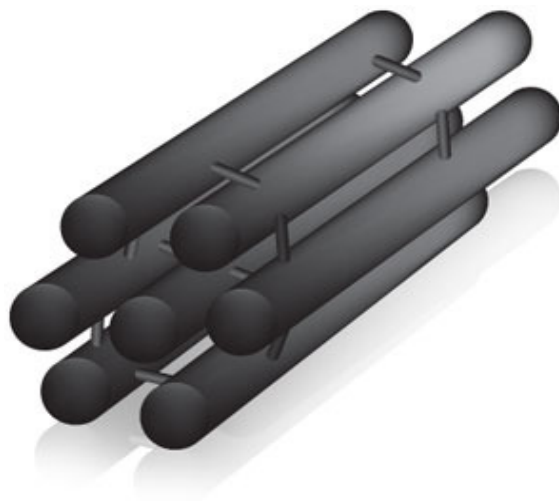


ESTUDI DE L'ESTABILITAT TÈRMICA DE L'ESPINEL·LA NiCo_2O_4 MESOPOROSA



La sotasignada FA CONSTAR que el present treball de final de carrera, que duu per títol:

ESTUDI DE L'ESTABILITAT TÈRMICA DE L'ESPINEL·LA NiCo₂O₄ MESOPOROSA

i que presenta en **David Ramiro García** per a optar al títol d'Enginyer de Materials per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha estat realitzat en aquesta universitat sota la seva direcció, i que tots els resultats presentats i l'anàlisi corresponent són fruit de la investigació realitzada per l'esmentat candidat.

I perquè se'n prengui coneixement i als efectes que correspongui, signa aquest certificat.

Dra. Eva Pellicer
Investigadora postdoctoral
Departament de Física
Universitat Autònoma de Barcelona

AGRAÏMENTS

Vull donar les gràcies al Grup de Física de Materials II de la Universitat Autònoma de Barcelona per permetre'm realitzar aquest projecte en les seves instal·lacions i donar-me l'oportunitat d'investigar i aprofundir els meus coneixements en una branca de la Ciència de Materials amb un gran atractiu i potencial.

Agraeixo a la Dra. M. Dolors Baró i al Dr. Santiago Surinyach la confiança dipositada en mi a l'hora d'oferir-me la possibilitat de desenvolupar aquest projecte, com també totes les facilitats i recursos que se m'han posat a disposició.

Valoro molt especialment el suport de la Dra. Eva Pellicer, directora d'aquest Projecte Final de Carrera. Aprecio la seva dedicació i disponibilitat, la seva experiència i coneixements en el tema i la inesgotable paciència mostrada durant aquests cinc mesos. Sense ella la qualitat del treball i l'interès de les conclusions obtingudes, no haurien estat ni de lluny les mateixes.

Finalment, al marge dels objectius acadèmics, poso de manifest el bon ambient viscut durant la meva estada al departament i la bona relació amb cadascun dels seus professionals, dels quals destaco el tracte rebut i el suport tècnic que m'han ofert. Tots ells han estat partíceps d'aquest treball.

Moltes gràcies a tots.

ÍNDEX

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducció | 6 |
| 1.1 Nanomaterials | 6 |
| 1.2 Materials mesoporosos | 9 |
| 1.3 Aplicacions del materials mesoporosos | 10 |
| 1.4 Objectius de l'estudi | 12 |
| | |
| 2. Mètode experimental | 15 |
| 2.1 Síntesi per “soft-templating” de nanomotlles de SiO ₂ | 15 |
| 2.1.1 Síntesi de sílice mesoestructurada SBA-15 | 15 |
| 2.1.2 Síntesi de sílice mesoestructurada KIT-6 | 17 |
| 2.2 Síntesi per “hard-templating” de rèpliques de NiCo ₂ O ₄ mesoporoses .. | 19 |
| 2.3 Tractaments tèrmics | 22 |
| 2.3.1 Objectiu dels tractaments tèrmics en el projecte | 22 |
| 2.3.2 Descripció de l'equip | 22 |
| 2.3.3 Condicions experimentals pels tractaments tèrmics | 23 |
| 2.4 Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM) | 24 |
| 2.4.1 Objectiu de l'observació per TEM en el projecte | 24 |
| 2.4.2 Descripció de la tècnica | 24 |
| 2.4.3 Descripció de l'equip | 25 |
| 2.5 Microanàlisi per Dispersió d'Energies de Raigs X (EDX) | 27 |
| 2.5.1 Objectiu de l'anàlisi EDX en el projecte | 27 |
| 2.5.2 Descripció de la tècnica | 27 |
| 2.5.3 Descripció de l'equip | 29 |
| 2.5.4 Condicions experimentals per a l'EDX | 31 |
| 2.6 Anàlisi de Difracció de Raigs X (XRD) | 32 |
| 2.6.1 Objectiu de l'anàlisi XRD en el projecte | 32 |
| 2.6.2 Descripció de la tècnica | 32 |
| 2.6.3 Descripció de l'equip | 34 |
| 2.6.4 Condicions experimentals per al XRD | 36 |
| 2.7 Anàlisi Termogravimètrica (TGA) | 37 |
| 2.7.1 Objectiu de la termogravimetria en el projecte | 37 |
| 2.7.2 Descripció de la tècnica | 37 |
| 2.7.3 Descripció de l'equip | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 2.7.4 Factors incidents en el rendiment de l'equip | 41 |
| 2.7.5 Condicions experimentals per al TGA | 41 |
| 3. Resultats i discussió | 42 |
| 3.1 Caracterització dels motlles de SiO_2 sintetitzats per "soft-templating" .. | 42 |
| 3.1.1 Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM) | 42 |
| 3.2 Caracterització de les rèpliques de NiCo_2O_4 i FeCo_2O_4 "as-prepared" .. | 45 |
| 3.2.1 Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM) | 46 |
| 3.2.2 Microanàlisi per Dispersió d'Energies de Raigs X (EDX) | 48 |
| 3.2.3 Difracció de Raigs X (XRD) | 52 |
| 3.3 Estudi dels efectes dels tractaments tèrmics | 56 |
| 3.3.1 Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM) | 56 |
| 3.3.2 Difracció de Raigs X (XRD) | 59 |
| 3.4 Anàlisi Termogravimètrica dels precursors $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ impregnats en "templates" de SiO_2 | 64 |
| 4. Pressupost | 67 |
| 5. Conclusions | 73 |

Referències

ANNEX 1

ANNEX 2

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Nanomaterials

Durant l'última dècada, la nanociència, la nanotecnologia i els nanomaterials han estat objecte d'un enorme interès i han estat protagonistes de nombrosos projectes d'investigació. Tot i la concepció innovadora i futurista que en tenim, la nanociència és present en el nostre entorn en nombrosos exemples: els geckos poden adherir-se a parets verticals gràcies als milions de nanofilaments que sobresurten de la seva pell (Figura 1); o bé la iridiscència provocada per la nanoestructuració de les ales de les papallones. De nou, la natura actua com a estimulant de la recerca en nanociència, la qual també s'ha vist molt afavorida pel desenvolupament d'equips d'observació capaços de proporcionar imatges d'alta definició en aquest ordre de magnitud [1].

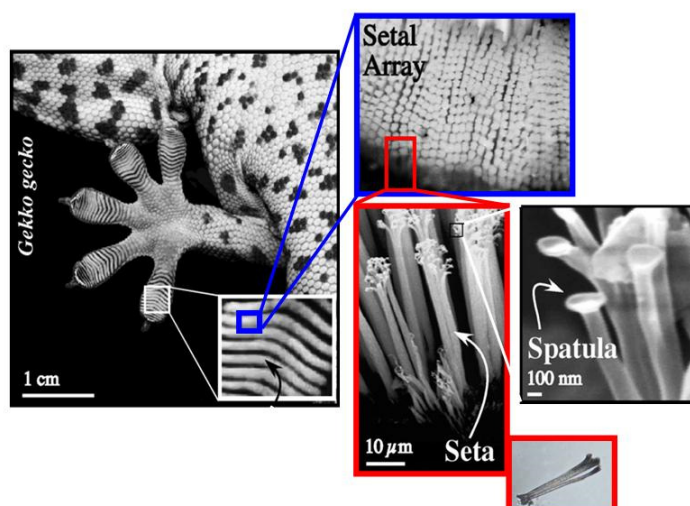


Figura 1. Nanofilaments en les extremitats d'un gecko. Font: <http://www.cchem.berkeley.edu/rmgrp/about.html>

Des d'un punt de vista conceptual, d'una banda s'entén per *nanociència* l'estudi de qualsevol fenomen a escala nanomètrica. *Nanotecnologia* és un terme que fa referència a la manipulació a nivell atòmic, molecular o macromolecular per tal de produir nous materials, dispositius o sistemes que aportin noves propietats i funcions degudes a la seva mida. El concepte de *nanotecnologia* és aplicable tant als processos i les eines de fabricació, com als materials generats.

Finalment, el terme *nanomaterials* fa referència a tots aquells materials sintetitzats de forma controlada, en què almenys una de les seves dimensions es troba a escala nanomètrica (Figura 2). Aquesta definició, però, exclouria tots aquells materials nanomètrics presents en la natura espontàniament, sense una fabricació deliberada. N'és el cas, per exemple, de certes nanopartícules o

proteïnes [1-3]. En aquest projecte es consideraran nanomaterials només aquells que vagin lligats a una preparació intencionada.


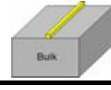
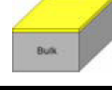
| Nanomaterial Dimension | Nanomaterial Type | Example |
|-------------------------------|---|---|
| All three dimensions < 100 nm | Nanoparticles, Quantum dots, nanoshells, nanorings, microcapsules |  |
| Two dimensions < 100 nm | Nanotubes, fibres, nanowires |  |
| One dimension < 100 nm | Thin films, layers and coatings |  |

Figura 2. Classificació dels nanomaterials en funció de llurs dimensions. Font: Filipponi, L., Sutherland, D. *Nanocapacity building NGOs*. (University of Aarhus, 2007)

L'escala nanomètrica normalment s'entén com la que queda compresa entre 1 - 100 nm. No obstant, en ésser la nanotecnologia un àmbit interdisciplinari, poden existir camps en què els objectes estudiats presentin una mida superior als 100 nm.

L'interès dels nanomaterials és múltiple. Nosaltres en distingim tres aspectes rellevants, tant de tipus sintètic com funcional [1,2]:

- 1) La seva mida nanomètrica els permet aportar propietats (mecàniques, magnètiques, elèctriques, òptiques) completament noves o almenys que milloren respecte a les que exhibeix el material en forma massiva. El principal motiu d'aquest canvi de comportament rau en el fet que la nanoestructura o les nanopartícules són menors o de l'ordre de certes dimensions crítiques, com ara la dels dominis magnètics, la longitud d'ona de certes radiacions o la longitud de Fermi dels electrons. En alguns casos, la configuració nanoescalada del material produeix distorsions energètiques que provoquen que les fases cristal·logràfiques estables del nanomaterial siguin diferents a les del material massiu.
- 2) Poden ser fabricats àtom per àtom, mitjançant el mètode denominat *bottom-up*. O, a la inversa, es pot generar un material nanoestructurat a partir d'entitats macroscòpiques mitjançant l'estratègia *top-down* (Figura 3).
- 3) La superfície específica de certs nanomaterials millora exponencialment la seva eficiència per a certes aplicacions com poden ser la catàlisi heterogènia o la detecció. En l'apartat 1.3 es farà èmfasi en aquestes aplicacions.

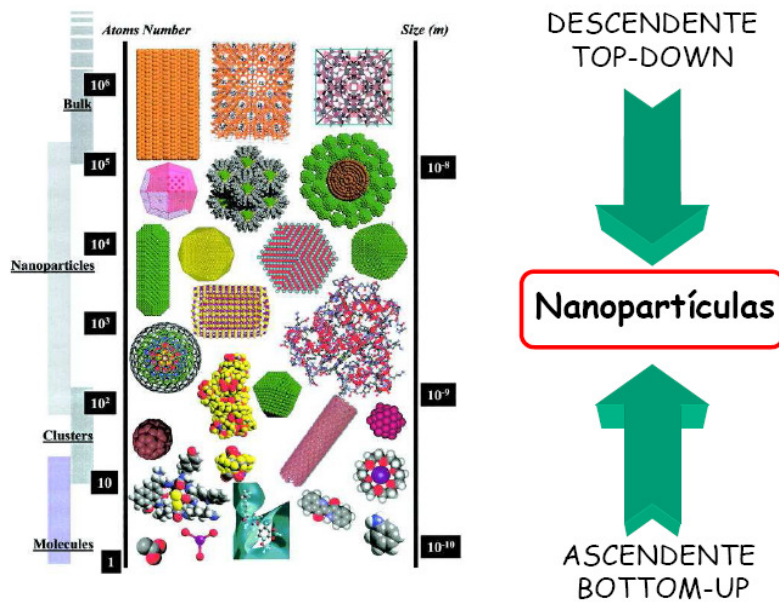


Figura 3. Esquema de les metodologies de fabricació de nanomaterials: top-down i bottom up.
Font: Monje, M. Nanomaterials basados en metales. (Universidad de La Rioja)

Dins dels nanomaterials hom inclou els materials nanoestructurats, nanopartícules, materials nanoporosos, nanofilaments, nanofibres, ful·lerens, nanotubs de carboni, dendrímers, electrònica molecular, *quantum dots* i làmines primes.

La seva composició pot ser qualsevol, tot i que s'acostuma a treballar amb silicats, òxids, borurs, seleniurs, sulfurs, halurs, aliatges metàl·lics, intermetàl·lics, metalls, polímers i materials compostos.

L'impacte dels nanomaterials sobre l'economia mundial serà d'una magnitud extraordinària. La clau de l'èxit es troba no tan sols en les millores funcionals que aporten, sinó també en el seu abast: sanitat, energia, tèxtil, tecnologies de la comunicació, electrònica, informàtica o transports.

En l'àmbit sanitari s'estan obtenint excel·lents resultats en tractaments selectius i menys agressius contra el càncer per mitjà de nanopartícules magnètiques; en automoció els principals constructors comencen a treballar amb nanocompòsits per a la reducció de pes del vehicle, o s'apliquen recobriments nanoestructurats amb protecció contra les ditades, la pols o l'entelament; en la construcció i la indústria del mecanitzat s'aposta per materials constituïts per nanopartícules de carbur de tungstè que milloren les propietats tribològiques de les eines; finalment, en electrònica s'opta per sensors d'alta resolució fabricats amb materials nanoporosos d'alta superfície específica [3,4].

És difícil de quantificar el potencial de la nanotecnologia. La *National Science Foundation* dels Estats Units estima que mourà el 2015 prop d'un bilió de dòlars al món, i on l'àrea dels nanomaterials representarà un 31% d'aquesta xifra [3].

1.2 Materials mesoporosos

Els materials porosos ocupen un lloc destacat entre els nanomaterials. Estructuralment, són materials que destaquen per la seva gran superfície específica, la qual els fa òptims per a aplicacions com a absorbents, malles moleculars, membranes, suports, catalitzadors i detecció de gasos.

La Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC) diferencia tres tipologies de porus en funció de la seva mida [5]:

- **Microporus:** menors als 2 nm. Un exemple en són les zeolites. La reduïda mida de porus dels materials microporosos els confereix una superfície específica molt elevada. També destaquen per tenir un estreta distribució de mida de porus i perfecta periodicitat dels mateixos. La seva estructura consisteix en canals interconnectats capaços de reconèixer i seleccionar molècules per la seva mida i forma. És per això que les zeolites acostumen a emprar-se com a malles moleculars.
- **Mesoporus:** entre 2 i 50 nm. La sílice mesoestructurada n'és l'exemple per antonomàsia, tot i que últimament es treballa amb tot tipus de silicats i òxids. L'empresa petroquímica Mobil Oil Corporation va sintetitzar la primera sílice mesoporosa l'any 1992, coneguda com a MCM-41 (Mobil Crystalline Material) [6]. Posteriorment aparegueren noves estructures com el KIT-6 (sintetitzat al Korean Institute of Technology) [7], l'SBA-15 [8], SBA-16 (ambdues sintetitzades a la Universitat de Santa Bàrbara als Estats Units) o FDU-1, FDU-12 (Fudan University a Xina). Les mesoestructures difereixen de les microestructures per tenir una mida de porus major. Això les fa aptes per a actuar, per exemple, com a nanoreactors en catàlisi heterogènia, ja que admeten molècules de major mida.
- **Macroporus:** superiors a 50 nm. Els materials macroporosos clàssics són òxids metàl·lics amorfs (alúmina, zircònia, titània o sílice) amb una distribució de porus més desordenada i inestable que les famílies anteriors. Mentre que els materials microporosos i mesoporosos són fruit d'un procés de síntesi, existeixen diversos exemples d'estructures macroporoses a la natura, com ara una variant d'alga anomenada diatomea.

La família en la qual se centra la investigació d'aquest projecte és la dels materials mesoporosos. Aquests materials poden ésser sintetitzats per mitjà de diversos mètodes:

- *Soft-templating* o *endo-casting*: és un procés caracteritzat per l'ús de molècules orgàniques com a nanomotlles amb l'objectiu d'obtenir sílice o zeolites amorfes i mesoestructurades. Posteriorment, es requereix un tractament de calcinació per tal d'eliminar la matèria orgànica remanent en el producte final [9].
- *Hard-templating* o *exo-casting*: en aquesta tècnica, els nanomotlles utilitzats són de naturalesa inorgànica com la sílice, zeolites, carboni o membranes d'alúmina. Aquests nanomotlles s'empren per replicar materials de distinta naturalesa [10]. Els materials que s'acostumen a reproduir per aquesta tècnica són carbons, fosfats, polímers, metalls i òxids metàl·lics. Són precisament aquests últims sobre els quals es desenvoluparà l'anàlisi d'estabilitat tèrmica exposat en el projecte.
- Els mètodes sol-gel o l'anoditzat de metalls també permeten obtenir estructures poroses amb un grau d'ordenament que variarà en funció dels paràmetres de síntesi [11].

La varietat de materials per mitjà dels quals és possible obtenir mesoestructures és molt àmplia. Majoritàriament s'acostumen a sintetitzar òxids de metalls de transició (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , ZnO , CuO , NiO , Fe_3O_4) i també òxids mixtes (NiCo_2O_4 , CoAl_2O_4 , CoFe_2O_4). El *nanocasting* és el procés de síntesi de materials mesoporosos per excel·lència, sent els motlles més comuns els de sílice i carboni. A partir d'aquests motlles és possible obtenir rèpliques de gran qualitat dels òxids més amunt esmentats, amb un grau d'ordenament a llarg abast que és funció dels paràmetres de síntesi utilitzats i que avui dia es troba en el punt de mira de la comunitat científica [9,10].

1.3 Aplicacions dels materials mesoporosos

El coneixement de les propietats físicoquímiques dels materials mesoporosos i l'optimització de les tècniques de síntesi són vies d'investigació transcendents, però alhora també és bàsica la recerca quant a la funcionalitat d'aquests materials, que serà en el fons el que determinarà el seu èxit en el futur.

Tal i com s'ha esmentat, dues de les principals aplicacions dels òxids metàl·lics mesoporosos són el sensat de gasos i la catàlisi heterogènia. Ambdues aprofiten l'elevada relació superfície/volum que caracteritza aquests materials.

- **Sensor de gasos resistiu:** gràcies a la seva naturalesa semiconductor, molts òxids metàl·lics, bé siguin de tipus p o de tipus n , són sensibles a gasos reductors com l' H_2 , CO i alcohols o oxidants com el NO_2 i el CO_2 . El fenomen de sensat es basa en el canvi de conductivitat que l'òxid experimenta quan es posa en contacte amb el gas a detectar. Aquest canvi de conductivitat es produeix a conseqüència de la interacció fisicoquímica entre el material i l'espècie gasosa. Habitualment, aquests òxids metàl·lics permeten mesurar concentracions de gas en l'àmbit domèstic i industrial. El principal problema acostuma a ser la manca de selectivitat, de manera que quan un òxid metàl·lic és sensible a un determinat gas, també ho és a moltes altres espècies gasoses. A més, sovint la detecció és factible només quan el material sensor és escalfat a temperatures elevades, generalment per sobre de 200°C .

