

POSIBILIDADES DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS CONTENIENDO ORO EN
ESTRUCTURAS TIPO K_2NiF_4 Y/O Nd_2CuO_4

JERFFERSSON RODRÍGUEZ DELGADO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015

POSIBILIDADES DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS CONTENIENDO ORO EN
ESTRUCTURAS TIPO K_2NiF_4 Y/O Nd_2CuO_4

JERFFERSSON RODRÍGUEZ DELGADO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Químico

Directora:
VERÓNICA GARCÍA ROJAS
Doctora en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015

DIOS, TODOPODEROSO por cada una de las bendiciones recibidas, a mis padres por su incondicional apoyo y dedicación, a mi hermano y mi sobrina por robarme cada día una sonrisa.

A la Dra. Verónica García Rojas por permitirme ser su estudiante, amigo y futuro colega. Por ser uno de los apoyos más fuertes durante todo este proceso de formación académica y personal.

Al Dr. Gilles Henri Gauthier por sus múltiples enseñanzas y consejos.

A Fernando, Andrés, Jessyka, Harwin, Diosimar, Jonathan, Carolina, mis amigos, los cuales quiero como mis hermanos, por ser uno de los pilares en todo este proceso, a las múltiples experiencias y al montón de sueños y metas juntos.

A Luis Alejandro Barrera Ríos por su múltiple apoyo en el desarrollo en este proyecto y por permitirme ser su asesor en el desarrollo de su trabajo de grado.

Por último pero no menos importante, a A. López, a la persona que llego a mi vida y cambio en todo el sentido de la palabra, Te amo mucho.

Sencillamente GRACIAS....

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander (UIS) por el apoyo económico en la realización de este proyecto de investigación a través de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE) mediante los rubros destinados con el código 5711.

Asimismo al Laboratorio de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander-Parque Tecnológico Guatiguará, por su ardua colaboración en las mediciones de las diferentes muestras obtenidas en el desarrollo de este proyecto de grado.

Igualmente al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos.

A la Escuela de Química, a todo su cuerpo docente y auxiliares de laboratorio por su incondicional apoyo en mi formación profesional e investigativa.

Al Doctor Gilles Henri Gauthier, mis más sinceros agradecimientos por compartir sus conocimientos y experiencia conmigo en el desarrollo de este proyecto de investigación. Gracias por enseñarme que es el trabajo duro y constante.

Y en especial a una gran mujer, una gran persona, una gran amiga, dedicada y comprometida con mi formación profesional, mi JEFE, la profesora. Verónica García Rojas. Gracias por su acompañamiento y consejos en este camino de formación.

Mil gracias a todas las personas que contribuyeron a la realización de este tema de investigación.

Infinitas gracias al SEÑOR TODOPODEROSO.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	18
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
1.2. JUSTIFICACIÓN	20
1.3. HIPÓTESIS	20
2. OBJETIVOS	
2.1. OBJETIVO GENERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. MARCO TEÓRICO	22
3.1. QUÍMICA DEL ORO Y SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS	22
3.2. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE INTERÉS	23
3.2.1. Estructura tipo Ruddlesden-Popper (K_2NiF_4)	23
3.2.2. Estructuras tipo Nd_2CuO_4	24
3.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	27
3.3.1. Síntesis por estado sólido	27
3.3.2. Síntesis por métodos húmedos	27
3.3.2.1. Método de Pechini	28
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	29
3.4.1. Difracción de rayos X (XRD)	29
3.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	30
3.4.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	30
3.4.4. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)	31

4. ESTADO DEL ARTE	32
5. METODOLOGÍA	35
5.1. ETAPA 1: SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	35
5.1.1. Síntesis del precursor de oro: $[(\text{Au}(\text{NH}_3)_4) \cdot (\text{NO}_3)_3]$	35
5.1.2. Síntesis de materiales con estructura tipo K_2NiF_4	36
5.1.3. Síntesis de materiales con estructura tipo Nd_2CuO_4	37
5.2. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	38
5.2.1. Espectroscopia Infrarroja (IR)	39
5.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	39
5.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	39
5.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	39
5.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)	40
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
6.1. Síntesis del precursor de oro: $[(\text{Au}(\text{NH}_3)_4) \cdot (\text{NO}_3)_3]$	41
6.2. Caracterización estructural de los materiales mediante XRD	48
6.2.1. Óxidos con estructura tipo K_2NiF_4	48
6.2.2. Óxidos con estructura tipo Nd_2CuO_4	52
6.2.3. Estudio de la sustitución por Ni o Au en las fases La_4LiMO_8 (M=Au o Cu)	53
6.2.2.1. Análisis estructural para el compuesto $\text{La}_4\text{LiAu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_8$	53
6.2.2.2. Análisis estructural para el compuesto $\text{La}_4\text{LiCu}_{0,95}\text{Au}_{0,05}\text{O}_8$	56
6.3. Análisis morfológico de los materiales mediante SEM- EDS	60
6.3.1. Óxidos con estructura tipo K_2NiF_4	60
6.3.2. Óxidos con estructura tipo Nd_2CuO_4	62
6.4. Caracterización de La_4LiMO_8 (M= Ni y Au) empleando TPR- H_2	63
6.4.1. Fase $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$	63
6.4.2. Fase $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$	68

7. CONCLUSIONES	70
8. RECOMENDACIONES	73
9. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS Y TRABAJOS COMPLEMENTARIOS	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXOS	83

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Disposición espacial de un sólido tipo K_2NiF_4 .	24
Figura 2. Disposición espacial de un sólido tipo Nd_2CuO_4 .	25
Figura 3. Número de artículos relacionados con oro entre 1900-2010.	33
Figura 4. Esquema general de la preparación de los materiales.	35
Figura 5. Esquema general para la caracterización de los materiales.	38
Figura 6. Ruta de síntesis para el complejo de oro y otros productos	41
Figura 7. Espectro IR del complejo de oro (III).	42
Figura 8. Espectro IR reportado en la literatura del complejo de oro.	43
Figura 9. Termograma del complejo de oro en atmósfera inerte.	44
Figura 10. Termograma del complejo de oro modificado en atmósfera inerte.	45
Figura 11. Micrografías SEM en modo ES del complejo de oro.	46
Figura 12. Análisis EDS para el complejo de oro.	46
Figura 13. Perfil XRD experimental y reportado del complejo de oro.	47
Figura 14. Perfil XRD experimental y el reportado de La_2NiO_4 .	48
Figura 15. Perfiles XRD experimental y reportado para la fase de La_4LiNiO_8 .	49
Figura 16. Perfiles XRD experimental y reportados para La_4LiCuO_8 .	50
Figura 17. Resultado gráfico del ajuste LeBail para el compuesto La_4LiNiO_8 .	51
Figura 18. Perfiles XRD experimental y reportado para La_4LiAuO_8 .	52
Figura 19. Perfiles XRD de La_4LiAuO_8 , $La_4LiAu_{0.95}Ni_{0.05}O_8$ y La_4LiNiO_8 .	54
Figura 20. Resultado gráfico de ajuste LeBail para $La_4LiAu_{0.95}Ni_{0.05}O_8$.	55
Figura 21. Perfiles XRD de las fases puras y la sustitución cobre-oro.	57
Figura 22. a) Perfiles XRD de $La_4LiCu_{(1-x)}Au_xO_8$ (siendo $x=0,025, 0,05, 0,1$) b) Zoom en la región $2\theta=28^\circ-35^\circ$.	58
Figura 23. Resultado gráfico de ajuste LeBail para $La_4LiCu_{0.95}Au_{0.05}O_8$.	59
Figura 24. Micrografías SEM. a) La_2NiO_4 ; b) La_4LiNiO_8 ; c) La_4LiCuO_8 .	60
Figura 25. Micrografías SEM-EDS de la fase La_2NiO_4 .	61
Figura 26. Micrografías FESEM del compuesto La_4LiAuO_8 .	62

Figura 27. Micrografías SEM-EDS del compuesto $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$.	63
Figura 28. Perfil TPR- H_2 de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$.	64
Figura 29. Perfiles XRD de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ reducido a 450°C en 3% de H_2 -Ar comparado con el material sintetizado.	65
Figura 30. Perfil de TPR- H_2 para la fase de NiO, LaNiO_3 y La_2NiO_4 [52].	66
Figura 31. Perfil XRD de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ reducido a 630°C .	67
Figura 32. Perfil TPR- H_2 para la fase $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$.	68
Figura 33. Análisis TGA de $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ bajo diferentes atmósferas [53].	69

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reacciones catalizadas por oro.	24
Tabla 2. Precursores, cantidades y fases sintetizadas.	37
Tabla 3. Frecuencias IR del complejo de oro experimental vs. la literatura.	43
Tabla 4. Datos de la estructura cristalina para el nitrato de tetraaminooro (III).	47
Tabla 5. Parámetros de red y factores de ajuste para las estructuras K_2NiF_4 .	51
Tabla 6. Parámetros de red y factores de ajuste de La_4LiAuO_8 .	53
Tabla 7. Parámetros de red y factores de ajuste de la estructural de $La_4LiAu_{0,95}Ni_{0,05}O_8$ y su comparación con las fases no sustituidas.	55
Tabla 8. Parámetros de red y factores de ajustes de $La_4LiCu_{0,95}Au_{0,05}O_8$.	59
Tabla 9. Parámetros de red y factores de ajuste de La_4LiNiO_8 reducido a 450 °C.	65

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Generalidades del programa FullProf.	83
Anexo B. Radios iónicos de Shannon de los iones metálicos empleados, según el estado de oxidación y el número de coordinación.	89

RESUMEN

TÍTULO: Posibilidades de síntesis de óxidos mixtos conteniendo oro en estructuras tipo K_2NiF_4 y/o Nd_2CuO_4 ¹

AUTOR: Jerffersson Rodríguez Delgado²

PALABRAS CLAVES: Síntesis, oro, estructura cristalina, difracción de rayos X

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo, fueron sintetizados los óxidos mixtos con estructura tipo K_2NiF_4 y Nd_2CuO_4 , mediante la reacción por estado sólido y el método de Pechini, utilizando La_2O_3 , CuO , $LiOH \cdot H_2O$, $NiCO_3$ de alta pureza y el complejo de nitrato de tetraaminooro (III) como precursores metálicos. Estos reactivos fueron mezclados en las proporciones estequiométricas deseadas, prensados en forma de pastillas y sometidos a varios ciclos térmicos entre 750-1300 °C en aire. La caracterización de los materiales se realizó empleando las técnicas de XRD, SEM, TGA y TPR- H_2 , para la identificación de las fases cristalinas, estudio de la morfología, estabilidad térmica y reducibilidad, respectivamente.

Los resultados indican que las fases La_4LiNiO_8 , La_4LiAuO_8 y La_4LiCuO_8 fueron exitosamente obtenidas, utilizando un exceso de $LiOH \cdot H_2O$, permitiendo estabilizar el estado de oxidación del metal de transición presente en cada material. Se observó además, que al realizar la respectiva sustitución isomórficas de níquel por oro en compuestos como $La_4LiAu_{(1-x)}Ni_xO_8$ y cobre por oro en $La_4LiCu_{(1-x)}Au_xO_8$, se obtienen una mezcla bifásica, debido a las coordinaciones preferenciales de las especies de níquel, cobre y oro, dificultando así la formación de las fases propuestas. Por último, los análisis TPR- H_2 de los materiales La_4LiNiO_8 y La_4LiAuO_8 , permitieron conocer la temperatura a la cual, los metales de transición que componen estos compuestos se encuentran totalmente reducidos, siendo 900 °C para la fase con níquel y 700 °C para la fase de oro respectivamente.

¹ Trabajo de grado.

² Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Verónica García Rojas.

ABSTRACT

TITLE: Possibilities for synthesis of mixed oxides containing gold K_2NiF_4 and/or Nd_2CuO_4 type structure

AUTHOR: Jerffersson Rodríguez Delgado

KEYWORDS: Synthesis, gold, cristal structure, X-ray diffraction

In this research, mixed oxides with structure type K_2NiF_4 y Nd_2CuO_4 were synthetized using reaction in solid state and the Pechini method, using highly pure La_2O_3 , CuO , $LiOH \cdot H_2O$, $NiCO_3$ and the complex tetra-amino-gold (III) as metallic reactants. These reagents were mixed in different stoichiometric proportions, pressed into pellets and they were taken to thermal cycles between $750-1300^\circ C$ in air. The material characterization was carried out using techniques XRD, SEM and TGA TPR-H₂, for the identification of the crystalline phases, study of the morphology, thermal stability and reducibility, respectively.

Results indicate that La_4LiNiO_8 , La_4LiCuO_8 and La_4LiAuO_8 phases were successfully obtained using an excess of $LiOH \cdot H_2O$, helping to stabilize the oxidation state of the transition metal present in each material. It was further observed that by performing the respective isomorphous substitution of nickel for gold compounds as $La_4LiAu_{(1-x)}Ni_xO_8$ and copper for gold in $La_4LiCu_{(1-x)}Au_xO_8$ a biphasic mixture was obtained, due to the preferential coordinations of species of nickel, copper and gold, thus hindering the formation of the proposed phases. Finally, TPR-H₂ analysis of La_4LiAuO_8 and La_4LiNiO_8 made possible to know the temperature at which the transition metals that comprise these compounds are completely reduced, being $900^\circ C$ for nickel phase and $700^\circ C$ for gold phase, respectively.

¹ Thesis

² School of Chemistry. Director: Verónica García Rojas.

INTRODUCCIÓN

El diseño, la síntesis y la caracterización de nuevos materiales inorgánicos, son algunos de los grandes desafíos científicos y técnicos de este siglo. Las aplicaciones de este tipo de sólidos son tan diversas, que comprenden los campos de la electrónica, comunicaciones, informática, energética, ambiental e incluso áreas como la medicina o procesamiento de alimentos, entre otras. Resaltando que en general, la ciencia de materiales inevitablemente continuará teniendo un profundo impacto en el mejoramiento de la calidad de vida de la humanidad.

Asimismo, la búsqueda de nuevos catalizadores, capaces de mejorar el rendimiento y la selectividad en las transformaciones químicas, constituye la base de la optimización de los procesos industriales actuales, así como el avance de las tecnologías emergentes. Resaltando que cerca de un 85% de los productos químicos modernos, son obtenidos empleando un catalizador en alguna etapa de su preparación [1].

A pesar de la reconocida importancia de la catálisis heterogénea, la formulación de nuevos catalizadores no reposa sobre una base científica completamente definida. En este sentido, puede decirse que la concepción de un nuevo material tiene múltiples retos. Por un lado, la selección de una estructura adecuada que permita hospedar los elementos deseados que permitan que el sólido exhiba las propiedades fisicoquímicas requeridas, y que pueda además ser fabricado y convertido, de manera económica y segura, en un producto útil. Como puede inferirse, este es un trabajo complicado, que involucra el conocimiento de relaciones estructura-propiedad-síntesis [2].

Por otra parte, en los últimos años se ha consolidado la investigación de materiales basados en oro. Este metal había sido evitado durante mucho tiempo en aplicaciones catalíticas, debido a que es uno de los elementos más inertes

químicamente. De hecho, el existente atractivo por la química del oro, está relacionado con los trabajos pioneros de Haruta y Schwank en la década de 1980. Sus estudios sobre nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos, los cuales revelaron interesantes resultados al lograr disminuir las temperaturas de reacción en la oxidación del CO y etileno [3,4]. Este remarcable interés por el oro, queda reflejado en un reciente artículo con más de 400 referencias, el cual señala la aplicación del oro en procesos de hidrogenación, oxidación selectiva, adiciones nucleofílicas y otras reacciones en química orgánica [5].

No obstante, la implementación de catalizadores de oro está limitada a la dependencia de nuevas rutas de síntesis que permitan obtener nanopartículas metálicas altamente dispersas. De esta forma se destaca la capacidad de algunos óxidos mixtos de estabilizar en fase homogénea el oro, lo cual hace que estos materiales sean propuestos como precursores catalíticos. En este sentido, la presente investigación plantea la obtención y caracterización de nuevos materiales, incorporando homogéneamente el oro (Au^{3+}) en estructuras cristalinas tipo K_2NiF_4 y/o Nd_2CuO_4 , con potenciales aplicaciones en una amplia gama de reacciones catalíticas de interés tecnológico y ambiental.

1. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las necesidades humanas han ido aumentando a un ritmo acelerado por el estilo de vida moderno, provocando un incremento en la demanda de todo tipo de materiales tecnológicos. En su afán de usar y manufacturar dichos materiales, el hombre ha enfrentado su conocimiento y curiosidad a la problemática de sustituir recursos que no son renovables, optimizar las propiedades ya existentes y reducir sus efectos nocivos. Bajo este enfoque, la ciencia de materiales ha producido innovaciones en la preparación de los sólidos existentes y la concepción otros nuevos.

Aunque históricamente las invenciones en materiales, se han hecho más de forma empírica que teórica; hoy en día la situación se ha invertido, debido al avance en el conocimiento de la estructura de la materia. De manera que se correlaciona la composición de las sustancias con sus propiedades, de acuerdo con los principios de la física y la química.

Los requerimientos mundiales de nuevos materiales con propiedades específicas, se concentran principalmente en áreas tecnológicas, como en los sistemas de transformación/almacenamiento de energía, dispositivos electrónicos, técnicas económicas y ambientalmente amigables para el procesamiento industrial de materias primas, etc. En este contexto, se destaca la obtención de catalizadores heterogéneos, los cuales son usados con el objetivo de mejorar el rendimiento y selectividad en las transformaciones químicas, así como mitigar los problemas ambientales relacionados con dichos procesos. Un ejemplo de esta aplicación, es el impacto de compuestos orgánicos volátiles, NO_x, CO_x, entre otros, originados a partir de la quema de combustibles fósiles [6]. Desde los años 80, se ha venido investigando en diversas alternativas, que permitan la conversión de estos

compuestos a otros menos nocivos sobre el ambiente y la salud pública, mediante el uso de sistemas catalíticos heterogéneos.

Por otro lado, la investigación de materiales basados en oro, cuyos orígenes se remontan a los trabajos pioneros de Haruta y colaboradores, han permitido explorar la reactividad de las nanopartículas de oro. En efecto, este metal tradicionalmente considerado como uno de los más inertes, ha sido explorado como potencial catalizador en reacciones catalíticas de oxidación de compuestos como el monóxido de carbono, debido a su considerable actividad a bajas temperaturas.

Teniendo como marco la aplicación del oro en procesos catalíticos, es de gran interés profundizar en el estudio de la química singular de este metal, en solución acuosa y en estado sólido. Esto comprende considerar, las especies químicas que acompañan el oro en sus diferentes estados de oxidación, los números de coordinación y las estructuras cristalinas típicas que exhiben los compuestos que lo contienen, y que son finalmente los responsables de su reactividad. Respecto a este punto, se resalta la naturaleza oxo-fóbica del oro, reflejada en el conocimiento de unos pocos óxidos mixtos que lo incorporan homogéneamente. En consecuencia, la exploración de óxidos mixtos conteniendo oro, con vista a sus posibles aplicaciones catalíticas, es relevante.

1.2. JUSTIFICACIÓN

El propósito de obtener nuevos materiales, ya sean orgánicos o inorgánicos, es aumentar, modular y hasta conjugar, propiedades específicas la como conductividad eléctrica, térmica, ácido-base, redox, entre otras.

Una aproximación que se ha venido desarrollando en la línea de materiales, es la obtención de nuevos óxidos mixtos, los cuales en algunos casos poseen una estequiometría compleja, en estructuras tipo perovskita, espinela, Ruddlesden-Popper y en general, óxidos que permiten incorporar cationes metálicos y estabilizar los números de oxidación poco usual en su red cristalina.

Respecto al oro se resaltó anteriormente, el esfuerzo dirigido hacia la obtención de nanopartículas altamente dispersas, de lo cual se deriva el interés de sintetizar y aplicar los óxidos mixtos de oro como precursores catalíticos, a través la exsolución del metal noble.

En este sentido, el presente trabajo se basa en el estudio de las posibilidades de preparar óxidos mixtos conteniendo homogéneamente oro (Au^{3+}) en su estructura, explorando un método húmedo y por estado sólido.

