ . Todas las soluciones se preparan con agua desionizada de resistividad  $18.2 \text{ M}\Omega$ , con el fin de evitar la contaminación de iones extraños en el material a obtener y se mantiene la agitación continua durante el depósito.

- (a) En un matraz aforado de 250 mL, es preparada la solución de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ , con la concentración mostrada en la tabla 1.3.1. Por otro lado, en un vaso de precipitado se mezcla 60 mL de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  y 6 mL de  $\text{KOH}$  que proporciona el medio alcalino. Inicialmente la mezcla presenta turbidez debido a que se forma el complejo de coordinación, después se agregan 30 mL de la solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  total y se torna transparente.
- (b) Finalmente son adicionados 20 mL de  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  que proporciona los iones  $\text{S}^{2-}$ , la solución precursora para el depósito inicialmente presenta una suspensión de color blanco y al final del depósito cambia a púrpura brillante, el volumen de la solución contenida es agitada durante todo el tiempo de reacción.
- (c) La solución es calentada durante 1 h a  $T = 90^\circ\text{C}$ , se apaga la parrilla y se agrega 40 mL de agua desionizada, se deja durante 23 hrs manteniendo con agitación constante hasta el final de la reacción.

(d) El precipitado así obtenido, es filtrado y enjuagado con agua desionizada cuatro veces continuas. Finalmente el polvo es retirado y almacenado en condiciones de laboratorio para su caracterización.

Reactivo	Concentración	Marca
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.5 M	J.T Baker
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1.5 M	Fermont
KOH	1.5 M	J.T Baker
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	0.2M	J.T Baker

**Tabla. 3.1.1. Reactivos utilizados para preparar las soluciones, con las concentraciones obtenidas experimentalmente.**

La preparación del polvo se realiza de la siguiente manera:

Los polvos son obtenidos mediante la tecnica BQ, las soluciones se mezclaron a temperatura ambiente y la solución final se mantiene a  $90 \pm 2^\circ\text{C}$ . La concentración y volúmenes óptimos del ( $V_{[\text{Nd}^{3+}]}$ ), se determinaron después de varios ensayos. Para los primeros 60 min se mantiene la temperatura constante, la solución permaneció casi transparente, lo que indica la la descomposición de la tiourea y combinación lenta con los iones  $\text{Nd}^{3+}$ . La parrilla se apaga despues de una hora de iniciar la reaccion y se mantiene a temperatura ambiente durante 23hrs con agitacion constante. Se observa que despues de 10 hrs, la solución presenta color purpura claro y en la etapa final se aprecia de color purpura brillante, indicando la formación del  $\text{NdOHCO}_3$ . El tiempo total de deposito es de 24hrs, el precipitado es retirado de la solución, enjuagado con agua desionizada. Las condiciones de deposito son similares a los reportados en diversos trabajos de investigacion [10,11].

El esquema del arreglo experimental para el precipitado de  $\text{NdOHCO}_3$  mediante la técnica BQ se muestra en la Fig. 3.1.1. La Figura 3.1.2 muestra los polvos de  $\text{NdOHCO}_3$  y TTA respectivamente.



**3.1.1. Equipo utilizado para la obtención de las películas  $\text{NdOHCO}_3$ .**



*Figura 3.1.2. Polvos preparados mediante la técnica BQ.*

### **3.2. Caracterización**

La caracterización del material fue realizada mediante las siguientes técnicas:

El análisis morfológico de la superficie de las películas se realizó utilizando el Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La composición química fue investigada con un espectroscopio de emisión de rayos X de energía dispersiva (EDAX).

La estructura cristalina es determinada mediante Difracción de Rayos-X (DRX).

El análisis de los grupos funcionales es investigado utilizando un espectrofotómetro que grafica los espectros realizando la Transformada de Fourier en la región IR.

## Material y equipo de caracterización

Todos los productos químicos se utilizaron tal como se recibieron sin purificación adicional.

Las Imágenes morfológicas se consiguieron mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microanálisis de rayos X cuantitativa Voyager II en un sistema 1100/1110 SEM Noran Instruments.

Los espectros de FTIR se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer en la región de longitud de onda de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

La estructura cristalina investigada se realiza mediante difracción de rayos X (XRD) los patrones son registrados en un difractómetro Bruker D8 Discover Series 2 con radiación, utilizando la línea Cu  $K\alpha$ . Cu K de longitud de onda  $\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$ .

El TTA se realiza durante tres horas en atmosfera aire y presión normal, en un tubo de cuarzo colocado dentro de un horno cilíndrico.

### 3.3. Microscopia Electrónica de Barrido

El **Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope)**, es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra.

Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

Los primeros instrumentos desarrollados para este propósito, fueron microscopios ópticos, porque con el ojo humano es imposible visualizar. Estos instrumentos fueron desde una simple lupa, hasta un microscopio compuesto. Sin embargo, aún en el mejor instrumento óptico, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz violeta, cuya longitud de onda es de aproximadamente 400 nm; por lo tanto, los detalles más pequeños que pueden resolverse, deberán estar separados no menos de esta longitud. En términos de amplificación, esto quiere decir que no podemos amplificar más de 1,000 veces.