Existeixen estudis que demostren que la sensibilitat del sensor s'incrementa notablement quan augmenta la superfície exposada al gas. Aquest és el cas, per exemple, del SnO_2 , en què s'ha demostrat que la sensibilitat millora quan els àtoms d'oxigen de l'òxid ocupen un major nombre de posicions superficials (*sites actius*). Per tant, s'extreu que al marge de la sensibilitat intrínseca d'alguns òxids metàl·lics, la sensibilitat global pot veure's potenciada per l'implementació de mesoestructures en els materials sensors, que aportin grans superfície específiques al dispositiu. A la figura 4 s'observa com la relació entre sensibilitat i superfície específica és directament proporcional per a un sensor d' H_2 basat en SnO_2 [12].

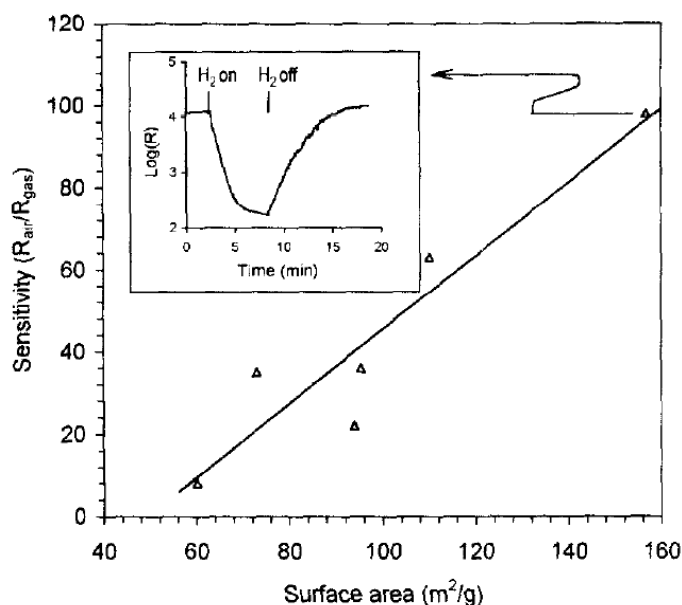


Figura 4. Relació entre superfície específica de SnO_2 i sensibilitat a 500 ppm H_2 en aire i a 573K . Font: G.-J. Li, S. Kawi. *High-surface area SnO_2 : a novel semiconductor-oxide gas sensor* *Materials Lett.* 34 (1998) 99.

- Catàlisi heterogènia:** és fonamental en la producció d'amoníac i el refinament de petroli. Els catalitzadors que es van fer servir per a aquesta aplicació fins als anys 90 van ser les zeolites, sobretot en el sector petroquímic. Es tractava d'un catalitzador microporós, d'elevada superfície específica, gran estabilitat hidrotèrmica i alta acidesa. El seu principal inconvenient residia en la mida dels seus porus, els quals feien que les zeolites fossin inservibles per a catalitzar grans molècules reactants [13].

L'evolució va plantejar-se cap a l'augment de mida de porus dels catalitzadors. Va ser aleshores quan la Mobil Oil Corporation va sintetitzar per primer cop sílica i aluminosilicats amb una mesoestructura perfectament ordenada, coneguda amb el nom de MCM-41. Llur superfície específica és d'uns $1600 \text{ m}^2/\text{g}$, i permetia la penetració de grans molècules reactants a través dels seus porus cap a "sites" actius als quals tingués lloc la reacció. Posteriorment, permetia que els productes de la reacció fossin evacuats fàcilment.

Des d'un punt de vista conceptual i amb la voluntat de millorar les propietats dels catalitzadors mesoporosos, hom ha proposat l'ús d'òxids de metalls de transició. El seu principal avantatge respecte la sílice mesoporosa és el fet de poder existir en diferents estats d'oxidació, gràcies a les posicions lliures dels orbitals *d*. D'aquesta manera es pot establir una transferència d'electrons entre reactius i "sites" actius del catalitzador que millorin la seva afinitat i l'efectivitat del procés de catàlisi. Un altre factor a tenir en compte és l'acidesa o basicitat del catalitzador, que fa un paper fonamental en l'afinitat amb el reactiu.

El futur de la catàlisi heterogènia, fent ús de materials mesoporosos, es troba en l'activació selectiva. Per exemple, l'òxid de titani, de niobi i de tàntal mostren elevada activitat en aplicacions d'activació de dinitrogen, benzilització i isomerització [14].

1.4 Objectius del projecte

Aquest projecte se centra en l'estudi de l'estabilitat tèrmica d'un òxid metàl·lic mixt de NiCo_2O_4 amb configuració d'epinel·la. L'objectiu és el de determinar el rang de temperatures d'ús dels dispositius que emprin aquest òxid en aplicacions com les descrites en l'apartat 1.3 o en d'altres on es requereixi aplicar temperatures elevades. En particular, el NiCo_2O_4 , ja sigui en forma massiva o nanoestructurada és un conegut catalitzador de les reaccions d'evolució i reducció d'oxigen i és usat com a elèctrode en electrosíntesi inorgànica i orgànica [15,16]. A més, gràcies al seu caràcter ferrimagnètic, hom

apunta que nanopartícules de NiCo_2O_4 podrien ésser usades en aplicacions d'hipertèrmia [17]. La mesoestructuració permetria millorar alguna/es funcionalitat/s i és quelcom que s'ha explorat relativament poc per a aquest sistema en concret. Es parteix de la base que la temperatura pot provocar dos efectes sobre la mesoestructura de l'òxid:

- Col·lapse de la mesoestructura, que pot comportar una pèrdua important de superfície específica i, de retruc, de funcionalitat.
- Segregació d'òxid de níquel (NiO), que pot fer variar les propietats fisicoquímiques del material, bo i transformant-lo en un material distint i tal volta no apte per a l'aplicació original per a la qual fou concebut.

Per tant, s'efectuarà una síntesi de mostres de NiCo_2O_4 mesoporós per nanocasting emprant nanomotlles de sílice amb estructura SBA-15 i KIT-6. A les mostres *as-prepared* se'ls aplicarà un sèrie de tractaments tèrmics compresos entre 400°C i 600°C, i s'analitzarà cadascuna de les mostres tractades, establint una progressió des de la mostra *as-prepared* fins a la tractada a 600°C.

Les tècniques de caracterització enumerades a continuació serviran per analitzar, quantitativament i qualitativa, els canvis que els tractaments tèrmics puguin haver produït sobre el nostre òxid mesoestructurat:

- Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM): per a l'observació dels canvis estructurals a llarg abast (és a dir, variacions en el grau d'ordenament) en funció de la temperatura.
- Microanàlisi per Dispersió d'Energies de Raigs X (EDX): farà possible semiquantificar el percentatge de cada element químic en la nostra mostra.
- Difracció de Raigs X (XRD): per a l'estudi composicional de la mostra, quantificant el percentatge de cada fase, el seu paràmetre de cel·la i les microtensions presents. Permetrà observar l'evolució del percentatge de NiO a mesura que les mostres de NiCo_2O_4 es vagin sometent a tractaments tèrmics a temperatures superiors.
- Termogravimetria: per avaluar com es formen els òxids metàl·lics a l'interior dels canals de sílice. En particular es vol observar quina és la pèrdua de pes associada als nitrats de níquel, de cobalt i una combinació d'ambdós. Aquests nitrats són precursors de l'epinel·la de NiCo_2O_4 i, per tant, és important conèixer quins processos fisicoquímics s'esdevenen a l'interior dels canals de sílice quan es produeix la seva

descomposició i subseqüent creixement confinat de l'òxid, així com les temperatures a les quals aquests processos es donen.

Com a estudi paral·lel a l'estabilitat tèrmica del NiCo_2O_4 , se sintetitzarà FeCo_2O_4 també per *hard-templating*. Es tracta d'un òxid molt poc estudiat en format mesoporós, i el nostre propòsit és el de valorar-ne la reproductibilitat de síntesi mitjançant TEM i analitzar la fase en què cristal·litza per XRD.

A banda de la síntesi per *hard-templating* d'ambdós òxids, NiCo_2O_4 i FeCo_2O_4 , cal esmentar que ha estat necessari sintetitzar també per *soft-templating* els corresponents nanomotlles de sílice SBA-15 i KIT-6, la qualitat dels quals ha estat avaluada per TEM.

2. MÈTODE EXPERIMENTAL

En aquest apartat s'enumeraran i descriuran els procediments de preparació de nanomotlles de SiO_2 i de rèpliques de NiCo_2O_4 mesoporoses, així com les tècniques emprades per a la seva caracterització i per estudiar la seva resposta davant els tractaments tèrmics aplicats. També constarà d'una breu descriptiva dels equips utilitzats durant el desenvolupament del projecte.

2.1 Síntesi per “soft-templating” de nanomotlles de SiO_2

Els nanomotlles o “templates” de sílice seran els que atribuiran a les nostres rèpliques la morfologia desitjada. Existeixen diverses configuracions de porus, corresponents a mètodes de síntesi diversos. Els “templates” sintetitzats per a aquest projecte han estat SBA-15 i KIT-6.

Els reactius i material necessaris per a la seva preparació han estat:

- Surfactant Plurònic P123 de BASF
- HCl 37%
- Aigua miliQ
- Tetraetoxisilà (TEOS)
- Balança Mettler Toledo XS205 Dual Range
- Agitador magnètic-escalfador IKA RCT basic
- Forn
- Matràs Kitasato
- Embut de Büchner
- Paper de filtre
- Bomba de buit
- Mufla
- Gresol d'alúmina

Les etapes per a dur a terme la síntesi dels “templates” de sílice són les següents:

2.1.1 Síntesi de sílice mesoestructurada SBA-15

- 1) **Preparació de les proporcions dels components:** s'introdueixen les substàncies de la Taula 1 en un pot de plàstic amb tapa roscada.

| Plurònic P123 | HCl 37% | Aigua miliQ |
|---------------|---------|-------------|
| 6g | 30g | 195g |

Taula 1. Proporcions de components per a la síntesi de sílice amb mesoestructura SBA-15.

- 2) **Agitació a temperatura ambient:** per mitjà de l'agitador magnètic IKA RCT basic s'assegura la dissolució total del Plurònic P123. Els temps d'agitació ronda les 4-6 hores, tot i que pot ser prorrogable per tal d'assegurar la correcta dissolució del P123. La velocitat d'agitació recomanada és de 300 rpm.
- 3) **Preparació d'un bany maria entre 35 i 40°C:** s'introdueix el pot de plàstic amb la dissolució del Plurònic P123, HCl i aigua miliQ al bany maria i es permet que prengui la temperatura desitjada.
- 4) **Addició del TEOS:** es procedeix a afegir el precursor de la sílice (TEOS) que conformarà el nostre motlle. La quantitat teòrica són 12,489g. Aquesta etapa del procés és força crítica, ja que en l'instant en què s'afegeix el TEOS, la temperatura de la dissolució ha d'estar compresa entre els 35 i 40°C.
- 5) **Tractament hidrotèrmic:** consisteix en introduir el pot (tapat) amb els reactius en una estufa a 90°C durant 24 hores. L'estufa ha d'estar prèviament escalfada per tal que en l'instant en què hi fiquem el pot la temperatura ja s'hagi estabilitzat a 90°C.
- 6) **Filtrat i neteja:** per dur a terme aquest procés, es necessita un matràs Kitasato i un embut de Büchner. Es talla un paper de filtre per situar-lo sobre les cavitats de l'embut i així aconseguir que els precursors de la sílice hi quedin dipositats. El paper s'impregna amb aigua miliQ per adherir-lo a l'embut. Se situa l'embut sobre el matràs Kitasato i es connecta el conducte lateral del matràs a una bomba de buit per tal de succionar el solvent. S'aboca el contingut del pot de plàstic sobre l'embut i es connecta la bomba de buit. Per eliminar part de l'excés de surfactant, es renta la pols obtinguda, que és de textura molt fina i color blanc neu, amb aigua miliQ. Finalment, la pols es deixa assecar a l'aire i s'extreu el paper de filtre. Acte seguit, s'emmagatzema en un pot de plàstic com a pas previ a la calcinació.
- 7) **Calcinació:** la seva funció és la d'eliminar l'excés de matèria orgànica (P123 majoritàriament) que roman després de l'etapa de filtrat i neteja, i la formació de SiO_2 . Per a la calcinació es fa ús de la mufla i d'un gresol d'alúmina per a contenir la mostra. El procés consisteix en un escalfament a una velocitat de 3°C/min fins a 550°C. Es manté aquesta temperatura durant 5 hores i es finalitza aplicant un refredament fins a temperatura ambient a una velocitat de 3°C/min.
- 8) **Conservació dels "templates":** no es requereixen condicions especials d'emmagatzematge.

2.1.2 Síntesi de sílice mesoestructurada KIT-6

- 1) **Preparació de les proporcions dels components:** s'introdueixen les substàncies de la Taula 2 en un pot de plàstic amb tapa roscada.

| Plurònic P123 | HCl 37% | Aigua miliQ |
|---------------|---------|-------------|
| 6g | 12g | 220g |

Taula 2. Proporcions de components per a la síntesi de sílice amb mesoestructura KIT-6.

- 2) **Agitació a temperatura ambient:** amb l'agitador magnètic IKA RCT basic s'assegura la dissolució total del Plurònic P123. Els temps d'agitació ronda les 4-6 hores, tot i que pot ser prorrogable per tal d'assegurar la correcta dissolució del P123. La velocitat d'agitació recomanada és de 300 rpm.
- 3) **Preparació d'un bany maria entre 35 i 37°C:** s'introdueix el pot de plàstic amb la dissolució del Plurònic P123, HCl i aigua miliQ al bany maria i es permet que prengui la temperatura desitjada.
- 4) **Addició d'1-butanol:** s'afegeixen 6 g d'1-butanol (99,9% de puresa) per mitjà d'una pipeta Pasteur, sempre intentant que el pot romangui obert el menor temps possible. S'inicia l'agitació del contingut a 300 rpm durant 1h.
- 5) **Addició del TEOS:** es procedeix a afegir el precursor de la sílice que conformarà el nostre motlle (TEOS). La quantitat teòrica són 12,489g. De nou cal assegurar-se que la temperatura de la dissolució estigui compresa entre 35 i 37°C. Les fluctuacions de temperatura són encara més crítiques que en la síntesi de sílice SBA-15.
- 6) **Tractament hidrotèrmic:** s'introdueix el pot (tapat) amb els reactius en una estufa a 90°C durant 24 hores. L'estufa ha d'estar prèviament escalfada per tal que en l'instant en què hi fiquem el pot la temperatura ja s'hagi estabilitzat a 90°C.
- 9) **Filtrat i neteja:** per dur a terme aquest procés, es necessita un matràs Kitasato i un embut de Büchner. Es talla un paper de filtre per situar-lo sobre les cavitats de l'embut i així aconseguir que els precursors de la sílice hi quedin dipositats. El paper s'impregna amb aigua miliQ per adherir-lo a l'embut. Se situa l'embut sobre el matràs Kitasato i es connecta el conducte lateral del matràs a una bomba de buit per tal de succionar el solvent. S'aboca el contingut del pot de plàstic sobre l'embut i es connecta la bomba de buit. Per eliminar part de l'excés de surfactant, es renta la pols obtinguda, que és de textura molt fina i color blanc neu, amb aigua miliQ. Finalment, la pols es deixa assecar a l'aire i s'extreu el paper de filtre. Acte seguit, s'emmagatzema en un pot de plàstic com a pas previ a la calcinació.

- 7) **Calcinació:** la seva funció és la d'eliminar l'excés de matèria orgànica (P123 majoritàriament) que roman després de l'etapa de filtrat i neteja, i la formació de SiO₂. Per a la calcinació es fa ús de la mufla i d'un gresol d'alúmina per a contenir la mostra. El procés consisteix en un escalfament a una velocitat de 3°C/min fins a 550°C. Es manté aquesta temperatura durant 5 hores i es finalitza aplicant un refredament fins a temperatura ambient a una velocitat de 3°C/min.

- 8) **Conservació dels “templates”:** no es requereixen condicions especials d'emmagatzematge.

2.2 Síntesi per “hard-templating” de rèpliques de NiCo_2O_4 mesoporoses

Per a la consecució de les rèpliques NiCo_2O_4 que seran objecte d'estudi, ha estat necessari el material que s'especifica a continuació:

- Nanomotlles sintetitzats SBA-15 / KIT-6 de sílice
- Nitrat de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Nitrat de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 1 gresol
- 1 espàtula
- Etanol absolut 99,5%
- 1 pipeta Pasteur + tetina
- Balança Mettler Toledo XS205 Dual Range
- Agitador magnètic Stuart Stir SB 161
- Mufla
- NaOH
- Aigua miliQ
- Agitador magnètic-escalfador IKA RCT basic
- Centrifugadora Orto Alresa Digicen 20
- 2 tubs de vidre
- Morter d'àngata
- Dessecador i bomba de buit

Els passos seguits han estat els que es detallen a continuació:

- 1) **Preparació de les proporcions dels components:** s'aboquen en un gresol els components especificats a la Taula 3 en les proporcions necessàries per obtenir l'estequiometria desitjada, és a dir, $[\text{Ni}(\text{II})]:[\text{Co}(\text{II})] = 1:2$. Així mateix, les proporcions de precursor i *template* han estat definides empíricament observant al TEM el grau d'impregnació dels nanomotlles de sílice amb diferents quantitats de nitrats.

| | Mostra | Template | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
|------------------------------|---------------------------|-----------|--|--|
| Proporcions teòriques | NiCo_2O_4 | 0,30000 g | 0,19194 g | 0,38416 g |

Taula 3. Proporcions de precursors per a una quantitat de motlle de sílice donada.

- 2) **Impregnació del motlle de sílice:** es realitza mitjançant la dissolució dels precursors (nitrat de níquel i de cobalt) en etanol absolut 99,5%. La sílice, en ser insoluble en l'etanol, hi roman dispersada. Per tal de permetre la penetració per capil·laritat dels precursors per les cavitats

del motlle, s'agita tot el conjunt mitjançant un agitador a temperatura ambient.

- 3) **Evaporació del dissolvent:** es deixa evaporar l'etanol durant la nit, en repòs.
- 4) **Calcinació:** aquest procés té el propòsit de transformar els precursors en l'òxid definitiu de NiCo_2O_4 . La mufla s'ha programat per executar la seqüència d'escalfament/refredament mostrada a la figura 5. El propòsit és aconseguir la calcinació mantenint una temperatura de 375°C durant 5 hores i realitzant l'escalfament i refredament a una velocitat de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

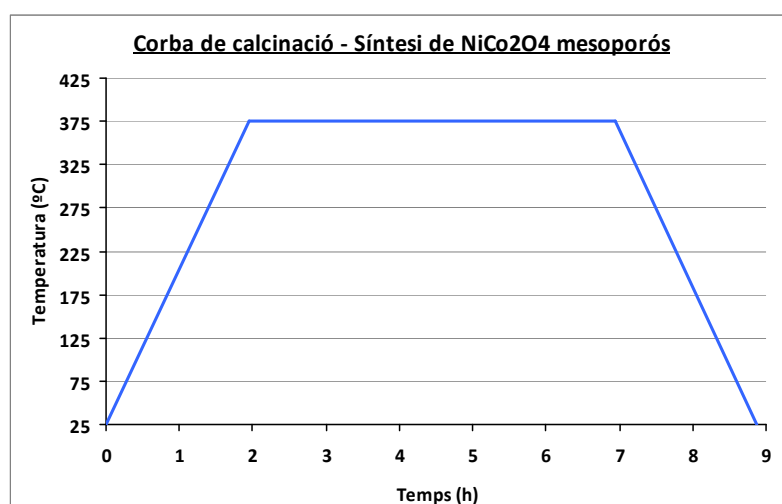


Figura 5. Rampa tèrmica de calcinació de les rèpliques sintetitzades.