1.3. HIPÓTESIS

Es posible la obtención de óxidos mixtos con estructuras tipo K_2NiF_4 y/o Nd_2CuO_4 , incorporando el oro (Au^{3+}) homogéneamente, por reacción en estado sólido y a través de un método húmedo (polimerización en gel).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar diferentes métodos de síntesis para la obtención de óxidos mixtos, que contenga oro homogéneamente en estructuras cristalinas tipo K_2NiF_4 y/o Nd_2CuO_4 .

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los óxidos mixtos mediante el método de estado sólido. y/o la polimerización en gel.
- Caracterizar estructuralmente los materiales sintetizados.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas como la microestructura y la reducibilidad de los materiales obtenidos.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. QUÍMICA DEL ORO Y APLICACIONES EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

La presencia de oro en nuevos materiales, en especial aquellos usados como catalizadores, ha venido jugando un papel importante, específicamente como fase activa de diferentes soportes con propiedades redox, de los cuales se pueden mencionar TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , entre otros. En este sentido, es reconocida la habilidad del oro para activar el enlace M-O de la red cristalina de los sitios cercanos a él; dicho de otro modo, se resalta el efecto cooperativo entre el metal (que tiene una función de trabajo alta) y el óxido, reduciendo la energía de activación del proceso superficial de oxidación-reducción. En algunos casos, el análisis de reducción a temperatura programada (TPR- H_2) muestra que el oro a temperaturas cercanas a la ambiental es capaz de disociar la molécula de hidrógeno y crear el efecto *spillover*, el cual se define como el transporte de una fase activa adsorbida o formada en una primera fase (donador) hacia otra (aceptor) que, en esas mismas condiciones, no adsorbería o formaría dicha especie en la superficie del material, ocasionando así, una disminuyendo en la temperatura de reducción del soporte [12].

La aplicación del oro como fase activa presenta ventajas comparadas con los catalizadores tradicionales, ya que a bajas temperaturas activa los enlaces C-O y C-H [13, 14], permitiendo obtener una alta conversión a condiciones fácilmente más suaves. De allí que la utilización de este metal involucre desarrollos y estudios de aplicación nanotecnológica en el campo de la catálisis, orientados a la obtención de materiales con las propiedades estructurales deseadas [15, 16]. En la Tabla 1, se tabulan las reacciones orgánicas más comunes en las diferentes especies del oro son utilizado como fase activa Au^0 , Au^{1+} o Au^{3+} .

Tabla 1. Reacciones catalizadas por oro [17].

Autores	Reacción
Suzuki	Formación de enlaces C-C (homo-coupling) o (cross-coupling)
Sonoghasira	Acoplamiento de acetilenos terminales con haluros de arilo o vinilo
Shi	Oxidación aeróbica selectiva de alcoholes y aldehídos
Ito	Condensación aldólica enantioselectiva
Bond - Sermón	Hidrogenación de distintas olefinas, alquinos y aldehídos α,β -insaturados
Haruta	Oxidación selectiva de CO
Gevorgyan	Hidrocarboxilación de alquinos

Por otra parte, los materiales objeto de este estudio exhiben estructuras que pertenecen a la familia Ruddlesden-Popper, específicamente las de tipo K_2NiF_4 y a la familia de cupratos tipo Nd_2CuO_4 .

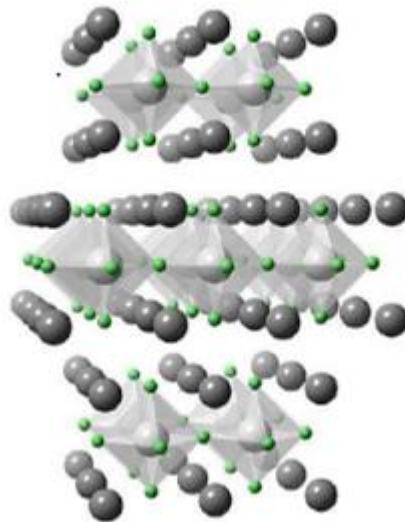
El interés por estudiar estas estructuras, radica en sus variadas propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas, relacionadas con su capacidad de estabilizar iones en estados de oxidación inusualmente altos como Fe^{4+} , Co^{4+} y Ni^{3+} , entre otros. Por ello se hace preciso entender las particularidades estructurales de estas familias, ya que guardan una estrecha relación con sus propiedades de transporte iónico y electrónico, así como actividad catalítica.

3.2. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE INTERÉS

3.2.1. Estructura tipo Ruddlesden-Popper (K_2NiF_4): Los compuestos con estructura tipo K_2NiF_4 son materiales con capas pertenecientes a la serie de Ruddlesden-Popper $[A_{n+1}B_nX_{3n+1}]$ con $n=1$ (donde $A=La, Sr, B=Ti, Al$ y $X=O, F$), siendo A un ion de tierras raras/alcalino-térreo y B un ion de metal de transición. La estructura cristalina puede describirse en términos de un apilamiento finito de n capas de perovskita ABO_3 alternando con capas AO tipo $NaCl$.

En la Figura 1 se puede apreciar la representación espacial de un sólido con estructura tipo K_2NiF_4 , específicamente el óxido de fórmula La_2NiO_4 , donde las esferas de color gris oscuro representan los iones de lantano, las de color gris claro el níquel y las verdes son los átomos de oxígeno. En dicha figura puede observarse tanto el sistema de capas como la coordinación octaédrica característica de los átomos de níquel y la coordinación nonaedral de los átomos de lantano.

Figura 1. Disposición espacial de un sólido tipo K_2NiF_4 [9].



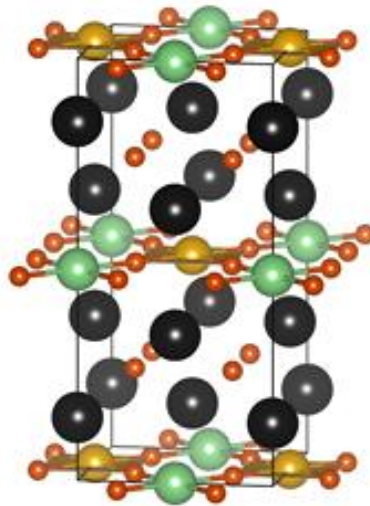
Los óxidos mixtos con estructura tipo K_2NiF_4 son reconocidos conductores mixtos (iónicos y electrónicos) y por tanto muy estudiados en como cátodos de pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), así como catalizadores para la combustión de hidrocarburos [8].

3.2.2. Estructura tipo Nd_2CuO_4 : Los óxidos de cobre de tierras raras generalmente con fórmula química RE_2CuO_4 (con $RE=La, Nd, Gd, Pr$, entre otros), tienen dos diferentes estructuras cristalinas: K_2NiF_4 (conocida como estructura T) anteriormente descrita y Nd_2CuO_4 (estructura T'). Las diferencias entre T y T' pueden ser vistas simplemente como la diferencia en los arreglos RE-O, siendo sal

de roca (NaCl) para T y estructura tipo fluorita (CaF_2) para T'. Con respecto a la coordinación del enlace Cu-O, siempre, existe diferencias significativas: T posee octaedros de CuO_6 , mientras T' posee dos capas conectadas por las esquinas de coordinación cuadrado planar CuO_4 . La estructura T es formada con iones grandes La^{3+} , mientras la estructura T' es formada por iones pequeños de RE^{3+} tales como RE: Pr, Nd, Sm, Eu y Gd. [49]

A continuación se puede apreciar la representación de una estructura característica de esta familia.

Figura 2. Disposición espacial de un sólido tipo Nd_2CuO_4 [10].



El esquema anterior se puede utilizar para describir un sólido característico de esta familia de materiales con fórmula $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, (donde las esferas negras representan el lantano, el color verde es para el litio, en color dorado el oro y los átomos de oxígeno en anaranjado), en el cual, el material contiene capas donde alternan AuO_4 y LiO_4 en coordinación cuadrado planar, y el lantano forma un cubo con los átomos de oxígeno [10].

La estabilidad de este tipo de estructuras queda expresada por el factor de tolerancia (Ecuación 1), cuyo valor permite conocer si un compuesto pertenece a la familia T o T', es decir, K_2NiF_4 o Nd_2CuO_4 , a través de la siguiente relación matemática:

$$\mathbf{A_2BO_4: } t_{RP} = \frac{[3\sqrt{2}r_O + 2\sqrt{6}(r_A + r_O)]}{9(r_B + r_O)} \text{ (Ecuación 1) [11]}$$

Donde r_A , r_O y r_B representan, los radios iónicos de Shannon del catión A en coordinación 9 (AO_9), del anión oxígeno y del catión B en coordinación 6 (BO_6). Este parámetro fue establecido, utilizando el factor de tolerancia de Goldschmidt (t), también llamado factor de tolerancia de las perovskitas, basándose en el análisis de la subcelda de la estructura perovskita y definiéndose como:

$$t = \frac{[r_A + r_O]}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \text{ (Ecuación 2) [11]}$$

Donde r_A , r_O y r_B representan igualmente, los radios iónicos de Shannon respectivamente.

Este factor proporciona una excelente guía para la predicción de estructuras relacionadas con perovskitas y en general para la clasificación de estructuras de composición general ABX_3 . Una característica importante que se aprecia en este cálculo, es la base de la geometría entre las capas de A-X y B-X de la estructura cúbica de la perovskita. Sin embargo, el átomo A en una estructura de estas posee un número de coordinación de 12, pero un número de coordinación de 9 para una estructura K_2NiF_4 .

De esta forma, se ha sugerido que el tipo de estructura K_2NiF_4 se ve favorecida por los valores del factor de tolerancia t (Ecuación 1) mayor que 1,0 y el Nd_2CuO_4 se ve favorecida para $t < 1$ [47].

3.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Existen una gran variedad de métodos y procedimientos para la preparación de los diferentes materiales que se han propuesto en esta investigación, de los cuales se pueden destacar la síntesis por estado sólido y la síntesis húmeda.

3.3.1. Síntesis por estado sólido: Este método consiste en mezclar y macerar los reactivos en estado sólidos, seguido de diversos tratamientos térmicos a alta temperaturas. La reacción en estado sólido se da en primera instancia en las fronteras de grano entre los diferentes reactivos presentes, acompañado de una difusión de los iones constituyentes a través de la fase producida que juega entonces el rol de barrera.

Con el propósito de controlar mejor la cinética a través de la disminución de las distancias de difusión de las especies y mejorar la homogeneidad de los sólidos, es necesario efectuar varios recocidos alternados de moliendas y la elaboración de pastillas (pellet). Las temperaturas requeridas son generalmente altas (entre 700 °C hasta los 1600 °C) durante largos tiempos de reacción (del orden de horas hasta días, según sea la necesidad requerida). Aunque este procedimiento es relativamente simple, consume mucho tiempo y energía, y en muchos casos hay gran riesgo de contaminación del producto debido a las moliendas sucesivas.

3.3.2. Síntesis por métodos húmedos: Los métodos químicos, tales como la coprecipitación, la técnica sol-gel, ruta del citrato (método de Pechini), entre otros, son efectivos en la generación de polvos finos y de menor tamaño de partícula, a más bajas temperaturas que el método por estado sólido. Entre las ventajas que ofrece estos métodos están: una mejor homogeneidad y reactividad, un mejor control de la estequiometría y la pureza, gran flexibilidad en la formación de nuevas composiciones, mayor control sobre el tamaño de partícula y facilidad para la elaboración de películas. Sin embargo, generalmente requieren un complejo esquema de reacción a través del estricto control de diversas variables de síntesis,

el alto costo de los precursores (alcóxidos metálicos y agentes criogénicos, para los métodos de sol-gel y freeze-drying, respectivamente) y en algunos casos, la retención de grupos hidroxilos y la presencia de materiales carbonosos como impurezas.

El método sol-gel es bastante conocido en la preparación de catalizadores y materiales cerámicos. Como primer paso, el precursor del soporte (nitratos, óxidos, carbonatos, entre otros) se lleva a determinada concentración con el solvente seleccionado (por lo general alcohol o agua). Controlando las variables de temperatura y agitación, se lleva a cabo la hidrólisis y condensación de la sal o el alcóxido metálico formando un sol, luego se adiciona el precursor de mayor importancia (por ejemplo el oro) que se reduce térmica o químicamente y que se adhiere al sol formado y posteriormente se inicia la formación del gel vía crecimiento de las micelas. Una vez se lleva a cabo la gelación, los siguientes pasos son el envejecimiento y secado. Algunas variaciones de método utilizan partículas coloidales estables del metal, en lugar de soluciones del precursor mismo, así como agentes ligantes que facilitan el proceso de gelación. En general el método permite la obtención de óxidos de alta porosidad y área superficial, donde pueden ser depositadas partículas de la fase activa de pequeños tamaños [19].

En este trabajo se empleará el método de síntesis de Pechini para la elaboración de los materiales propuestos.

3.3.2.1. Método de Pechini: También conocido como el método de polimerización en gel, ya que es una variación al método de sol-gel. Los orígenes del protocolo del complejo polimerizante hacen referencia a la patente de Pechini en 1967 [45]. Fue utilizado por primera vez en la fabricación de condensadores de película delgada, empleando ácidos orgánicos capaces de capturar (quelar) iones metálicos formando complejos estables y un diol, que sirve como un disolvente durante la etapa de formación de complejo y que más tarde participa en la reacción

de poliesterificación para formar una red tridimensional de polímero con el metal incorporado en los complejos mixtos. Las sales metálicas adecuadas son introducidas en el etilenglicol (EG) después de la disolución con ácido cítrico (CA), que se añade en cantidades específicas para formar citrato de metal complejo. A continuación, la temperatura se debe aumentar a 100-130 °C para acelerar la formación de poliéster debido a la reacción entre el ácido cítrico y el etilenglicol. Después de la formación del gel tipo resina, la temperatura se aumenta aún más para eliminar el exceso de etilenglicol. La sustancia obtenida relativamente dura debe ser tratada a 450-600 °C para eliminar la materia orgánica presente. Los polvos obtenidos de esa forma, contienen una mezcla de óxidos metálicos distribuidos homogéneamente, carbonatos o a veces una sola fase intermedia de composición estequiométrica [17].

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.4.1. Difracción de rayos X (XRD): Esta técnica permite estudiar la estructura cristalina de las muestras obtenidas, así como la pureza de las fases y su grado de cristalinidad.

La difracción es un fenómeno físico basado en la dispersión de la radiación incidente sobre los átomos. Dicha dispersión puede ocurrir en todas las direcciones, no obstante cuando los rayos son dispersados en fase, se refuerzan, obteniéndose rayos difractados coherentes según la constitución de la red cristalina y la separación entre planos cristalinos. Los rayos dispersados estarán en fase completamente cuando la diferencia de fase sea igual a un número entero de n longitudes de onda. Esta relación se conoce como la ley de Bragg, y se establece por medio de la siguiente ecuación:

$$n * \lambda = 2 * d * \text{Sen}\theta \text{ (Ecuación 3) [20]}$$

Donde n es un número entero (orden de la difracción), λ es la longitud de onda del haz incidente/difractado, d es la distancia interplanar de una serie de planos de la red cristalina y θ es la mitad del ángulo entre los rayos incidentes y difractado.

A través de la determinación de la intensidad de los picos del difractograma respecto al ángulo θ , se pueden estudiar las características estructurales del sólido, tales como los parámetros de red e incluso las posiciones atómicas en la celda unitaria.

En general, la difracción de los rayos X es una técnica instrumental que permite la identificación de sustancias mono y policristalinas, así como el análisis cualitativo y cuantitativo de éstas. También permite el estudio de texturas, o la determinación del tamaño de los cristalitas [20].

3.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA): En el análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, el cambio de la masa de una muestra en una atmósfera específica, en función de la temperatura, y/o del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico), la temperatura va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante el experimento. La representación del cambio de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo y/o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [21]. En el presente trabajo, la técnica TGA fue utilizada para la determinación en la pérdida en masa en el complejo de oro, con el fin de adicionar correctamente la cantidad estequiometría necesaria para la síntesis de los materiales propuestos.

3.4.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM): Es una técnica que proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos. En esta técnica se barre la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales,

tales como electrones retrodispersados, secundarios y Auger (así que los fotones provenientes de la fluorescencia de rayos X). En esta técnica se utiliza un cañón y un sistema de focalización de electrones, al igual que un sistema de lentes de condensador magnético y objetivos, para reducir el tamaño del haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. La microscopia electrónica de barrido se realiza habitualmente en un ambiente de vacío de 10^{-1} a 10^{-10} Torr y a una temperatura ambiente [22].

3.4.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂): La reducción a temperatura programada es una técnica que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H₂ sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas. El instrumento utilizado para llevar a cabo estos experimentos es una termobalanza que permite obtener en función del tiempo o de la temperatura las variaciones de peso que sufre la muestra durante el proceso de reducción.

4. ESTADO DEL ARTE

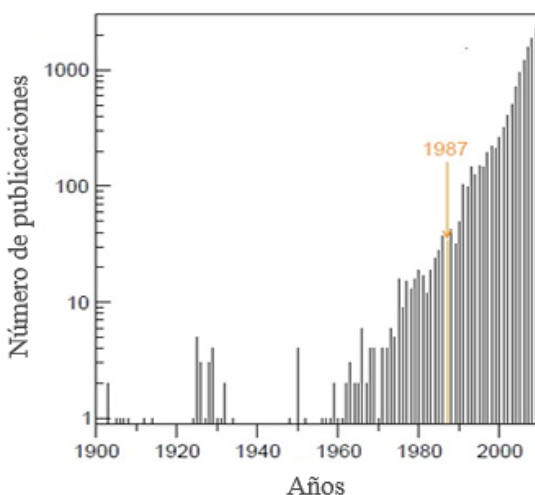
Cuando se habla del oro, usualmente conocido como el más noble de todos los metales, se dice que es “*catalíticamente muerto*” [23]. Los primeros resultados derivados del empleo de catalizadores de oro no superaban los alcanzados mediante el empleo de otros metales como Ni, Cu, Fe, entre otros. Poco tiempo después, aparecieron publicados una serie de estudios que sugerían que la baja actividad catalítica del oro no era necesariamente intrínseca, sino que dependía del método de preparación del catalizador y más concretamente de la dispersión y tamaño de la partícula metálica. De esta forma, autores como Bond y Sermon, mostraron que cuando el oro era convenientemente dispersado sobre sílice o alúmina, era capaz de activar el hidrógeno molecular catalizando la hidrogenación de olefinas y alquinos con relativamente buenos resultados. [24].

Este descubrimiento impulsó al empleo de catalizadores de oro en distintos procesos y como resultado, Hutchings y Haruta publicaron la hidroclicación de acetileno a cloruro de vinilo y la oxidación de CO a baja temperatura respectivamente. Por un lado, Hutchings, demostró que un catalizador de oro soportado, derivado de la impregnación de HAuCl_4 en carbón activo, resultaba ser el más activo y resistente a la desactivación en la reacción de hidroclicación de acetileno. Por otra parte, Haruta fue el primero en mostrar que el oro podía ser activo a temperatura ambiente y puso de manifiesto la importancia del soporte y de la preparación del catalizador en la actividad catalítica del metal [25]. Estos estudios revelaron resultados inesperados, al disminuir considerablemente la temperatura de reacción y aumentar la selectividad hacia los productos deseados, mostrando significativas ventajas frente a los metales comúnmente utilizados.

A partir de ese momento, la curiosidad por estudiar las posibles aplicaciones del oro, no solo en el campo de la catálisis sino en la biotecnología, los sistemas microelectrónicos y sensores, la ciencia de materiales y la nanotecnología, [26, 27,

15] ha conducido al aumento en el número de publicaciones y patentes de los últimos años, orientados a estudiar el incomparable comportamiento y funcionalidad de las partículas de oro de tamaño nanométrico (Figura 3).

Figura 3. Número de artículos relacionados con oro entre 1900-2010.



Con el fin de encontrar la explicación a las propiedades catalíticas del oro, los principales estudios están dirigidos al entendimiento de la formación de enlaces metal-metal y de los mecanismos de adsorción de moléculas pequeñas sobre la superficie [32]. Se aprecia en la configuración electrónica, una alta carga nuclear del átomo de oro ($Z=79$), los electrones de los orbitales s y p tienden a contraerse hacia el núcleo, mientras que aquellos de los orbitales d e incluso f , tienden a expandirse. Este comportamiento conocido como el efecto relativista favorece la disponibilidad de los electrones en el orbital d a formar enlaces con otras especies [29].