**Figura 3.3.1. Equipo de Difracción de Rayos-X.**

Una salida inmediata a esta limitante de resolución, es utilizar alguna radiación de longitud de onda más corta que la de la luz violeta. Los candidatos inmediatos son los rayos-X, que se caracterizan por una longitud de onda del orden de 0.15 nanómetros; desafortunadamente éstos tienen la gran desventaja de ser absorbidos rápidamente por las lentes de vidrio, y de no poder ser desviados por las lentes magnéticas (además de las precauciones que debería tener el operador). Otra posibilidad es aprovechar el comportamiento ondulatorio de los electrones acelerados por alguna diferencia de potencial. Sea el caso, por ejemplo, de electrones acelerados en un campo de 100,000 V que presentan comportamiento ondulatorio con una longitud de onda de 0.0037 nm (3.7 picómetros), lo que en principio permitiría tener un aparato que resolviera detalles del mismo orden, lo cual es más de lo que se necesita para resolver detalles atómicos, puesto que los átomos en un sólido están separados en un orden de 0.2 nm. Sin embargo, en la práctica, detalles inherentes a la técnica de observación, o defectos en el maquinado de las piezas polares producen aberraciones.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se realiza en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 V. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con él que se hace la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. También podemos adquirir la señal de rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográficos de la composición de la muestra.

### **3.4. Difracción de rayos-X**

Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las ondas de microondas, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gama. La diferencia fundamental con los rayos gamma es su origen: los rayos gamma son radiaciones de origen nuclear que se producen por la desexcitación de un nucleón de un nivel excitado a otro de

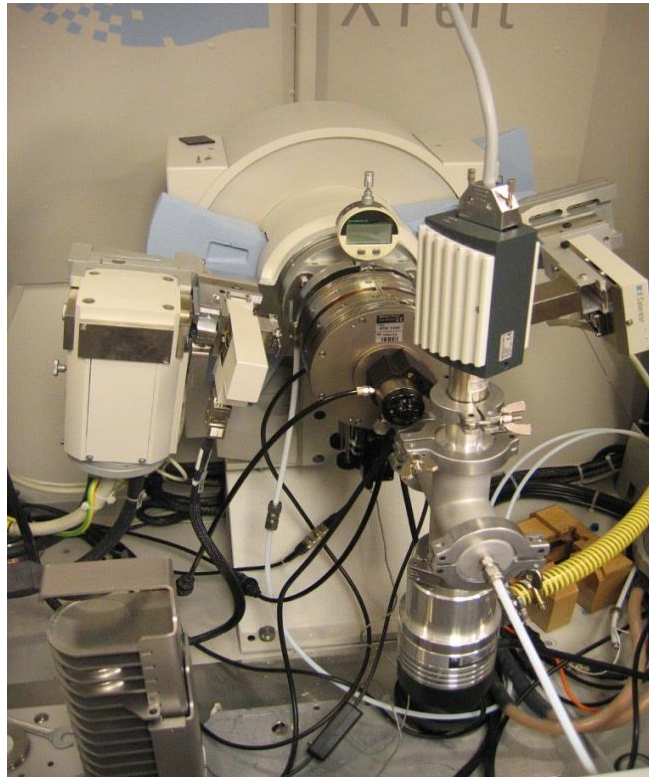
menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos, mientras que los rayos X surgen de fenómenos extranucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones. La energía de los rayos X en general se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma producidos naturalmente. Los rayos X son una radiación ionizante porque al interactuar con la materia produce la ionización de los átomos de la misma, es decir, origina partículas con carga (iones).

La historia de los rayos X comienza con los experimentos del científico británico William Crookes, que investigó en el siglo XIX los efectos de ciertos gases al aplicarles descargas de energía. Estos experimentos se desarrollaban en un tubo vacío, y electrodos para generar corrientes de alto voltaje. Él lo llamó tubos de Crookes. Este tubo, al estar cerca de placas fotográficas, generaba en las mismas algunas imágenes borrosas. Pese al descubrimiento, Nicola Tesla, en 1887, comenzó a estudiar este efecto creado por medio de los tubos de Crookes. Una de las consecuencias de su investigación fue advertir a la comunidad científica el peligro para los organismos biológicos que supone la exposición a estas radiaciones.

El físico Wilhelm Conrad Roentgen descubrió los rayos X en 1895, mientras experimentaba con los tubos de Hittorff-Crookes y la bobina de Ruhmkorff para investigar la fluorescencia violeta que producían los rayos catódicos. Tras cubrir el tubo con un cartón negro para eliminar la luz visible, observó un débil resplandor amarillo-verdoso proveniente de una pantalla con una capa de platino-cianuro de bario, que desaparecía al apagar el tubo. Determinó que los rayos creaban una radiación muy penetrante, pero invisible, que atravesaba grandes espesores de papel e incluso metales poco densos. Usó placas fotográficas, para demostrar que los objetos eran más o menos transparentes a los rayos X dependiendo de su espesor y realizó la primera radiografía humana, usando la mano de su mujer. Los llamó "rayos incógnita", o "rayos X" porque no sabía qué eran, solo que eran generados por los rayos catódicos al chocar contra ciertos materiales. Pese a los

descubrimientos posteriores sobre la naturaleza del fenómeno, se decidió que conservaran ese nombre.

La noticia del descubrimiento de los rayos X se divulgó con mucha rapidez en el mundo. Roentgen fue objeto de múltiples reconocimientos: el emperador Guillermo II de Alemania le concedió la Orden de la Corona y fue premiado con la medalla Rumford de la Real Sociedad de Londres en 1896, con la medalla Barnard de la Universidad de Columbia y con el premio Nobel de Física en 1901.



***Figura3.4.2. Equipo experimental de Difracción de rayos-X***

Los rayos X se pueden observar cuando un haz de electrones muy energéticos (del orden de 1 keV) se desacelera al chocar con un blanco metálico. Según la mecánica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética,

de este modo, el choque produce un espectro continuo de rayos X a partir de cierta longitud de onda mínima dependiente de la energía de los electrones. Este tipo de radiación se denomina Bremsstrahlung, o 'radiación de frenado'. Además, los átomos del material metálico emiten también rayos X monocromáticos, lo que se conoce como línea de emisión característica del material. Otra fuente de rayos X es la radiación sincrotrón emitida en aceleradores de partículas.