- 5) **Eliminació del motlle de SiO_2 :** quan l'òxid definitiu ja ha estat obtingut, és necessari eliminar el motlle de sílice mitjançant una dissolució de NaOH 2M. Aquest hidròxid atacarà selectivament la sílice i se n'extrauran el negatius del motlle que seran les nostres rèpliques de NiCo_2O_4 . El procediment consisteix en dispersar la mostra calcinada durant 24h en 50ml de NaOH 2M i agitar-ho al bany maria durant 24h a una temperatura de 70°C i a una velocitat de 300rpm.
- 6) **Precipitació de les rèpliques de NiCo_2O_4 :** després del procediment anterior, es disposa de les rèpliques de NiCo_2O_4 mesoporoses dispersades en NaOH . Per tal de precipitar les rèpliques esmentades, s'introdueix la dispersió en tubs de vidre i es procedeix a centrifugar-les a 5.000rpm durant 10 min. Quan l'òxid ha precipitat, es retira el sobrenedant de NaOH amb una pipeta Pasteur.
- 7) **Neteja de les rèpliques de NiCo_2O_4 :** l'objectiu és eliminar els silicats resultants de la dissolució de la sílice així com les restes de NaOH . La neteja s'ha realitzat dispersant les rèpliques en etanol 99,5% per mitjà

d'ultrasons. És molt important que l'etanol incideixi sobre tota la superfície de l'òxid mesoporós. Posteriorment, les rèpliques han estat precipitades per centrifugació a 5.000rpm durant 10 min. Aquest procés de neteja s'ha repetit un mínim de tres vegades.

- 8) **Assecat al buit de les rèpliques de NiCo_2O_4 :** durant 1 hora s'introdueix la mostra, continguda en tubs de vidre destapats, en un dessecador de buit per tal que s'evapori tot l'etanol.
- 9) **Mòlta:** posteriorment a l'assecat, i per evitar els agregats durant l'observació al TEM, les rèpliques es passen pel morter d'àgata. En el TEM resulta molt crític tenir excessos de material que no puguin ser traspassats pel feix de llum del microscopi.
- 10) **Conservació de les rèpliques:** la mostra, finament dispersada, s'abocarà en un eppendorf, del qual es prendran les quantitats requerides per a les anàlisis necessàries.

A la figura 6 s'hi mostra un esquema del procés de síntesi de carbó mesoporós a partir de motlles de sílice, que és semblant a l'utilitzat aquí per a la preparació de NiCo_2O_4 mesoporós. Així mateix, la síntesi de FeCo_2O_4 segueix la mateixa seqüència 1-10 descrita anteriorment.

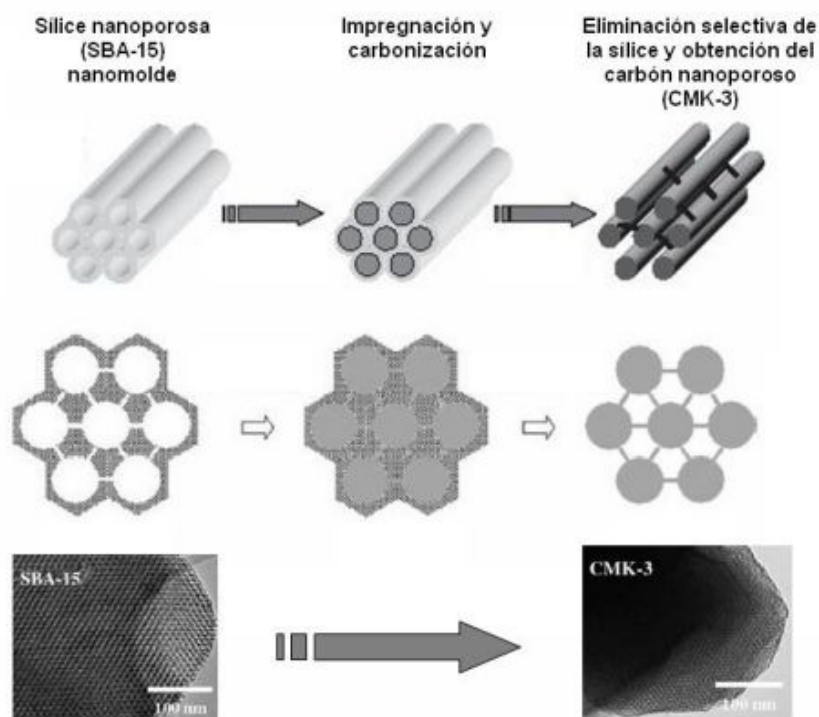


Figura 6. Procés de "hard-templating" per a l'obtenció de rèpliques de carbó CMK3 a partir de "templates" de sílice mesoporosa SBA-15. Font: Tiemann, M. Repeated templating. (Chem. Mater. 20, 2008, 961-971)

2.3 Tractaments tèrmics

2.3.1 Objectiu dels tractaments tèrmics en el projecte

Gràcies a investigacions anteriors dutes a terme al grup de Física de Materials II amb aquest mateix material, es coneix a grans trets el comportament de l'espinel·la de $NiCo_2O_4$ mesoporosa davant la temperatura [18]. La temperatura és capaç de provocar dos efectes sobre l'òxid mixt estudiat:

- Tendència a produir-se un col·lapse de l'estructura i una pèrdua de l'ordre a llarg abast dels porus. Aquest efecte s'estudiarà per mitjà de microscòpia electrònica de transmissió (TEM).
- Segregació de NiO de les rèpliques de $NiCo_2O_4$. L'estudi composicional per a la detecció de NiO es realitzarà mitjançant la tècnica de difracció de raigs X (XRD).

Un cop aconseguides les rèpliques tractades tèrmicament, amb el TEM i XRD s'extrauran les conclusions sobre l'estabilitat tèrmica de les mostres de SBA-15 i KIT-6 estudiades.

2.3.2 Descripció de l'equip

L'equip que s'ha emprat per a dur a terme tots els tractaments tèrmics ha estat una mufla de tub horitzontal model Hobersal ST-115020 (Taula 4, Figura 7).

La mufla consta d'un recinte metàl·lic amb protecció cromo-fosforant. Al voltant del recinte d'escalfament, hi ha una segona carcassa per permetre la circulació de l'aire i la refrigeració dels components interns.

L'aïllament tèrmic s'aconsegueix amb refractaris i fibres aïllants de molt baixa conductivitat tèrmica i alt punt de fusió.

Per aconseguir una màxima estabilitat i fidelitat a les temperatures de consigna del forn, la mostra ha de situar-se a la part central del tub de quars portamostres.

Com a dispositius de seguretat, el model ST-115020 consta d'un sistema de desconexió per trencament de termoparell.

| Ø exterior tub quars | Long. Zona calefactors | Potència | Voltatge | Tª màx. | Tª màx. En continu | Pes net | Tipus de control | Elements calefactors | Gradient tèrmic en la zona d'escalfament |
|----------------------|------------------------|----------|----------|---------|--------------------|---------|------------------|----------------------|--|
| 50mm | 200mm | 2,5KW | 220V | 1150°C | 900°C | 40Kg | P0108 Digital | Fil Kanthal | 50°C |

Taula 4. Fitxa tècnica de la mufla Hobersal ST-115020. Font: Datasheet de mufla Hobersal ST-115020.



Figura 7. Mufla Hobersal ST-115020. Font: <http://www.fornshobersal.com/home.php>

D'altra banda, les rèpliques es col·loquen en un gresol d'alúmina que asseguri l'estabilitat química de les rèpliques testades.

2.3.3 Condicions experimentals pels tractaments tèrmics

Els tractaments tèrmics a aplicar sobre les rèpliques *as-prepared* seran:

- Temperatures: 400°C, 450°C, 500°C, 550°C i 600°C.
- Durada: 5 hores
- Rampa d'escalfament i refredament: 3°C/min.

2.4 Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM)

2.4.1 Objectiu de l'observació per TEM en el projecte

L'ordenació de l'espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa té tendència a perdre's en ser exposada a una temperatura superior a la de cert rang crític. Aquest fenomen és conegut, però resulta incert com es produeix aquesta degradació de l'estructura. Un dels objectius d'aquest estudi és realitzar una descriptiva detallada de l'evolució de l'estructura mesoporosa amb la temperatura entre els 400°C i els 600°C, i en increments de 50°C. El motiu d'haver triat aquest rang de temperatures és el fet que estudis anteriors apunten que la degradació de la mesoestructura s'iniciaria entre aquests valors [18].

Així doncs, havent aplicat a les rèpliques els tractaments tèrmics descrits a l'apartat 2.3.3, la microscopia electrònica de transmissió permetrà determinar objectivament l'aspecte de la mesoestructura de cada mostra. I, conjuntament amb la tècnica de XRD, serà possible definir el règim tèrmic per al qual l'ús de l'espinel·la de NiCo_2O_4 resulta apropiat.

2.4.2 Descripció de la tècnica

La microscopia òptica és una tècnica d'observació limitada fonamentalment per la longitud d'ona del visible, per la qual cosa per generar microscopis amb més poder de resolució és necessari emprar radiacions amb una longitud d'ona molt menor. El microscopi electrònic genera una radiació d'electrons de molt baixa longitud d'ona per obtenir grans magnificacions i una alta resolució.

Existeixen dos tipus de microscopis electrònics segons el mètode de captació dels electrons projectats:

- Microscopi electrònic d'escombrat (SEM): el seu funcionament es basa en enviar un feix d'electrons i detectar els que reboten degut a la reflexió sobre la mostra.
- Microscopi electrònic de transmissió (TEM): el feix d'electrons travessa el material i el detector es troba just ubicat a l'altra banda del mateix. Per tal que els electrons puguin travessar la mostra, aquesta ha de ser suficientment prima, habitualment per sota dels 100 nm.

A la Taula 5 es comparen les prestacions d'un i altre equip, així com les d'un microscopi òptic i una lupa.

| Instrument | Lupa | Microscopi òptic | Microscopi electrònic de rastreig | Microscopi electrònic de transmissió |
|----------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Resolució | 0,1 mm | 1 μm | 5 nm | 0,2 – 2 nm |
| Magnificació | X 20 | X 1000 | X 50.000 | X 500.000 |
| Longitud d'ona | 0,5 μm | 0,5 μm | 0,01 nm | 0,001 nm |
| Mode | Reflexió / Transmissió | Reflexió / Transmissió | Reflexió | Transmissió |
| Mida d'objecte | cm^3 | cm^3 | cm^3 | $<1 \mu\text{m}^3$ |
| Gruix | / | / | / | $0,1 - 1 \mu\text{m}^3$ |

Taula 5. Comparativa de prestacions de diferents microscòpies. Font: Material docent per a l'assignatura de Propietat mecàniques de la titulació d'Enginyeria de Materials de la UAB.

2.4.3 Descripció de l'equip

El microscopi electrònic de transmissió utilitzat per a l'observació de mostres durant aquest projecte ha estat un Jeol Jem 2011 de 200KV (Figura 8). Les característiques funcionals d'aquest model són les següents (Taula 6):



Figura 8. Microscopi electrònic de transmissió Jeol Jem 2011 del Servei de Microscòpia de la UAB.

| | |
|-------------------------------|--------------------------|
| Resolució | 0,14nm – 0,19nm |
| Augments | 2.000 – 3.000.000 X |
| Voltatge d'acceleració | 80KV – 200KV |
| Càmera | CCD Gatan 794 MSC 600HP |
| Portamostres | Eucèntric. Incluable 25° |
| Equips annexats | EDS Inca |

Taula 6. Ficha tècnica del TEM Jeol Jem 2011. Font: <http://sm.uab.es/>

El sistema òptic-electrònic del TEM està constituït per les següents parts:

- 1) Canó d'electrons
- 2) Sistema de lents
- 3) Pantalla fluorescent

Aquests components estan engalavernats en una columna vertical la qual es troba en condicions d'alt buit.

El canó d'electrons és la font emissora del feix d'electrons. Es troba ubicat en la part superior de la columna del microscopi. Consta d'un filament de tungstè (càtode), un cilindre de Wehnelt que envolta el càtode i té un potencial lleugerament més negatiu, i un ànode sota el cilindre de Wehnelt.

El filament de tungstè és escalfat mitjançant el pas de corrent fins als 2800K. Els electrons emesos per efecte termoelèctric pel càtode són accelerats cap a l'ànode. Al centre de l'ànode es troba una obertura circular que focalitza el feix d'electrons cap a la columna del microscopi.

El sistema de lents està format per lents condensadores: objectiu, intermitja i projectora.

- La lent objectiu forma la primera imatge, localitzada sota la mostra. Qualsevol defecte en aquest component serà transmès a la resta del sistema òptic. Per tant, de la lent objectiu dependrà en gran mesura la resolució final i la qualitat d'imatge.
- La lent intermitja i projectora són les encarregades d'amplificar la primera imatge de la lent objectiu i projectar-la sobre la pantalla fluorescent.

La pantalla del microscopi electrònic de transmissió està recoberta per una pintura de fluorurs de Zn i Cd, que emet llum visible en ser bombardejada per electrons, generant la imatge de la mostra observada.

2.5 Microanàlisi per Dispersió d'Energies de Raigs X (EDX)

2.5.1 Objectiu de l'anàlisi EDX en el projecte

El procés d'eliminació dels nanomotlles de sílice amb NaOH per a l'alliberament de les rèpliques mesoporoses resulta clau per a la funcionalitat del nostre òxid definitiu. Els inconvenients que suposaria la presència de sílice remanent en les rèpliques de NiCo_2O_4 serien dos:

- **Reducció de la superfície específica de les rèpliques:** la presència residual de sílice podria comportar, per exemple, una disminució del poder catalític del material o de la superfície exposada als agents que s'hagin de mesurar.
- **Desajust en la composició de les rèpliques:** els materials utilitzats en sensors reaccionen (elèctricament, magnèticament, mecànicament, etc.) d'una determinada manera davant els estímuls que reben. Aquests materials estan perfectament caracteritzats per tal de convertir els estímuls captats en una resposta mesurable sempre suposant que la seva composició estigui lliure d'impureses i contaminants. Per tant, la presència d'elements contaminants en el NiCo_2O_4 (com la sílice) podria comportar una pèrdua de sensibilitat.

La tècnica d'EDX permet identificar els diferents elements químics que componen la mostra estudiada, i per tant, conèixer de forma semiquantitativa el percentatge en pes (o atòmic) del silici pertanyent a la sílice romanent dels "templates". Així mateix, permetrà verificar l'estequiometria de l'espinel·la.

2.5.2 Descripció de la tècnica

EDX respon a les sigles *Energy-Dispersive X-ray* i sempre es du a terme en conjunció amb el SEM o el TEM. L'EDX es caracteritza per ser una tècnica no destructiva d'anàlisi composicional de materials (no superficial) tant en mode qualitatiu com quantitatiu.

A grans trets, el seu funcionament consisteix en la focalització d'un feix d'electrons (amb un voltatge d'entre 10-20KeV) sobre la mostra a estudiar. La projecció del feix d'electrons sobre la mostra provoca els següents fenòmens:

- 1) **Transmissió directa de l'electró incident:** l'electró incident travessa la mostra netament sense interactuar amb els seus àtoms. La probabilitat d'interacció ve donada pel paràmetre anomenat "cross-section", el qual augmenta amb el gruix de la mostra.
- 2) **Dispersió elàstica de l'electró incident:** l'electró passa suficientment a prop d'un nucli atòmic de la mostra com per desviar la

seva trajectòria sense pèrdua energètica (objecte d'estudi del TEM). Quan la desviació de trajectòria de l'electró incident és 90° o superior, parlem d'electrons incidents retrodispersats (objecte d'estudi del SEM).

3) Dispersió inelàstica de l'electró incident: implica una desviació de trajectòria i pèrdua d'energia de l'electró incident com a conseqüència de xocs inelàstics amb els àtoms de la mostra. Com que l'electró incident és frenat, és necessari mantenir l'equilibri energètic. Per la qual cosa s'emet una radiació en un espectre continu independent de la composició de la mostra.

4) Interacció de l'electró incident amb algun dels electrons locals de la mostra: l'electró incident (electró primari) pot expulsar algun dels electrons dels orbitals interns de la mostra (electrons secundaris). L'electró primari es debilita i canvia la trajectòria (objecte d'estudi EELS), i l'electró secundari deixa una vacant a la mostra (objecte d'estudi de SEM). A continuació, un dels electrons locals d'algun orbital més extern ocupa la posició de menor energia de la vacant. Aleshores l'àtom queda configurat amb un excés d'energia que equilibra de les següents formes:

- a) L'expulsió d'un electró de la capa externa, anomenat electró Auger (objecte d'estudi de *Auger Electron Spectroscopy*).
- b) L'emissió d'un fotó de raigs X amb l'energia corresponent al salt energètic des de l'orbital extern a l'intern. Aquesta emissió de raigs X és precisament l'estudiada per la tècnica EDX (Figura 9).

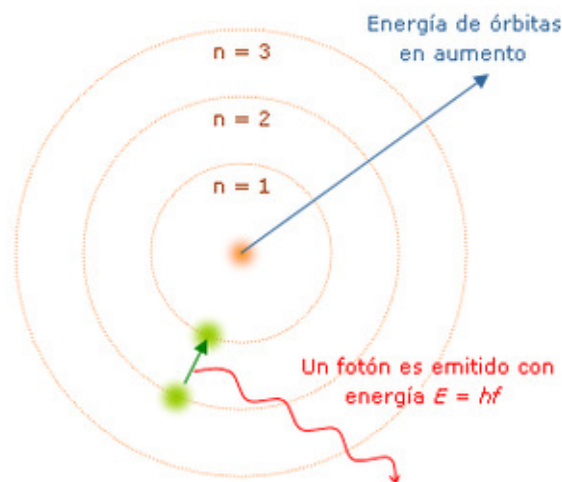


Figura 9. L'electró local excitat en decaure a un nivell energètic inferior, emet un fotó amb una energia equivalent a la diferència energètica entre nivells. Aquest fotó és el captat pel detector d'EDX.

Així doncs, a través d'aquesta tècnica podem realitzar una primera anàlisi qualitativa consistent en la discriminació de les energies dels raigs X captats pel detector, sabent que les transicions energètiques entre orbitals són discretes i característiques per a cada element químic. L'associació entre les energies de RX captades i els elements químic respectius resulta més senzilla per a elements lleugers. El motiu és que el nombre d'energies d'un mateix element, susceptibles de ser captades, augmenta amb el nombre d'orbitals. Tot i això, al tractar-se de valors d'energies perfectament definits i estudiats, l'equip d'EDX és capaç de discernir-los perfectament.

Pel que fa a l'anàlisi semiquantitativa de cada element en la mostra, és necessari tenir en compte la contribució d'un cúmul de factors que l'equip s'encarregarà de combinar per obtenir els percentatges atòmics i en pes [19].

2.5.3 Descripció de l'equip

Com ja s'ha comentat, l'equip de mesura per a la tècnica d'EDX es troba annexat tant en el TEM com en el SEM. Es tracta d'un equip EDS INCA i consta de tres components bàsics (Figura 10):

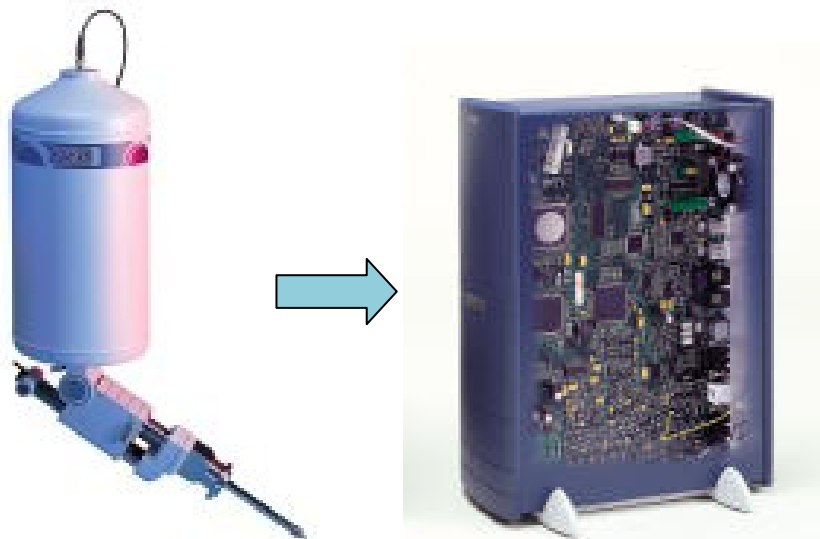


Figura 10. Detector EDX (a l'esquerra) que detecta els RX i els transforma en senyals elèctrics, que passen al processador de polsos elèctrics (a la dreta) per tal d'obtenir els valors de les energies dels RX captats.

-Detector de raigs X: la seva tasca bàsica és la de detectar i convertir els raigs X en senyals elèctrics. Se situa en una de les entrades del braç portamostra del

microscopi electrònic. Es tracta d'un sistema de buit criogènic anomenat criostat, dotat d'un subministrament de nitrogen líquid per a la seva refrigeració.