Así mismo, las partículas de tamaño nanométrico poseen mayor área expuesta y alta disponibilidad de electrones debido a la coordinación incompleta de su superficie, lo cual modifica las energías de enlace metal-metal y metal-adsorbato. Resultados de análisis por EXAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) muestran que el oro tiene números de coordinación bajos y que los enlaces que forma son

relativamente cortos [33]. Estas y otras características permiten comprender las propiedades superficiales que lo hacen activo hacia ciertas reacciones [34,35].

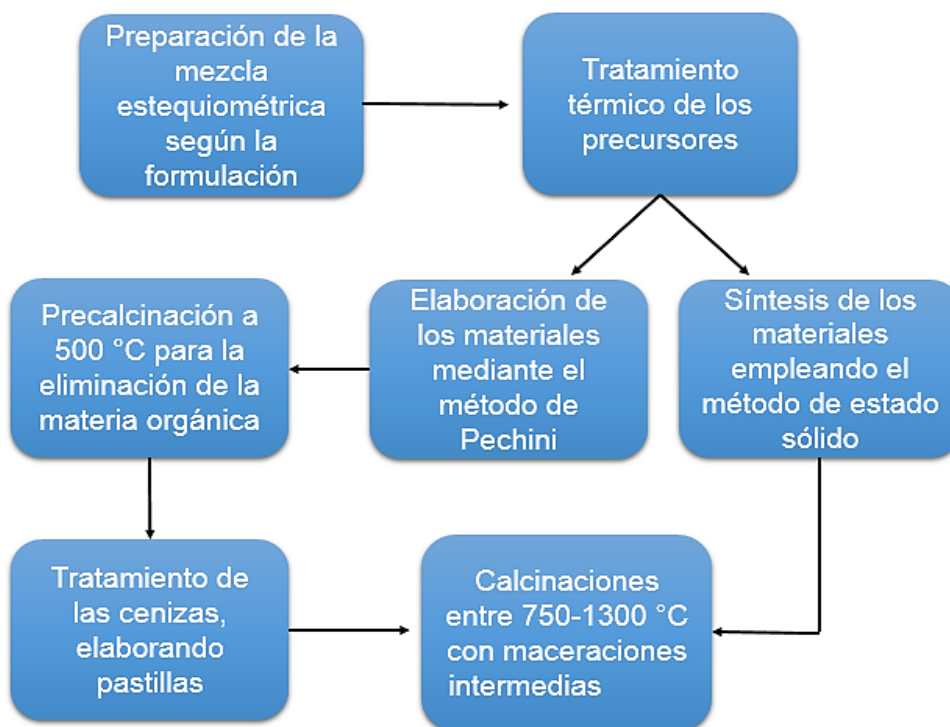
La química de los óxidos de oro, parece ser desconocida hasta alrededor de 1960, cuando Hoppe publicó un documento breve acerca de la obtención de oxoauratos alcalinos $AAuO_2$ y AAu_2O_5 ($A= K, Rb, Cs$), Na_3AuO_3 y Li_5AuO_4 [36, 37, 39, 40]. Transcurrió una década, hasta que los refinamientos de las estructuras cristalinas fueron reportados para la mayoría de estas fases ternarias [37], y casi 10 años más fueron necesarios para determinar la estructura cristalina del óxido binario Au_2O_3 [38]. Posteriormente, el óxido cuaternario La_4LiAuO_8 fue sintetizado por Abbattista *et al.* [41, 42], cuya estructura, relacionada al modelo Nd_2CuO_4 , ha sido presentada en la sección 3.2.2.

5. METODOLOGÍA

Para la consecución de los objetivos planteados en el proyecto de investigación, se planea seguir las siguientes etapas:

5.1. ETAPA 1: SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Figura 4. Esquema general de la preparación de los materiales.



5.1.1. Síntesis del precursor de oro: $[(\text{Au}(\text{NH}_3)_4) \cdot (\text{NO}_3)_3]$: El nitrato de tetraaminooro (III) fue preparado siguiendo la metodología propuesta por Skibsted y Bjerrum en 1974 [43]. A una solución sobresaturada de nitrato de amonio, la cual fue preparada a partir de 95 g de NH_4NO_3 disueltos en 70 mL de agua desionizada, se adicionó 0,7699 g de cloruro de oro (III) (Sigma Aldrich al 99%) disuelto en 0,5 mL de agua regia en relación 4:1 HCl- HNO_3 . El pH de esta solución fue ajustado a 7 empleando hidróxido de amonio al 28% en un baño de agua-hielo. La reacción

fue dejada en enfriamiento durante 24 horas y se obtuvo un precipitado de color blanco.

Este producto fue lavado con etanol en frío y secado al vacío para su posterior caracterización mediante espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

5.1.2. Síntesis de materiales con estructura tipo K_2NiF_4 : Las fases La_2NiO_4 y La_4LiMO_8 (M=Ni y Cu): Fueron preparadas empleando la ruta del citrato o método de Pechini; mezclando cantidades estequiométricas de La_2O_3 (Sigma Aldrich al 99,9% precalcinado a 1000 °C /1 hora), $NiCO_3$ (Alfa Aesar al 99%), CuO (Alfa Aesar al 99,7% precalcinado a 500 °C/1 hora) y $LiOH \cdot H_2O$ disueltos en ácido nítrico al 65%. Luego, los iones fueron complejados con ácido cítrico (AC) en relación molar 1:3 de catión:AC. Mientras, para la formación del gel, se empleó etilenglicol (EG) en proporciones molares 1:1,5 de AC:EG, llevando el sistema a un secado a 100°C hasta la obtención de un material viscoso. Finalmente el sólido obtenido, fue precalcinado a 300 y 500 °C para la eliminación de la materia orgánica, con la consecuente liberación de gases como NO_x y CO_x . Realizado dicho procedimiento, las cenizas fueron maceradas en un mortero de ágata, prensadas en forma de pellets y calcinadas entre 850-1300 °C durante 12 horas o más, a una rampa de calentamiento de 300 °C/hora.

El segundo procedimiento empleado se conoce como método cerámico o reacción por estado sólido, en el cual, las cantidades estequiométricas de los reactivos mencionadas anteriormente fueron mezcladas en un mortero de ágata, maceradas durante 2 horas, prensadas y calcinadas entre 750-850 °C durante 30 horas con dos maceraciones intermedias de 1 hora, lo que permite reducir el tamaño de partícula asegurando la homogeneidad de los reactivos y facilitando la difusión de las especies metálicas durante el tratamiento térmico.

5.1.3. Síntesis de materiales con estructura tipo Nd_2CuO_4 : El compuesto $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ fue sintetizado siguiendo la metodología propuesta por Kurzman [10] a través de la reacción por estado sólido, mezclando las cantidades estequiométricas de La_2O_3 (Sigma Aldrich al 99,9% precalcinado a 1000°C durante 1 hora), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ con un 50% de exceso (Merck al 98%) y el complejo de nitrato de tetraaminooro (III). Estos precursores fueron molidos en un mortero de ágata, prensados y calcinados durante 30 horas sobre una placa de alúmina, la cual contenía un lecho de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ estabilizando así el estado de oxidación del oro (Au^{3+}).

Luego se procedió a la sustitución del oro por níquel en pequeñas proporciones en la fase de $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, y oro por cobre en la fase de $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ mediante el método por estado sólido. En la Tabla 2 se detalla la información de la masa utilizada en las síntesis para la obtención de 2-3 g de cada sólido, siendo un **Si** para la obtención de la fase pura y un **No** para indicar la presencia de impurezas o la formación de un material con una estequiometría diferente a la deseada.

Tabla 2. Precursores, cantidades y fases sintetizadas.

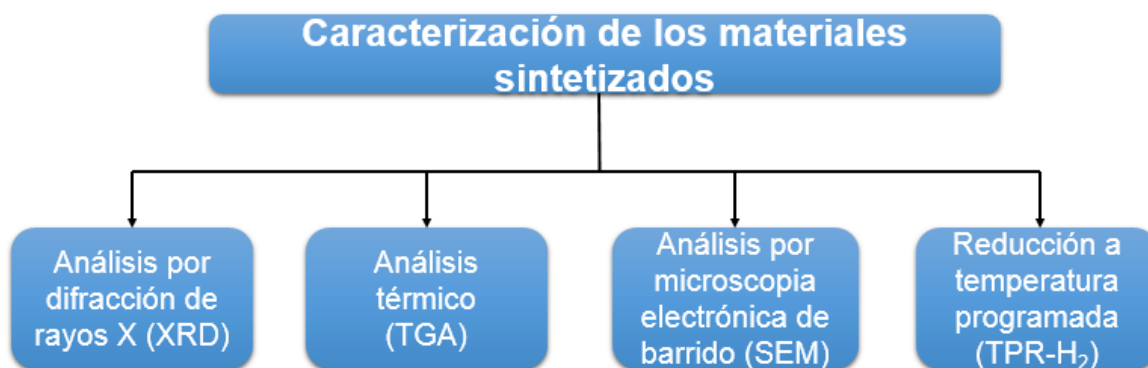
Fase	Precursores- masa (g)		Método Pechini	Estado Sólido
La_2NiO_4	La_2O_3	1,6270	Si	No
	NiCO_3	0,7210		
$\text{La}_4\text{LiNiO}_8$	La_2O_3	1,7394	Si	Si
	NiCO_3	0,3856		
	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,1679		
$\text{La}_4\text{LiCuO}_8$	La_2O_3	1,7282	Si	Si
	CuO	0,2110		
	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,1669		
$\text{La}_4\text{LiAuO}_8$	La_2O_3	0,7342	No	Si
	Complejo	0,5287		
	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,1416		
$\text{La}_4\text{LiAu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_8$ siendo $x=0,05$	La_2O_3	0,740	No	Si
	Complejo	0,5062		
	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,0714		
	NiCO_3	0,0082		
$\text{La}_4\text{LiCu}_{(1-x)}\text{Au}_x\text{O}_8$ siendo $x=0,05$	La_2O_3	1,7130	No	Si
	Complejo	0,0776		
	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,1654		
	CuO	0,1987		

No obstante, debido a la dificultad de obtener los materiales propuestos por los dos métodos de síntesis planteados, se reportan en este manuscrito los resultados de los materiales obtenidos mediante la reacción por estado sólido, para su análisis y posterior comparación.

5.2. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales mencionados anteriormente fueron caracterizados con una gran variedad de técnicas instrumentales para la identificación de grupos funciones para el caso del complejo de oro (nitrato de tetraaminooro (III)), confirmar la formación de las fases deseadas (estequiometría y estructura), morfología y tamaño de los granos.

Figura 5. Esquema general para la caracterización de los materiales sintetizados.



A continuación se describen las condiciones empleadas para la realización de los respectivos análisis.

5.2.1. Espectroscopia infrarroja (IR): Se empleó esta técnica para la identificación de los grupos funcionales del precursor de oro (nitrato de tetraaminooro (III)). Para ello fue utilizado un equipo de espectroscopia infrarroja marca BRUKER TENSOR-

27 con celda ATR, midiendo los espectros un intervalo de número de onda desde 500 a 4000 cm^{-1} .

5.2.2. Difracción de rayos X (XRD): Para caracterizar las fases cristalinas y la pureza de los materiales sintetizados, se empleó un espectrómetro de difracción de rayos X marca BRUKER D8 Advance con geometría Da Vinci. Las muestras fueron maceradas en un mortero de ágata para la reducción del tamaño (menor a 38 μm) y la muestra seleccionada fue colocada en un porta-muestra de polimetilmetracrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal, estas mediciones se realizaron bajo las siguientes condiciones: radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), voltaje de 40 kV, amperaje de 30 mA, rango de medición desde 10-140 $^\circ$ (2θ), intervalo de muestreo 0,01526 $^\circ$ (2θ), rendijas de divergencia: 0,6 mm, Soller primario: 2,5 $^\circ$, filtro de níquel, detector Lineal (LynxEye), barrido a pasos, tiempo de muestreo: 0,4 segundos.

Para ello se emplearán programas como Search Match, el cual permite rápidamente realizar un análisis cualitativo para verificar la fase sintetizada. Los datos de difracción fueron analizados usando por el método de Le Bail (preliminar a un refinamiento Rietveld, sin contenido de celda), usando el software Fullprof, (ver anexo A).

5.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA): El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo Instrument Discovery TGA, con un intervalo de $\pm 0,001 \text{ mg}$. Se empleó una cantidad de muestra específica (en un intervalo de 10 a 20 mg) utilizando las siguientes condiciones: Rampa de temperatura de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 700 $^\circ\text{C}$, y un flujo de N_2 de 50 mL/min.

5.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM): Para el análisis morfológico y la determinación del tamaño de grano de los materiales sintetizados, se utilizó un microscopio electrónico de marca QUANTA 650 FEG. Las muestras fueron

preparadas mediante la impregnación sobre un porta muestra, recubriéndolas con grafito con el fin de mejorar la conductividad eléctrica de la muestra, y así evitar su carga durante el estudio. Los parámetros operativos del equipo fueron: voltaje 10 a 20 kV, presión de vacío 6×10^{-4} - 4000 Pa, modo de análisis electrones secundarios (SE) y/o electrones retrodispersados (BSE), provisto de un detector: EDS [46].

5.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂): Para el estudio de la reducibilidad de las fases preparadas, los sólidos (150-200 mg) fueron sometidos a una rampa de calentamiento entre 50 a 1000 °C, mientras que una mezcla de gas reductor (H₂-Ar al 10%) fluye (50 mL/min) a través de la muestra.

Estos análisis fueron llevados a cabo en el laboratorio de caracterización de materiales de la UNAL, sede Medellín, en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 con detector TCD.

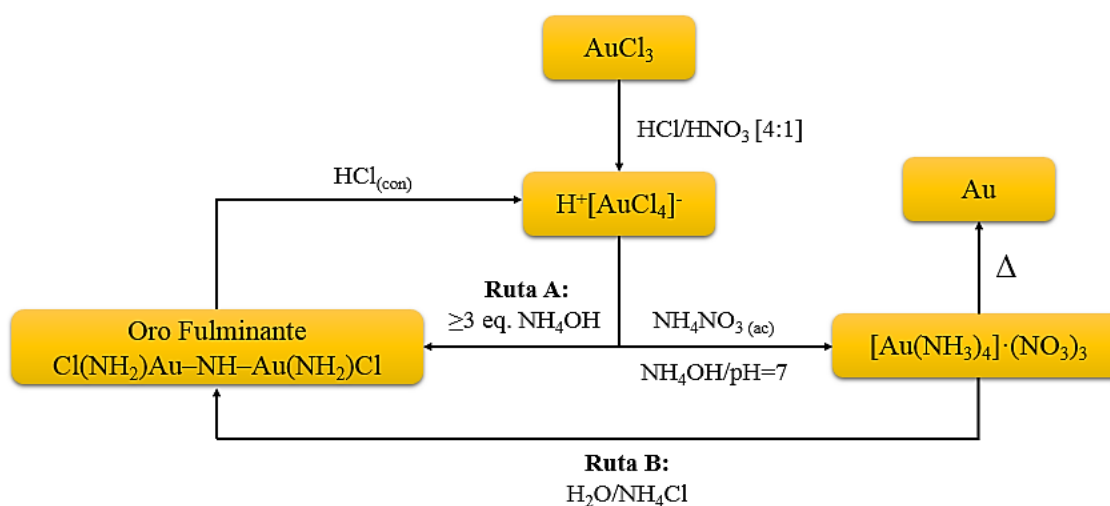
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. SÍNTESIS DEL PRECURSOR DE ORO: $[(\text{Au}(\text{NH}_3)_4)] \cdot (\text{NO}_3)_3$

En la búsqueda de precursores de oro con una mayor reactividad y fácil obtención, se llevó a cabo la elaboración del nitrato de tetraaminooro (III) siguiendo la ruta tal y como se presenta en la Figura 6. El objetivo de este protocolo, es la eliminación de los átomos de cloro que pueden causar interferencias en el proceso de síntesis de los materiales planteados, al formar fases estables; tal como es el caso del oxiclorigenato de lantano (LaOCl).

Un estudio en las condiciones experimentales permitió obtener otro derivado de oro llamado “oro fulminante”, un compuesto químico altamente reactivo, que según los reportes de Skibsted, Bjerrum y Steinhauser [43], corresponde a un sólido amorfo de color amarillo, que puede llegar a confundirse con el complejo de oro, y el cual es una sustancia explosiva. Este compuesto se obtiene al adicionar un exceso de hidróxido de amonio en el medio de reacción.

Figura 6. Ruta de síntesis para el complejo de oro y otros productos.



Se logró optimizar el proceso de síntesis del complejo de oro, teniendo rendimientos entre el 85 y el 90% en cada síntesis. Esto fue gracias a varios factores de los cuales se pueden mencionar: la formación de un complejo de $[\text{AuCl}_4]^-$, una especie más reactiva que el AuCl_3 , un ajuste del pH de la reacción en un valor de 7 y por último un lavado con una mezcla etanol-agua y un secado al vacío.

El nitrato de tetraaminooro (III) fue caracterizado por diversas técnicas instrumentales con el objetivo de estudiar ciertas características de las cuales, se pueden destacar las siguientes: identificación de grupos funcionales mediante espectroscopia infrarroja, pérdida de masa a través de TGA en atmósfera inerte, morfología mediante microscopia electrónica de barrido y análisis cristalográfico mediante difracción de rayos X de polvo.

En la Figura 7 se observa el espectro infrarrojo experimental, el cual es relativamente similar al reportado en la literatura (Figura 8 (a)).

Figura 7. Espectro IR del complejo de oro (III).

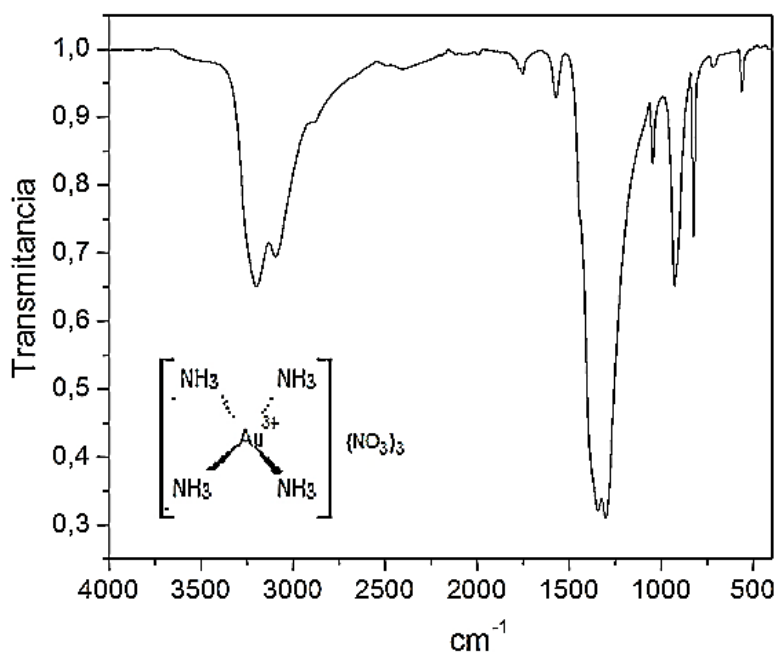
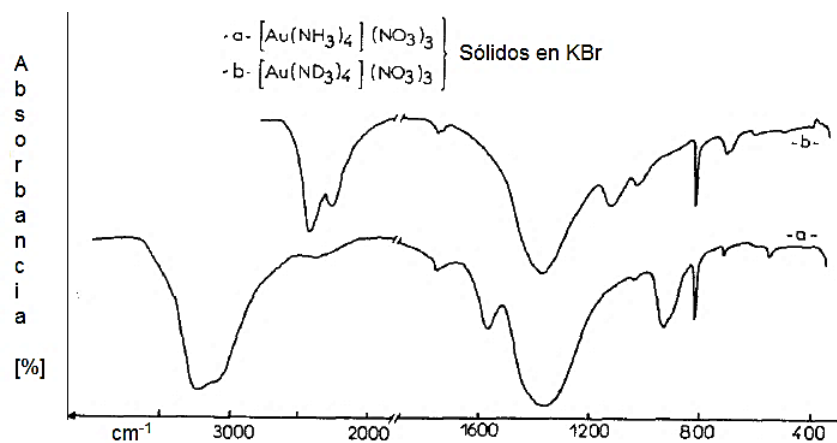


Figura 8. Espectro IR reportado en la literatura del complejo de oro (III) [50].