Para la producción de rayos X en laboratorios, hospitales, etc. se usan los tubos de rayos X, que pueden ser de dos clases: tubos con filamento o tubos con gas.

El tubo con filamento es un tubo de vidrio al vacío en el cual se encuentran dos electrodos en sus extremos. El cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo es un bloque de metal con una línea característica de emisión de la energía deseada. Los electrones generados en el cátodo son enfocados hacia un punto en el blanco (que por lo general posee una inclinación de  $45^\circ$ ) y los rayos X son generados como producto de la colisión. El total de la radiación que se consigue equivale al 1% de la energía emitida; el resto son electrones y energía térmica, por lo cual el ánodo debe estar refrigerado para evitar el sobrecalentamiento de la estructura. A veces, el ánodo se monta sobre un motor rotatorio; al girar continuamente el calentamiento se reparte por toda la superficie del ánodo y se puede operar a mayor potencia. En este caso el dispositivo se conoce como «ánodo rotatorio». Finalmente, el tubo de rayos X posee una ventana transparente a los rayos X, elaborada en berilio, aluminio o mica. El tubo con gas se encuentra a una presión de aproximadamente 0.01 mm Hg y es controlada mediante una válvula; posee un cátodo de aluminio cóncavo, el cual permite enfocar los electrones y un ánodo. Las partículas ionizadas de nitrógeno y oxígeno, presentes en el tubo, son atraídas hacia el cátodo y ánodo. Los iones positivos son atraídos hacia el cátodo e inyectan electrones a este. Posteriormente los electrones son acelerados hacia el ánodo (que contiene al blanco) a altas energías para luego producir rayos X. El mecanismo de refrigeración y la ventana son los mismos que se encuentran en el tubo con filamento.

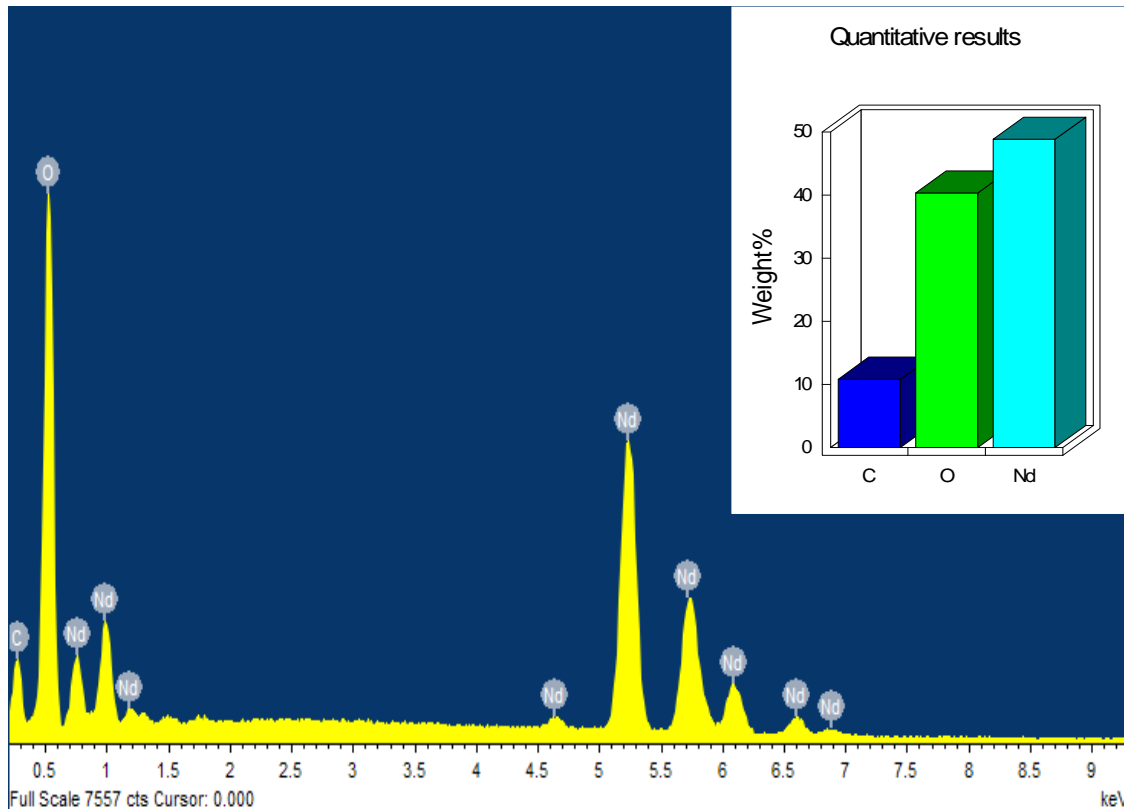
**Resultados y Discusión****4.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

La técnica MEB permite obtener información de la composición porcentual expresada en % de los diferentes átomos del material a investigar. También el equipo cuenta con un software que proporciona imágenes para obtener información de la morfología superficial y observar la textura del mismo así como el tamaño aproximado de grano (TG) y este es cuantificado mediante una línea colocada en la parte inferior izquierda, de esta forma se realiza, de forma sencilla y aproximada el promedio del TG del correspondiente cristal y conglomerados cristalinos.