Les condicions de treball bàsiques per a aquest dispositiu són dues:

- 1) **Condicions criogèniques:** el motiu de treballar en condicions criogèniques ve del fet que els senyals elèctrics generats pel detector són tan tènues que l'única manera de separar-los del soroll electrònic és refrigerant el cristall i el "Field Effect Transistor" (FET).
- 2) **Condicions de buit:** tots els components interns del detector de RX s'aïllen tèrmicament de l'exterior per mitjà del buit. El buit també permet evitar la condensació de molècules sobre el cristall de Si (Li).

Els principals elements d'un detector de RX són (Figura 11) [20]:

- a) **Finestra d'entrada:** ha de mantenir el buit al sistema i alhora permetre la transmissió de fotons cap al cristall. Els principals materials utilitzats per a la finestra d'entrada són el beril·li i el PMMA. Les finestres de beril·li són resistents mecànicament però només transmeten radiacions superiors a 1KeV. En canvi les polimèriques, més fràgils, transmeten radiacions fins i tot inferiors a 100 eV.
- b) **Cristall de Si (Li)**
- c) **FET (Field Effect Transistor):** es posiciona de forma que faci contacte elèctric amb la cara posterior del cristall. El FET actua com un capacitor i transforma el pols de corrent en un pols de voltatge representatiu de l'energia del fotó.
- d) **Pre-amplificador:** aporta potència al FET i també amplifica l'output del FET per fer-lo arribar al processador de polsos elèctrics.
- e) **Dit refrigerant:** el dit refrigerant s'aïlla tèrmicament de l'exterior mitjançant el buit.
- f) **Recipient criogènic:** conté nitrogen líquid per dur a terme la refrigeració del detector de RX a uns 90K.

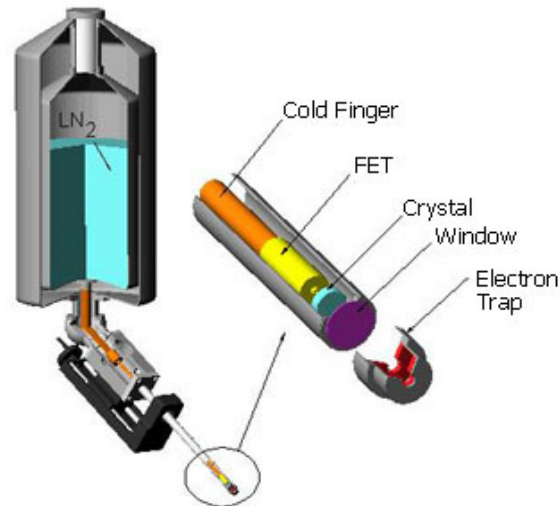


Figura 11. Vista seccionada d'un detector de RX d'un equip d'EDX convencional. Font: <http://www.advancedanalysistech.com/eds.html>

-Processador de polsos elèctrics: la seva principal funció consisteix en rebre l'output del detector de RX i quantificar aquest voltatge en valor d'energia dels RX captats. També té la missió d'optimitzar l'eliminació del soroll present al senyal original. El rang d'energies que ha de ser capaç reconèixer es troba comprès entre els 100ev i els 80KeV.

2.5.4 Condicions experimentals per a l'EDX

L'anàlisi EDX en el transcurs d'aquest projecte s'ha dut a terme fent ús tant del SEM com del TEM. Els paràmetres de funcionament del SEM-EDX emprats han estat:

- Voltatge d'acceleració = 20 KV
- Corrent = 3×10^{-9} A
- Magnificació = x3000

2.6 Anàlisi de Difracció de Raigs X (XRD)

2.6.1 Objectiu de l'anàlisi XRD en el projecte

L'aplicació de tractaments tèrmics sobre les rèpliques mesoporoses de l'espinel·la de NiCo_2O_4 provoca la segregació de NiO. Definir les temperatures en les que això succeeix i quantificar aquesta segregació, és un dels objectius del projecte.

La segregació de NiO suposa una amenaça per a la correcta funcionalitat de les aplicacions de l'espinel·la de NiCo_2O_4 . Posem com a exemple l'aplicació de sensor de gasos. Per a qualsevol aplicació de sensat, es requereix una corba de calibratge que relacioni una propietat elèctrica del material emprat pel sensor, amb l'estímul extern a mesurar. Aquesta corba de calibratge és exclusiva per al material del sensor, és a dir, la segregació de qualsevol altre compost en el material base pot provocar importants alteracions en la mesura.

Per aquest motiu, fent ús de la tècnica de difracció de RX (juntament amb el TEM) es pretén definir un rang de temperatures d'ús de l'espinel·la NiCo_2O_4 en la qual la segregació de NiO sigui inexistent o mínima.

2.6.2 Descripció de la tècnica

La radiació X és una zona limitada de l'espectre electromagnètic compresa entre 0,5 i 100 Å. L'energia que tenen els fotons d'aquesta naturalesa es troba entre 1KeV i 1MeV. Coneixent aquestes dades, es pot afirmar que els raigs X són un tipus de radiació considerablement energètica i d'una longitud d'ona reduïda. Aquest fet converteix els raigs X en una eina molt útil per a l'observació del món atòmic, sabent que per observar qualsevol objecte és necessari disposar de radiacions amb una longitud d'ona del mateix ordre de magnitud.

El difractòmetre consta d'un generador de RX que consisteix en un fil de tungstè, que actua com a càtode i al qual se li aplica una diferència de potencial (ddp). La ddp permet que se'n desprenguin electrons (per efecte termoelèctric), els quals són accelerats cap a un ànode de coure gràcies a un nou voltatge. Els electrons, al col·lidir amb el coure, perden la seva energia de diverses formes. Una d'aquestes pèrdues d'energia consisteix en l'excitació d'alguns electrons de coure. Instants després d'haver estat excitats a nivells energètics superiors, els electrons retornen a les capes internes (menys energètiques) i per a compensar aquesta transició, emeten fotons amb una energia corresponent al salt energètic realitzat.

Quan s'analitzen aquests raigs X, es comprova que són una mescla de diferents λ , la qual cosa s'explica tenint en compte que la desacceleració que pateixen els electrons al colpejar l'ànode no és la mateixa per a tots; alguns electrons perden tota la seva energia cinètica i altres són simplement desviats.

Els que són desviats tenen menor energia que els completament desaccelerats, però tenen major λ . La totalitat d'aquestes λ per sobre de la λ_{SWL} (*short wavelength limit*) constitueixen l'espectre continu.

Quan s'augmenta el voltatge d'un tub de raigs X per sobre d'un valor crític (propi del metall de l'ànode), apareixen màxims d'intensitat a diferents λ superposades a l'espectre continu. Per ser intrínseques del metall, s'anomenen línies característiques. Aquestes línies cauen en grups, anomenant-les K, L i M en ordre creixent de λ , totes elles formen l'espectre característic del metall utilitzat com a ànode. Normalment, només les línies K són útils en els raigs X. Hi ha diverses línies K, però només les tres més fortes són observades en la difracció normal, s'anomenen $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ i $K\beta_1$. Les components α_1 i α_2 tenen λ tan pròximes que no sempre es poden resoldre bé, en aquests casos ens limitem a anomenar-la $K\alpha$.

Aquesta radiació es focalitza sobre la mostra a estudiar amb un angle d'incidència θ i la radiació reflectida per la mostra és captada per un detector que defineix un angle 2θ respecte el feix incident. Aquesta disposició es denomina geometria de Bragg- Brentano (Figura 12).

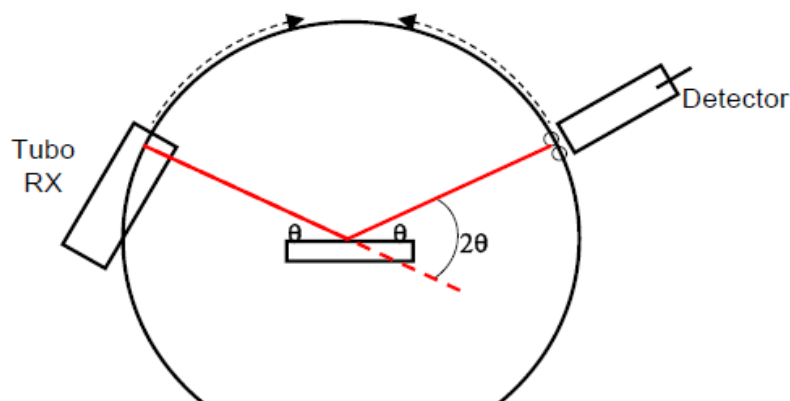


Figura 12. Geometria de Bragg-Brentano. Font: <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>

Els raigs X incidents es poden difractar dins d'un material cristal·lí. Aquesta difracció s'efectua sobre els àtoms situats als nivells cristal·lins que corresponen a la superfície dels plans cristal·lins imaginaris. La difracció es dona quan un feix de raigs X d'una fase específica (de longitud d'ona i amplitud específica) es reflexa sobre un nivell cristal·lí i canvia la seva direcció de propagació però conserva la seva longitud d'ona i amplitud original (Figura 13). En canvi, quan dos feixos de raigs X incideixen sobre una superfície, pot passar que durant la seva reflexió s'interfereixin, creant una interferència constructiva on els dos feixos de la mateixa fase es fusionen en una, amb igual longitud d'ona però de doble amplitud, o bé una interferència destructiva on els dos feixos fusionats arriben al nivell cristal·lí amb un desfasament de $\pi/2$, creant un feix resultant d'amplitud nul·la, és a dir inexistent, a conseqüència de la neutralització dels feixos incidents entre ells [21].

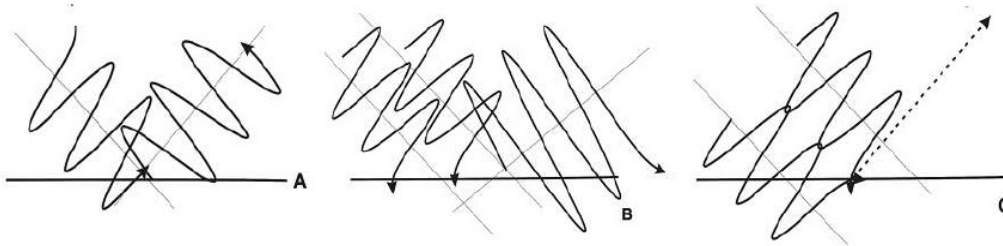


Figura 13. A) Difracció. B) Interferència constructiva. C) Interferència destructiva. Font: Bermejo, A. Estudi de la mida de gra en pols d'alumini obtinguda per deformació severa. (Master-thesis UPC, 2008)

El difractòmetre treballa tenint en compte que la interferència és constructiva quan la diferència de fase entre la radiació emesa per diferents àtoms és proporcional a 2π . És aleshores quan es donen els pics de difracció. Aquesta condició s'expressa en la llei de Bragg:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda$$

d_{hkl} : espaiat interplanar característic de cada material i família de plans cristal·lins.

θ : angle respecte el feix difractat en el qual es produeix una interferència constructiva.

n : nombre enter que indica l'ordre d'interferència.

λ : longitud d'ona dels RX. Per aquest motiu és important l'ús de filtres per tal que sigui el més exacta possible.

Les aplicacions d'aquesta tècnica són molt variades:

- Identificació de fases cristal·lins mitjançant la comparació dels difractogrames amb la base de dades Powder Diffraction File.
- Anàlisi quantitatiu de fases cristal·lins per refinament de Rietveld.
- Identificació i anàlisi quantitatiu de polimorfs i pseudopolimorfs.
- Anàlisi microestructural (mida de partícula, textura i dominis).
- Anàlisi de capes primes.

2.6.3 Descripció de l'equip

L'equip emprat per realitzar la caracterització de materials per difracció de RX és un difractòmetre Phillips X'Pert (Figura 14).

La font de producció de raigs X en un difractòmetre automàtic és un tub de raigs X o tub de Coolidge. Generalment, el blanc (ànode) utilitzat en aquests tubs és de coure. La radiació característica emesa des d'un ànode de coure pot ser de tres tipus: $K\alpha$ (desdoblada en 1 i 2) i $K\beta$. $\lambda K\alpha = 1.542\text{Å}$; $\lambda K\beta = 1.392\text{Å}$. Malgrat tot, normalment s'empra només la seva radiació $K\alpha$.

Els raigs X generats traspassen un monocromador (monocromador primari) i dos diaframes (finestres I i II), de manera que constitueixin un feix de diàmetre limitat i incideixen únicament sobre la superfície de la mostra (Figura 15). El feix incident, en contacte amb la mostra, és difractat tal i com s'ha explicat anteriorment. L'amplitud del feix difractat ha d'ésser reduïda (finestra III) un altre cop per tal que sigui possible la seva recollida per part del detector. Les finestres I, II i III s'anomenen finestres d'obertura perquè regulen l'amplitud (diàmetre) i la direcció del feix. El feix difractat, per sortir de la cambra de difracció, traspassa una altra finestra de convergència (*soller slit*), que es pot obrir i tancar en qualsevol moment. Posteriorment, el feix difractat travessa el primer diafragma del detector (finestra IV), un segon monocromador (monocromador secundari) i es concentra en el detector, travessant una última finestra (finestra V). Finalment, els espectres es transporten a un ordinador i es comparen a un banc de dades.

Com a apunt final, el detector emprat és de tipus *geiger* i contabilitza fotons per unitat de temps. La finestra d'adquisició del detector està proveïda d'un monocromador secundari de níquel que absorbeix selectivament la radiació $K\beta$ i $K\alpha_2$, i permet treballar únicament amb la $K\alpha_1$.



Figura 14. Difractòmetre de RX Philips X'Pert. Font: <http://layer.uci.agh.edu.pl/maglay/index.php?go=x-ray>

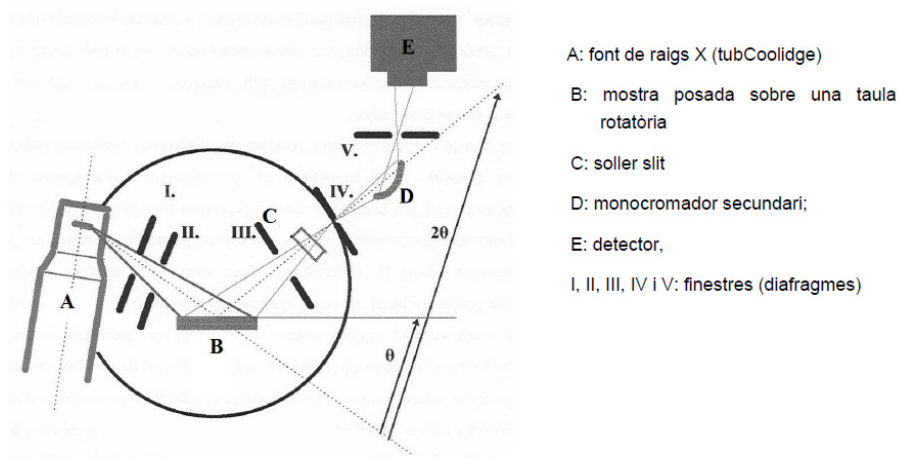


Figura 15. Esquema d'un difractòmetre de RX. Font: Bermejo, A. *Estudi de la mida de gra en pols d'alumini obtinguda per deformació severa*. (Master-thesis UPC, 2008)

Un cop obtinguts els difractogrames, el següent pas consistiria en la identificació de les fases per mitjà del software X'Pert Highscore.

Amb les fases identificades i els arxius *.cif* d'aquestes fases, es passa al refinament de Rietveld fent ús del software MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) [22]. D'aquest refinament s'extraurà un difractograma ajustat amb un $R_w\%$ determinat i una taula amb les següents dades (Taula 7):

| | |
|---|---|
| <i>Paràmetre de cel·la del NiCo_2O_4</i> | La relació del paràmetre de cel·la computat i tabulat permetrà extreure conclusions relacionades amb la segregació de NiO. |
| <i>Paràmetre de cel·la del NiO</i> | |
| <i>Microstrain del NiCo_2O_4</i> | Valor de les microtensions presents a la xarxa de cada fase. És un paràmetre associat a la relaxació produïda pels tractaments tèrmics. |
| <i>Microstrain del NiO</i> | |
| <i>Mida de cristall del NiCo_2O_4</i> | Permet observar com la mida de cristall augmenta conjuntament amb la temperatura de tractament tèrmic i la seva durada. |
| <i>Mida de cristall del NiO</i> | |
| <i>Fracció de volum del NiCo_2O_4</i> | A mesura que augmenti la temperatura de tractament tèrmic, augmentarà la fracció de volum de NiO. |
| <i>Fracció de volum del NiO</i> | |
| <i>Fracció en pes del NiCo_2O_4</i> | A mesura que augmenti la temperatura de tractament tèrmic, augmentarà la fracció en pes de NiO. |
| <i>Fracció en pes del NiO</i> | |
| <i>$R_w\%$</i> | Factor que indica la qualitat de l'ajust. |

Taula 7. Paràmetres obtinguts després del refinament de Rietveld amb el software MAUD.

2.6.4 Condicions experimentals per al XRD

Els paràmetres de funcionament i de configuració del difractòmetre Phillips X'Pert han estat:

- Tipus de radiació: Cu $K\alpha$
- Tensió: 50 KV
- Corrent d'emissió: 40 mA
- Rang 2θ : 10° - 90°
- Increment d'angle: $0,03^\circ$
- Temps d'integració: 10s

2.7 Anàlisi Termogravimètrica (TG)

2.7.1 Objectiu de la termogravimetria en el projecte

Es realitzaran anàlisis termogravimètriques a les següents mostres:

- SBA-15 impregnada amb nitrat de níquel i de cobalt
- SBA-15 impregnada amb nitrat de níquel
- SBA-15 impregnada amb nitrat de cobalt
- KIT-6 impregnada amb nitrat de níquel i de cobalt
- KIT-6 impregnada amb nitrat de níquel
- KIT-6 impregnada amb nitrat de cobalt

Per mitjà d'aquesta anàlisi, es pretén aconseguir la següent informació:

- Conèixer com afecta la presència del nanomotlle de sílice a la descomposició dels nitrats i formació dels òxids corresponents.
- Obtenir les corbes TG i DTG per a poder emplaçar el rang de temperatures en les quals es produeix aquesta descomposició i formació d'òxid per a cada substància.
- Contrastar les corbes TG i DTG dels nitrats simples i determinar si les corbes TG i DTG dels nitrats compostos resulten de la combinació dels simples.

2.7.2 Descripció de la tècnica

L'anàlisi termogravimètrica consisteix en la mesura de la variació de massa d'una mostra quan aquesta és sotmesa a un canvi de temperatura en una atmosfera controlada. Aquesta variació pot ser una pèrdua o un guany de massa, fruit de canvis físics/químics en el procés. El registre d'aquests canvis permetrà conèixer si la mostra es descomposa o reacciona amb altres components. És un mètode que pot ser complementat per altres tècniques com la Calorimetria Diferencial d'Escombrat (DSC) o l'Anàlisi Tèrmic Diferencial (ATD).

És una tècnica quantitativa tot i que no dona informació directa sobre els processos que tenen lloc. La termogravimetria permet obtenir una corba de TG (%Massa vs Temperatura) i una segona corba DTG ($d\%Massa/T^\circ$ vs Temperatura) que serveix per a poder identificar més clarament les reaccions.

Entre les utilitats més conegudes d'aquesta tècnica, podem trobar l'estudi de la piròlisi, la combustió, la gasificació de combustibles sòlids, la caracterització cinètica de les reaccions sòlid-gas, l'estudi de reaccions redox, la caracterització de processos de calcinació i torrefacció de minerals, l'estudi de destil·lacions i evaporacions de líquids o l'estudi de sublimacions de sòlids.

