

Evaluación de la estructura y microestructura de óxidos de $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, obtenidos por co-precipitación

G. Martínez-Lozano y T. Kryshab

*Departamento de Física, ESFM, Instituto Politécnico Nacional, UPALM,
Av. IPN s/n, Edif. 9, 07738, México, D.F. México,
e-mail: marloz7@yahoo.com.mx; tkrysh@esfm.ipn.mx*

M. Hesiquio-Garduño

*Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM,
Av. IPN s/n, Edif. 6, 07738 México, D.F. México.*

A. Kryvko

*Departamento de Sistemas, ESIME, Instituto Politécnico Nacional, UPALM,
Av. IPN s/n, Edif. Z-4, 07738, México D.F., México.*

Received 10 August 2012; accepted 28 November 2012

Los óxidos de $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, se prepararon mediante tratamiento térmico a temperaturas de 400, 600 y 800°C del precursor tipo hidrotalcita obtenidos por el método de co-precipitación a pH constante. Los óxidos obtenidos, fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Con los resultados obtenidos, se concluye que los óxidos calcinados a temperaturas de 400°C y 600°C son inestables al mantener el efecto de memoria y con tiempo regresan al precursor. La incorporación de Ni al óxido de Mg le proporciona estabilidad a los compuestos al tratarlos térmicamente a 800°C. Para analizar la estructura y microestructura, se usan las reflexiones 111, 200 y 220. Las posiciones de los máximos de los picos de difracción están deslizadas a ángulos grandes de 2θ , con respecto a las posiciones simuladas para MgO y NiO, esto significa la existencia de esfuerzos compresivos o vacancias. Los parámetros de la microestructura (tamaño de dominio coherente y microdeformación) fueron evaluados, hallándose que el tamaño de dominio coherente se encuentra en el rango de 8-10 nm y la presencia de los esfuerzos residuales de microdeformación es posible asociar con la existencia de los defectos extendidos.

Descriptores: Difracción de rayos X; dominio coherente; microdeformación; hidrotalcita.

$\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ oxides were prepared by thermal treatment at temperatures of 400°C, 600°C and 800°C from a hydrotalcite-like precursor obtained by co-precipitation at constant pH. The oxides obtained were characterized by X-ray diffraction methods. From the obtained results we concluded that the oxides calcined at temperatures of 400°C and 600°C are unstable that means that there exists the effect of memory and with a time they return to the precursor. Presence of Ni in Mg oxide provides stability of the compounds thermally treated at 800°C. In order to analyze the structure and microstructure, the reflections 111, 200 and 220 were used. The positions of the maxima of the diffraction peaks are shifted with respect to the simulated ones for MgO and NiO. This result reveals that in solid solutions studied compressive strains or vacation are present. The parameters of the microstructure (coherent domain size and microdeformations) were evaluated. The coherent domain size was found to be in the range of 8 - 10 nm and the presence of residual strains of microdeformation can be associated with the existence of extended defects.

Keywords: X-ray diffraction; coherent domain; microdeformations; hydrotalcite.

PACS: 81.20.Fw; 61.72.Dd

1. Introducción

Un cristal real es un sólido con una estructura ordenada periódicamente de sus partículas (átomos, iones o moléculas), que tienen una cierta cantidad de diferentes tipos de defectos. Los defectos influyen sobre las propiedades de los materiales, por ejemplo, los defectos puntuales (vacancias) cambian algunas propiedades (resistencia eléctrica, capacidad calorífica, la auto difusión, la actividad catalítica etc.) que determinan el comportamiento de los materiales bajo condiciones de procesos de aplicación [1].

Debido a la naturaleza de los defectos y su influencia a la distribución de la intensidad difractada y posición de los máximos de los picos de difracción de rayos X (DRX), los defectos se clasifican según Krivoglaz [2] en: i) defectos de clase I, como defectos puntuales, vacancias, átomos inters-

ticiales, etc., que provocan un corrimiento de la posición del máximo del pico de difracción; ii) los defectos de clase II, como defectos extendidos, dislocaciones, fallas de apilamiento, que causan un ensanchamiento de los picos de difracción.