**4.1.1. Energía de Dispersión de Rayos X (EDX)**

La composición expresada en % de átomos del polvo, es examinada mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). La Figura 4.1.1.1 muestra el espectro típico del (EDX), en este se aprecian diferentes picos asociados con los elementos correspondientes del material a investigar. Generalmente los picos se encuentran tabulados en la base de datos que tiene integrado el equipo de EDX. En la Fig. 4.1.1 se aprecian 5 picos diferentes localizados en el eje de la energía (expresada en unidades keV) en el intervalo de ~0.2-1.3 keV, estos corresponden al O. Se observa además un pico intenso localizado en ~0.5 keV. También se observan 7 picos localizados en el intervalo de ~4.7-6.8 keV asociados con el Nd. En este caso se aprecia un pico intenso en 5.3 keV. El espectro EDX de los polvos, muestra la existencia de los elementos O, Nd, C. La composición química de los elementos constituyentes expresada en porcentaje de átomos es: O = 67,01, C = 23,99, Nd = 9,00 respectivamente, de estos espectros el H no es posible cuantificar mediante esta técnica. En el

recuadro superior derecho se muestra una imagen que muestra los elementos correspondientes de los polvos. En forma semiempírica se aprecia un mayor % de Nd seguido de O y C respectivamente.

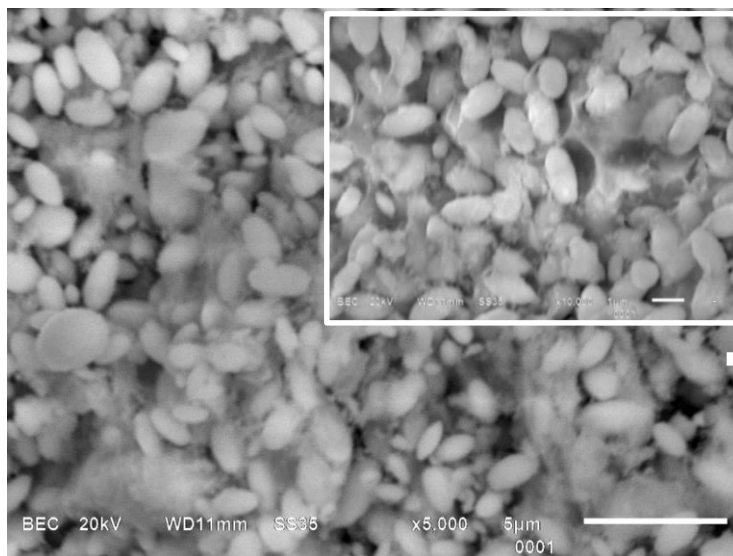


*Figura 4.1.1.1. Espectro típico del (EDX)*

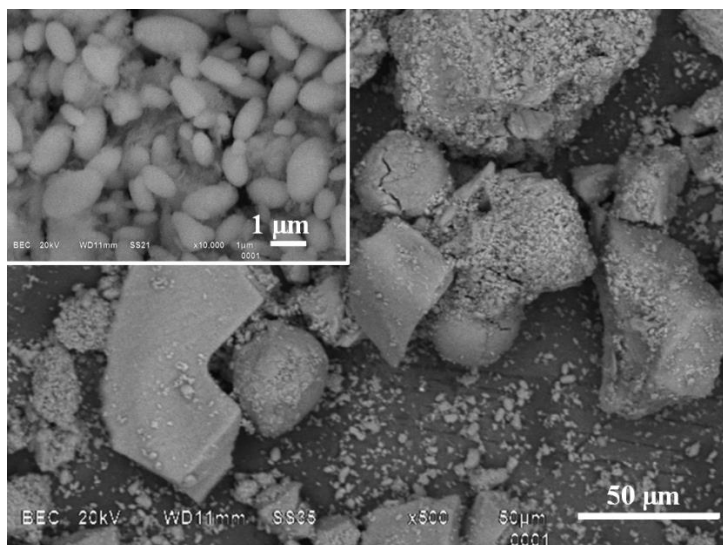
#### 4.1.2. Imágenes morfológicas obtenidas mediante MEB

Las Fig. 4.1.2.1(a) y (b) muestran imágenes obtenidas mediante la técnica MEB de los polvos de  $\text{NdOHCO}_3$  con dos diferentes ampliificaciones. En estas imágenes se aprecian cristales con diferentes morfologías, las más significativas presentan geometría con forma de rodillo, incluso en forma de esfera y hojuelas. En el recuadro superior de la parte derecha e izquierda, de estas imágenes se muestra una mayor aplicación. La barra colocada en la parte inferior derecha de estas imágenes muestra una escala comparativa y en este caso es de  $5 \mu\text{m}$ . Es

interesante considerar que mediante la técnica utilizada en el presente trabajo, es posible preparar materiales sin el uso de catalizadores u otro tipo de condiciones extremas como elevadas temperaturas y presiones bajas.



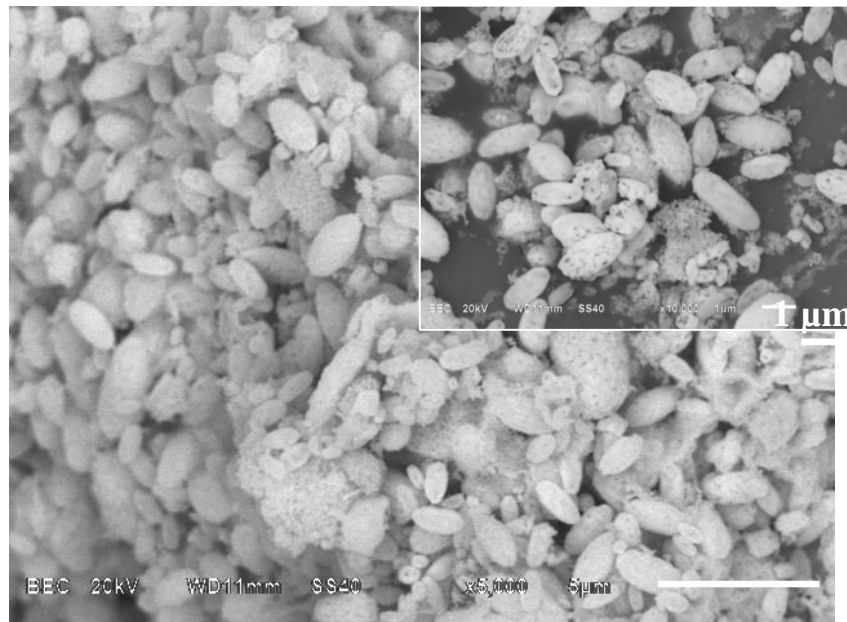
(a)