2.7.3 Descripció de l'equip

L'equip emprat per a les anàlisis de termogravimetria s'anomena termobalança. La termobalança permet realitzar assajos termogravimètrics variant la temperatura a una certa velocitat d'escalfament, o bé mesurant la variació de la massa en funció del temps a una certa temperatura. Els components bàsics de la termobalança són (Figura 16 i Figura 17) [23]:

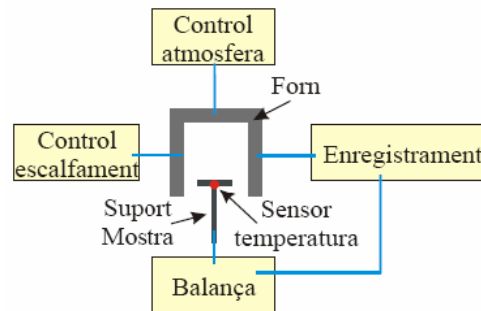


Figura 16. Esquema d'una termobalança. Font: Michared F.J. *Anàlisi tèrmica de l'obtenció d'òxids de ceri a partir de precursors moleculars*. (Projecte Fi de Carrera, Enginyeria de Materials, UPC, 2009)

- 1) **Balança:** les balances emprades en els equips de termogravimetria acostumen a ser del tipus "null". És a dir, són balances en les quals la posició de la mostra és fixa i una força restauradora s'encarrega de compensar les desviacions respecte la posició inicial. El valor de la massa mesurada s'obté a través de la força restauradora exercida per l'equip.

Les balances tipus "null" són les més adients per a l'aplicació de la termogravimetria, ja que les fluctuacions de la mostra en l'espai poden produir gradients tèrmics.

L'aïllament de la balança tant del forn com de l'exterior és un punt clau per a una bona conservació i funcionament de l'aparell. Cal que la balança treballi en atmosferes inerts i a temperatures controlades que evitin la condensació de contaminants.

- 2) **Forn:** entre els requeriments que s'exigeixen al forn d'una termobalança es troben:
 - Uniformitat en l'escalfament.
 - Mínima inèrcia tèrmica.
 - Resposta lineal.

De la mateixa manera que en la majoria de forns d'aquest tipus d'equips, el mecanisme d'escalfament es realitza per mitjà del pas de corrent a través d'una sèrie de resistències. El TGA7 ofereix resistències de platí. El rang de temperatures en què pot treballar el forn de la TGA7 està comprès entre temperatura ambient i 1000°C, i les velocitats d'escaneig que pot oferir es troben entre els 0,2°C/min i els 200°C/min (Taula 8). Per tal de controlar i enregistrar els valors de temperatura a l'interior del forn, es fa ús de sensors termoparells de chromel-alumel. La seva precisió arriba a ser de $\pm 2^\circ\text{C}$.

- 3) **Control de l'atmosfera:** és molt important controlar de manera precisa l'atmosfera. El senyal de la termobalança es basa en el bescanvi de gasos entre la mostra i l'entorn. Les termobalances permeten analitzar la mostra en diversos ambients, per tant, les connexions d'entrada de gasos han de permetre que el gas arribi ràpidament sobre la mostra per tal de reduir el temps de renovació del gas reactiu i les sortides han de permetre una ràpida evacuació dels gasos generats a les reaccions de la mostra.

D'altra banda, el sistema de control de l'atmosfera actua com a protecció de la balança. De la mateixa manera que és molt important que la balança es mantingui a temperatura constant, l'atmosfera en la qual es trobi ha de ser seca i neutra per a mantenir els circuits electrònics lliures de corrosió. Per aquest motiu el mecanisme de la balança està aïllat del forn i treballa en una atmosfera de gas inert (normalment argó).

- 4) **Unitat d'enregistrament:** és l'encarregada de captar el senyal de la balança i el sensor de temperatura, per així emetre la corba TG i DTG en temps real en el PC adjunt al sistema.

- 5) **Gresol:** ha de tenir un bon contacte tèrmic amb la mostra i permetre un intercanvi fàcil amb l'atmosfera circumdant. Si el contacte no fos bo hi hauria un retard en la transferència de calor i les temperatures dels processos s'elevarien artificialment. Els gresols han de tenir una secció eficaç (de transferència de calor a la mostra) constant. D'altra banda, el procés a estudiar no s'ha de veure afectat pel gresol, i aquest tampoc ha de reaccionar amb la mostra en cap moment. El gresol emprat en aquesta experiència ha estat d'alúmina i amb la geometria mostrada a la figura 18.

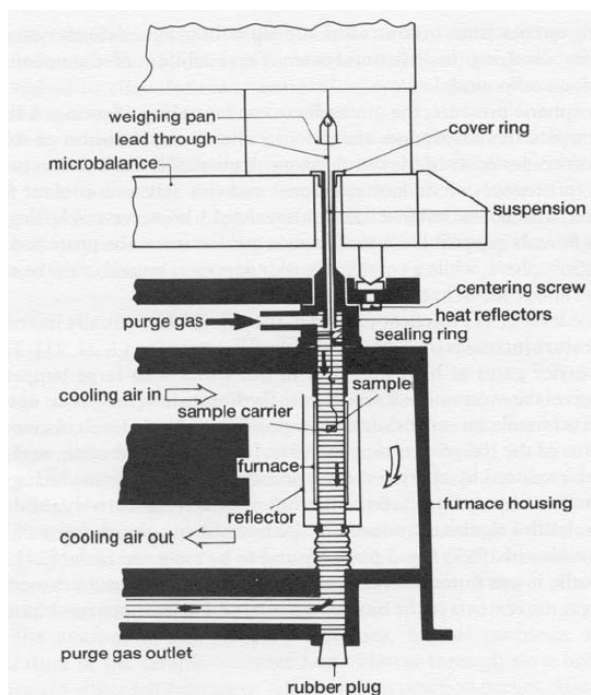


Figura 17. Secció d'un equip de termogravimetria Mettler TA3000. Font: Michared F.J. *Anàlisi tèrmica de l'obtenció d'òxids de ceri a partir de precursors moleculars*. (Projecte Fi de Carrera, Enginyeria de Materials, UPC, 2009)



Figura 18. Gresol d'alúmina emprat per a l'anàlisi TG. Font: <http://spanish.alibaba.com/search/alumina-crucible-1.html>

En el nostre cas s'ha fet servir un equip Perkin Elmer TGA7 mostrat a la figura 19 i amb unes característiques tècniques descrites a la taula 8.



Figura 19. Equip de termogravimetria PerkinElmer TGA7, emprat per a les anàlisis d'aquest projecte. Font: <http://www.materials.co.uk/tga.htm>

| CARACTERÍSTIQUES TÈCNIQUES: PERKIN ELMER TGA7 | |
|--|---|
| <i>Sensibilitat de la balança</i> | 0,1 µg |
| <i>Precisió de la balança</i> | > 0,01% |
| <i>Rang de temperatures de treball</i> | Ambient - 1000 °C |
| <i>Precisió de temperatures</i> | ±2 °C |
| <i>Velocitat d'escaneig</i> | 0,2 – 200°C/min |
| <i>Sensors de temperatura</i> | Chromel-Alumel termoparell |
| <i>Dimensions</i> | Altura: 67 cm Amplada: 28cm Profunditat: 60cm |
| <i>Requeriments energètics</i> | 100 - 240 V 50 – 60 Hz |

Taula 8. Característiques tècniques de la termobalança Perkin Elmer TGA7 emprada en aquest projecte. Font: <http://www.artisan-scientific.com/63290.htm>

2.7.4 Factors incidents en el rendiment de l'equip

Els resultats obtinguts a través de les anàlisis de termogravimetria es veuen afectats tant per factors instrumentals com per factors intrínsecs de la mostra.

Factors instrumentals [23]

- **Geometria del forn:** el disseny del forn pot produir distorsions de diversa índole:
 - Homogeneïtat tèrmica.
 - Pertorbacions a la zona del gresol que afectin la resolució de la balança.
- **Velocitat d'escaneig:** les velocitats elevades propicien gradients tèrmics en l'instrument, és a dir, diferències entre la temperatura real al gresol i la temperatura mesurada pel termoparell de l'equip. Normalment s'acostuma a treballar a velocitats d'escalfament baixes, en el nostre cas a 10K/min, tot i que el PerkinElmer TGA7 permet escalfaments de 200K/min.
- **Sensibilitat o resolució en el procés de pesada**
- **Efecte boia:** consisteix en l'error de pesada provocat per les fluctuacions del gresol. Aquestes fluctuacions es deuen al desplaçament del gas per la zona de reacció.

Factors intrínsecs de la mostra

- **Massa de la mostra:** una massa elevada implica una major influència dels factors de conductivitat tèrmica.
- **Conductivitat tèrmica:** influirà en els resultats la capacitat del material analitzat de conduir i distribuir el calor.
- **Calor de reacció:** el caràcter endotèrmic o exotèrmic de les reaccions que es donen durant l'anàlisi també poden distorsionar els resultats.

2.7.5 Condicions experimentals per al TGA

Les anàlisis termogravimètriques que s'han dut a terme han estat sota els següents paràmetres d'assaig:

- Rang tèrmic d'escaneig: 20°C – 550°C
- Condicions ambientals
- Flux d'entrada d'aire = 20ml/min
- Velocitat d'escalfament = 10°C/min
- Gresol d'alúmina

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1 Caracterització dels motlles de SiO_2 sintetitzats per “soft-templating”

Un dels objectius d'aquest projecte consisteix en la síntesi de nanomotlles amb dues de les mesoestructures més comunes com són l'SBA-15 i el KIT-6. Dos dels trets principals que se li exigeix a un motlle de sílice modelat per “soft-templating” són:

- 1) Conservar una ordenació de porus a llarg abast.
- 2) Tenir una mida de porus compresa entre 2 i 50nm.

La tècnica de TEM ha permès comprovar aquests dos aspectes i corroborar la validesa dels dos nanomotlles.

3.1.1 Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM)

La Microscòpia Electrònica de Transmissió ha permès validar l'ordenació dels dos nanomotllos sintetitzats, a més de fer possible la concreció de la seva mida de porus.

La primera de les mostres estudiades per TEM és el “template” de sílice amb mesoestructura SBA-15. Recordem que l'SBA-15 està format per porus cilíndrics arranjats hexagonalment i units per mitjà de petits canals (Figura 20). És per tant, el que s'anomena una estructura autosostinguda. També fem incís sobre el fet que qualsevol rèplica obtinguda a partir d'aquest motlle de sílice serà una rèplica en negatiu. És a dir, s'obtidran nanofilaments d'un diàmetre semblant al del porus del motlle de sílice i interconnectats per filaments de menor diàmetre.

Les figures 22, 23 i 24 mostren imatges de sílice SBA-15 amb una perfecta ordenació. Totes les zones de la mostra observades per TEM tenen un aspecte similar i en cap moment s'han detectat restes de sílice desordenada, ni cap mena de pèrdua de la periodicitat. Val a dir, que la claredat de les imatges sempre depèn del correcte posicionament de la mostra envers el feix d'electrons incidents. També s'ha mesurat la mida de porus obtenint com a resultat uns 6-7 nm, i podent establir que la mostra és mesoporosa segons la classificació de la IUPAC [5]. Resumint, la síntesi per “soft-templating” ha donat lloc a un “template” d'SBA-15 mesoporós, d'ordenament a llarg abast i perfectament apte per a la síntesi de rèpliques.

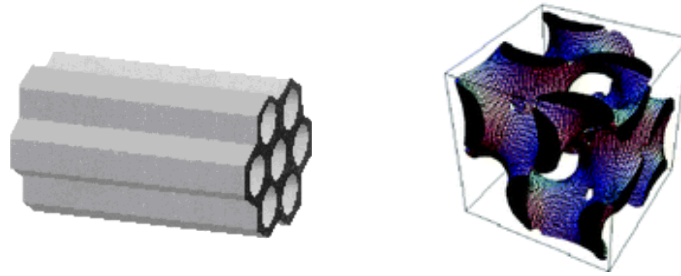


Figura 20 i 21. Representacions esquemàtiques de nanomotlles SBA-15 i KIT-6 respectivament.

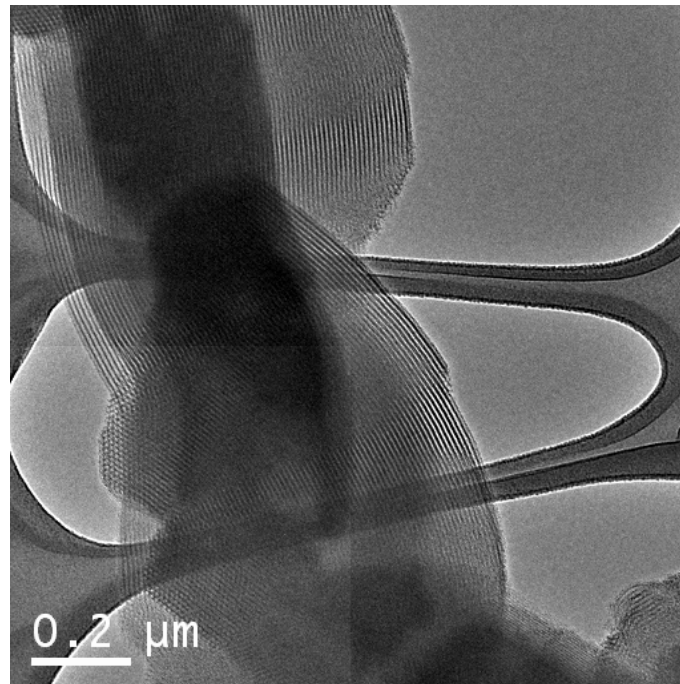
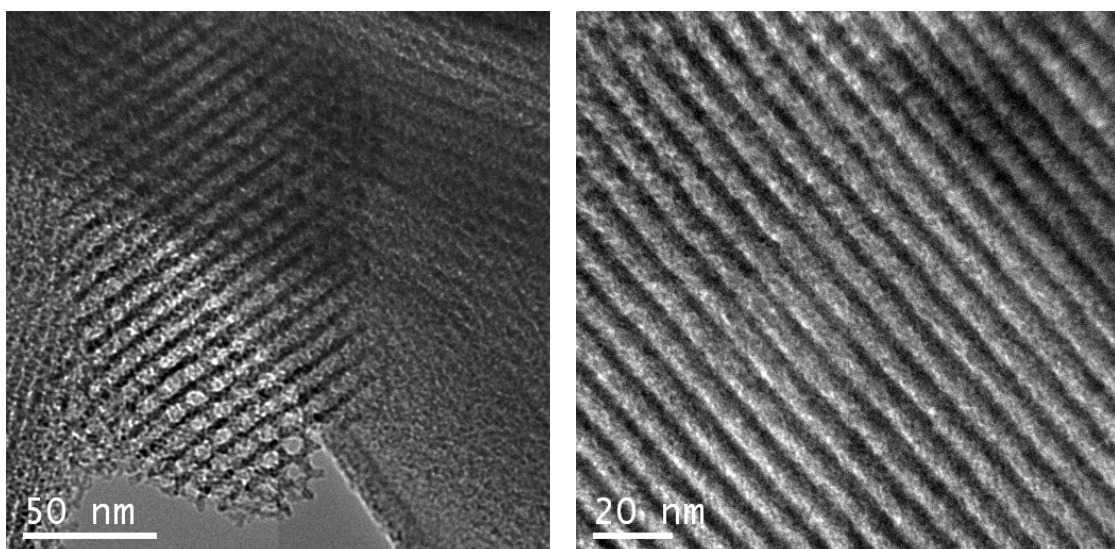


Figura 22. Imatge de TEM del nanomotlle de sílice amb estructura SBA-15. Equip: TEM d'alta resolució. Servei Microscòpia UAB.



Figures 23 i 24. Imatges de TEM del nanomotlle de sílice amb estructura SBA-15. A l'esquerra, una perspectiva frontal dels canals. A la dreta, una vista lateral dels canals. Equip: TEM d'alta resolució. Servei Microscòpia UAB.

La segona mostra observada per TEM també és un “template” de sílice però en aquest cas amb una mesoestructura KIT-6. L'estructura KIT-6 està formada per porus hexagonals que s'estenen ordenadament pel material. A diferència de la sílice SBA-15, però, els canals no són lineals, sinó que es tracta d'una estructura *hyperbranched* 3D, en què els canals es troben altament entortolligats (Figura 21). A les figures 25, 26 i 27 s'aprecien aquests porus hexagonals des de diferents perspectives. Per als “templates” de KIT-6 la periodicitat i l'ordenament resulta especialment difícil de percebre, ja que s'han de donar unes condicions d'observació en què les partícules de sílice estiguin correctament alineades amb el feix d'electrons i no estiguin superposades. La mida de porus es troba al voltant dels 6-7 nm, és a dir, dintre del marge que la IUPAC estableix per a materials mesoporosos. S'observa que l'ordenament és molt marcat i que el procés de “soft-templating” per a la variant de KIT-6 ha estat eficaç. Per tant, es tracta d'un nanomolle apte per a la síntesi de rèpliques.

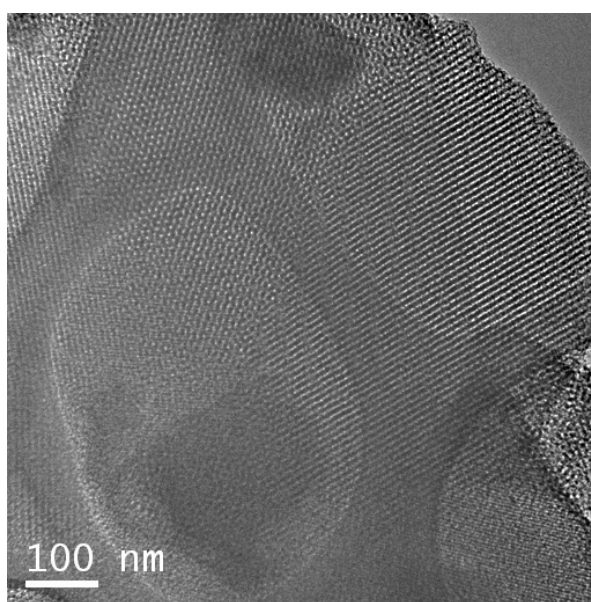
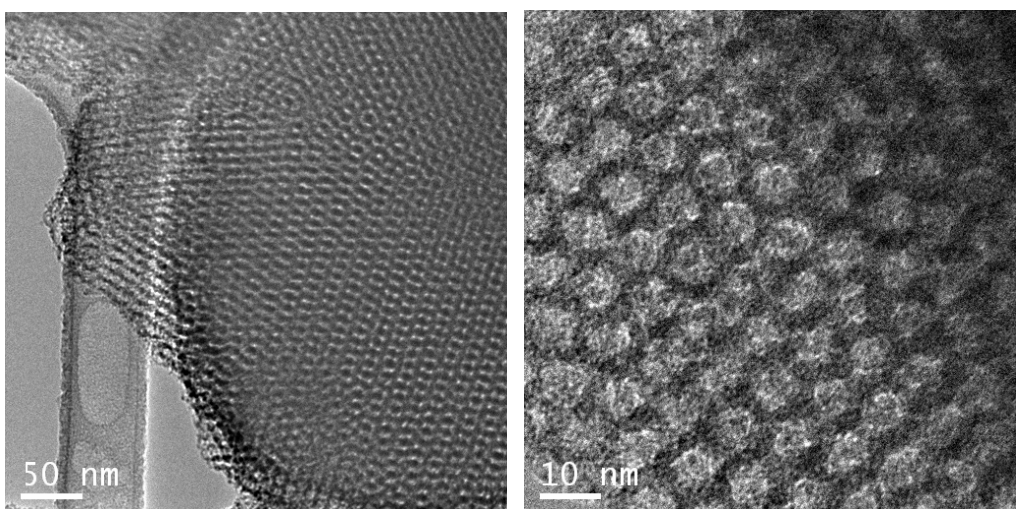


Figura 25. Imatge de TEM d'una partícula dels nanomolles de sílice amb estructura KIT-6. Equip: TEM d'alta resolució. Servei Microscòpia UAB.



Figures 26 i 27. Imatges de TEM del nanomolle de sílice amb estructura KIT-6 en unes vistes més detallades. Equip: TEM d'alta resolució. Servei Microscòpia UAB.

3.2 Caracterització de les rèpliques de NiCo_2O_4 i FeCo_2O_4 "as-prepared"

Les rèpliques mesoporoses de NiCo_2O_4 i FeCo_2O_4 que són objecte d'estudi en aquest apartat del projecte, han estat preparades pel mètode de "hard-templating". Els "templates" emprats han estat els caracteritzats i validats en l'apartat 3.1.

El mètode de treball ha consistit en sintetitzar rèpliques d'ambdós òxids i validar-les per mitjà de les tècniques de TEM, EDX i XRD. Després d'aquest procés de síntesi i validació/rebuig de rèpliques, ha estat possible anar ajustant les condicions de preparació fins a aconseguir les 3 rèpliques "as-prepared" definitives.