Los óxidos de $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ obtenidos a partir de la calcinación del precursor tipo hidrotalcita son los más estudiados, debido a sus propiedades catalíticas, en la reactividad, la selectividad, por ejemplo, en la oxidación parcial del metano, en la hidrogenación de nitrilos de las aminas primarias, en la producción de hidrogeno a partir de hidrocarburos, en la producción de metil-isobutil-cetona [3,4]. Sin embargo los estudios se han enfocado, hacia la reactividad, el área superficial, la eficiencia de la reacción, y la evaluación del tamaño del dominio, es decir tamaño de área perfecta en un grano [4-7], sin considerar la influencia de los defectos en las propiedades como actividad catalítica y química de estos óxidos. Nuestro

interés en el presente trabajo, es estudiar la formación y la microestructura de los óxidos de $Ni_xMg_{1-x}O$ obtenidos mediante co-precipitación y calcinados a diferentes temperaturas, además la influencia del contenido de Ni en el proceso de la cristalización y estabilidad de los óxidos durante su almacenamiento.

2. Desarrollo experimental

2.1. Síntesis

Los precursores tipo hidrotalcita fueron preparados, usando el método de síntesis, conocido como co-precipitación, a partir de soluciones acuosas 1.0 M conteniendo los cationes de: Mg^{2+} , Ni^{2+} y Al^{3+} , las cuales fueron preparadas a partir de los reactivos grado analítico de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, las cuales fueron mezcladas de forma estequiométrica para obtener una relación molar de 0.0 hasta 0.67 mol de Ni^{2+} , manteniendo la relación $X=Al/(Ni+Mg)$ y a 0.3 mol de Al^{3+} , llevadas a una temperatura de reacción de $70^\circ C$ durante 2 hrs., con agitación continua, usando como agente precipitante solución de NaOH 1.0 M a un pH cercano a 10 ± 0.5 , al gel formado se dejó envejecer en su líquido madre durante 24 hrs. El precipitado se filtró y se lavó con agua desionizada hasta lograr un pH de 7. El compuesto tipo hidrotalcita de Ni-Mg-Al fue secado a $100^\circ C$, durante 24 hrs. La muestra seca fue llevada a un proceso de calcinación a temperaturas de, 400, 600 y $800^\circ C$, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ/min$ y con flujo de aire, obteniendo los óxidos de $Ni_xMg_{1-x}O$.

2.2. Caracterización por difracción de rayos X

Las muestras fueron medidas, utilizando un difractómetro GBC de Rayos X, con radiación de Cobalto $K\alpha$, con un tamaño de paso de 0.02° y con un tiempo de conteo de 6 seg por paso. Además se utilizó Hexaboruro de Lantano (LaB_6) como material estándar para obtener los datos de la contribución del equipo al ensanchamiento del pico de DRX. La evaluación de la estructura se realizó usando las posiciones de los picos y el valor del parámetro de red, que varía de acuerdo con la composición, con arreglo a la ley de Vegard.

Para analizar la microestructura de los óxidos obtenidos, se utilizó el análisis del perfil del pico de difracción, evaluando el ancho integral del pico β , y para evaluar el tamaño promedio del dominio coherente y las microdeformaciones en el caso de su presencia simultáneo, se utilizó la dependencia $\beta \cos(\theta)$ contra $\sin(\theta)$, según Williamson-Hall [8].

TABLA I. Composiciones y nomenclatura

Muestra	Composición en % mol de Ni
A	0.0
B	0.24
C	0.36
D	0.46
E	0.7

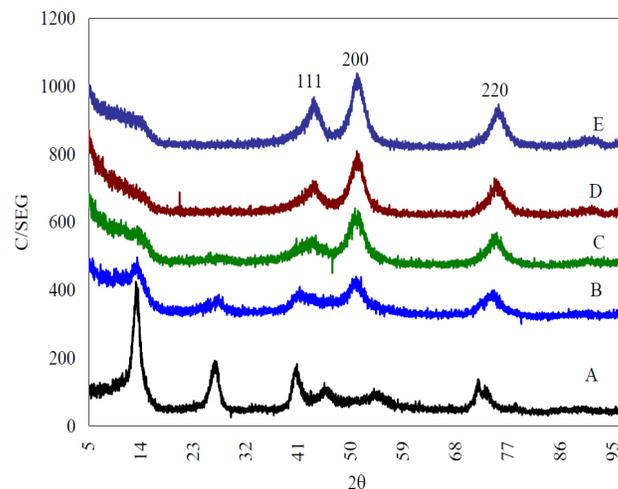


FIGURA 1. Patrones de DRX de los óxidos, calcinados a temperatura de $400^\circ C$ y guardados durante un año.