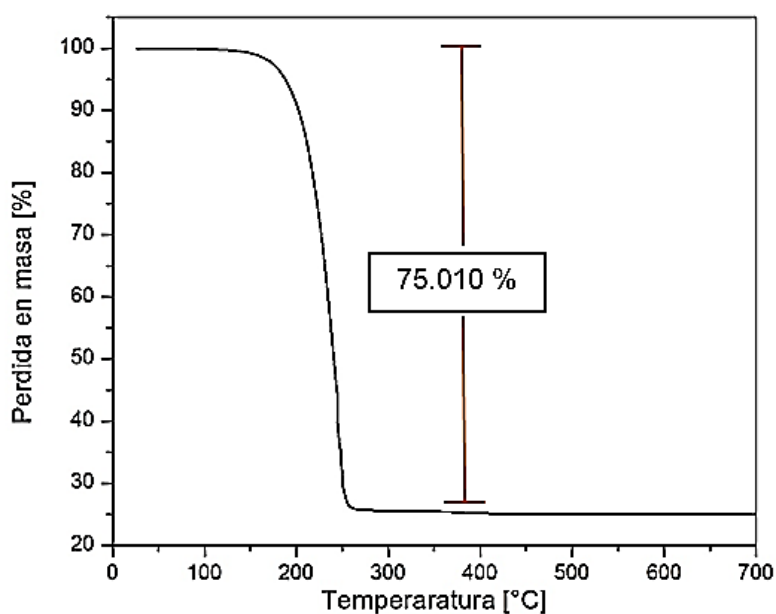
Como se puede apreciar en el contenido de la Tabla 3, todas las señales del espectro IR experimental asociadas al complejo del nitrato de tetraaminooro (III), concuerdan con los estudios de espectroscopia infrarroja y Raman realizados por Manfait, [50]. Se puede afirmar que el compuesto obtenido presenta los mismos grupos funcionales que la referencia citada.

Tabla 3. Frecuencias IR del complejo de oro, experimental vs. la literatura [50].

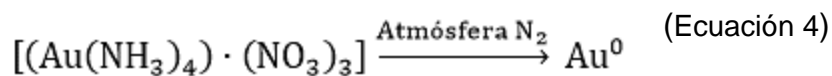
Número de onda experimental [cm ⁻¹]	Número de onda reportado en literatura [cm ⁻¹]	Descripción
3223	3220	Estiramiento asimétrico N-H (presentado por NH ₃)
3102	3105	Estiramiento simétrico N-H (presentado por NH ₃)
1570	1571	Deformaciones asimétricas de NH ₂
1337	1331	Deformaciones simétricas de NH ₂
1047	1044	Vibración simétrica débil del NO ₃ ⁻
936	936	Deformación asimétrica (balanceo) del NH ₃
822	822	Vibración asimétrica débil del NO ₃ ⁻
559	555	Vibración asimétrica de la interacción Au-N

Por otro lado, con el propósito de estudiar la composición del complejo y determinar la cantidad exacta del precursor de oro a utilizar en la síntesis de los óxidos mixtos, se empleó la termogravimetría (TGA). En la Figura 9, se puede apreciar la relación del cambio de masa del complejo en función de la temperatura. En el termograma puede observarse una pérdida en peso de aproximadamente 75%, que ocurre hasta los 300 °C.

Figura 9. Termograma del complejo de oro en atmósfera inerte.



No obstante, esta pérdida de masa relacionada con la descomposición térmica del complejo, no corresponde estrictamente a la fórmula del compuesto propuesto: $[(\text{Au}(\text{NH}_3)_4) \cdot (\text{NO}_3)_3]$, acorde a la reacción:



Teniendo en cuenta la información suministrada en la ecuación anterior, puede determinarse la masa residual teórica para el complejo de oro, dando como resultado lo siguiente:

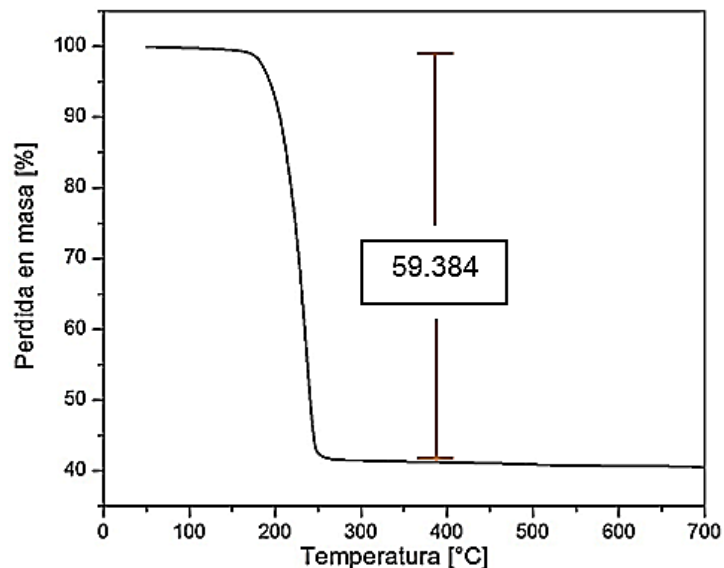
$$\% \text{ masa residual} = \frac{\text{Peso molecular del oro}}{\text{Peso molecular del compuesto}} * 100$$

(Ecuación 5)

$$\% \text{ masa residual} = \frac{196,966 \frac{g}{mol}}{451,102 \frac{g}{mol}} * 100 = 43,66 \%$$

Luego, de comparar el % de masa teórico con respecto al experimental (cerca al 25%), se supuso que el método de lavado no era el más adecuado, debido probablemente a la presencia de impurezas, como el nitrato de amonio. Así que se decidió modificar el método de secado original, el cual consistía en lavar los cristales con etanol absoluto en frío, por un procedimiento de lavado empleando una mezcla de etanol:agua=50:50. De esta forma, pudo obtenerse un sólido con un mayor grado de pureza, como puede inferirse de la Figura 10 y de la comparación de la masa residual del TGA (40,6%) al anterior cálculo (43,7%).

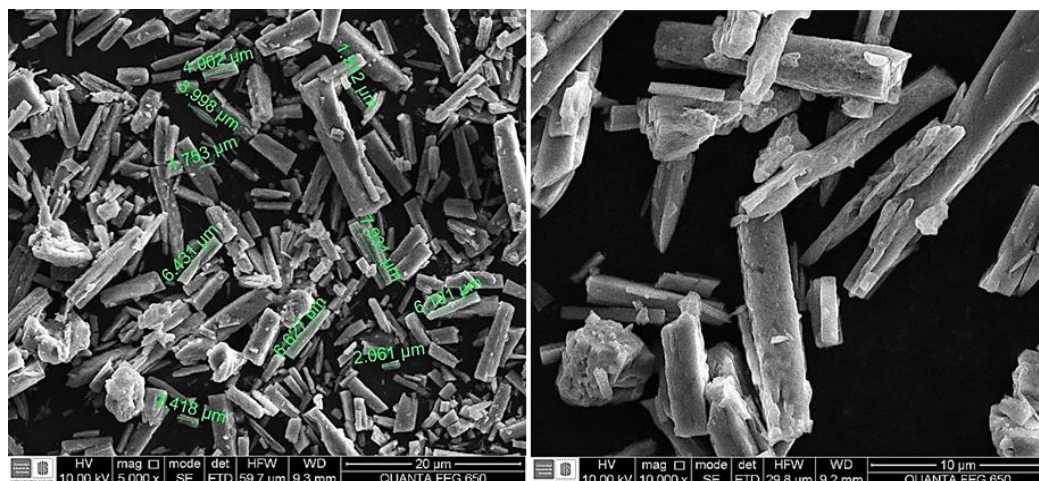
Figura 10. Termograma del complejo de oro-modificado en atmósfera inerte.



Respecto al análisis morfológico, puede observarse en la Figura 11, las micrografías SEM del complejo de nitrato de tetraaminooro (III) a diferentes grados de

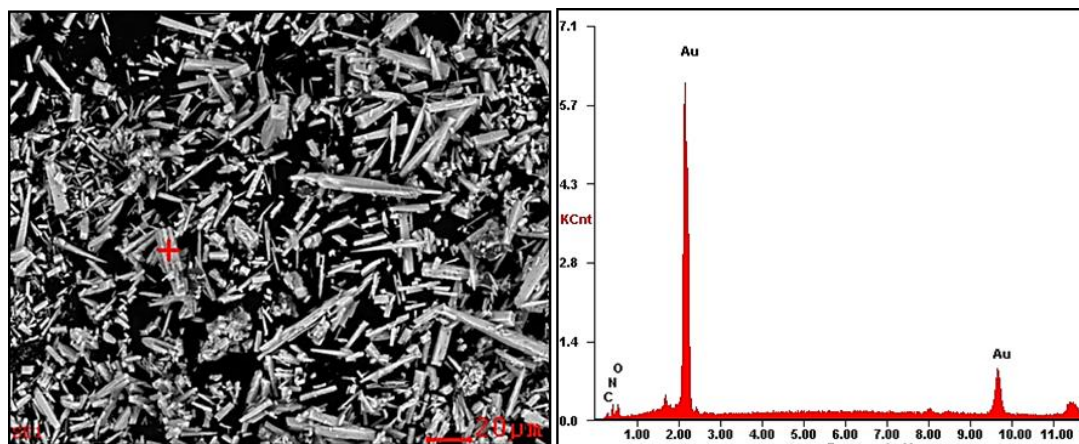
magnificación. Las ampliaciones realizadas 5000 y 10000x, permiten evidenciar que el compuesto cristaliza en forma de agujas, lo cual es un indicio de existencia de un eje preferencial de crecimiento.

Figura 11. Micrografías SEM en ES secundarios del complejo de oro.



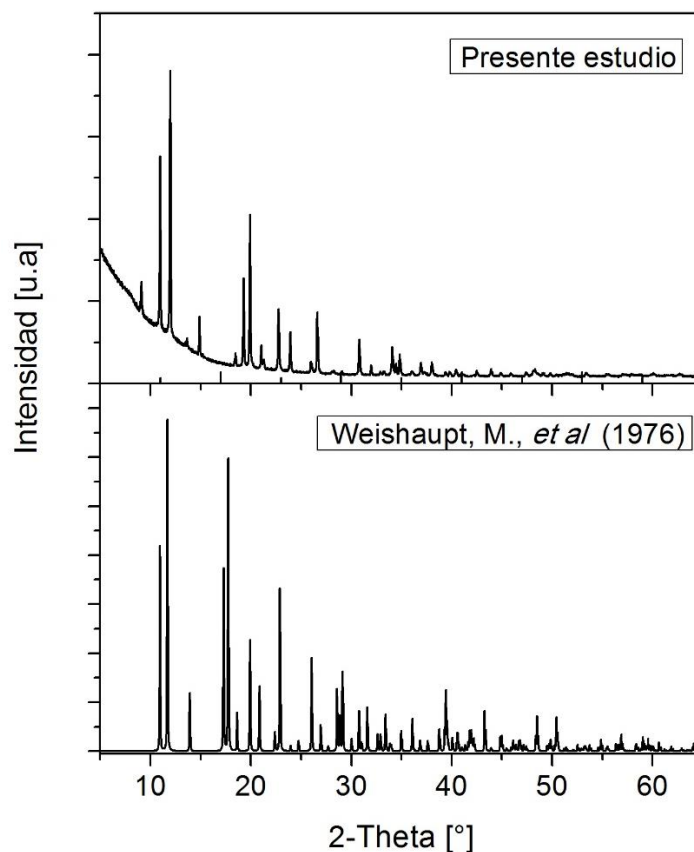
Adicionalmente, con el respectivo análisis EDS (ver Figura 12), se confirmó la presencia de los átomos que componen el precursor de oro sintetizado. Como se puede apreciar en la imagen, la señal correspondiente a la presencia de oro es la más intensa debido a su mayor peso atómico en comparación con los demás átomos presentes en la estructura. Resaltando que esta técnica no permite detectar con mucha precisión especies de bajo peso atómico.

Figura 12. Análisis EDS para el complejo de oro.



Finalmente, se presenta en la Figura 13 el perfil de difracción de rayos X de polvo, del complejo nitrato de tetraaminooro(III).

Figura 13. Perfil XRD experimental y reportado del complejo de oro.



Este difractograma se pudo indexar usando en una celda monoclinica de grupo espacial P_2/m y una vez hecho el refinamiento estructural por el método de LeBail, se obtuvieron los resultados de parámetros de red expuestos en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos de la estructura cristalina para el nitrato de tetraaminooro (III).

	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
PDF: 000-70-0220	Ortorrónico	Cmmm	7,24300	13,80500	5,30200	-----	530,145
Experimental	Monoclónico	P_2/m	13,1492(8)	8,0892(3)	10,9794(4)	94,5594(0)	1164,155(2)
Factor de Ajuste: R_p (%)=5,89; R_{wp} (%)=7,56; R_{exp} (%)=5,36; χ^2 =1,99							

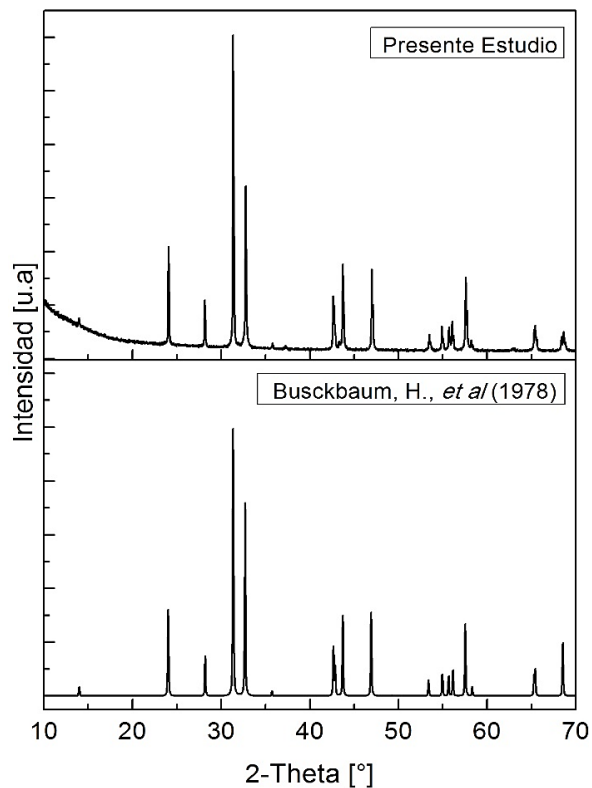
Con los resultados obtenidos para este compuesto y en comparación con los trabajos realizados de Weishaupt [57], se puede afirmar que se trata de un nuevo polimorfo de menos simetría y con un volumen de celda mayor. El estudio por XRD de monocristal está todavía en curso.

6.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES MEDIANTE XRD

6.2.1. Óxidos con estructura tipo K_2NiF_4 : En la Figura 14, se puede apreciar la comparación gráfica entre el difractograma experimental y el respectivo reporte de literatura para la fase de La_2NiO_4 [PDF number 000-70-1333].

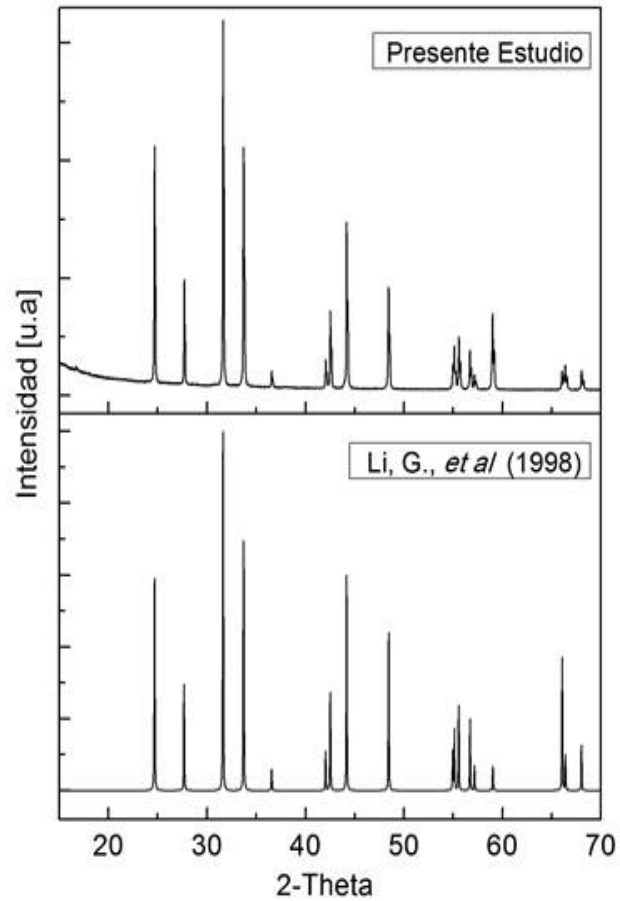
Como se observa, hay una buena concordancia entre los dos perfiles, a excepción de los picos 2θ a 37° y 63° de muy baja intensidad, correspondientes a una impureza de NiO.

Figura 14. Perfil XRD experimental y reportado para la fase La_2NiO_4 .



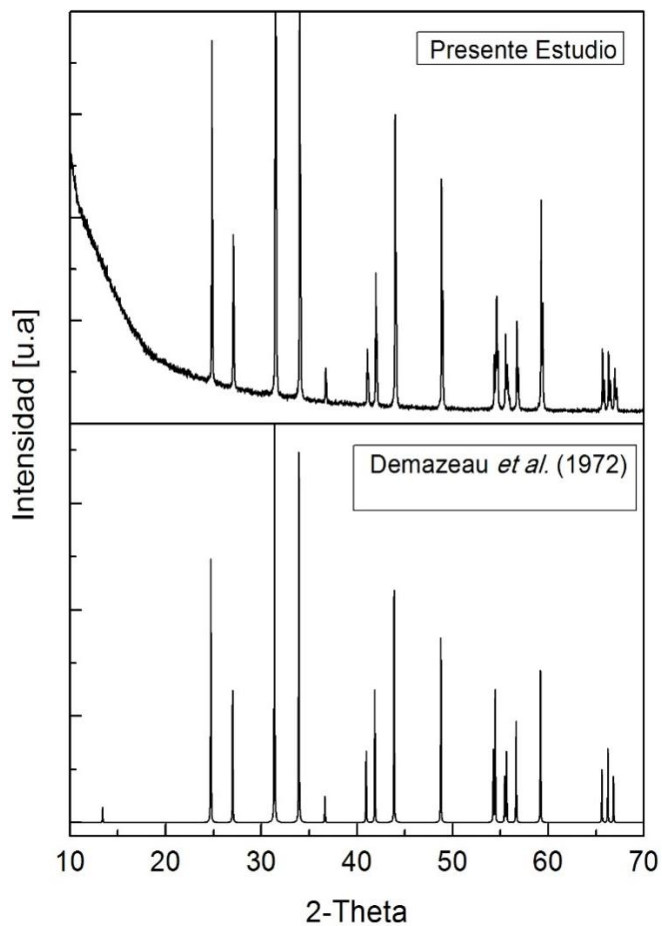
A continuación se presentan los resultados XRD de la fase $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$, resaltando que la identificación preliminar se llevó a cabo empleando el programa Search March, el cual indicó que la única fase formada fue $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ (PDF number 000-52-1671).

Figura 15. Perfiles XRD experimental y reportado para la fase $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$.



En la Figura 16, se puede apreciar el difractograma experimental en comparación al reporte de la base de datos (PDF number 000-25-0478) para la fase de $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$.

Figura 16. Perfiles XRD experimental y reportado para $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$.