- **Rèplica núm. 1:** Espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15 i calcinada a 375°C
- **Rèplica núm. 2:** Espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura KIT-6 i calcinada a 375°C
- **Rèplica núm. 3:** Espinel·la de FeCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15 i calcinada a 375°C

La caracterització d'aquestes 3 rèpliques s'ha centrat en els següents aspectes (Figura 28):

- 1) Grau d'ordenació de la mesoestructura.
- 2) Mida de porus per a poder classificar la rèplica com a mesoporosa.
- 3) Presència de sílice residual pertanyent al nanomotlle.
- 4) Composició de la rèplica.
- 5) Fases i percentatges de fase de la rèplica.



Figura 28. Imatges dels equips utilitzats per a la caracterització de les rèpliques "as-prepared".
D'esquerra a dreta: TEM, detector d'EDX i difractòmetre de RX.

3.2.1 Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM)

Rèplica núm. 1: Espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15

L'observació per TEM de les rèpliques de NiCo_2O_4 amb mesoestructura SBA-15 permet determinar que la replicació del "template" corresponent ha estat la correcta. Les imatges de la figura 29 mostren aquest fet. S'aprecien els filaments allargats i interconnectats que caracteritzen l'SBA-15, amb una estructuració bastant acceptable. És possible afirmar que el diàmetre dels filaments es troba al voltant dels 7-8 nm i que la rèplica és mesoestructurada. El diàmetre dels filaments correlaciona amb el diàmetre de porus dels canals de sílice, d'acord amb llur creixement confinat. Al marge de la detecció d'una alta ordenació en la mostra, també podem concloure que la major part del precursor ha estat introduït per les cavitats del nanomotlle i que no han quedat restes desestructurades d'òxid.

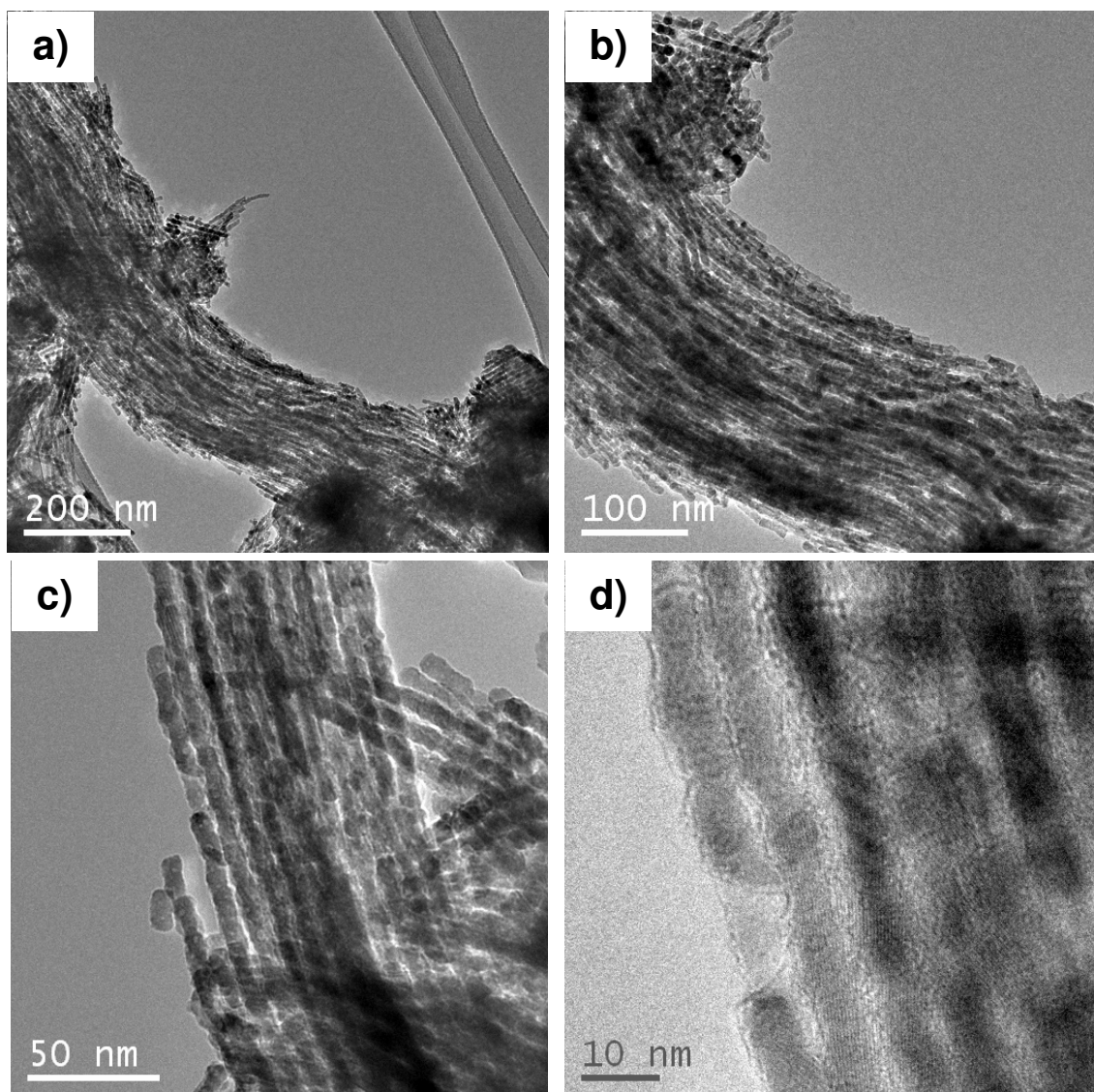


Figura 29. (a-d) Imatges de TEM a diferents magnificacions de la rèplica de NiCo_2O_4 mesoporós amb estructura SBA-15. Equip: TEM d'alta resolució. Servei Microscòpia UAB.

Rèplica núm. 2: Espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura KIT-6

Com a norma general, i segons el que s'ha pogut experimentar, la mesoestructura KIT-6 resulta més complexa de reproduir que la SBA-15, en part a conseqüència del caràcter hiper-ramificat dels canals de sílice KIT-6. Per aconseguir una mostra "as-prepared" amb un ordenament acceptable, han estat necessaris diversos intents. A les imatges de la figura 30 se'n mostra el resultat final.

Les rèpliques de KIT-6 "as-prepared" a partir de les quals s'ha dut a terme l'estudi tèrmic són altament estructurades. Les figures 30c) i 30d) són les que mostren amb més claredat l'estructura KIT-6 de porus hexagonals interconnectats d'una mida propera als 8 nm. Concretament a la imatge 30d), també és possible apreciar els plans cristal·logràfics, la qual cosa demostra que la rèplica és cristal·lina.

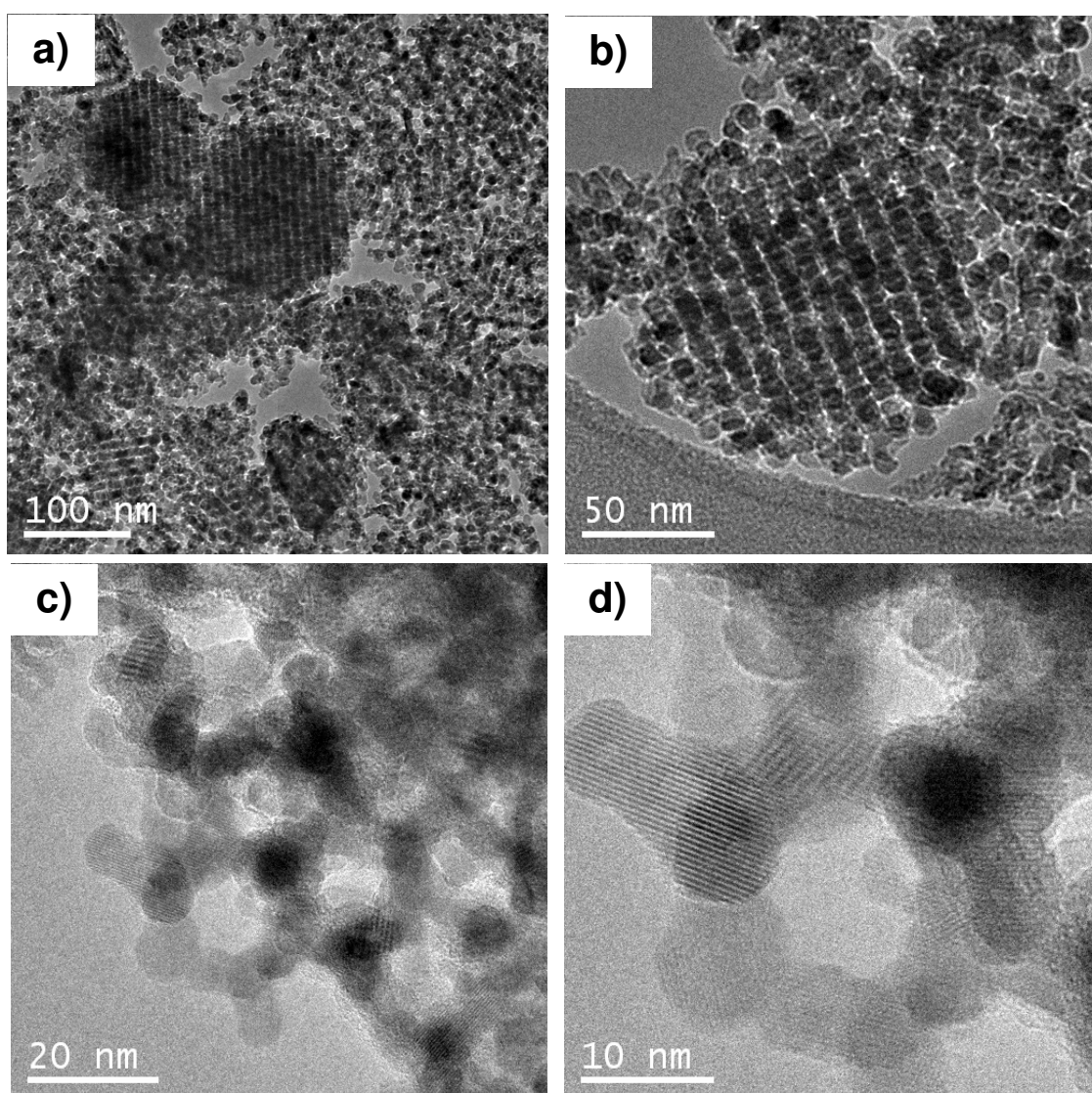


Figura 30. **(a-d)** Imatges de TEM a diferents magnificacions de la rèplica de NiCo_2O_4 mesoporós amb estructura KIT-6. Equip: TEM d'alta resolució. Servei Microscòpia UAB.

Rèplica núm. 3: Espinel·la de FeCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15

La síntesi de l'espinel·la de FeCo_2O_4 amb estructura SBA-15 ha tingut com a objectiu principal la comprovació de la capacitat d'aquest òxid per ésser replicat. El FeCo_2O_4 és un òxid mixt que ha estat poc estudiat com a material mesoporós, a diferència del seu homòleg CoFe_2O_4 (ferrita de cobalt), i en aquest projecte s'ha volgut fer una primera temptativa de síntesi i avaluació de resultats.

Les figures 31a) i 31b) mostren les rèpliques de FeCo_2O_4 SBA-15 aconseguides. El grau d'ordenació és acceptable, però és inferior a l'obtingut pel NiCo_2O_4 . El diàmetre dels filaments és de 6-7 nm i es pot afirmar que l'òxid és mesoestructurat.

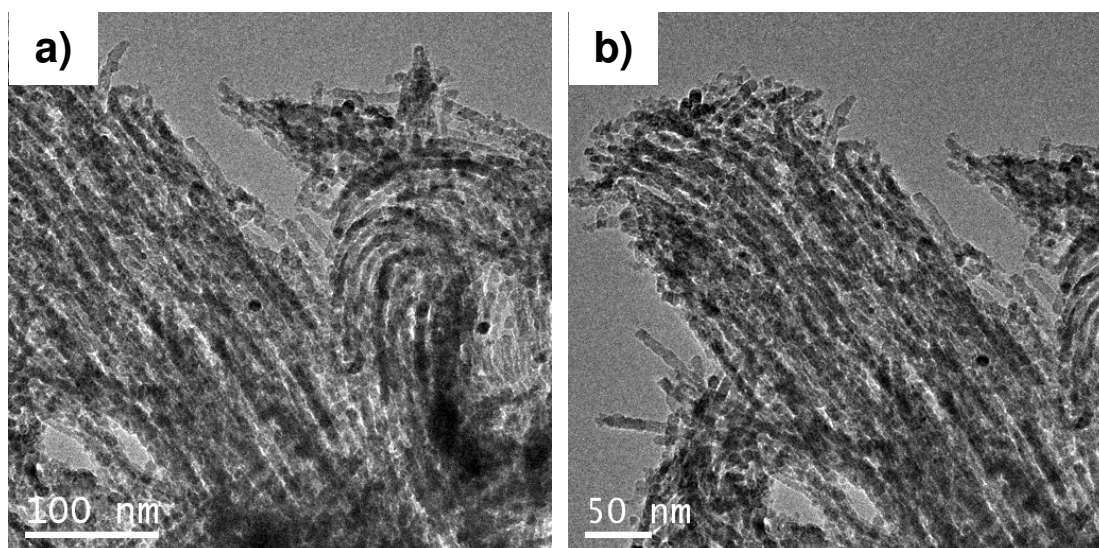


Figura 31. **(a-b)** Imatges de TEM a diferents magnificacions de la rèplica de FeCo_2O_4 mesoporós amb estructura SBA-15. Equip: TEM d'alta resolució. Servei Microscòpia UAB.

3.2.2 Microanàlisi per Dispersió d'Energies de Raigs X (EDX)

La tècnica d'EDX permet quantificar el percentatge atòmic i en pes de cada un dels elements que conformen la mostra. En la investigació exposada, la utilitat de l'EDX és la de determinar la quantitat de sílice (pertanyent al "template") que no ha estat eliminada de les rèpliques. Recordem que un cop calcinada la mostra, era necessari un procés d'eliminació selectiva dels nanomotlles per mitjà de NaOH 2M. El percentatge de Si facilitat per l'EDX determinarà l'efectivitat d'aquest procés d'eliminació de SiO_2 i la validesa de les rèpliques.

D'altra banda, també es podrà comprovar que la rèplica compleix l'estequiometria corresponent a NiCo_2O_4 i FeCo_2O_4 .

Rèplica núm. 1: Espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15

La primera de les mostres analitzades té com a elements predominants el cobalt, l'oxigen i el níquel (Taula 9 i Figura 32). Aquests són els elements que conformen la primera de les mostres. La relació estequiomètrica entre cobalt i níquel es veu reflectida en els seus percentatges atòmics que mantenen un *ratio* aproximat de 2:1. Per tant, es confirma un dels aspectes que es pretenia controlar, l'estequiometria.

Pel que fa al percentatge atòmic de silici, aquest està lleugerament per sobre del 2 % (1,3 % en pes). És un valor força acceptable que corrobora que el procés d'eliminació del "template" ha estat efectiu. A més, cal tenir en compte que la presència de silici pot ser fins i tot deguda a la mateixa reixeta de TEM.

La resta de components detectats (C, Cr i Cu) pertanyen a les reixetes "lacey carbon" i al portamostres emprats per a l'observació al TEM. Aquestes reixetes estan fabricades en coure i recorbretes per carboni, mentre que el portamostres és d'acer inoxidable.

| Element | Àrea del pic | %Pes | %Atòmic |
|---------|--------------|------|---------|
| C (K) | 7,857 | 1,5 | 5,7 |
| O (K) | 46,408 | 7,6 | 22,1 |
| Si (K) | 10,785 | 1,4 | 2,2 |
| Cr (K) | 2,619 | 0,6 | 0,6 |
| Co (K) | 143,477 | 47,2 | 37,3 |
| Ni (K) | 71,493 | 25,4 | 20,1 |
| Cu (K) | 39,042 | 16,4 | 12,0 |

Taula 9. Anàlisi semiquantitativa per EDX d'elements que conformen la rèplica núm. 1 de NiCo_2O_4 SBA-15.

EDX (TEM). NiCo_2O_4 SBA-15

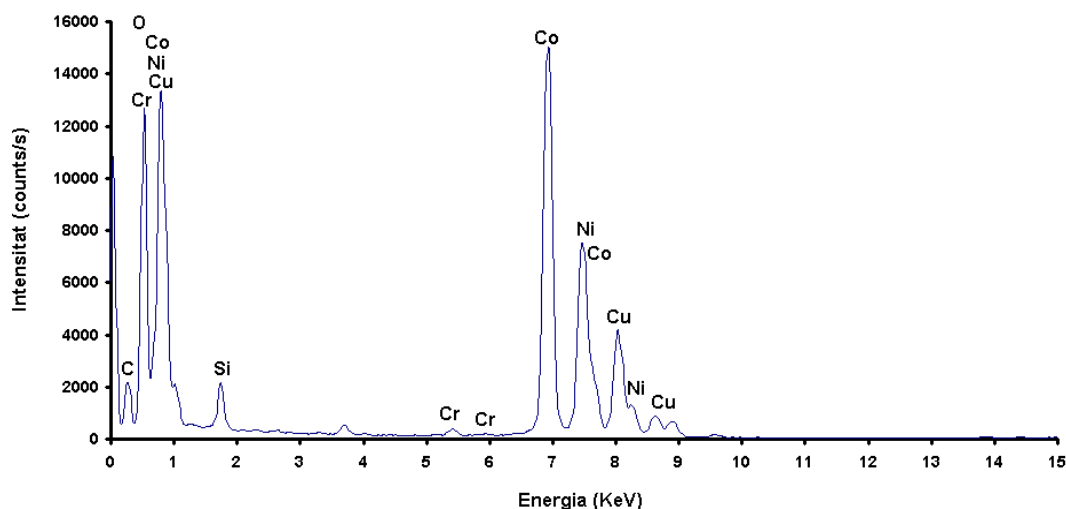


Figura 32. Espectre d'EDX de la rèplica núm. 1 de NiCo_2O_4 SBA-15. Equip: EDX-TEM d'alta resolució. Servei microscòpia UAB.

Rèplica núm. 2: Espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura KIT-6

La segona mostra analitzada torna a tenir com a elements més abundants el cobalt, l'oxigen i el níquel. La relació estequiomètrica de cobalt i níquel s'ajusta força a 2:1, com es pot veure a través dels percentatges atòmics de la Taula 10.

Pel que fa al silici, el seu percentatge atòmic es troba per sota de 2 % (1,1 % en pes). El procés d'eliminació de la sílice per mitjà de NaOH 2M ha estat força efectiu; en aquest cas, més que per a les rèpliques de SBA-15. Novament, cal recordar que la presència de silici pot ser fins i tot deguda a la mateixa reixeta de TEM.

De nou tornen a aparèixer el carboni, crom i coure corresponents a les reixetes i al portamostres (Figura 33).

| Element | Àrea del pic | %Pes | %Atòmic |
|---------|--------------|------|---------|
| C (K) | 883 | 0,2 | 0,7 |
| O (K) | 44.759 | 8,0 | 24,2 |
| Si (K) | 7.779 | 1,1 | 1,8 |
| Cr (K) | 2.078 | 0,6 | 0,5 |
| Co (K) | 135.120 | 48,8 | 39,9 |
| Ni (K) | 55.359 | 21,6 | 17,7 |
| Cu (K) | 43.026 | 19,8 | 15,1 |

Taula 10. Anàlisi semiquantitativa per EDX d'elements que conformen la rèplica núm. 2 de NiCo_2O_4 KIT-6.