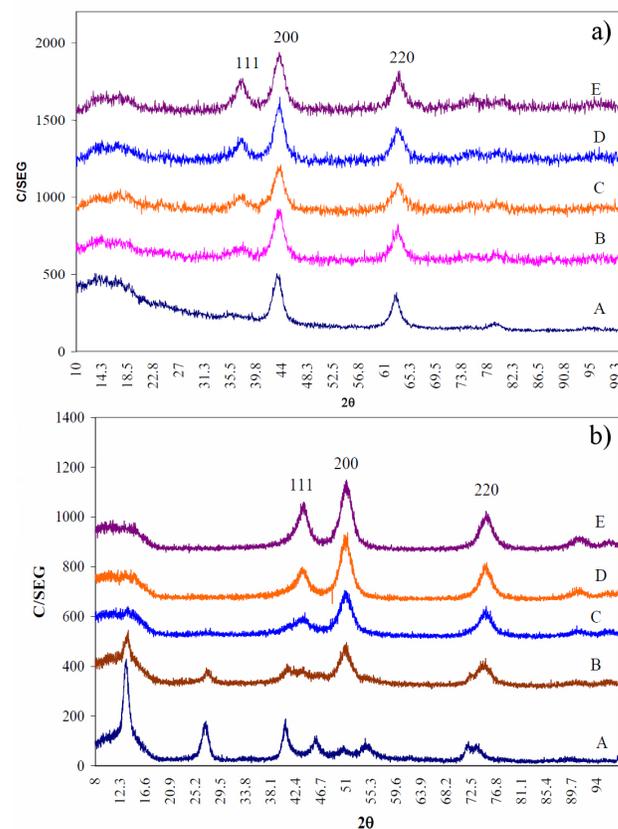


FIGURA 2. a) Patrones de DRX de polvos calcinados a $600^\circ C$. b) Patrones de DRX, calcinados a $600^\circ C$ y guardados durante un año.

3. Resultados y discusión

En la Tabla I se presenta la nomenclatura de las muestras con contenido de Ni en los reactivos utilizados de forma nominal, obtenidos en el proceso de síntesis mediante el método de co-precipitación.

La Fig. 1 muestra los patrones de DRX de las muestras sintetizadas por co-precipitación, calcinadas a temperaturas de 400°C y guardadas durante un año. Durante este período de tiempo observamos un cambio continuo en los patrones de difracción de rayos X de los polvos, ya que en un inicio aparecen los picos correspondientes a los óxidos formados, como se observa en la Fig. 2a, de las muestras calcinadas a 600°C.

Los patrones de DRX de los polvos sintetizados y calcinados a 600°C se muestran en las Fig. 2a y 2b. La Fig. 2a muestra que a esta temperatura se formaron los óxidos en todas las muestras. La Fig. 2b muestra los patrones de DRX de los polvos calcinados a 600°C medidos después de un año de almacenamiento. Observamos un cambio, principalmente en la muestra “A” y “B”, regresando al precursor con tiempo de almacenamiento, lo que significa cierta inestabilidad de estos polvos, a este fenómeno se le conoce como efecto de memoria, regresando al precursor.

En la Fig. 3 se observan los patrones de DRX de los óxidos calcinados a temperatura de 800°C, con esto concluimos que las muestras no sufren cambio con tiempo de almacenamiento y es posible decir que a esta temperatura de calcinación los óxidos no presentan el efecto de memoria.

Comparando las Fig. 2a, Fig. 2b y Fig. 3, con respecto a la cantidad de Ni presente en los óxidos obtenidos, se observa un aumento de la intensidad difractada de los picos de difracción al agregarle el catión Ni²⁺, dando como resultado un aumento no solo en la estabilidad, también en proceso de cristalización.

3.1. Identificación de compuestos

El análisis de los patrones de DRX de los polvos calcinados con el software X Powder encontró que el MgO y el NiO fueron formados, como se observa en a las Fig. 4 y Fig. 5. El ajuste de los picos de difracción se realizó empleando la función de Lorentz mediante, PeakFit, tomando en cuenta la presencia de Kα₁ y Kα₂, como se muestra en la Fig. 6.