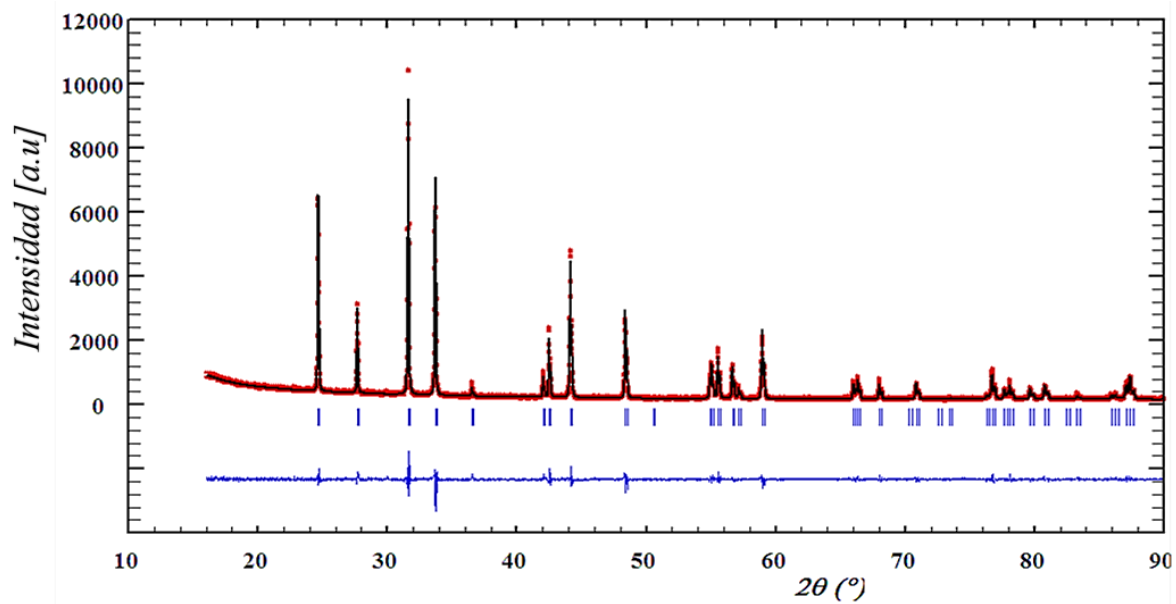


Mediante el método de LeBail, se logró determinar los parámetros de celda para los materiales pertenecientes a esta familia tal y como se puede apreciar en la Tabla 5. Así mismo, en la Figura 17 se presenta el ajuste gráfico del refinamiento estructural para la muestra de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$, los puntos rojos representan los valores experimentales, la línea negra la simulación y la línea azul, la diferencia entre ambos, reflejando el adecuado refinamiento estructural.

Tabla 5. Parámetros de celda y factores de ajuste para las estructuras tipo K_2NiF_4 .

La_2NiO_4	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
PDF 000-70-1333	Tetragonal	I4/mmm	3,869	12,646	189,30
Experimental	Tetragonal	I4/mmm	3,8645(1)	12,674(5)	189,27(1)
Factores de Ajuste R_p (%)=4,19 R_{wp} (%)=5,46 R_{exp} (%)=4,13 χ^2 =1,74					
La_4LiNiO_8					
PDF 000-52-1671	Tetragonal	I4/mmm	3,7553	12,8872	181,739
Experimental	Tetragonal	I4/mmm	3,75787(4)	12,88453(5)	181,950(1)
Factores de Ajuste R_p (%)=3,65 R_{wp} (%)=4,68 R_{exp} (%)=3,40 χ^2 =1,89					
La_4LiCuO_8					
PDF 000-25-0478	Tetragonal	I4/mmm	3,731	13,20	183,749
Experimental	Tetragonal	I4/mmm	3,72619(4)	13,18944 (2)	183,128(3)
Factores de Ajuste R_p (%)=4,25 R_{wp} (%)=5,44 R_{exp} (%)=3,87 χ^2 =1,97					

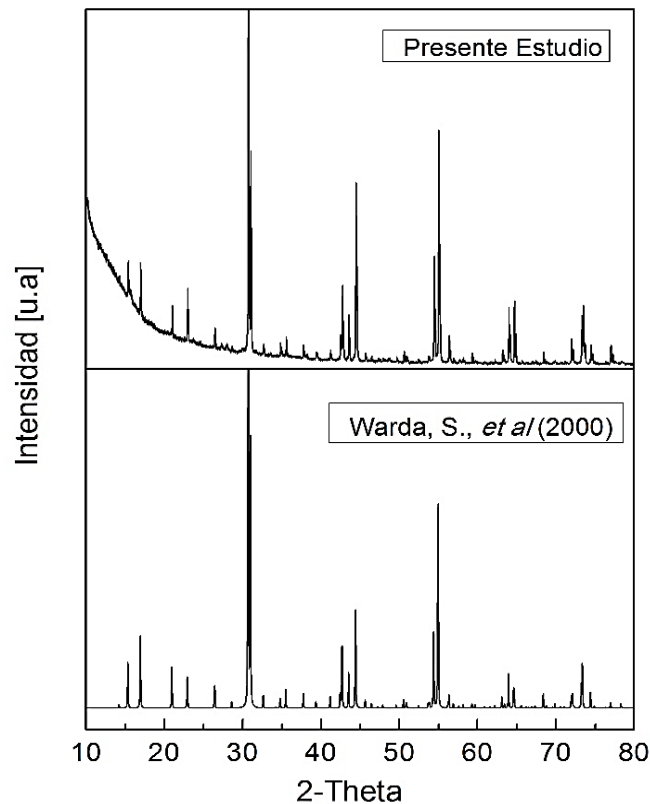
Figura 17. Resultado gráfico del ajuste LeBail para el compuesto La_4LiNiO_8 .



6.2.2. Materiales con estructura tipo Nd_2CuO_4 : El óxido mixto $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ fue preparado por primera vez por Abbatisa *et al.* [41]. Inicialmente se creía que este material adoptaba una estructura tipo K_2NiF_4 , con capas octaédricas compartidas por átomos de Li^+ y Au^{3+} . Sin embargo, un estudio de difracción de rayos x de monocristal realizado por Warda *et al.* [42], reveló que el sólido presentaba una superestructura basada en el compuesto Nd_2CuO_4 . Así, el compuesto $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ puede ser descrito como un sistema de capas cuadradas de LiO_4 y AuO_4 , separados por dos capas compuestas por celdas tipo fluorita de átomos de La y O.

Es importante resaltar que para la síntesis de este compuesto, se empleó como precursor de oro el complejo de nitrato de tetraaminooro(III) y el hidróxido de oro (III). En ambos casos se obtuvo la fase con alto grado de pureza como se muestra a continuación.

Figura 18. Perfiles XRD experimental y reportado para la $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$.



En la Tabla 6, se condensan los parámetros de red obtenidos, a partir del refinamiento estructural para fase $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$. Como puede ser examinado, hay una evidente congruencia entre los resultados experimentales y el reporte en el PDF number 000-70-5136, lo cual indica que el compuesto sintetizado está puro.

Tabla 6. Parámetros de red y factores de ajuste de $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$.

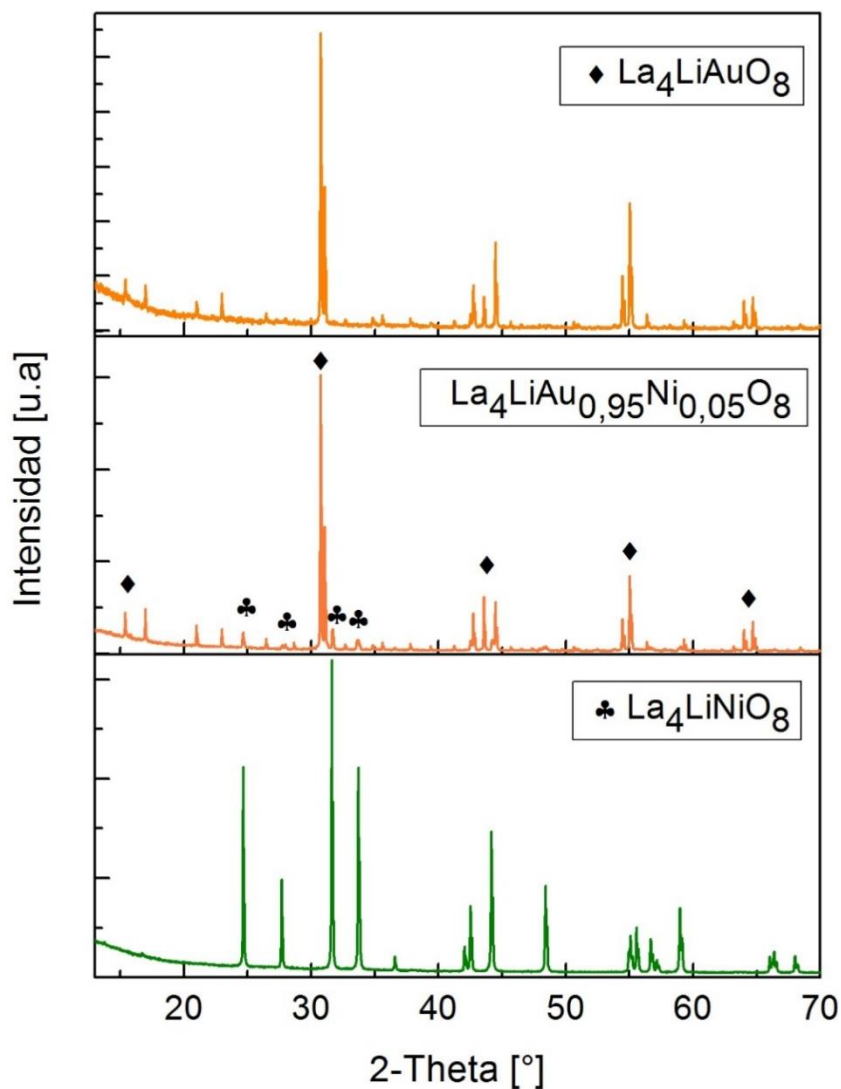
$\text{La}_4\text{LiAuO}_8$	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
PDF 000-70-5136	Ortorrómbico	Ammm	5,768	5,762	12,466	414,310
Experimental	Ortorrómbico	Ammm	5,7595 (2)	5,7596(2)	12,463(5)	413,45(2)
Factores de Ajuste		R_p (%)=4,12	R_{wp} (%)=5,83	R_{exp} (%)=4,40	$\chi^2=1,75$	

6.2.3. Estudio de la sustitución por Ni o Au en las fases de La_4LiMO_8 (M= Au y Cu): Según los reportes de Li y Mattheiss [58], afirman que los metales de transición como el Ni y el cobre en estructuras como $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ y $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ presentan coordinación octaédrica formada con los átomos de oxígeno. A partir esta información, se plantea de obtener un material el cual pueda permitir la incorporación de átomos de Ni en una estructura tipo Nd_2CuO_4 como $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ ya que como se puede observar en la Tabla del anexo 2, El Au y el Ni, pueden presentar coordinaciones octaédricas en estados de oxidación alto (3+), permitiendo así la formación de materiales que contengan características físicas y químicas de las familias que se mencionan en el presente trabajo. A continuación se presentan los respectivos análisis para las sustituciones planteadas.

6.2.3.1. Análisis estructural para el compuesto $\text{La}_4\text{LiAu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_8$: En la Figura 19 se presentan los difractogramas del compuesto $\text{La}_4\text{LiAu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_8$, considerando la posible sustitución del oro por níquel en la estructura $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$. Un análisis cualitativo empleando el programa Search March, mostró que no se logró la obtención de una sola fase cristalina, sino una mezcla de los compuestos

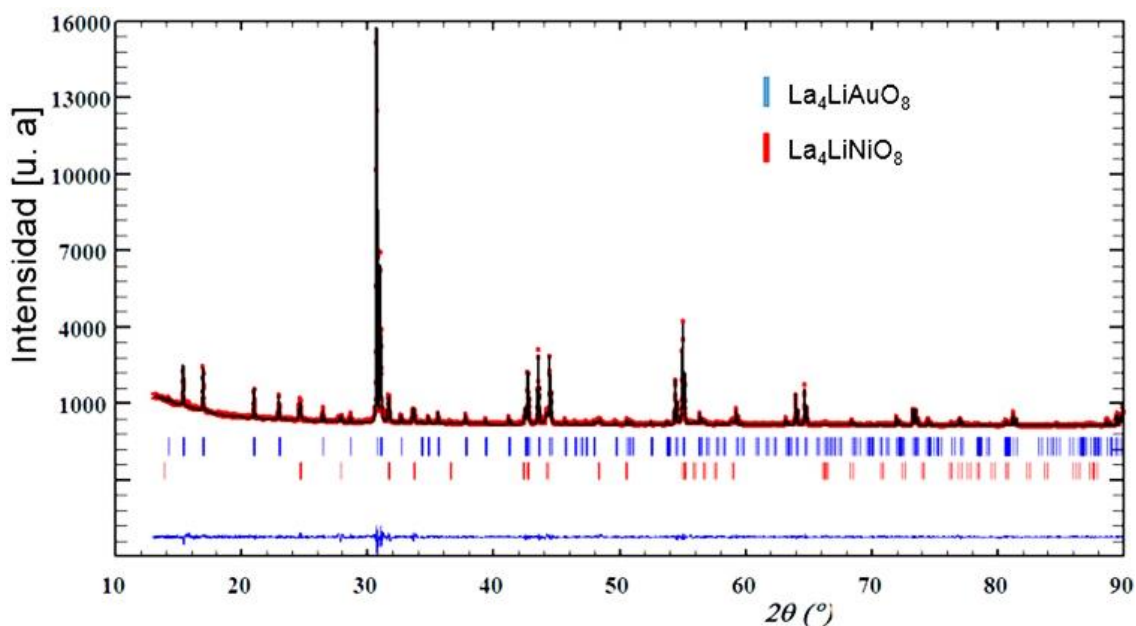
donde la fase mayoritaria corresponde a $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, de acuerdo con la estequiometría planteada.

Figura 19. Perfiles XRD de las fases $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, $\text{La}_4\text{LiAu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_8$ y $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$.



Posteriormente, se realizó un refinamiento de los parámetros de celda para este material, con el propósito de conocer el desvío en los valores de los parámetros en comparación a los obtenidos con las fases puras. En la Figura 20, se puede apreciar el ajuste gráfico utilizado para el respectivo refinamiento del difractograma.

Figura 20. Resultado gráfico del ajuste LeBail con 2 fases para el compuesto $\text{La}_4\text{LiAu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_8$.



Según la información recopilada en la Tabla 7, se afirma que no existe una incorporación del níquel en la estructura $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, ya que al comparar los valores de las constantes de celda de las fases, se encuentran en el intervalo de precisión de los datos obtenidos para las fases puras.

Tabla 7. Parámetros de red y factores de ajuste de la estructura $\text{La}_4\text{LiAu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_8$ y su comparación con las fases no sustituidas.

Estructura		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	
$\text{La}_4\text{LiAu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_8$	$\text{La}_4\text{LiAuO}_8$	5,7594(2)	5,7595(3)	12,4634(3)	413,43(2)	
	$\text{La}_4\text{LiNiO}_8$	3,766(4)	3,766(4)	12,799(2)	181,53(4)	
Factores de Ajuste R_p (%)=5,95 R_{wp} (%)=8,28 R_{exp} (%)=5,58 χ^2 =2,21						
Constantes de celda de las fases sintetizadas						
Estructura	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{La}_4\text{LiNiO}_8$	Tetragonal	I4/mmm	3,75787(4)	3,75787(4)	12,88453(5)	181,950(1)
$\text{La}_4\text{LiAuO}_8$	Ortorrónico	Ammm	5,7595 (2)	5,7596(2)	12,463(5)	413,45(2)

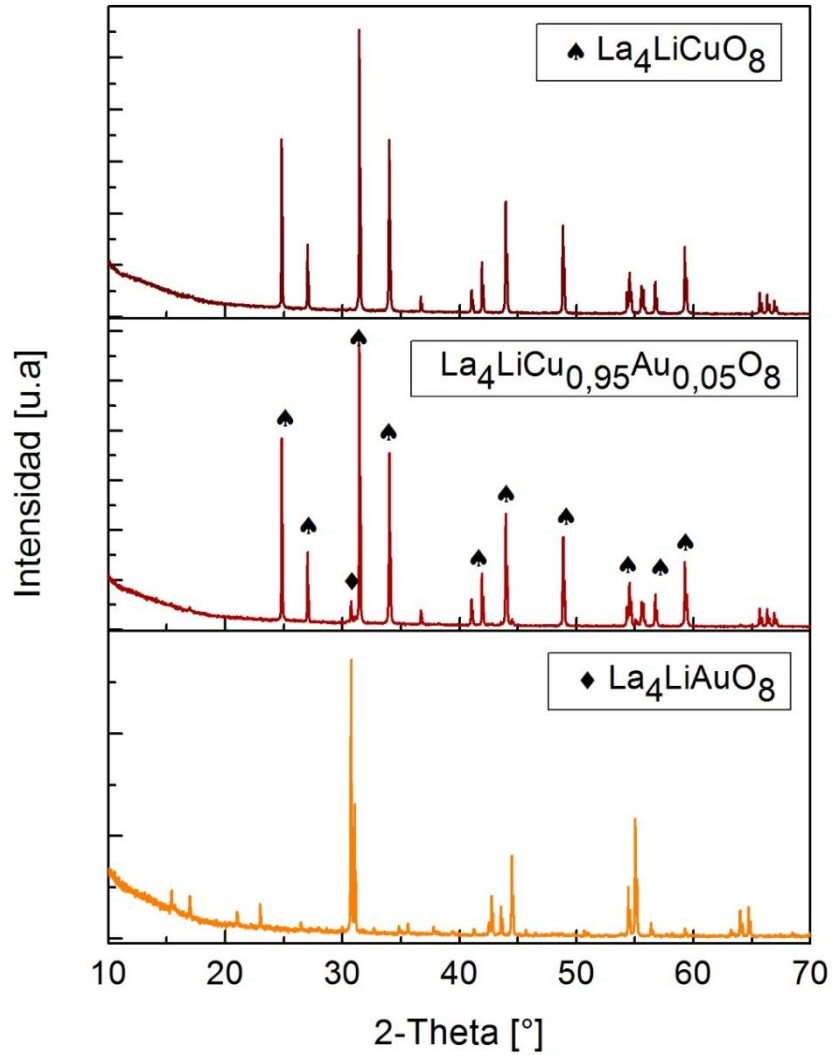
Otro aspecto a tener en cuenta en este estudio, es la coordinación que presenta cada metal de transición con respecto al átomo de litio presente en la estructura. El análisis de difracción de neutrones, realizado en el trabajo de Kurzman, afirma que existe una fuerte interacción entre los planos conformados por el átomo de litio (LiO_4) y los planos formados por el átomo de oro (AuO_4) en la estructura de $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ [54], y los octaedros de litio (LiO_6) y níquel (NiO_6) presentes en la estructura $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ según los reportes de Abbatista y Li [41,51].

Con lo anterior, se afirma que no existe una sustitución del oro por níquel para la estructura planteada, ya que el sistema presenta para cada metal de transición una coordinación e interacción diferente con el átomo de oxígeno y litio, además de los diferentes tamaños iónicos que estos presentan.

6.2.3.2. Análisis estructural para el compuesto $\text{La}_4\text{LiCu}_{0,95}\text{Au}_{0,05}\text{O}_8$: Tras la dificultad presentada en la incorporación de Ni en la fase $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, se planteó la hipótesis, en la cual se podría sustituir cierto porcentaje de Au en la fase $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$, ya que estos metales de transición comparten ciertas características químicas debido a que pertenecen a la misma familia en la tabla periódica. Por ello, el interés de estudiar la química de este material en el presente trabajo, con el fin de conocer su compatibilidad con otros metales, además, ellos pueden presentar coordinaciones octaédricas permitiendo la obtención de la estequiometría planteada, según la información en la tabla de Shannon [59].