EDX (TEM). NiCo_2O_4 KIT-6

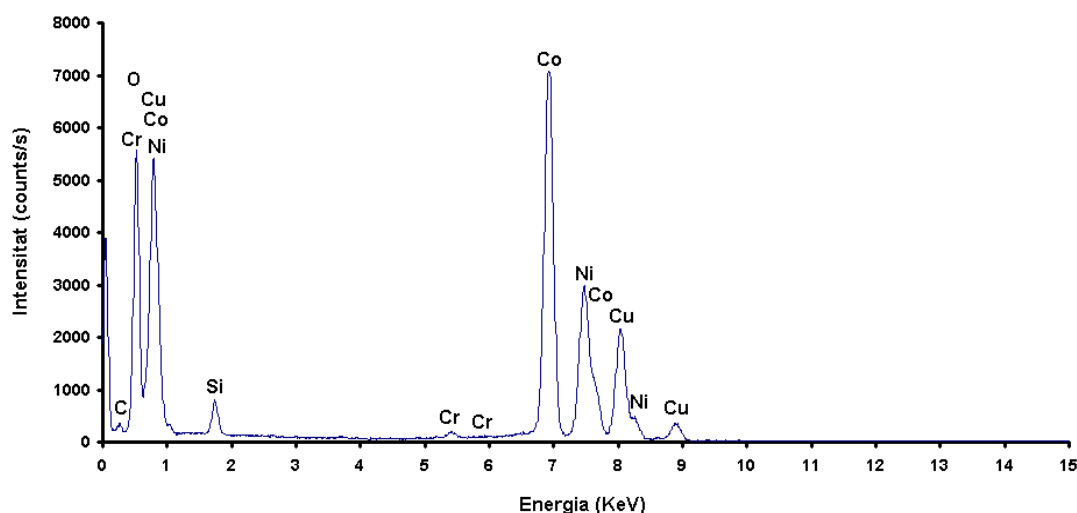


Figura 33. Espectre d'EDX de la rèplica núm. 2 de NiCo_2O_4 KIT-6. Equip: EDX-TEM d'alta resolució. Servei microscòpia UAB.

Rèplica núm. 3: Espinel·la de FeCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15

La darrera de les rèpliques estudiades proposa un canvi de composició respecte les dues anteriors. Els tres elements majoritaris que formen la rèplica passen a ser el cobalt, l'oxigen i el ferro. L'estequiometria en aquest cas s'ha de comprovar per al cobalt i el ferro, que han de mantenir un *ratio* de percentatges atòmics de 2:1. Amb uns valors de 15,9 % pel Fe i 32,6 % pel Co, aquesta premissa se satisfà, tal i com es mostra a la Taula 11.

La Taula 11 i la figura 34 també mostren la presència de silici en la mostra. El seu percentatge atòmic és de 3,4 % (2,1 % en pes), valors que estan al límit de l'acceptació. Per tant, el procés d'eliminació de la sílice podria ser millorat, sempre tenint en compte i relativitzant aquestes dades, ja que part del silici detectat podria pertànyer a la reixeta.

Quant a la resta d'elements detectats per l'equip d'EDX, tornem a trobar el crom i el coure, però en aquesta ocasió no apareix el carboni.

| Element | Àrea del pic | %Pes | %Atòmic |
|---------|--------------|------|---------|
| O (K) | 9.552 | 9,9 | 28,5 |
| Si (K) | 2.596 | 2,1 | 3,4 |
| Cr (K) | 775 | 1,2 | 1,0 |
| Fe (K) | 10.521 | 19,4 | 15,9 |
| Co (K) | 20.046 | 41,8 | 32,6 |
| Cu (K) | 9.629 | 25,7 | 18,6 |

Taula 11. Anàlisi semiquantitativa per EDX d'elements que conformen la rèplica núm. 3 de FeCo_2O_4 SBA-15.

EDX (TEM). FeCo_2O_4 SBA-15

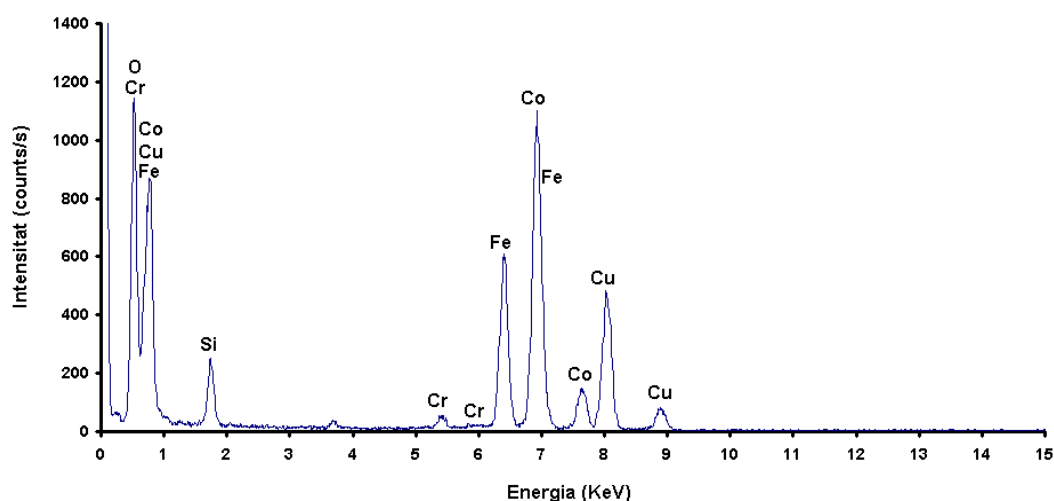


Figura 34. Espectre d'EDX per a la rèplica núm.3 de FeCo_2O_4 SBA-15. Equip: EDX-TEM d'alta resolució. Servei microscòpia UAB.

3.2.3 Difracció de Raigs X (XRD)

La difracció de raigs-X ens permetrà concretar les fases presents a cada una de les mostres, com també quantificar-les. D'aquesta manera es podrà corroborar que la mostra té com a fase predominant l'espinel·la de NiCo_2O_4 o FeCo_2O_4 . Més endavant, en l'apartat "3.3 Estudi dels efectes dels tractaments tèrmics", la funció de l'XRD serà la de quantificar la segregació de noves fases.

Per a cada rèplica es mostren els difractogrames experimentals i computats per mitjà del "software" MAUD (excepte per a la de FeCo_2O_4). També s'aporten les dades del paràmetre de xarxa de les fases que la componen, de la mateixa manera que el valor de les microtensions internes, mida de cristall, fracció en volum i pes, i el grau d'ajust del refinament (Taules 12 i 13).

Rèplica núm. 1: Espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15

De l'espectre observat a la figura 35 es pot extreure com a primera conclusió que la mostra és nanoestructurada degut a l'amplada a mitja alçada dels seus pics. L'estructura de la mostra és cúbica, essent el grup espacial $Fd3m$. La qualitat de l'ajust és acceptable en trobar-se el valor de R_w per sota del 10%.

A la taula 12 s'aprecia que el valor computat del paràmetre de cel·la de l'espinel·la està en concordança amb el tabulat (8,114Å). La fracció en pes de NiO és negligible, cosa que verifica la puresa de la fase de NiCo_2O_4 .

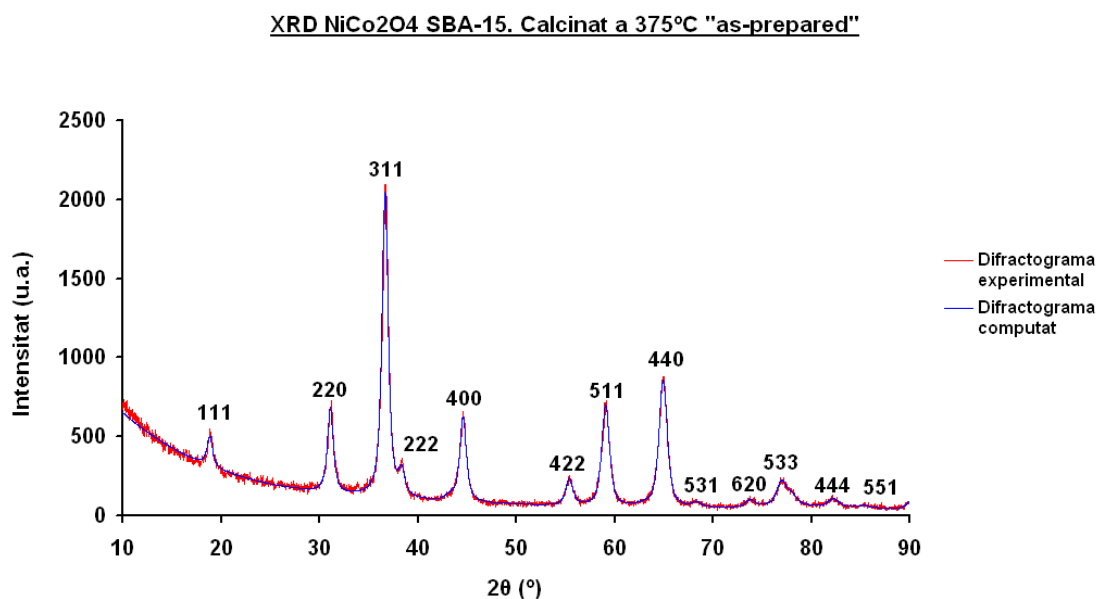


Figura 35. Espectre de RX de la rèplica de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15 i calcinada a 375°C. En vermell el difratograma experimental i en blau el computat. Equip: Difractòmetre Phillips X'Pert. Servei de Difracció de RX UAB.

| | NiCo_2O_4 SBA-15 calcinat a 375°C |
|--|---|
| Paràmetre de xarxa del NiCo_2O_4 (Å) | $8,1220 \pm 3 \cdot 10^{-4}$ |
| Microtensions del NiCo_2O_4 | $2,8 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-4}$ |
| Mida de cristall del NiCo_2O_4 (Å) | 178 ± 2 |
| Fracció de volum NiCo_2O_4 | 1 |
| Fracció en pes NiCo_2O_4 | 1 |
| RW (%) | 7,87 |

Taula 12. Paràmetres estructurals obtinguts per refinament de Rietveld de la rèplica de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15 i calcinada a 375°C.

Rèplica núm. 2: Espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura KIT-6

L'espinel·la de NiCo_2O_4 amb mesoestructura KIT-6 presenta uns resultats gairebé idèntics als de la rèplica d'SBA-15. L'amplada dels pics torna a confirmar la nanoestructuració de la mostra. Els pics són assignables novament a una estructura cúbica (grup espacial $Fd\bar{3}m$). L'ajust del refinament és força correcte tal i com es mostra a la figura 36 i tal i com ho confirma un R_W de 8,78%.

De la taula 13 es pot destacar la correlació entre el paràmetre de xarxa de l'espinel·la de NiCo_2O_4 obtingut per refinament i el tabulat. La mida de cristall és lleugerament inferior a la de la rèplica SBA-15 (18 nm vs. 13 nm), probablement a conseqüència de la pròpia naturalesa de la mesoestructura KIT-6, que no forma filaments llargs. De nou, la fracció en pes de NiO és negligible.

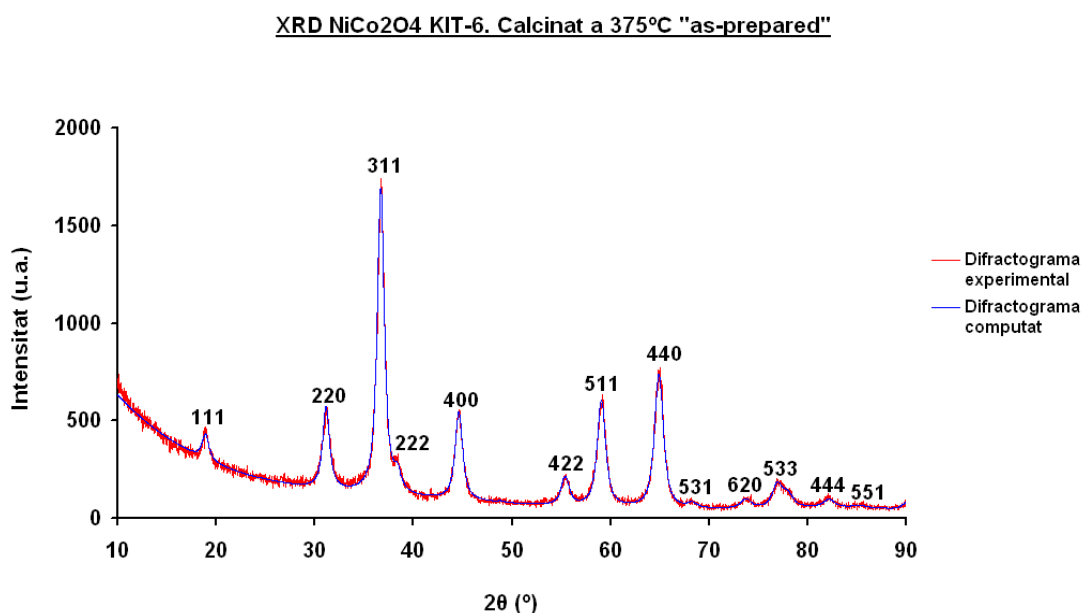


Figura 36. Espectre de RX de la rèplica de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura KIT-6 i calcinada a 375°C. En vermell el difratograma experimental i en blau el computat. Equip: Difractòmetre Phillips X'Pert. Servei de Difracció de RX UAB.

| | NiCo_2O_4 KIT-6 calcinat a 375°C |
|--|--|
| Paràmetre de xarxa del NiCo_2O_4 (Å) | $8,129 \pm 10^{-3}$ |
| Microtensions del NiCo_2O_4 | $2,5 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-4}$ |
| Mida de cristall del NiCo_2O_4 (Å) | 133 ± 1 |
| Fracció de volum NiCo_2O_4 | 1 |
| Fracció en pes NiCo_2O_4 | 1 |
| RW (%) | 8,78 |

Taula 13. Paràmetres estructurals obtinguts per refinament de Rietveld de la rèplica de NiCo_2O_4 mesoporosa amb estructura KIT-6 i calcinada a 375°C.

Rèplica núm. 3: Espinel·la de FeCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15

La figura 37 mostra únicament l'espectre de RX experimental. En aquesta ocasió la identificació de les fases presents s'ha dut a terme per comparació amb els arxius corresponents del Powder Diffraction File.

Per començar, la comparativa s'ha realitzat amb el PDF de l'espinel·la de FeCo_2O_4 de la taula 14. Ha estat possible correlacionar els pics amb els índexs de Miller indicats en blau a la figura 37. La resta de pics no identificats com a FeCo_2O_4 es considera que podrien pertànyer a agregats de FeSi o CoSi. El silici remanent pertanyent a la sílice dels "templates" té una gran facilitat per enllaçar-se amb aquests metalls i formar aquests dos compostos esmentats.

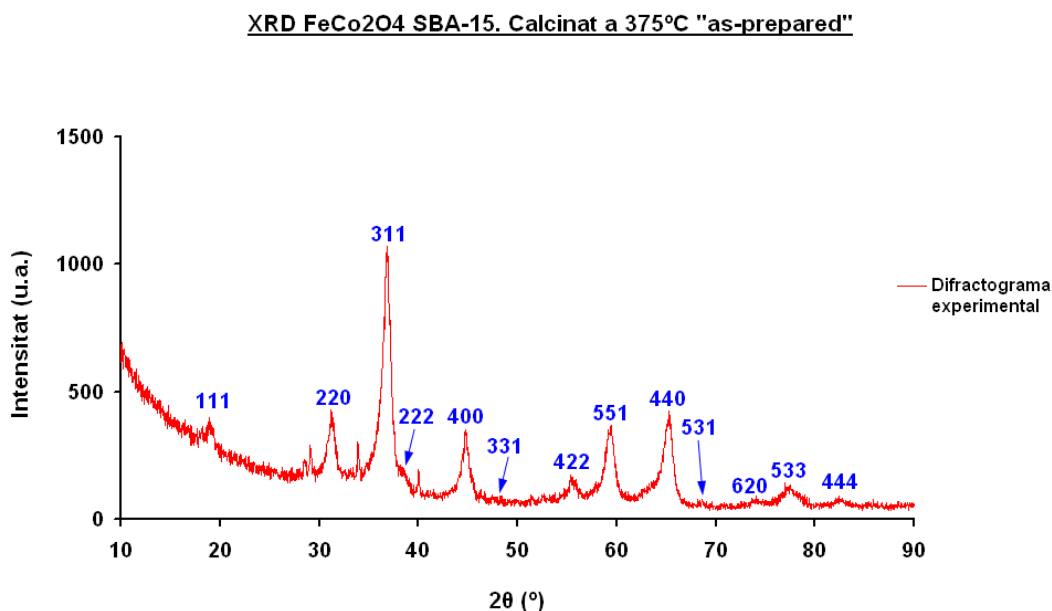
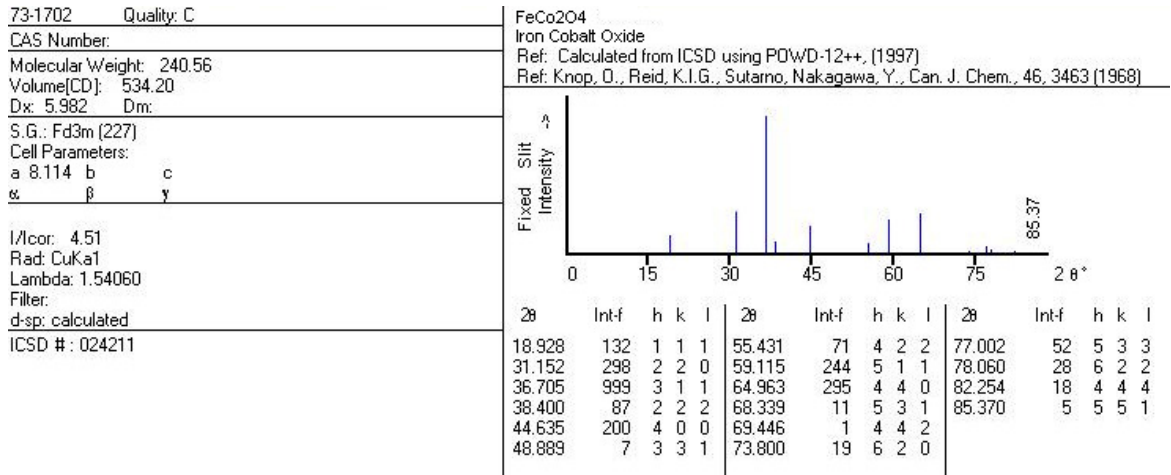


Figura 37. Espectre experimental de RX de la rèplica de FeCo_2O_4 mesoporosa amb estructura SBA-15 i calcinada a 375°C. Equip: Difractòmetre Phillips X'Pert. Servei de Difracció de RX UAB.



Taula 14. "Powder Diffraction File" de l'espinel·la de FeCo_2O_4 .

3.3 Estudi dels efectes dels tractaments tèrmics

Les rèpliques de NiCo_2O_4 “as-prepared” amb mesoestructura SBA-15 i KIT-6, i calcinades a 375°C , han estat sotmeses a tractaments tèrmics de 400°C , 450°C , 500°C , 550°C i 600°C .

Amb aquesta varietat de tractaments tèrmics es petren estudiar l'evolució de la mesoestructura i la composició de les rèpliques de NiCo_2O_4 amb la temperatura. Gràcies a estudis previs en aquest camp duts a terme pel Grup d'Investigació de Física de Materials II de la UAB [18], es coneix que al voltant dels 500°C la mesoestructura pateix un col·lapse i s'inicia la segregació de NiO, cosa que pot significar la pèrdua total d'eficiència dels dispositius que emprin aquesta tipologia de material.

Per mitjà de la Microscòpia Electrònica de Transmissió i la Difracció de Raigs X, es mostrarà com progressa la degradació de la mesoestructura i la segregació de NiO.

3.3.1 Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM)

Per mitjà de la Microscòpia Electrònica de Transmissió, s'ha pogut observar i plasmar en imatges (Figura 38 i Figura 39) l'evolució de la mesoestructura de les dues rèpliques amb l'aplicació dels diferents tractaments tèrmics descrits. A continuació s'exposen els resultats obtinguts després de cada tractament tèrmic:

- **400°C** : la rèplica d'SBA-15 conserva perfectament l'ordenació i llargada dels seus filaments (Figura 38b). L'estructura continua sent autosostinguda. Es podria dir que no s'ha produït cap canvi significatiu respecte de la mostra “as-prepared” (compareu les Figures 38a i 38b). Pel que fa al KIT-6, predominen les zones ordenades, tot i que en d'altres s'observa un grau d'ordenament lleugerament inferior (compareu les Figures 39a i 39b).
- **450°C** : per l'SBA-15 encara es poden trobar dominis mesoestructurats, encara que es comencen a distingir certs focus de desordre (Figura 38c). En el KIT-6 es mantenen certes zones ordenades però el col·lapse ja comença a intuir-se (Figura 39c).
- **500°C** : els nanofilaments de l'SBA-15 presenten certa segmentació i el desordre a llarg abast és evident en la majoria del material. Les rèpliques són d'aparença “pastosa” i els filaments estan molt menys definits (Figura 38d). Per la seva banda, el KIT-6 presenta un desordre complet a excepció de petites àrees (Figura 39d).
- **550°C** : el col·lapse de la mesoestructura SBA-15 és evident gairebé en la totalitat de la mostra. La formació d'agregats massius està força avançada i és difícil trobar rastre de nanofilaments (Figura 38e). El KIT-6 presenta una degradació més avançada, en què l'ordenació i els porus hexagonals són inapreciables. Només s'observen agregats massius (Figura 39e).
- **600°C** : les rèpliques d'SBA-15 estan completament compactades (Figura 38e), com també ho estan les de KIT-6 (Figura 39e). Els resultats són comparables als d'una sinterització. S'ha perdut completament el caràcter porós original.