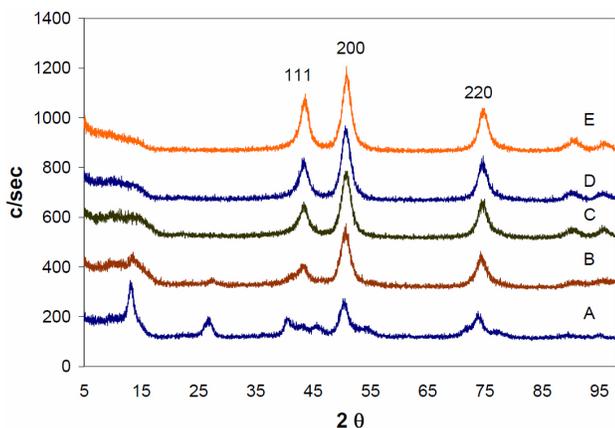


FIGURA 3. Patrones de difracción de los polvos calcinados a 800°C.

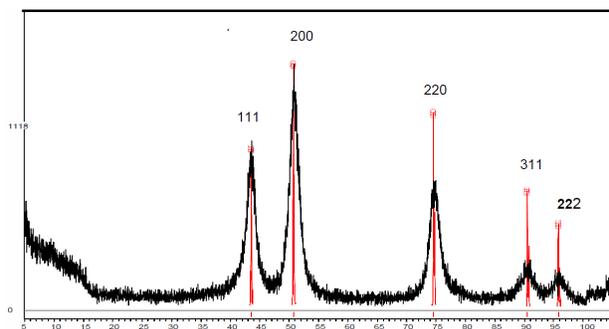


FIGURA 4. Simulación del patrón de difracción del NiO.

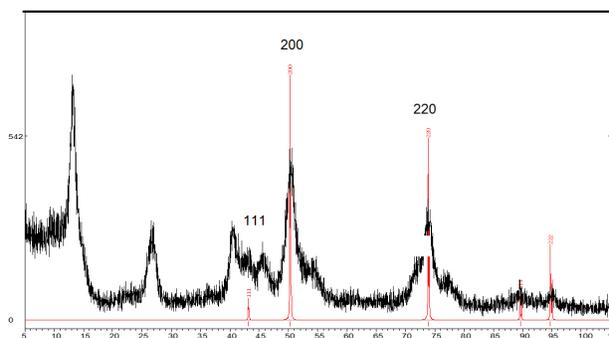


FIGURA 5. Simulación del patrón de difracción del MgO.

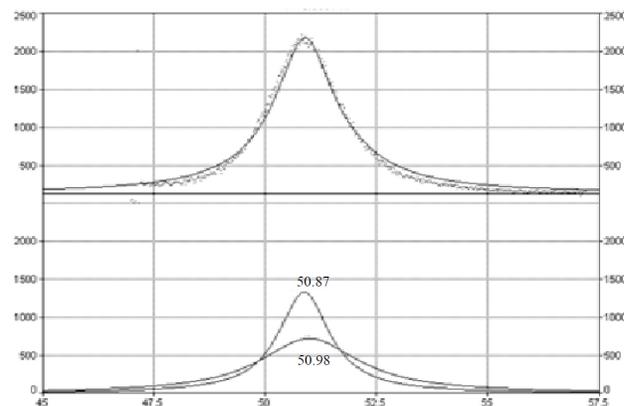


FIGURA 6. Ajuste de la reflexión 200, empleando la función de Lorentz.

3.2. Evaluación de la composición de los óxidos

El valor del parámetro de red “a” fue calculado con respecto a la composición mediante la relación

$$a(c) = a_1(1 - c) + a_2(c),$$

donde “c” es el contenido de níquel en reactivos, a₁ y a₂ corresponden al parámetro de red del óxido de magnesio y óxido de níquel, respectivamente, el cual satisface la ley de Vegard, cuyos valores se muestran en la Tabla II.

Analizando la Tabla II se observa que los parámetros de red “a” de los óxidos sintetizados, son menores con respecto

TABLA II. Valores del parámetro de red.