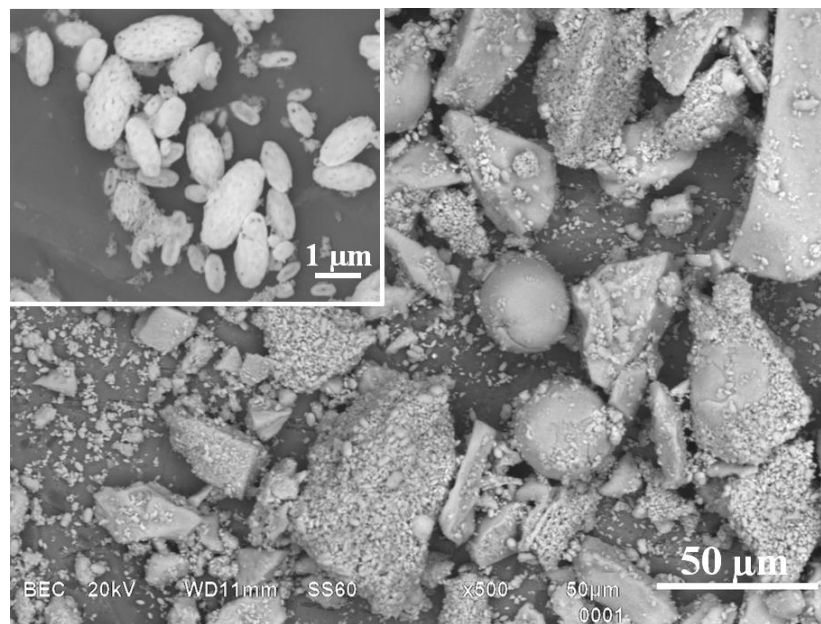
(b)

**Fig. 4.1.2.1(a) y (b) Imágenes de los polvos  $\text{NdOHCO}_3$  con dos diferentes ampliaciones.**

La Figura 4.1.2.2 presenta las imágenes de los polvos TTA a 1000°C. En estas imágenes se observa que los polvos después del TTA los cristales mantienen la misma morfología superficial.



(c)



(d)

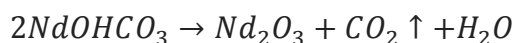
Figura 4.1.2.2 (c) y (d) imágenes de los polvos TT a 1000°C.

Las imágenes de los polvos mostradas, poseen la geometría en forma de rodillo, con tamaño promedio de grano de ~20 nm. Sin embargo, después de TTA, los cristales retienen su forma y la morfología en general no muestra cambios significativos. En estas imágenes, se aprecian poros típicos producidos por liberación de CO<sub>2</sub>. El modelo clásico considerado para el control de la morfología cristalina es el teorema de Wulf, este modelo sugiere que la forma de un cristal está determinada por la energía relativa de cada faceta [12]. En este caso, la formación del complejo intermediario propuesto por nosotros es de la siguiente forma: NH<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>-SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> este complejo es un parámetro clave para el control de la morfología. En este trabajo, se propone también que los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> son adsorbidos en la superficie de los núcleos de Nd(OH)<sub>3</sub> primarios y que puede ser debido al incremento del potencial químico como ha sido propuesto en otro trabajo [13]. En la geometría cilíndrica como la obtenida en este trabajo, se observa con claridad, lo que indica que algunas partículas con geometría de forma plana o nanoplacas se convierten en cilindros producidos por la TTA. En un trabajo reportado por Pileni, de hecho un artículo clásico, se demostró que los cilindros interconectados entre sí, se generan mediante la formación del siguiente complejo Cu(AOT)-agua-iso-octano [14]. Lisiecki investigó nanocristales de cobre, estos presentaron geometría esférica utilizando el citado complejo [15]. Sin embargo, las diferentes morfologías de los nanocristales se han reportado mediante la formación del complejo Na(AOT) utilizando la técnica de micela inversa [16]. En el presente caso, nosotros proponemos partículas interconectadas con la formación del Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-KOH-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-SC(NH<sub>2</sub>) que dio como resultado los rodillos de NdOHCO<sub>3</sub>. En nuestra opinión, la formación de los partículas con geometría cilíndrica se favorece por agitación continua; también realizamos el experimento sin agitación sin conseguir ningún precipitado.