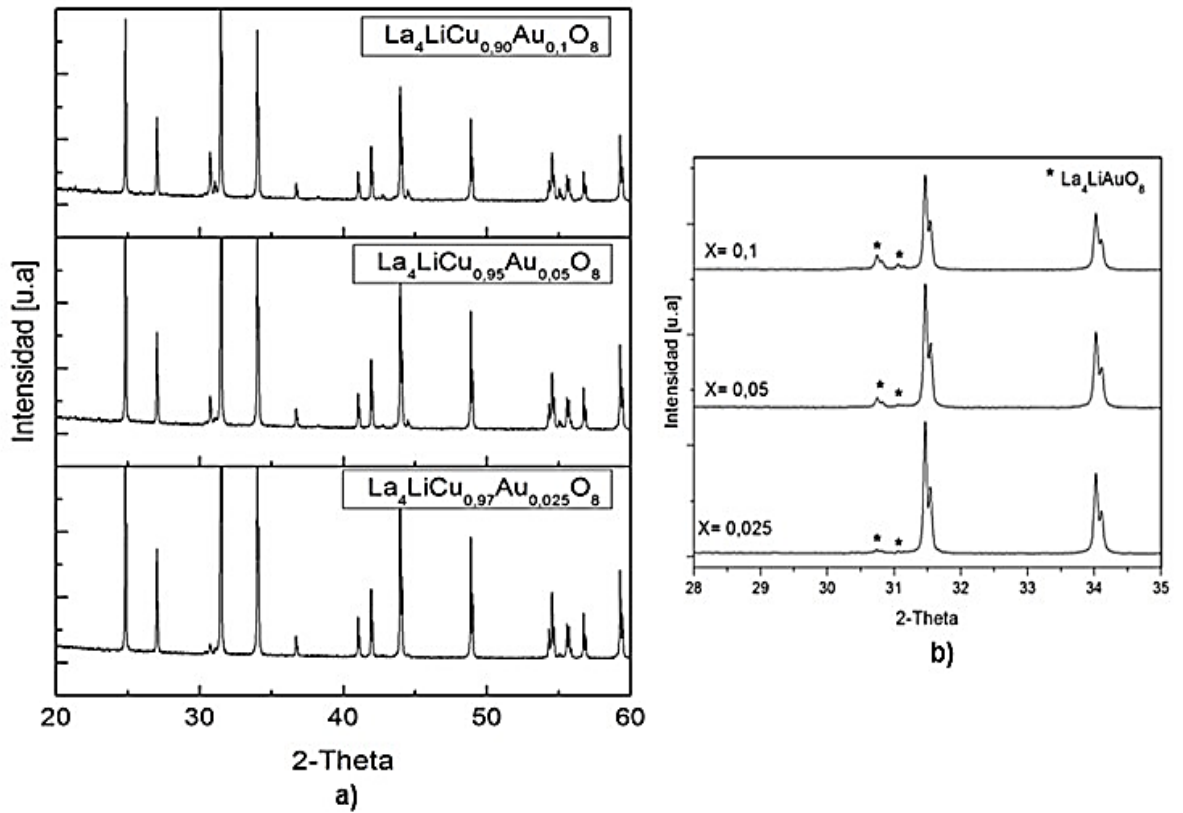
A continuación se presentan los resultados obtenidos para las diferentes sustituciones realizadas para la fase de $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$, empleando el complejo de oro mediante la reacción por estado sólido.

Figura 21. Perfiles XRD de las fases puras y la sustitución cobre-oro.



Como se presenta en la Figura 21, al realizar la respectiva sustitución de cobre por 5% de oro en $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$, se puede observar la formación de una mezcla bifásica de tipo “ $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ ” + “ $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ ”, siendo mayoritaria la fase de tipo $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$. Al disminuir la cantidad de oro en sustitución a 2,5%, la intensidad de la fase de estructura $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ disminuye sin desaparecer totalmente (Figura 22).

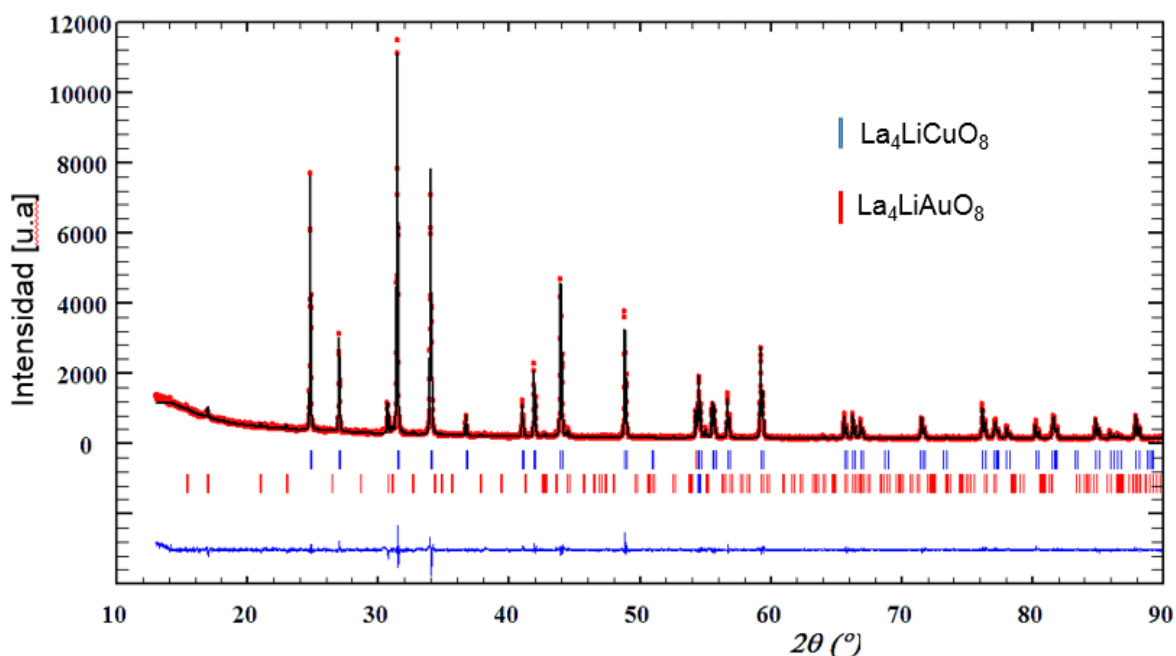
Figura 22. a) Perfiles XRD de $\text{La}_4\text{LiCu}_{(1-x)}\text{Au}_x\text{O}_8$ (siendo $x=0,025, 0,05, 0,1$) **b)** Zoom en la región $2\theta= 28^\circ\text{-}35^\circ$.



En la Figura 22(b), se pueden observar los picos de mayor intensidad de la fase $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ ampliados en el intervalo entre 28 y 35 2θ , las demás señales se superponen con la fase de cobre o debido al bajo porcentaje de la sustitución, la señal se confunde con la línea base del difractograma.

Con el propósito de corroborar lo afirmado anteriormente, se realizó el respectivo refinamiento de la fase sustituida al 5% en oro, con el objetivo de poder comparar los parámetros de red de las fases sustituidas con las fases sin sustituir. Dicho resultado se puede apreciar a continuación (Figura 23).

Figura 23. Resultado gráfico del ajuste LeBail con 2 fases para el $\text{La}_4\text{LiCu}_{0,95}\text{Au}_{0,05}\text{O}_8$.



En los datos presentados en la Tabla 8, se puede observar que los valores de las constantes de celda obtenidas en el material al cual se intentó realizar una sustitución del 5% en oro, se encuentran en el intervalo de precisión de los datos obtenidos en el respectivo refinamiento de las fases individuales, lo que significa que la sustitución real de la fase de cobre con oro no se obtuvo.

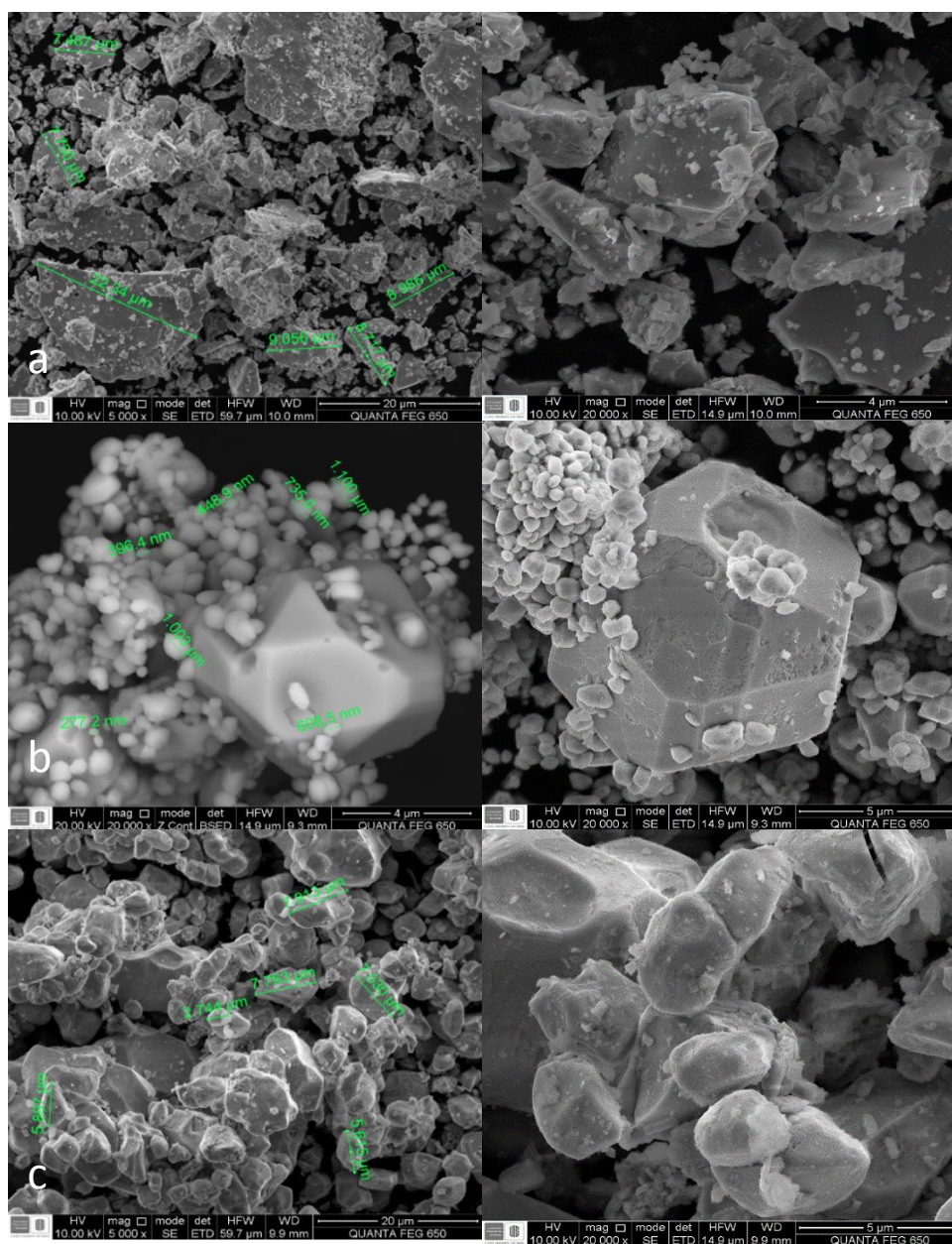
Tabla 8. Parámetros de red y factores de ajustes para $\text{La}_4\text{LiCu}_{0(1-x)}\text{Au}_x\text{O}_8$.

Estructura		a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å ³)	
$\text{La}_4\text{LiCu}_{0,95}\text{Au}_{0,05}\text{O}_8$	$\text{La}_4\text{LiCuO}_8$	3,72637 (5)	3,72637 (5)	13,1938(2)	183, 226(3)	
	$\text{La}_4\text{LiAuO}_8$	5,760(1)	5,756(1)	12,466(1)	413,4(1)	
Factores de Ajuste R_p (%)=5,12 R_{wp} (%)=6,84 R_{exp} (%)=5,46 $\chi^2=1,57$						
Constantes de celda de las fases sintetizadas						
Estructura	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å ³)
$\text{La}_4\text{LiCuO}_8$	Tetragonal	I4/mmm	3,72619(4)	3,72619(4)	13,1894 (2)	183,128(3)
$\text{La}_4\text{LiAuO}_8$	Ortorrombico	Ammm	5,7595 (2)	5,7596(2)	12,463 (5)	413,449(2)

6.3. ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LOS SÓLIDOS MEDIANTE SEM-EDS

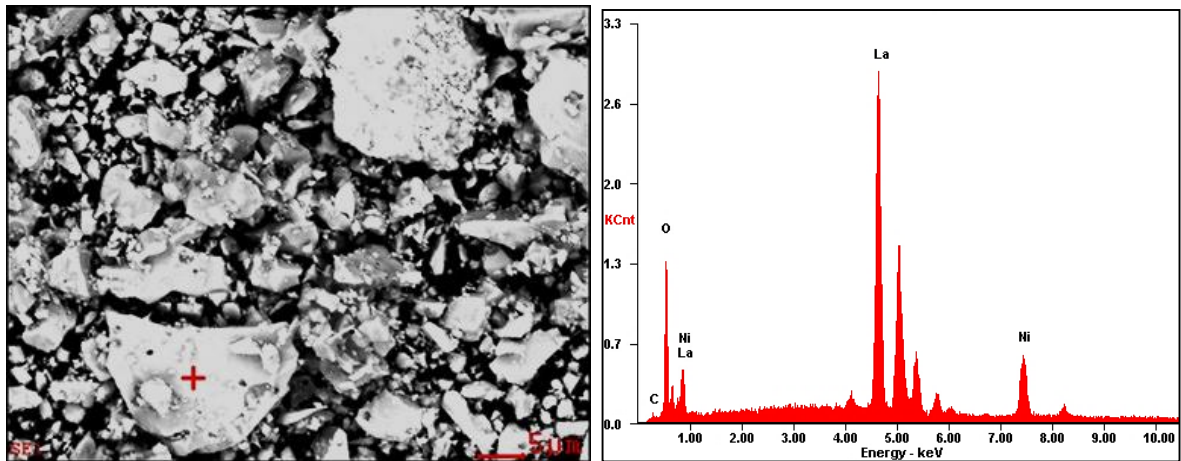
6.3.1. Óxidos con estructura K_2NiF_4 : Los resultados del análisis por SEM para las muestras de La_2NiO_4 , La_4LiNiO_4 , La_4LiCuO_4 , sintetizadas por estado sólido se presenta en la Figura 24.

Figura 24. Micrografías SEM. a) La_2NiO_4 ; b) La_4LiNiO_8 ; c) La_4LiCuO_8 .



En el análisis microestructural de La_2NiO_4 , las ampliaciones fueron de 5000 y 20000x en orden de magnitud, evidenciando la variedad de tamaño y forma de los granos obtenidos. No obstante esto no es sorprendente, considerando el método de síntesis y las altas temperaturas a las que fue sometido el material. Además el análisis elemental por EDS, confirmó la presencia de los elementos químicos que componen la estequiometría planteada tal y como se puede observar en la Figura 25.

Figura 25. Micrografías SEM-EDS de la fase de La_2NiO_4 .



En la Figura 24(b), se puede observar las micrografías del compuesto $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ evidenciando en primera instancia los granos por contraste químico y en el segundo por contraste topológico, empleando la detección por electrones retrodispersados y secundarios, respectivamente. Las ampliaciones realizadas a 10000 y 20000x permiten apreciar la forma romboédrica de los granos, así como la variedad en el tamaño.

Finalmente, la morfología presentada para el compuesto $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$, presenta una gran variedad de granos tanto en su forma como en su tamaño; esto se debe a la baja temperatura de síntesis en comparación a la empleada en la fase La_2NiO_4 . Las

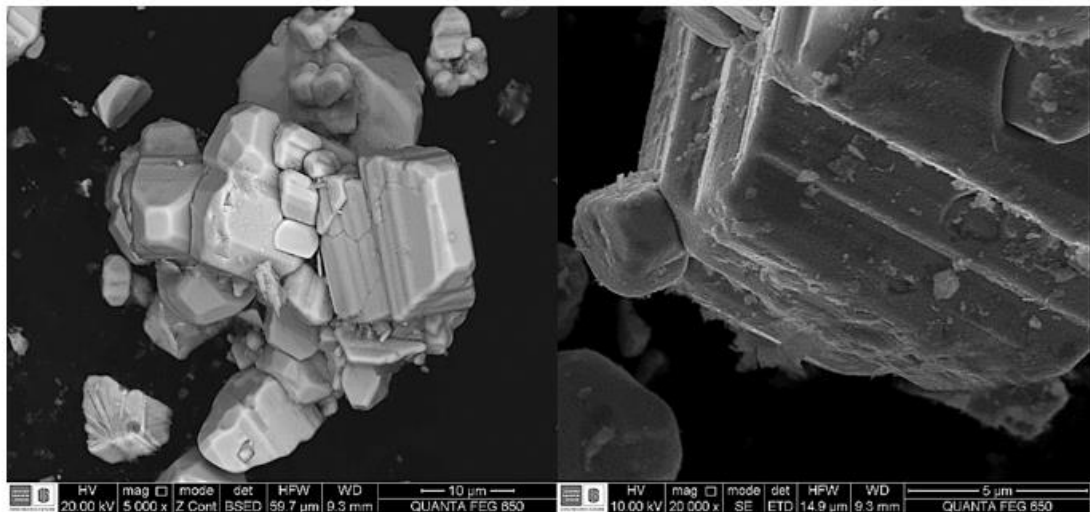
ampliaciones de 5000 y 20000x en orden de magnitud, muestran una homogeneidad en el material sintetizado.

6.3.2. Óxidos con estructura Nd_2CuO_4 : Para el estudio morfológico de este tipo de estructura, se utilizaron los modos de electrones retrodispersados (BSE) y secundarios (SE) como métodos de detección.

Las micrografías del compuesto $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ basadas en ampliaciones a 5000 y 20000x, revelan la presencia de un material compacto, conformado por aglomerados de tamaño heterogéneo, como se aprecia en la Figura 26. De este sólido, sobresalen granos que exhiben caras planas, que podrían ser definidos como prismas trapezoidales.

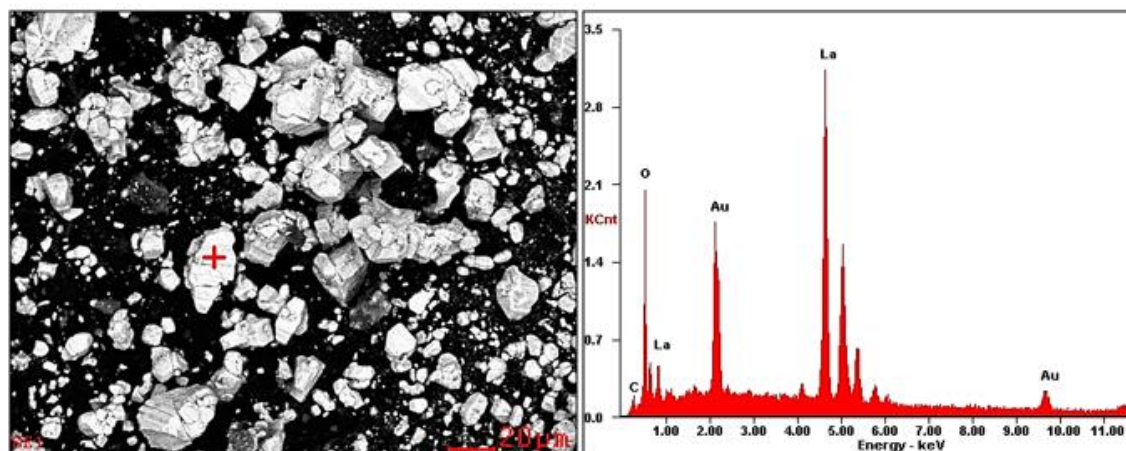
La morfología anteriormente expuesta, concuerda con las referencias bibliográficas, al considerar que se trata de un compuesto estructuralmente descrito, en términos de un apilamiento de capas.

Figura 26. Micrografías FESEM del compuesto $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$.



Usando la técnica EDS, se confirma la presencia de los átomos que componen el material sintetizado con excepción el litio debido a su bajo número atómico, tal y como se puede observar en la Figura 27.