Muestra	Parámetro de Red determinado por posiciones de reflexión 111	Parámetro de red "a" (Å) calculado, con a(c) = c a _{NiO} + (1-c)a _{MgO}
A	4.1933	4.211
B	4.1768	4.202
C	4.1757	4.198
D	4.1744	4.194
E	4.1612	4.174

TABLA III. Resultados del ancho integral (β_{final})

Muestra	hkl	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	β_{medido}	β_{instr}	β_{final}
A	111	43.19	43.00	1.296	0.0872	1.2087
	200	50.56	50.43	1.4044	0.0878	1.3167
	220	74.2	74.08	1.6179	0.0904	1.5275
B	111	43.46	43.39	1.3707	0.0872	1.2835
	200	50.76	50.53	1.4157	0.0878	1.3279
	220	74.57	74.24	1.6179	0.0904	1.5275
C	111	43.66	43.44	1.3764	0.0872	1.2891
	200	50.74	50.60	1.4153	0.0878	1.3275
	220	74.56	74.34	1.6179	0.0904	1.5275
D	111	43.52	43.48	1.3728	0.0872	1.2855
	200	50.78	50.64	1.4157	0.0878	1.3279
	220	74.62	74.40	1.6179	0.0904	1.5275
E	111	43.88	43.68	1.3483	0.0872	1.2610
	200	50.95	50.88	1.4044	0.0878	1.3167
	220	74.84	74.82	1.6179	0.0904	1.5275

a los calculados. Es posible que no todo Ni participe en el proceso de formación de los óxidos, sin embargo los parámetros de la red para MgO y NiO puro, también son menores, lo cual significa la presencia de los esfuerzos compresivos de la superficie o vacancias.

A partir de los valores del parámetro de red, de la Tabla II, se calcularon las posiciones de los máximos de los picos ($2\theta_{\text{cal}}$). Resultados de las posiciones de los picos determinadas a partir de los patrones de difracción ($2\theta_{\text{exp}}$) y calculadas se presentan en la Tabla III.

3.3. Evaluación del tamaño del dominio coherente y la microdeformación promedio

El ancho del pico de DRX depende de dos factores principales que contribuyen a este efecto: a) la contribución de la geometría del equipo o efectos del instrumento, b) la contribución de la microestructura del material. En los patrones de DRX observamos los picos de difracción de los óxidos

de Ni_xMg_{1-x}O más intensos correspondientes a los planos {111}, {200} y {220}, y para analizar la microestructura de los óxidos se consideraron estas reflexiones.

Las reflexiones se ajustaron a la función de Lorentz, como se muestra en la Fig. 6, para estimar los anchos integrales de la muestra (β_{medido}) y el ancho del instrumento (β_{inst}), con los valores obtenidos se evaluó el ancho final (β_{final}), (se presentan en la Tabla III) de cada una de las reflexiones mediante el proceso de deconvolución, empleando la ecuación [9]:

$$\beta_{\text{final}} = \beta_{\text{medido}} - \beta_{\text{inst}} \quad (1)$$

Con este valor se puede evaluar el tamaño del dominio coherente usando la ecuación de Scherrer para el caso cuando no se presentan esfuerzos residuales [10]:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_f} \cos \theta \quad (2)$$

El ancho de los picos de difracción es la convolución de dos parámetros importantes que contribuyen al ensanchamiento, los cuales son: el efecto por tamaño del dominio coherente y el efecto de las microdeformaciones (dislocaciones, fallas de apilamiento, defectos extendidos). El ancho del pico de difracción por el efecto de la microdeformación se evalúa con:

$$\beta(2\theta) = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \tan \theta \quad (3)$$

Por lo tanto como el ancho de los picos de difracción de los óxidos obtenidos se debe a la presencia de ambos efectos, es posible representarlo como la convolución de ambas contribuciones. En el caso de la distribución de la intensidad difractada con la función de Lorentz el ancho del pico de difracción se puede analizar con la siguiente expresión [8,9]:

$$\beta = 4e \tan \theta + \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (4)$$

La deformación se evalúa con $e = \Delta d/d$ y usando la relación trigonométrica de la función tangente, es posible evaluar el ancho del pico para separar la contribución del tama-

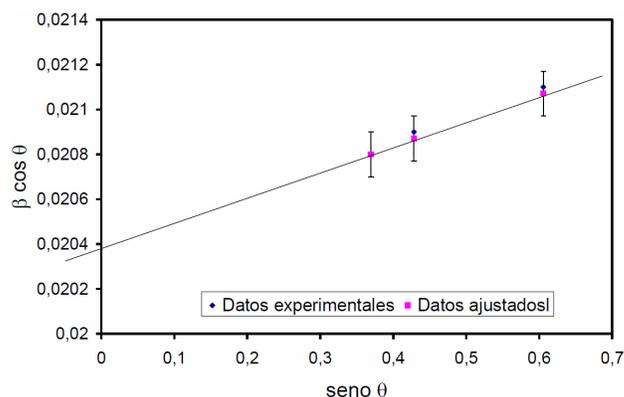


FIGURA 7. Gráfico de Williamson-Hall.