#### **4.2.1. Transformada de Fourier de Infrarrojo (FTIR)**

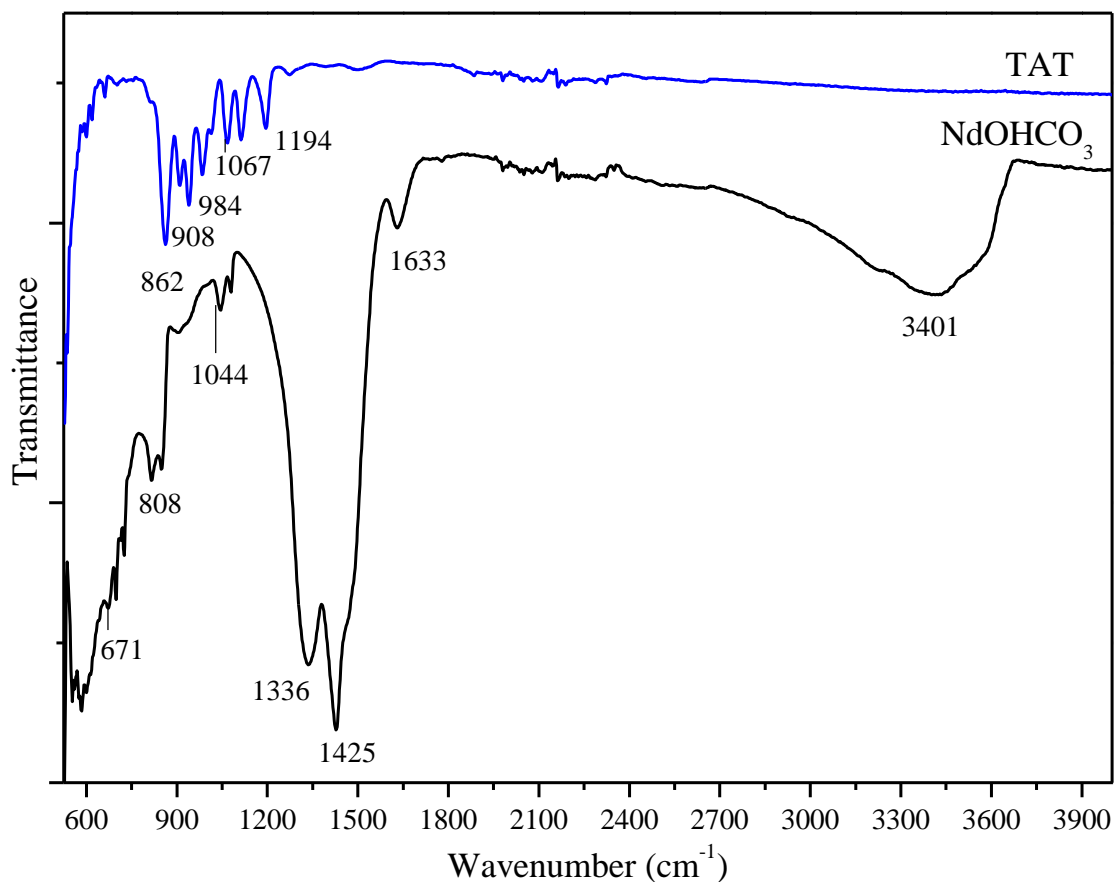
La Fig. 4.2.1 muestra los espectros de la Transformada de Fourier de Infrarrojo (FTIR) de ambos polvos de NdOHCO<sub>3</sub> y TTA respectivamente. En el espectro de la muestra colocada en la parte inferior (NdOHCO<sub>3</sub>), se aprecian dos bandas intensas y anchas localizada en ~450 y 3400 cm<sup>-1</sup>, estas bandas son

típicas de la frecuencia de absorción para las moléculas de H<sub>2</sub>O [17] y la banda centrada en ~3401 cm<sup>-1</sup> se identifica con la banda de estiramiento y vibración del grupo funcional -OH. En el presente trabajo, la banda H-O-H se traslapa en la superficie del cristal con los -OH y como resultado la banda sufre ampliación. La banda localizada en ~1633 cm<sup>-1</sup> se asocia con los modos de flexión de H-O-H adsorbidos en la superficie de los cristales [18]. Las bandas de absorción atribuidas a las vibraciones en aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se localizan en la región ~3600-400 cm<sup>-1</sup>. Generalmente las tres bandas localizadas en: ~1.425, 1.336, 808, 1044 cm<sup>-1</sup> son bandas características de vibración del ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [19]. En nuestras condiciones de trabajo (temperatura de reacción, agitación mecánica, pH, concentración de los reactivos precursores) de acuerdo a las ecuaciones (1) y (4), el ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se genera en el volumen de reacción. Ahora, realicemos una investigación de las bandas asociadas con los enlaces del ion Nd<sup>3+</sup>, es identificada una banda centrada en ~ 671 cm<sup>-1</sup> y asignada al enlace Nd-OH [20]. La comparación de estos espectros, muestra claramente que el ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> procede de la solución de crecimiento y además de formar parte del compuesto también se encuentra en forma de contaminante en la superficie de los cristales, incluso permanece después del lavado excesivo con agua desionizada. Sin embargo, en la muestra TTA, se observa desaparición de la banda asociada con el ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> esto implica que el material obtenido es casi transparente en intervalo de frecuencia de ~1250 a 4000 cm<sup>-1</sup>, como se ha mencionado anteriormente, el ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se descompone por el TTA y se desprende en forma de CO<sub>2</sub> (g) de acuerdo a la siguiente reacción:



Después del TTA, otro conjunto de bandas son apreciadas, esto es como resultado de la oxidación total de NdOHCO<sub>3</sub>. En este gráfico las citadas bandas se localizan en ~860-1194 cm<sup>-1</sup>. Las bandas situadas en ~1067-1194 cm<sup>-1</sup> se atribuyen al óxido de Neodimio (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [21]. En la muestra NdOHCO<sub>3</sub>, también se aprecia bandas anchas localizadas en ~3401, 1336, 1425 671, 808 cm<sup>-1</sup> que desaparecen por completo después del TTA. La desaparición de estas bandas

confirman la transición del  $\text{NdOHCO}_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$  y que el óxido actúa como un material casi transparente dentro de una gama de frecuencias espaciales en el intervalo de  $\sim 2550\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción desaparecen por completo por el TTA y por lo tanto el enlace  $\text{Nd-OH}$  se transforma a el enlace correspondiente al óxido  $\text{Nd-O}$ , es decir se observa la transformación al óxido de Neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )[22].