Figura 27. Micrografías SEM-EDS del compuesto $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$.

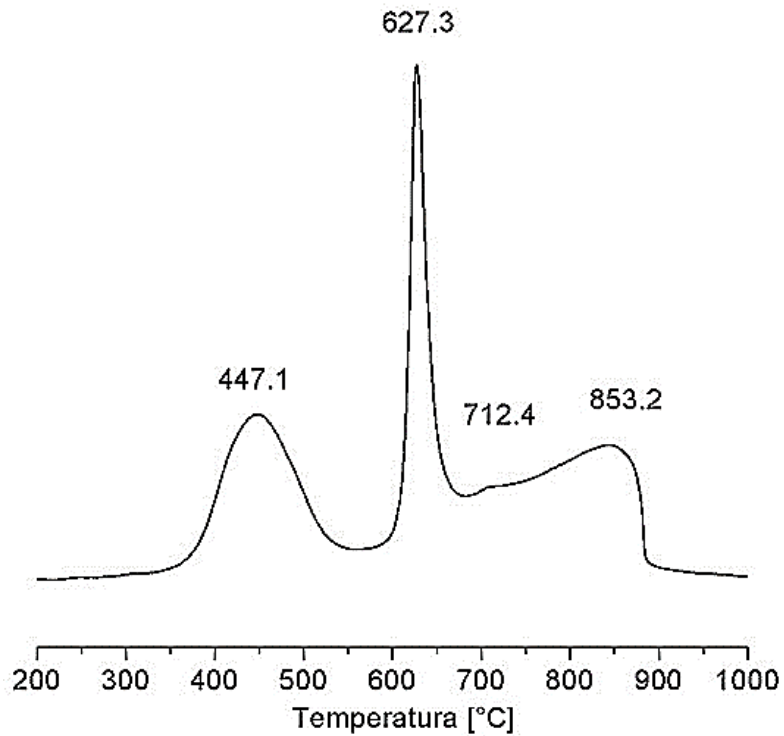


6.4. CARACTERIZACIÓN DE La_4LiMO_8 (M= Ni Y Au) EMPLEANDO TPR- H_2

Con el objetivo de obtener información acerca de la reducibilidad de las fases $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ y $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, y la posible exsolución de partículas metálicas dispersas, se realizaron experimentos TPR- H_2 , los cuales se presentan a continuación.

6.4.1. Fase de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$: Como puede apreciarse en la Figura 28, la reducción del níquel en el óxido mixto $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ tiene lugar en tres etapas: la primera entre 360 y 540 °C, siendo máximo en 447 °C, la segunda entre 580 y 680°C, presentando un máximo en 627 °C y finalmente de 700 a 900 °C, con un máximo a 853 °C. A partir de estos resultados, se puede afirmar que el níquel se encuentra totalmente reducido a 900 °C.

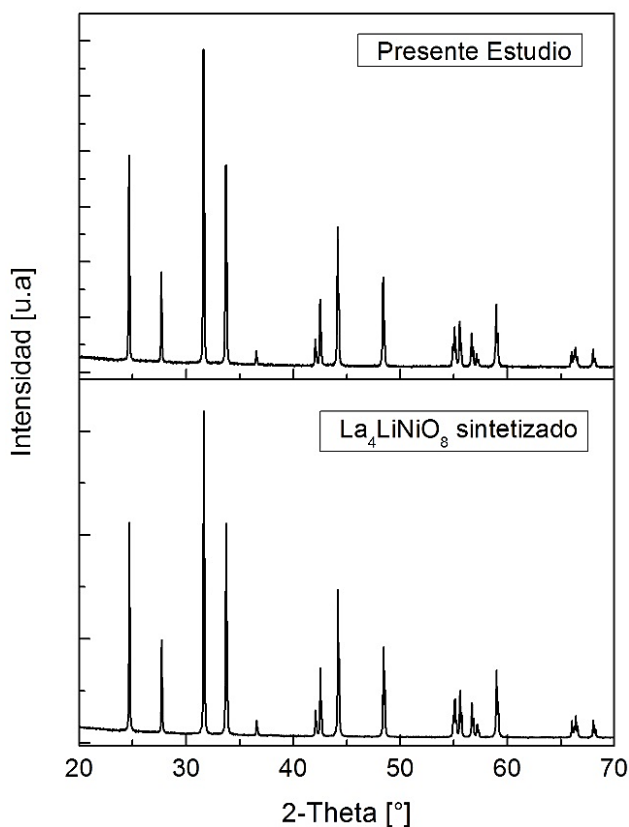
Figura 28. Perfil TPR-H₂ de La₄LiNiO₈.



Para estudiar la transformación del material a medida que el níquel se reduce, se llevó a cabo varias etapas de calcinación a las temperaturas registradas en el análisis de TPR-H₂. Para ello se empleó, un tiempo de reacción de 4 horas, en el cual se pasa un flujo aproximadamente 50 mL/min de una mezcla reductora al 3% H₂-Ar, a través de un horno tubular.

Los resultados de la primera etapa de reducibilidad se pueden observar en la Figura 29, en la cual se presentan los difractogramas experimentales antes y después tratamiento.

Figura 29. Perfiles XRD de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ reducido a 450 °C en 3% de $\text{H}_2\text{-Ar}$ comparado con el material sintetizado.



En la anterior figura, no se observa ninguna diferencia entre los dos difractogramas, para lo cual fue necesario realizar el refinamiento del material obtenido empleando el método LeBail con el propósito de obtener los parámetros de red de la fase reducida, los cuales se presentan en la Tabla 9, y así poder realizar una comparación con los valores contenidos anteriormente para esta fase.

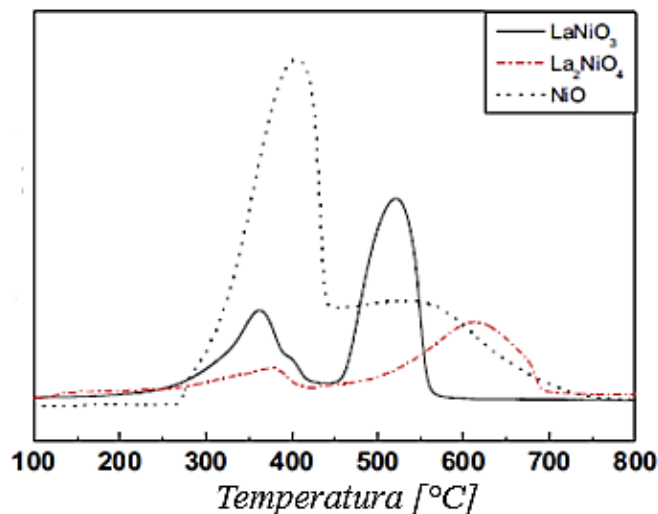
Tabla 9. Constantes de celda y factores de ajuste de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ reducido a 450 °C.

	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a=b (Å)	c (Å)	V (Å³)
PDF 000-52-1671	Tetragonal	I4/mmm	3,7553	12,8872	181,739
Antes del tratamiento	Tetragonal	I4/mmm	3,75787(4)	12,88453(5)	181,950(1)
Después del tratamiento	Tetragonal	I4/mmm	3,7589(1)	12,885(4)	182,06(1)
Factores de Ajuste		R_p (%)=5,53	R_{wp} (%)=7,07	R_{exp} (%)=4,81	χ^2 =2,16

Con la respectiva comparación de los parámetros de celda obtenidos anteriormente, se afirma que no existe una variación considerable de los mismos, puesto que estos se encuentran en el intervalo de precisión del refinamiento. Cabe aclarar que aunque existe una señal de TPR-H₂ para esta temperatura (450 °C), las condiciones a las cuales fueron realizados los ensayos no son tal vez las mismas (temperatura real de la muestra y parcial de H₂), lo cual dificulta un poco correlacionar la transformación del material.

Dado que no existe reportes en la literatura para el análisis de reducción de la fase La₄LiNiO₈, se emplearon estudios de reducibilidad de fases tipo perovskita con formula LaNiO₃ y tipo K₂NiF₄ como La₂NiO₄, con el propósito de entender la transformación del átomo de níquel en dichas fases. En el caso de la perovskita, el estado de oxidación del níquel es +3, y se reduce de Ni³⁺ a Ni²⁺ a una temperatura de 390 °C aproximadamente y de Ni²⁺ a Ni⁰ una temperatura de 590 °C [52] tal y como se observa en a Figura 30. Se concluye que la primera reducción observada en el análisis TPR de La₄LiNiO₈ corresponde a la probable reducción de una pequeña cantidad de Ni³⁺ a Ni²⁺ en este material, sin cambios estructurales importantes.

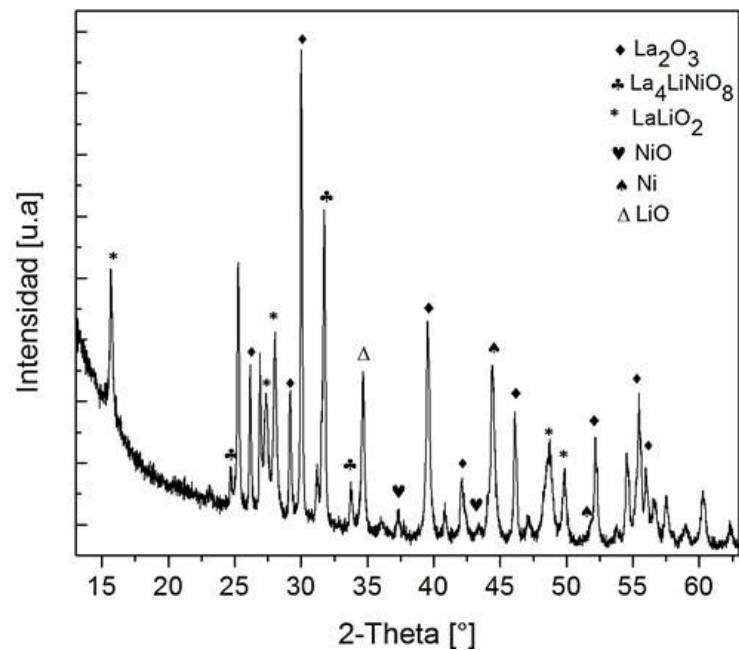
Figura 30. Perfil de TPR-H₂ para la fase de NiO, LaNiO₃ y La₂NiO₄ [52].



El segundo tratamiento de reducibilidad se llevó a cabo a 630 °C, en la Figura 31, la fase $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ presentó una descomposición parcial, siendo evidente la reducción hasta el estado metálico del níquel en la estructura. Según los estudios de Ruckenstein y Hu [53], la reducción del níquel está relacionada con la estabilidad en una estructura específica. El caso de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ es de hecho similar al de la fase La_2NiO_4 que pertenece a la familia K_2NiF_4 , con una temperatura de reducción mayor en comparación a la fase perovskita LaNiO_3 como se observa en la Figura 30.

A continuación se presenta el perfil XRD de la fase reducida a 630 °C (Figura 31) y su respectivo análisis cualitativo en la identificación de las especies obtenidas en la descomposición de la fase $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$.

Figura 31. Perfil XRD de $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ reducido a 630 °C.

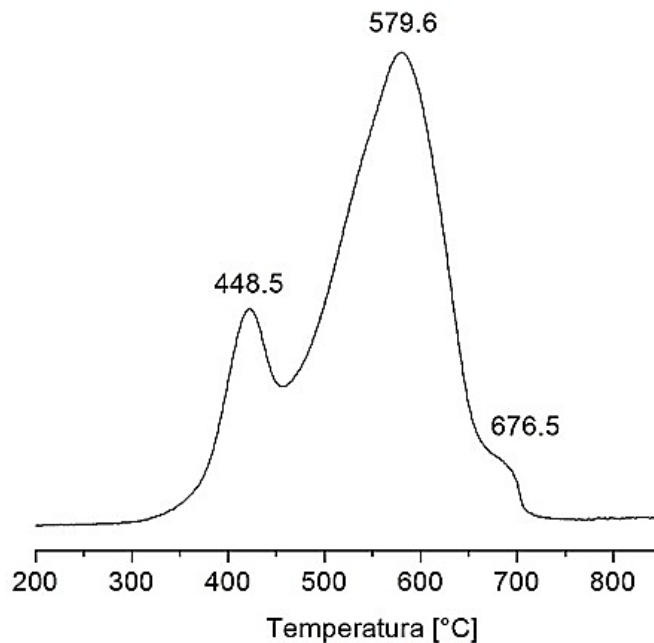


Debido a dificultades experimentales, no se llevó a cabo el ensayo de reducción a 850 °C, con el fin de confirmar la reducción total del níquel en la fase. En este orden de ideas y con los resultados obtenidos anteriormente, se puede inferir que el óxido

mixto $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$, se descompondría totalmente en La_2O_3 , Ni metálico y LaLiO_2 a una temperatura de 900 °C aproximadamente.

6.4.2. Fase de $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$: El perfil de reducción del óxido mixto $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ que se presenta en la Figura 32, sugiere que dicho proceso ocurre en tres etapas. La primera entre 350 y 470 °C, con un máximo en 448 °C, un segundo evento entre 480 y 660°C, cuyo máximo se centra en 580 °C y finalmente entre 670 y 700°C, se destaca un pico ancho centrado en 676 °C. A diferencia de la fase de níquel, la estructura $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ exhibe un intervalo de reducción más estrecho (hasta 720 °C), lo cual sugiere que la interacción del oro y el óxido de lantano es menor que en el caso del níquel.

Figura 32. Perfil TPR- H_2 para la fase $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$.

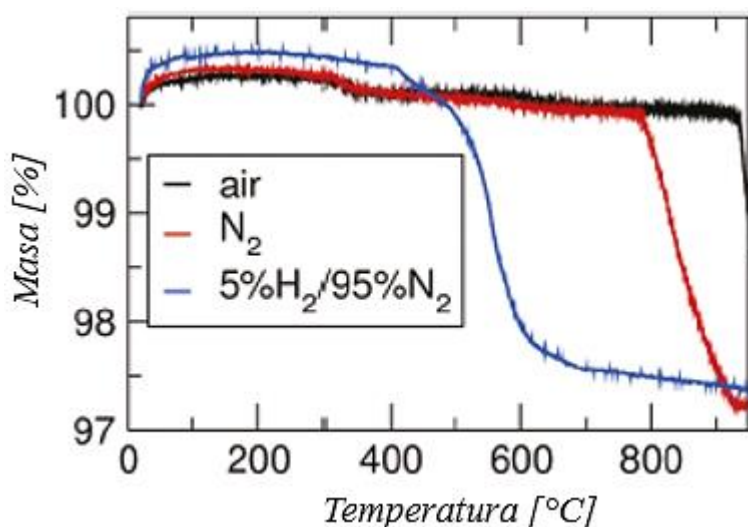


Debido a que no se pudo realizar el tratamiento de reducción a diferentes temperaturas como se presentó anteriormente para la fase $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$, se discuten

a continuación algunos de los resultados de Kurzman *et al.*, respecto a la estabilidad de la fase en atmósfera reductora.

El autor reporta a partir de un análisis TGA (Figura 33) y empleando una mezcla 5% H_2 /Ar, una pérdida en masa del 2,7% que se estabiliza a 700 °C, tal como se observa en el perfil TPR- H_2 mostrado en le Figura 32. Esto indica que por encima de esta temperatura, el oro se encuentra completamente reducido. Kurzman *et al* evidencian por XRD, la presencia de oro metálico, La_2O_3 , $La(OH)_3$ y $LaLiO_2$, productos principales de la descomposición del material [53].

Figura 33. Análisis TGA de La_4LiAuO_8 bajo diferentes atmósferas [53].



Haciendo la analogía con el caso anterior del compuesto La_4LiNiO_8 , es posible proponer como hipótesis que el primer pico de reducción observado en TPR- H_2 esté relacionado a la reducción de los cationes Au^{3+} sin destrucción de la estructura cristalina del compuesto.

7. CONCLUSIONES

La presente investigación se orientó hacia el estudio de las posibilidades de síntesis de nuevos óxidos mixtos, conteniendo oro dentro de estructuras tipo Ruddlesden-Popper K_2NiF_4 y/o Nd_2CuO_4 .

Teniendo en cuenta las limitaciones experimentales al emplear el precursor de oro $AuCl_3$ y las contraindicaciones por la presencia de cloro en los materiales propuestos, se preparó el complejo de oro $[(Au(NH_3)_4) \cdot (NO_3)_3]$. Dicho compuesto fue sintetizado, con un alto grado de pureza y rendimiento, perfilándose como un precursor ideal, pues se consigue estabilizar el oro en su máximo estado de oxidación (Au^{3+}) en presencia de ligandos como el grupo amino y contraiones como NO_3^- .

Es necesario destacar la obtención de un nuevo polimorfo del compuesto nitrato de tetraaminooro (III), acorde con los resultados XRD y la observación de la morfología (agujas) del sólido. Por consiguiente, se recomienda una caracterización complementaria, que permita examinar más a fondo la estructura cristalina del mismo.

Para la síntesis de los óxidos mixtos se exploraron dos rutas de preparación: el método de Pechini y de estado sólido. En este sentido, se resalta la obtención de los óxidos mixtos utilizados como modelos estructurales, es decir las fases: La_2NiO_4 , La_4LiNiO_8 , La_4LiCuO_8 y La_4LiAuO_8 .

Bajo las condiciones experimentales empleadas, los dos protocolos desarrollados son adecuados para la obtención de los materiales mencionados, con excepción del La_4LiAuO_8 , el cual solo pudo prepararse por el método de estado sólido. Dicho resultado es explicado, por la inestabilidad térmica y química del complejo de oro,

ya que la presencia del ácido cítrico en la síntesis por el método de Pechini, favorece la reducción del complejo a oro metálico.

Se sospecha además, que el empleo del nitrato de tetraaminooro (III) favorece la obtención de la fase $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ por estado sólido, en relación al reactivo Au metálico utilizado por Kurzman y Warda en sus trabajos, puesto que no fueron observadas impurezas de oro como es reportado por dichos autores. Es importante señalar que el óxido $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, se obtuvo empleando una atmósfera de aire estático (condiciones locales), en comparación con los reportes bibliográficos, en los cuales utilizan un flujo de oxígeno en las calcinaciones.

En el caso de las fases La_2NiO_4 , $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ y $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$, se utilizaron condiciones de reacción por estado sólido, similares a las reportadas. No obstante se presenta por primera vez, la preparación de las fases $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ y $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$, por métodos húmedos.

Por otro lado, la propuesta acerca de las sustituciones $\text{La}_4\text{LiAu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_8$ y $\text{La}_4\text{LiCu}_{0,95}\text{Au}_{0,05}\text{O}_8$, no fue satisfactoria. En ambos casos, se identificó la formación de una mezcla de dos fases: $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ y $\text{La}_4\text{LiNiO}_8$ para la primera formulación, y $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$ y $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ para la segunda. Este resultado puede interpretarse como consecuencia de la incompatibilidad en los números de coordinación de los metales de transición así como su respectiva interacción con los átomos de oxígeno. Se propone de esta forma, que existe un ordenamiento termodinámicamente favorable en la estructura del óxido, respecto a la presencia de un metal dado. Para los óxidos mixtos que contienen níquel, se aprecia la preferencia del Ni por un ambiente octaédrico (estructura tipo K_2NiF_4). Similar a lo observado para el óxido mixto de cobre. Mientras el oro solo se rodea de 4 iones, exhibiendo una geometría cuadrado planar (estructura Nd_2CuO_4). Se confirma de esta forma la naturaleza oxo-fóbica del oro (Au^{3+}), el cual solo logra estabilizarse en un óxido en presencia de ácidos duros como el ion Li^+ .

Finalmente, frente a la imposibilidad de obtener fases puras sustituidas con oro-níquel y cobre-oro, el estudio TPR-H₂ se concentró sobre las fases de La₄LiNiO₈ y La₄LiAuO₈ debido a su potencial como catalizadores metálicos. Por ende, solo en estos materiales se determinó el rango de temperatura en el cual, la estructura se destruye hasta la obtención del metal de transición totalmente reducido. Entretanto se pone de manifiesto la asistencia, del fenómeno de exsolución de las partículas metálicas, durante el proceso de reducción.