TABLA IV. Resultados del tamaño real del dominio coherente y la microdeformación promedio.

Muestra	Reflexión	2θ exp	D(Å)	Micro-deformación
A	111	43.19	103	0.0006
	200	50.56		
	220	74.2		
B	111	43.46	89	0.0006
	200	50.76		
	220	74.57		
C	111	43.36	88	0.0013
	200	50.74		
	220	74.56		
D	111	43.45	93	0.0013
	200	50.78		
	220	74.62		
E	111	43.58	88	0.0034
	200	50.80		
	220	74.84		

ño de dominio y microdeformaciones con una dependencia $\beta \cos \theta = f(\text{sen}\theta)$.

Podemos evaluar la presencia de microdeformaciones y el tamaño de los dominios presentados simultáneamente, o de otra forma con la ecuación siguiente:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \text{sen}\theta \quad (5)$$

Con esta expresión matemática se corrige $\beta_{\text{final}} \cos \theta$ de la Tabla III, por módulo de Young $E_{\langle 111 \rangle} = 348$, $E_{\langle 100 \rangle} = 248$ y $E_{\langle 110 \rangle} = 310$ en GPa, empleando la relación.

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\sigma}{E_{hkl}}$$

Posteriormente con los datos ya corregidos se grafica $\beta \cos(\theta)$ contra $\text{sen}(\theta)$, obteniéndose la gráfica de Williamson-Hall. Los datos experimentales se ajustan mediante los mínimos cuadrados, hallándose una línea recta en donde la pendiente se relaciona con la microdeformación y del inverso del cruce de la recta con la ordenada se obtiene el tamaño del dominio coherente, como se muestra en la Fig. 7, los valores se muestran en la Tabla IV.

4. Conclusiones

Las mediciones de las muestras sintetizadas por coprecipitación y calcinadas a 400°C, 600°C, de la muestra sin Ni presentan inestabilidad, ya que aparecen algunos picos que corresponden al precursor tipo hidrotalcita.

Al incorporar el Níquel en los óxidos de $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, no se observa cambio con tiempo de almacenamiento por lo que concluimos que el Ni^{2+} le proporciona estabilidad a los compuestos.

A partir de la diferencia en las posiciones de los máximos de los picos de DRX, observamos que los compuestos contienen esfuerzos superficiales de compresión, o los defectos tales como vacancias (de clase I).

De las evaluaciones los anchos de los picos de difracción se deben a los efectos de tamaño del dominio coherente y la contribución de la microdeformación provocada por defectos extendidos (de clase II).

1. M. Müller, and K. Albe, *Acta Materialia* **55** (2007) 3237.
2. M.A. Krivoglaz, *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals* (Plenum Press, N.Y. 1969).
3. A.C. Camacho Rodriguez, C. Assumpção Henriques, and J.L. Fontes Monteiro, *Mat. Res.* **6** (2003) 563.
4. Melo, F. and Morlanés, N., *Catalysis Today* (2008) 133.
5. Jiayung Zhang, Xiaohui Zhang, Li Zhuo Chen, *Energy* **35** (2010) 3103.
6. A.L. McKenzie, C.T. Fishel, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* **138** (1992) 547.
7. T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, M. Kondo, Y. Wang, K. Takaki, and K. Takehira, *Applied Catalysis A: General* **223** (2001) 35.
8. G.K. Williamson, and W.H., Hall, *Acta Metallurgica* **1** (1953) 22.
9. J.I. Langford, A. Boulton, J.P. Auffrédic, and J. Louier, *Appl. Cryst.* **26** (1993) 22.
10. C. Balancing, A. Abuhasan and P.K. Predecki, *Powder Diffraction* **6** (1991) 16.
11. J.I. Langford, R. Delhez, Th. H. de Keiser, and E.J. Mittemeijer, *Australian Journal of Physics* **41** (1988) 173.