**Fig. 4.2.1. Espectros de FTIR de los polvos de  $\text{NdOHCO}_3$  y la TTA.**

### 4.3.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

La técnica de DRX es utilizada generalmente para investigar el compuesto, así como identificar la fase cristalina correspondiente. La interpretación se fundamenta en comparar el conjunto de picos con los estándares que se encuentran integrados al equipo. En los estándares se encuentran reportados los planos cristalinos correspondientes y las intensidades relativas.

La Fig. 4.3.1 muestra los difractogramas de difracción de rayos-X (DRX). Estos patrones son colocados en un mismo grafico para ser comparados entre sí, se coloca en la parte inferior el  $\text{NdOHCO}_3$  y el TTA ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) en la parte superior.

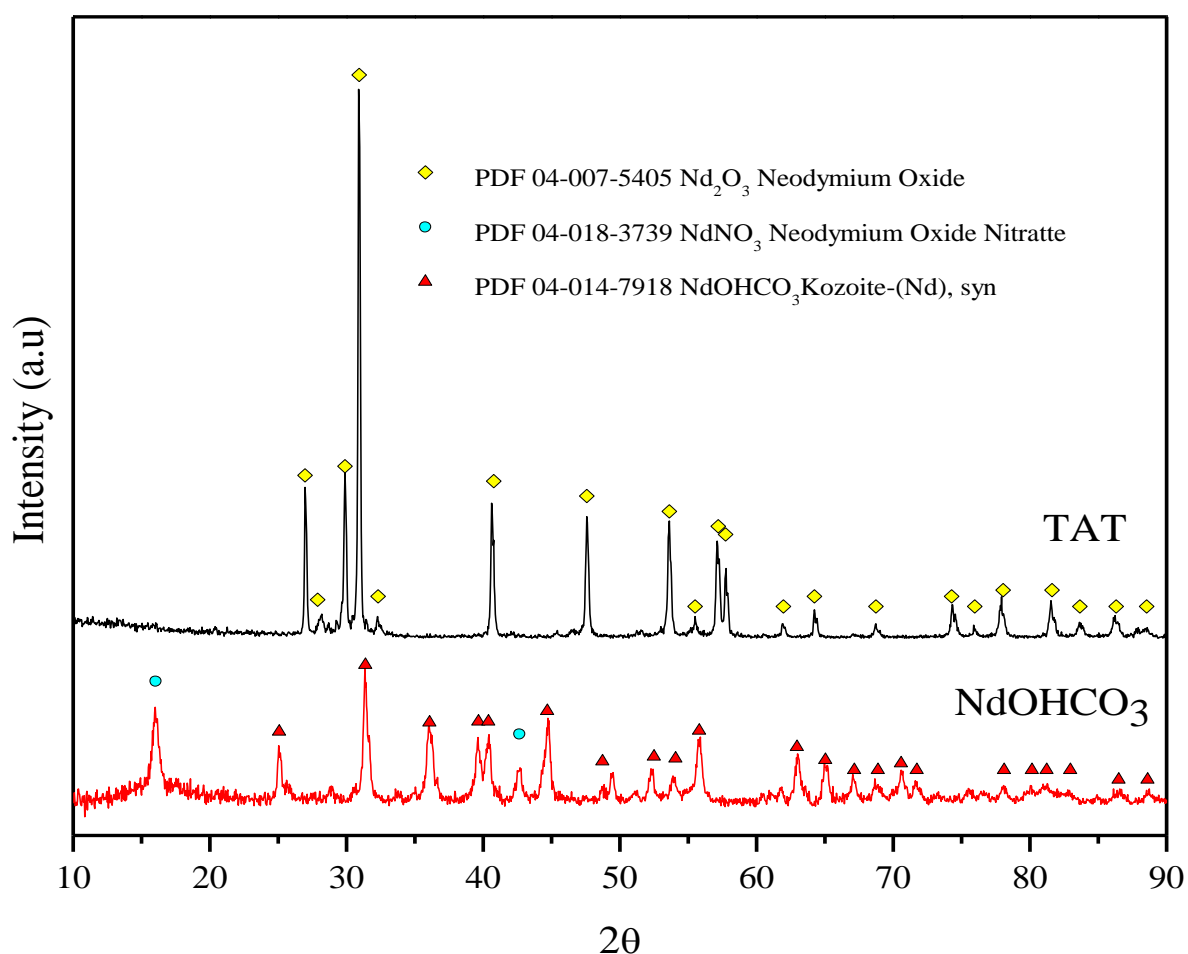


Fig. 4.3.1.1 Difractogramas de difracción de rayos X (DRX) de las muestras  $\text{NdOHCO}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

En estos difractogramas se comparan las posiciones angulares y son identificadas con el compuesto  $\text{NdOHCO}_3$  que presenta la fase cristalina ortorrómbica de

acuerdo con los estándares reportados en la base de datos. En este difractograma, se aprecian también dos picos situados en las posiciones angulares:  $2\theta = 16.87^\circ$ ,  $43.27^\circ$ , de acuerdo con los estándares, estos son identificados y corresponden al  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  el cual es un reactivo precursor que no reacciona completamente en nuestras condiciones experimentales de laboratorio. Sin embargo, el difractograma correspondiente al patrón de DRX localizado en la parte superior corresponde a la muestra TTA, se observan un conjunto de picos de difracción agudos. Nuevamente comparando estos con los estándares el compuesto así obtenido es identificado como  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  en fase cristalina del tipo cúbico o wurzite (W). Con estos resultados es claro que el  $\text{NdOHCO}_3$  se oxida completamente en  $\text{NdNO}_3$ . De acuerdo con los diversos trabajos reportados en la literatura, el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  es obtenido después de TTA y en condiciones similares [23].