8. RECOMENDACIONES

Se sugiere para futuros trabajos, estudiar la exsolución de las partículas metálicas producto de la reducción de los óxidos mixtos, en especial para la fase $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$, sobre la cual no se encontraron muchos reportes. Asimismo se propone evaluar la actividad de este precursor catalítico, el único óxido mixto de oro obtenido, en reacciones como la oxidación de CO, NO y hollín, entre otros.

Es pertinente además, realizar una completa caracterización de los materiales obtenidos, según la búsqueda realizada poco estudiados en la literatura, respecto a sus propiedades eléctricas y magnéticas

9. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS Y TRABAJOS COMPLEMENTARIOS

Algunos apartes de este trabajo serán presentados en el XXIV International Materials Research Congress, celebrado en Cancún-México del 16 al 20 de agosto del presente año, en la modalidad de ponencia oral con el título “Synthesis and characterization of oxides- tipe K_2NiF_4 and/or Nd_2CuO_4 containing gold”.

También se resalta la participación en el Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, el cual se realizará en Isla Margarita-Venezuela del 27 al 31 de mayo del presente año, en la modalidad de poster titulado “síntesis y estudio de la reactividad de los materiales RE_4LiNiO_8 (siendo RE: La, Nd) con los electrolitos YSZ Y GDC de celdas de combustible SOFC”.

Los materiales tipo K_2NiF_4 con estructura RE_4LiNiO_8 (siendo RE: La, Nd), fueron empleados por el estudiante Luis Alejandro Barrera Ríos en su trabajo de grado de Ingeniería Química “Síntesis y estudio de los materiales RE_2NiO_4 y RE_4LiNiO_8 con RE=La o Nd como posibles electrodos de celdas de combustible SOFC”. Dirigido por el Doctor Gilles Henri Gauthier, adscrito a la escuela de ingeniería química.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Caballero, L.M., Introducción a la catálisis heterogénea, [On-line] books.google.com.co/books?id=3a3xkR9JdbgC&dq=catalisis+heterogenea+en+materiales+y+oxidos&hl=es&source=gbs_navlinks_s [revisado: 10/08/13]
- [2] Askeland, D., Ciencia e ingeniería de los materiales. 3.^a ed. International Thomson editores. México, 235, 1998.
- [3] Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N., Chemistry Letters, 405, 1987
- [4] Schwank, J., Gold Bulletin 16(4), 103, 1983.
- [5] Biella, S., Prati, L., Rossi, M., Journal of Catalysis, 206, 242. 2002
- [6] Gennequin, C., Lamalle, M., Cousin, R., Siffert, S., Aissi, F., Aboukai, A., Catalysis Today, 122, 301, 2007.
- [7] Ruddlestone, S.N., Popper, P., Acta Crystallography, 10, 538, 1957.
- [8] Magrez, A., Caldes, M., Joubert, O., Ganne, M., Solid State Ionics, 151, 365, 2002.
- [9] Beznosikov, B.V., Aleksandrov, K.S., Crystallography Reports, 45(5), 792, 2000. Translated from Kristallografiya, 45 (5), 864, 2000.
- [10] Kurzman, J.A., Moffitt, S.L., Llobet, A., Seshadri, R., Journal of Solid State Chemistry, 184, 1439, 2011.
- [11] Chen, B.H., Journal of Solid State Chemistry, 125, 63, 1996.
- [12] Casaletto, M.P., Longo, A., Venezia, A.M., Martorana, A., Prestianni, A., Applied Catalysis A: General, 302, 309, 2006.
- [13] Skouta, R., Jun Li, C., Tetrahedron, 64, 4917, 2008.
- [14] Lemire, M.R., Shaikhutdinov, C., S. Freund., Gold Bulletin, 37(1-2), 72, 2004.
- [15] Shiju, N.R., Gulians, V., Applied Catalysis A: General, 356, 1, 2009.
- [16] Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Lu, P., Akita, T., Ichikawa, S., Haruta, M., Journal of catalysis, 202 (2), 256, 2001.
- [17] Domínguez, I., Catalizadores de oro y sus aplicaciones en reacciones de formación de enlaces C-C, C-N y C-O, tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, España, Valencia 2007.

- [18] Hwang, C.C., Wu, T., Wan. J., Tsai, J.S., *Materials Science and Engineering B*, 111, 49, 2004.
- [19] Regalbuto, M., *Journal of Catalysis*, 67, 512, 1997.
- [20] Albella, J.M., Cintas, A.M., Miranda, T.Y., Serratosa, J.M., "Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización", editorial CSIC, Madrid, 1993.
- [21] Métodos de análisis térmico, [On-line],http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacióndemateriales/materialdeclase1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf [revisado 15-06-2013]
- [22] Barnes, P.R., Mulvaney, R., Wolff, E. W., Robinson, K.A., *Journal of Microscopy*, 97, 118, 2002.
- [23] Tokunaga, M., Eckert, M., Wakatsuki, Y., *Angewandte Chemie International edition*, 38, 3222, 1999, b) Brunet, J., Chu, N., Diallo, O., Vincendeau, S., *Journal Molecular Catalysis A*, , 240, 245, 2005, c) Zotto, A., Baratta, W., Felluga, A., Rigo, P., *Inorganica Chimica Acta*, , 358, 2749, 2005.
- [24] Kawatsura, M., Hasrting, J. F., *Journal American Chemistry Society*, 122, 9546, 2000.
- [25] Schwank, J., *Gold Bulletin*, 16(4), 103, 1983.
- [26] Thompson, D.T., *Nanotoday*, 2(4), 40, 2007.
- [27] Pricker, S., *Gold Bulletin*, 29 (2), 123, 1996.
- [28] Aguirre, D., Estudio de la influencia del método de síntesis en las propiedades catalíticas del oro soportado en la activación del glicerol, tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C, 2010.
- [29] Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, Sh., Freund, H., *Gold Bulletin*, 37 (1-2), 72, 2004.
- [30] Stangland, E., Stavens, K., Ronald, A., Delgass, W., *Journal of Catalysis*, 191, 332, 2000.
- [31] Suárez, B., Bando, J., Lu, K., Fujitani, J., Oyama, T., *Journal of Catalysis*, 255, 114, 2008.

- [32] Mallat, T., Bodnar, Z., Baiker, A., Catalytic Selective Oxidation, American Chemical Society, Symposium series 523. Washington, 281, 1993.
- [33] Bhargava, S., Akolekar, K., Foran, G., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 267(1-2), 57, 2007.
- [34] Bond, G., Louis, C., Thompson, D., Catalytic Science Series, 6, 2006,
- [35] Janssens, T., Clausena, B., Hvolbæk, B., Falsig, H., Christensen, C., Bligaard, T., Nørskov, J., Topics in Catalysis, 44(1-2), 15, 2007.
- [36] Hoppe, R., Angewandte Chemie International Edition, 72, 584, 1960.
- [37] Waselnie, H., Hoppe, R., Zeitschrift Für Anorganische. Allgemeine Chemie, 375, 43, 1970.
- [38] Jones, P., Rumpel, I., Schwarzmann, E., Sheldrick, G., Paulus, H., Acta Crystallogr. B Structure, 35, 1435, 1979.
- [39] Hoppe, R., Arend, K., Zeitschrift Für Anorganische. Allgemeine Chemie, 314, 4, 1962.
- [40] Waselnie, H., Hoppe, R., Zeitschrift Für Anorganische. Allgemeine Chemie. 359, 36, 1968.
- [41] Abbattista, F., Vallino, M., Mazza, D., Journal of the Less Common Metals, 110, 391, 1985.
- [42] Pietzuch, W., Warda, S., Massa, W., Reinen, D., Zeitschrift Für Anorganische. Allgemeine Chemie, 626, 113, 2000.
- [43] Skibsted, L., Bjerrum, J., Acta chemical Scandinavica A, 28, 740, 1974.
- [44] Sfeir, J., Journal of Catalysis, 202, 229, 2001.
- [45] Pechini, M., US Patent 3, 3306, 97. 1967.
- [46] Equipo de microscopia electrónica de barrido, Quanta FEG 650, [On-line] www.fei.com/uploadedfiles/documentsprivate/content/20g09_03_quanta650feg_ds.pdf, [revisado: 12/02/13].
- [47] Warda, S., Pietzuch, W., Berghöfer, G., Kesper, U., Massa, W., Reiner, D., Journal of Solid State Chemistry, 138, 18, 1998.
- [48] XIII Escuela sobre el método de Rietveld. www3.uji.es/~estevev/, [On-line], [revisado10/08/13]

- [49] Tsukada, A., Greibe, T., Naito, M., Physical Review B, 66, 184515, 2002.
- [50] Manfait, M., Kappenstein, C., Inorganica Chimica Acta, 50, 147, 1981.
- [51] Li, G., Yang, J., Fan, Y., Tian, S., Zheng, C., Journal of Solid State Chemistry, 141, 457, 1998.
- [52] Guo, C., Zhang, J., Zhang, X., React Kinetic Catalysis Letter, 95, 89, 2008.
- [53] Kurzman, J., Ouyang, X., Im, W., Li, J., Hu, J., Scott, S., Seshadri, R., Inorganic Chemistry, 49, 4670, 2010.
- [54] Kurzman, J., "Solid State Chemistry of Platinum Group and Noble Metal Oxides: Implications for heterogeneous catalysis", Universidad de California- Santa Barbara, Estados Unidos, 2011.
- [55] Young R.A. (Ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, USA, Atlanta, 1996, pp.1-38.
- [56] Petrick S., Castillo R.B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 2004.
- [57] Weishaupt, M., Strähle, J., Zeitschrift für Naturforschung, 31b, 554, 1976.
- [58] Mattheiss, L., Phisica C, 251, 140, 1995.
- [59] Shanon, R., Acta Crystallography A, 32, 751, 1976.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbattista, F., Vallino, M., Mazza, D., *Journal of the Less Common Metals*, 110, 391, 1985.
- Aguirre, D., Estudio de la influencia del método de síntesis en las propiedades catalíticas del oro soportado en la activación del glicerol, tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C, 2010.
- Albella, J.M., Cintas, A.M., Miranda, T.Y., Serratos, J.M., "Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización", editorial CSIC, Madrid, 1993.
- Askeland, D., *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 3.^a ed. International Thomson editores. México, 235, 1998.
- Barnes, P.R., Mulvaney, R., Wolff, E. W., Robinson, K.A., *Journal of Microscopy*, 97, 118, 2002.
- Beznosikov, B.V., Aleksandrov, K.S., *Crystallography Reports*, 45(5), 792, 2000. Translated from *Kristallografiya*, 45 (5), 864, 2000.
- Bhargava, S., Akolekar, K., Foran, G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 267(1-2), 57, 2007.
- Biella, S., Prati, L., Rossi, M., *Journal of Catalysis*, 206, 242, 2002
- Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Lu, P., Akita, T., Ichikawa, S., Haruta, M., *Journal of catalysis*, 202 (2), 256, 2001.
- Bond, G., Louis, C., Thompson, D., *Catalytic Science Series*, 6, 2006,
- Caballero, L.M., *Introducción a la catálisis heterogénea*, [On-line] books.google.com.co/books?id=3a3xkR9JdbgC&dq=catalisis+heterogenea+en+metales+y+oxidos&hl=es&source=gbs_navlinks_s [revisado: 10/08/13]
- Casaletto, M.P., Longo, A., Venezia, A.M., Martorana, A., Prestianni, A., *Applied Catalysis A: General*, 302, 309, 2006.
- Chen, B.H., *Journal of Solid State Chemistry*, 125, 63, 1996.

Domínguez, I., Catalizadores de oro y sus aplicaciones en reacciones de formación de enlaces C-C, C-N y C-O, tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, España, Valencia 2007.

Equipo de microscopia electrónica de barrido, Quanta FEG 650, [On-line] www.fei.com/uploadedfiles/documentsprivate/content/20g09_03_quanta650feg_ds.pdf, [revisado: 12/02/13].

Gennequin, C., Lamallem, M., Cousin, R., Siffert, S., Aissi, F., Aboukai, A., *Catalysis Today*, 122, 301, 2007.

Guo, C., Zhang, J., Zhang, X., *React Kinetic Catalysis Letter*, 95, 89, 2008.

Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N., *Chemistry Letters*, 405, 1987

Hoppe, R., *Angewandte Chemie International Edition*, 72, 584, 1960.

Hoppe, R., Arend, K., *Zeitschrift Für Anorganische. Allgemeine Chemie*, 314, 4, 1962.

Hwang, C.C., Wu, T., Wan. J., Tsai, J.S., *Materials Science and Engineering B*, 111, 49, 2004.

Janssens, T., Clausena, B., Hvolbæk, B., Falsig, H., Christensen, C., Bligaard, T., Nørskov, J., *Topics in Catalysis*, 44(1-2), 15, 2007.

Jones, P., Rumpel, I., Schwarzmann, E., Sheldrick, G., Paulus, H., *Acta Crystallogr. B Structure*, 35, 1435, 1979.

Kawatsura, M., Hasrting, J. F., *Journal American Chemistry Society*, 122, 9546, 2000.

Kurzman, J., "Solid State Chemistry of Platinum Group and Noble Metal Oxides: Implications for heterogeneous catalysis", Universidad de California- Santa Barbara, Estados Unidos, 2011.

Kurzman, J., Ouyang, X., Im, W., Li, J., Hu, J., Scott, S., Seshadri, R., *Inorganic Chemistry*, 49, 4670, 2010.

Kurzman, J.A., Moffitt, S.L., Llobet, A., Seshadri, R., *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1439, 2011.

Lemire, M.R., Shaikhutdinov. C., S. Freund., *Gold Bulletin*, 37(1-2), 72, 2004.

Li, G., Yang, J., Fan, Y., Tian, S., Zheng, C., *Journal of Solid State Chemistry*, 141, 457, 1998.

Magrez, A., Caldes, M., Joubert, O., Ganne, M., *Solid State Ionics*, 151, 365, 2002.

Mallat, T., Bodnar, Z., Baiker, A., *Catalytic Selective Oxidation*, American Chemical Society, Symposium series 523. Washington, 281, 1993.

Manfait, M., Kappenstein, C., *Inorganica Chimica Acta*, 50, 147, 1981.

Mattheiss, L., *Physica C*, 251, 140, 1995.

Métodos de análisis térmico, [On-line], http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizaci3ndemateriales/materialdeclase1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf [revisado 15-06-2013]

Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, Sh., Freund, H., *Gold Bulletin*, 37 (1-2), 72, 2004.

Pechini, M., US Patent 3, 3306, 97. 1967.

Petrick S., Castillo R.B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 2004.

Pietzuch, W., Warda, S., Massa, W., Reinen, D., *Zeitschrift Für Anorganische. Allgemeine Chemie*, 626, 113, 2000.

Pricker, S., *Gold Bulletin*, 29 (2), 123, 1996.

Regalbuto, M., *Journal of Catalysis*, 67, 512, 1997.

Ruddlesden, S.N., Popper. P., *Acta Crystallography*, 10, 538, 1957.

Schwank, J., *Gold Bulletin* 16(4), 103, 1983.

Schwank, J., *Gold Bulletin*, 16(4), 103, 1983.

Sfeir, J., *Journal of Catalysis*, 202, 229, 2001.

Shanon, R., *Acta Crystallography A*, 32, 751, 1976.

Shiju, N.R., Gulians, V., *Applied Catalysis A: General*, 356, 1, 2009.

Skibsted, L., Bjerrum, J., *Acta chemical Scandinavica A*, 28, 740, 1974.

Skouta, R., Jun Li, C., *Tetrahedron*, 64, 4917, 2008.

Stangland, E., Stavens, K., Ronald, A., Delgass, W., *Journal of Catalysis*, 191, 332, 2000.

Suárez, B., Bando, J., Lu, K., Fujitani, J., Oyama, T., *Journal of Catalysis*, 255, 114, 2008.

Thompson, D.T., *Nanotoday*, 2(4), 40, 2007.

Tokunaga, M., Eckert, M., Wakatsuki, Y., *Angewandte Chemie International edition*, 38, 3222, 1999, b) Brunet, J., Chu, N., Diallo, O., Vincendeau, S., *Journal Molecular Catalysis A*, 240, 245, 2005, c) Zotto, A., Baratta, W., Felluga, A., Rigo, P., *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2749, 2005.

Tsukada, A., Greibe, T., Naito, M., *Physical Review B*, 66, 184515, 2002.

Warda, S., Pietzuch, W., Berghöfer, G., Kesper, U., Massa, W., Reiner, D., *Journal of Solid State Chemistry*, 138, 18, 1998.

Waselnie, H., Hoppe, R., *Zeitschrift Für Anorganische. Allgemeine Chemie*, 375, 43, 1970.

Waselnie, H., Hoppe, R., *Zeitschrift Für Anorganische. Allgemeine Chemie*. 359, 36, 1968.

Weishaupt, M., Strähle, J., *Zeitschrift für Naturforschung*, 31b, 554, 1976.

XIII Escuela sobre el método de Rietveld. www3.uji.es/~estevev/, [On-line], [revisado10/08/13].

Young R.A. (Ed.). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, USA, Atlanta, 1996, pp.1-38.

ANEXOS

Anexo A. Generalidades del programa FullProf

Este programa ha sido desarrollado principalmente para el análisis Rietveld, pero puede ser utilizado como una herramienta de perfil coincidente (o el patrón de descomposición), sin el conocimiento de la estructura analizada. El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental. En esta tesis, los refinamientos fueron realizados usando el programa Fullprof y su interfaz gráfica WinPLOTR. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la ecuación de Berar y Lelann.

EL MÉTODO RIETVELD

El método de Rietveld [55] es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo de la estructura, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben ser similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influye notoriamente en el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

Los algoritmos implementados en el método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad, son [56]:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, desplazamientos atómicos).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase).

El método de Rietveld se fundamenta en una función de mínimos cuadrados, que busca encontrar el menor valor posible del residuo S_y el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

Donde; $w_i = \frac{1}{y_i}$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i-ésimo del difractograma y y_{ci} en la intensidad calculada para el paso i-ésimo. La definición matemática de y_{ci} se muestra en la ecuación (2), la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{f=1}^N S_f \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{fk} \cdot Lp_{fk} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (3)$$

Donde:

y_{bi} = representa la intensidad del *background* en el punto 2θ .

S_f = representa el factor de escala de la fase f.

j_{fk} = es el factor de Multiplicidad de la k-ésima reflexión.

Lp_{fk} = contiene los factores de corrección de Lorentz-Polarización.

O_{fk} = es un factor de corrección de absorción y/o microabsorción

$|F_{fk}|$ = es el factor de estructura correspondiente al pico k de la fase f

Ω_{ifk} = describe la función de forma de los picos

La primera sumatoria corresponde a todas las fases cristalinas presentes en la muestra y la segunda sumatoria a todas las reflexiones k_1 a k_2 que contribuyen al i -ésimo paso.

Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos (3):

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (4)$$

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc., las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando

y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la *ICSD* (*International Centre Structural Database*) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>) o la COD (*Crystallography Open database*, ver <http://www.crystallography.net/>).

Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas, es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros (x_1, \dots, x_{m-n}) incorrectos. Sin embargo, aún contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_i) y las calculadas (y_{cal}). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_{exp} (R-experimental), y el χ^2 , cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum |y_i|} \quad (5)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

$$\chi^2 = GOF = \left[\frac{S_y}{(N - P)} \right]^{1/2} \quad (8)$$

R_p representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable

de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al *background* (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción.

R_{wp} es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del R_p incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que nos da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

R_{exp} es el llamado R esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de R_{wp} cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

χ^2 es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R -Bragg) y el R_F (Factor R –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el

ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|} \quad (9)$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|} \quad (10)$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de estos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades $(y_i - y_{ci})$ vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

Anexo B. Elemento y sus radios iónicos de Shannon empleados en la síntesis de los materiales, según el estado de oxidación y el número de coordinación.

Ion	Estado de oxidación	Coordinación	Radio iónico (Å)
La	+3	IX	1,22
Ni	+3	VI	0,60
Cu	+3	VI	0,54
Li	+1	IV	0,59
Li	+1	VI	0,76
Au	+3	IV	0,68
Au	+3	VI	0,85

Fuente: Tomado de Shannon (1976) [59]