## Conclusiones

- Los polvos de  $\text{NdOHCO}_3$  son sintetizados utilizando la técnica de Baño Químico (BQ), después de realizar el tratamiento térmico a la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , en atmosfera de aire y presión atmosférica, se observa la transición de  $\text{NdOHCO}_3$  hidroxí-carbonato de Neodimio a trióxido de Neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ).
- Los polvos obtenidos son investigados realizando la caracterización sistemática utilizando las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), los porcentajes de átomos de los elementos constituyentes son: O = 67,01, C= 23,99, Nd = 9,00. La morfología superficial muestra granos en forma de rodillos y los polvos TTA no cambian significativamente la citada morfología superficial.
- Por espectroscopia de Infrarrojo (IR) se identifican los grupos funcionales asociados con los enlaces:  $-\text{OH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  correspondientes con el  $\text{NdOHCO}_3$  y la desaparición de estos por efecto de TTA identificándose el enlace Nd-O correspondiente con el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .
- Por análisis de los resultados de Difracción de Rayos X (DRX), en estos patrones se identifica el  $\text{NdOHCO}_3$  y su total transformación a  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  confirmando estos resultados con los obtenidos mediante SEM y FTIR.

## Referencias

- [1] ZhenyuXu, Youjin Zhang, Zhiyong Fang, Xiaobin Yin, Wei Zhu, Controllable synthesis and optical properties of NdOHCO<sub>3</sub> dodecahedral microcrystals, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 74–79.
- [2] Daoli Zhao, Qing Yang, Zhaohui Han, Fengyan Sun, Kaibin Tang, FeiYue, Rare earth hydroxycarbonate materials with hierarchical structures: Preparation and characterization, and catalytic activity of derived oxides, *Solid State Sciences* 10 (2008) 1028-1036.
- [3] Hao-Xin Mai, Ya-Wen Zhang, Rui Si, Zheng-Guang Yan, Ling-dong Sun, High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6426-6436.]
- [4] Daoli Zhao, Qing Yang, Zhaohui Han, Jun Zhou, ShaoboXu, Fengyan Sun, Biomolecule-assisted synthesis of rare earth hydroxycarbonate, *Solid State Sciences* 10 (2008) 31-39.
- [5] A. N. Christen, Hydrothermal Preparation of Neodymium Oxide Carbonate, *Acta Chem. Scand.* 27, 2441-2446 (1973).
- [6] RafałJanicki, PrzemysławStarynowicz and Anna Mondry, Lanthanide Carbonates, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 3601–3616.
- [7] W.X. Que, C.H. Kam, Y.L. Lam, Y.C. Chan, Yellow-to-violet upconversion in neodymium oxide nanocrystal/titania/ormosil composite sol-gel thin film derived low temperature, *J. Appl. Phys.* 90(9), 4865-4867 (2001).
- [8] R. Bazzi, M.A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, P. Perriat, Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles, *J. Lumin.* 102–103, 445 (2003).

- [9] A.G. Dedov, A.S. Loktev, I.I. Moiseev, A. Aboukais, J.F. Lamonier, I.N. Filimonov, Oxidative coupling of methane catalysed by rare earth oxides unexpected synergistic effect of the oxide mixtures.. *Appl. Catal. A.* **245**, 209-220 (2003).
- [10] O. Portillo Moreno, H. Lima Lima, R. Lozada Morales, R. Palomino Merino, O. Zelaya Ángel, *J. Mat. Sci.* **40**, 4489 (2005).
- [11] M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, R. Palomino Merino, G. Hernández Téllez, R. Gutiérrez Pérez, *Mat. Lett.* **151**, 134 (2015).
- [12] C. Herring, Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces, *Phys. Rev.* **82**,87 (1951).
- [13] M. Cao, C. Hu, Q. Wu, C. Guo, Y.Q, E. Wang, Controlled Synthesis of LaPO<sub>4</sub> and CePO<sub>4</sub>Nanorods/Nanowires, *Nanotechnology* **16**,282-286 (2005).
- [14] M. P. Pileni, The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals, *Nature Mater.* **2**,145-150 (2003).
- [15] I. Lisiecki, A. Filankembo, H. Sack-Konjhel, K. Weiss, M.P. Pileni, Core-valence coupling in the Ru 4*p* photoexcitation/Auger decay process: Auger-photoelectron coincidence spectroscopy study, *Phys. Rev. B* **61**,4968(2000).
- [16] B.A. Simmons, S. Li, V.T. John, G.L. Mcpherson, A. Bose, W. Zhou, J. He, Morphology of CdSNanocrystals Synthesized in a Mixed Surfactant System, *Nano. Lett.* **2**,263-268 (2002).
- [17] M. A. Harmer, W. E. Farneth, Q. Sun, High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7708-7715, (1996).

- [18] P.D. Maniar, A. Navrotsky, E.M. Rabinovich, J.Y. Ying, J.B. Benziger, Energetics and structure of sol-gel silicas, *J. Non-Cryst. Solids* **124**, 101-111 (1990).
- [19] S. Shoka, P. Chithaiah, G.T. Chandrappa, Studies on the synthesis of CdCO<sub>3</sub> nanowires and porous CdO powder, *Mat. Lett.* **64**, 173-176 (2010).
- [20] L. Kepinski, M. Zawadzki, and W. Mista, Hydrothermal synthesis of precursors of neodymium oxide nanoparticles, *Solid State Sciences*, **6** (12) 1327–1336 (2004).
- [21] Ono H, Katsumata T: Interfacial reactions between thin rare-earth-metal oxide films and Si substrates. *Appl. Phys. Lett.*, (2001) **78**, 1832.
- [22] M. Zawadzki, L. Kepinski, *J. Alloy. Compd.* **380**, 255-237 (2004).
- [23] B. Zhaorigetu, G. Ridi, L. Min, Preparation of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by tartrate route *J. Alloy. Compd.* **427**, 235 (2007).