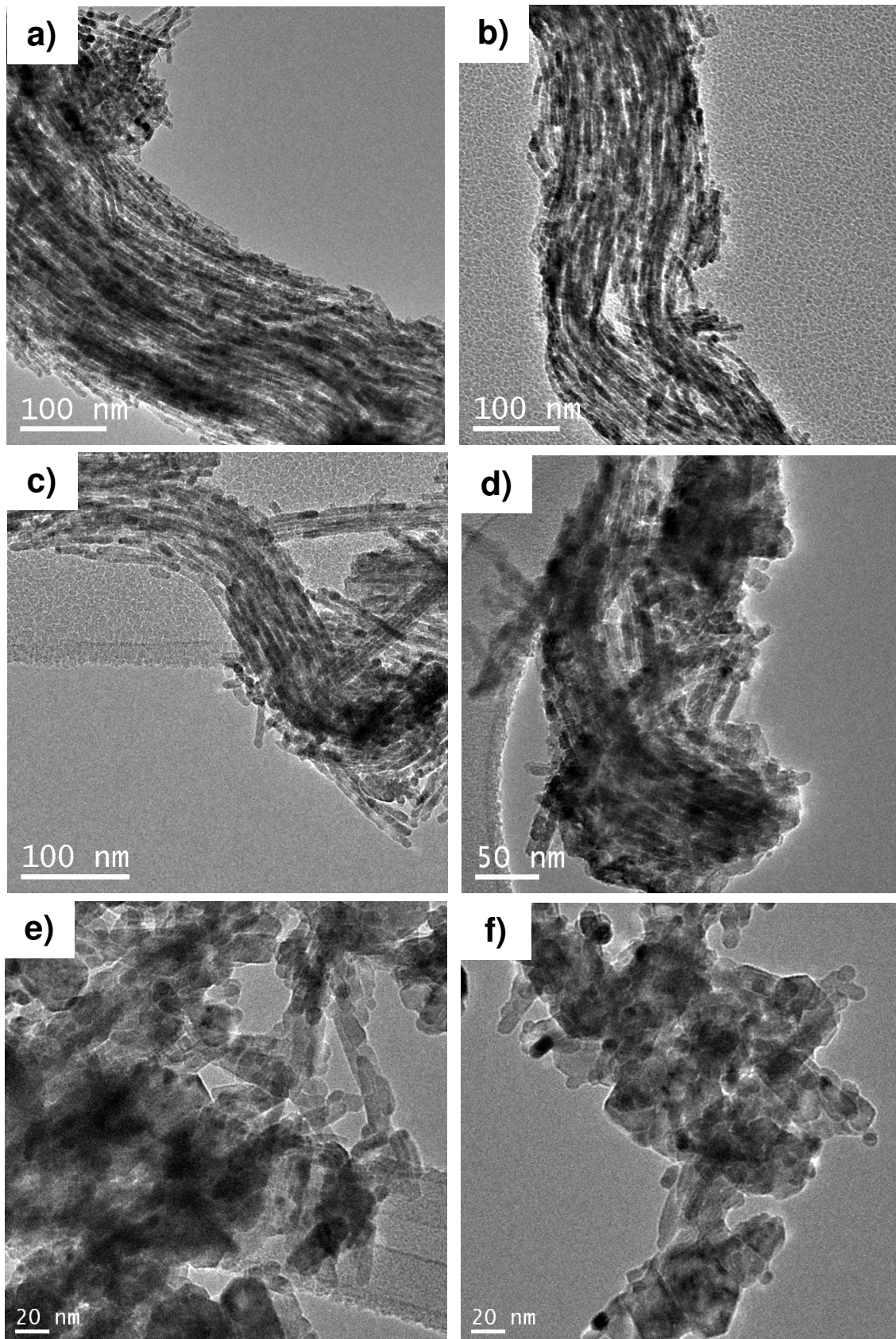


Figura 38. Imatges de TEM de les rèpliques de NiCo_2O_4 amb mesoestructura SBA-15 sotmeses a diferents tractaments tèrmics: **a)** "as-prepared", **b)** 400°C, **c)** 450°C, **d)** 500°C, **e)** 550°C, **f)** 600°C. Equip: TEM d'alta resolució. Servei microscòpia UAB.

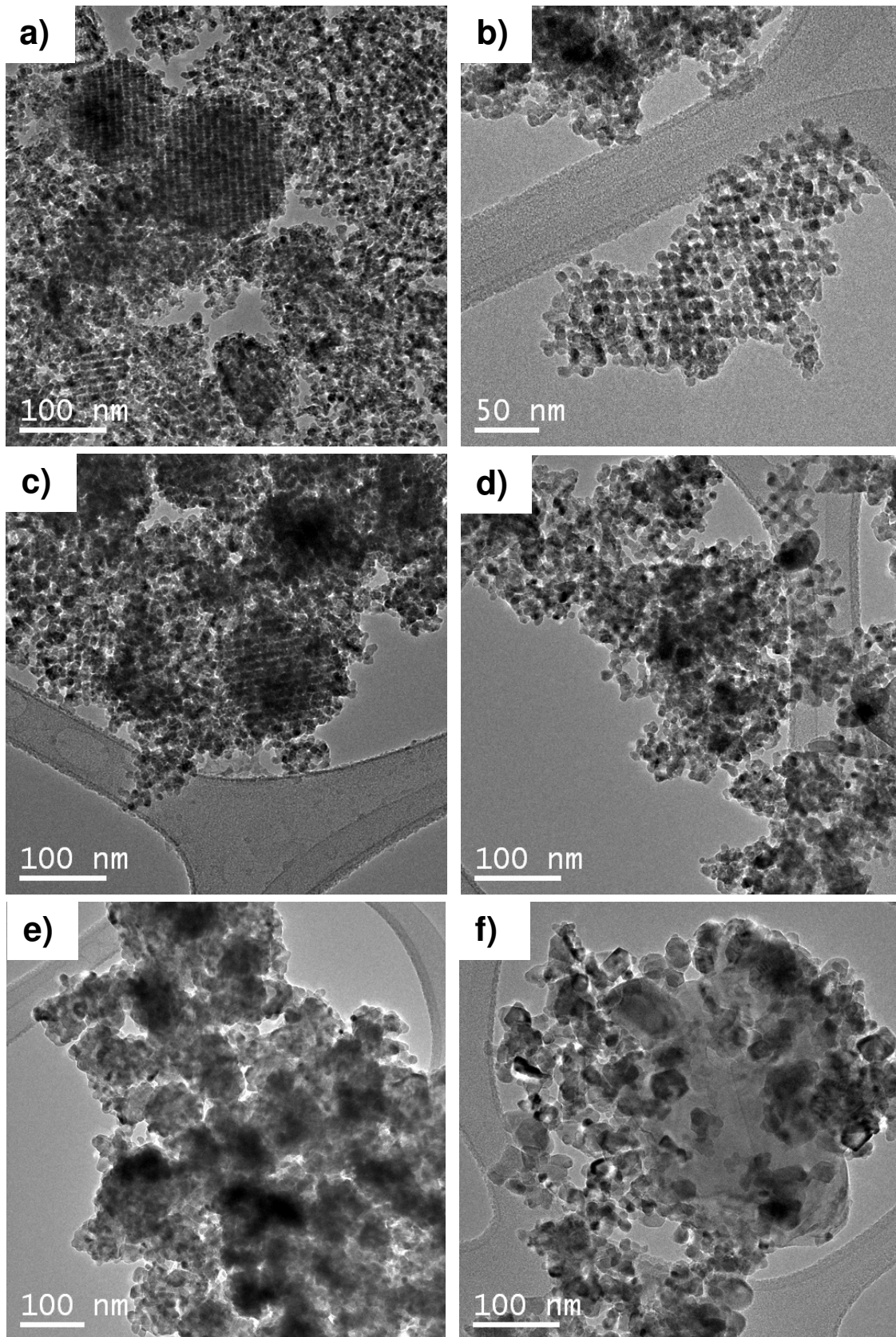


Figura 39. Imatges de TEM de les rèpliques de NiCo_2O_4 amb mesoestructura KIT-6 sotmeses a diferents tractaments tèrmics: **a)** "as-prepared", **b)** 400°C, **c)** 450°C, **d)** 500°C, **e)** 550°C, **f)** 600°C. Equip: TEM d'alta resolució. Servei microscòpia UAB.

Gràcies a les imatges obtingudes per TEM, es pot arribar a la conclusió que la mesoestructura col·lapsa apreciablement als 550°C per l'SBA-15 i als 500°C pel KIT-6. Deixant de banda les variacions composicionals que es produeixin, aquest col·lapse estructural implica una pèrdua de la porositat i, probablement, una reducció de la superfície específica del material. Per tant, la pèrdua d'algunes de les prestacions i/o avantatges oferts pel NiCo_2O_4 mesoporós.

3.3.2 Difracció de Raigs X (XRD)

Per mitjà de la Difracció de Raigs X es determinarà l'evolució de la composició de les rèpliques de NiCo_2O_4 a mesura que se li apliquin els corresponents tractaments tèrmics.

Es preveu que les mostres pateixin una segregació de NiO en ser tractades tèrmicament. Aquesta segregació d'un nou compost pot ser perjudicial per a les aplicacions de l'espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa. D'una banda, l'aparició de NiO pot fer variar les propietats elèctriques del material i fer-lo no útil a la llarga en dispositius com ara els sensors de gasos. D'altra banda, en aplicacions catalítiques, la segregació de NiO modificarà l'electronegativitat del catalitzador de NiCo_2O_4 mesoporós i pot malmetre, per tant, la compatibilitat entre "sites" actius del material i reactius.

Els objectius que se'n deriven d'aquest apartat són:

- Quantificar la segregació de NiO per a cada tractament tèrmic.
- Definir un rang de temperatures d'ús dels dispositius que incorporin l'espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa.
- Mostrar l'evolució amb la temperatura de tractament d'altres paràmetres del material com les microtensions i la mida de cristall.

Les figures 40 a), b), c) i d) mostren superposats els difractogrames corresponents a les mostres tractades (tant SBA-15 com KIT-6) a diferents temperatures en els rangs de 2θ que denoten la segregació de NiO. Els espectres computats complets poden trobar-se a l'Annex 1 i l'Annex 2 d'aquest treball.

Per mitjà de les figures esmentades, es pot apreciar visualment l'aparició d'una nova fase, la qual, a través de refinament de Rietveld, s'ha identificat com a NiO. Tant per l'SBA-15 com pel KIT-6, l'inici de la segregació es produeix després del tractament tèrmic de 500°C. Tot i això, els pics corresponents al NiO esdevenen més intensos després dels tractaments de 550°C i 600°C, per la qual cosa, el percentatge d'aquesta fase continua augmentant. La segregació de NiO, suposa una pèrdua de l'estequiometria del NiCo_2O_4 i una reducció del seu paràmetre cel·la, la qual cosa es tradueix en un desplaçament dels pics (400) i (440) cap a angles majors.

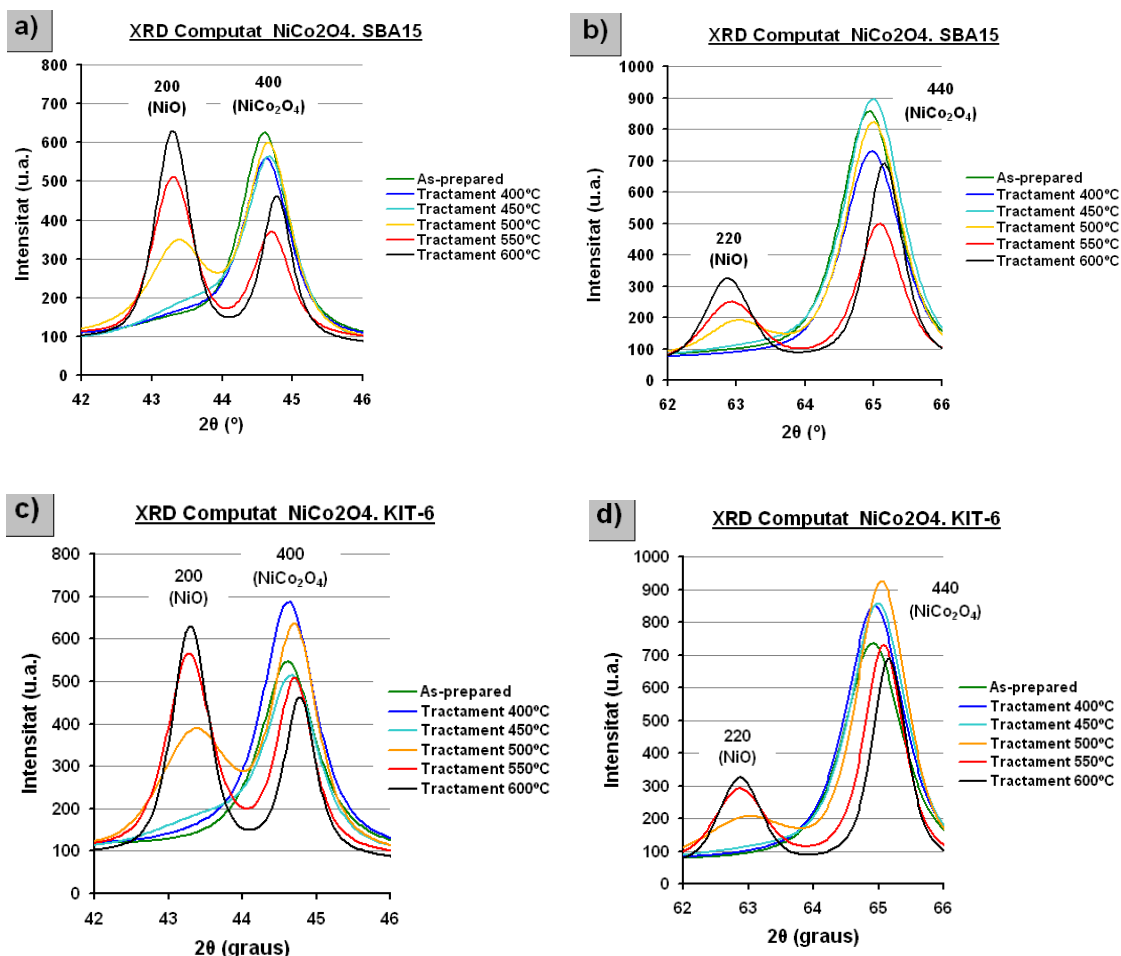


Figura 40. Detalls dels difractograms refinats de NiCo_2O_4 sotmès a diferents tractaments tèrmics, entre 400 i 600°C, on s'aprecia la segregació de NiO: Per a la rèplica SBA-15: **a)** detall de la reflexió (200) i **b)** detall de la reflexió (220) de NiO. Per a la rèplica KIT-6: **c)** detall de la reflexió (200) i **d)** detall de la reflexió (220) de NiO.

D'altra banda, l'anàlisi quantitatiu dels percentatges de fase, microtensions i mida de cristall, es presenten a la taula 15 per l'SBA-15 i a la taula 16 pel KIT-6. Per ambdues taules, els paràmetres analitzats segueixen les següents tendències:

-Paràmetre de cel·la: el paràmetre de cel·la tabulat pel NiCo_2O_4 és 8,114Å i el del NiO de 4,168Å. Els valors experimentals són força semblants per ambdues fases, i presenten desviacions acceptables respecte els valors tabulats. És important notar que el paràmetre de cel·la del NiCo_2O_4 disminueix a mesura que s'incrementa la segregació de NiO a partir de 450°C.

-Microtensions: la tendència de les microtensions tant pel NiCo_2O_4 com pel NiO és la de reduir-se sobretot a partir dels tractaments a 450°C i 500°C. Aquest resultat correlaciona amb els canvis morfològics observats. Cal tenir en compte que el creixement confinat dins dels canals de sílice és tensionat. Per tant, els tractaments tèrmics ajuden a relaxar l'estructura. A les figures 41a) i 41b) s'observa l'evolució de les microtensions per les dues fases.

-Mida de cristall: tant en el NiCo_2O_4 com en el NiO , augmenta a mesura que el tractament tèrmic és a major temperatura. La temperatura facilita la difusió atòmica permetent la coalescència entre cristalls i l'increment de les seves dimensions. A les figures 41c) i 41d) s'observa l'evolució de la mida de cristall per a les fases de NiCo_2O_4 i NiO .

-Percentatge en volum i en pes de NiO: la segregació de NiO resulta evident pel cas de l'SBA-15 com pel KIT-6. Després del tractament tèrmic de 600°C , s'assoleixen valors de 29 % en pes de NiO en les rèpliques d'SBA-15. I valors de 23% en pes de NiO en les rèpliques de KIT-6. És important destacar que aquesta segregació de NiO fa variar l'estequiometria de l'espinel·la, de manera que estrictament caldria denotar-la per $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{4-y}$. Això explica, també, la clara reducció del seu paràmetre de cel·la. Per simplicitat, però, i malgrat aquesta important segregació, continuem denotant-la com a NiCo_2O_4 . A les figures 41e) i 41f) s'observa la reducció de la fase NiCo_2O_4 i l'augment del NiO , respectivament.

En estudis previs realitzats al grup [18] s'havia vist que a la temperatura de 550°C la segregació de NiO era d'aprox. 7-10 % en pes, mentre que aquí segrega al voltant d'un 20 % en pes a la mateixa temperatura. Aquesta diferència pot explicar-se tenint en compte el temps de tractament tèrmic aplicat, que va ser aleshores de 4 h, mentre que aquí s'han aplicat 5 h de tractament. Per tant, no tan sols la temperatura sinó també el temps de tractament són importants a l'hora d'explicar la segregació de fase.

| | $NiCo_2O_4$ | | | | | NiO | | | | |
|---|----------------------------------|--|----------------|---------------------|-----|----------------------------------|---|------------------|---------------------|-----|
| | Grup espacial $Fd\bar{3}m$ | | | | | Grup espacial $Fm\bar{3}m$ | | | | |
| | a (Å) | $\mu\epsilon$ | D (Å) | %V | %wt | a (Å) | $\mu\epsilon$ | D (Å) | %V | %wt |
| Rèplica SBA-15 As-prepared Rw%=7,87 | 8,1220 $\pm 3 \times 10^{-4}$ | $2,8 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 179 ± 2 | 100 | 100 | - | - | - | - | - |
| Rèplica SBA-15 Tract. 400°C Rw%=7,89 | 8,1170 $\pm 3 \times 10^{-4}$ | $3,1 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 188 ± 2 | 97,00 $\pm 0,85$ | 96 | 4,155 $\pm 4 \times 10^{-3}$ | $1,11 \times 10^{-2}$ $\pm 1,2 \times 10^{-3}$ | 285 ± 149 | 3,0 $\pm 0,2$ | 4 |
| Rèplica SBA-15 Tract. 450°C Rw%=8,24 | 8,1270 $\pm 7 \times 10^{-4}$ | $3,0 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 188 ± 2 | 94,46 $\pm 0,78$ | 94 | 4,153 $\pm 3 \times 10^{-3}$ | $1,42 \times 10^{-2}$ $\pm 1,2 \times 10^{-3}$ | 523 ± 270 | 5,54 $\pm 0,54$ | 6 |
| Rèplica SBA-15 Tract. 500°C Rw%=7,87 | 8,1210 $\pm 7 \times 10^{-4}$ | $2,9 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 207 ± 2 | 91,80 $\pm 0,41$ | 91 | 4,1760 $\pm 7 \times 10^{-4}$ | $8,0 \times 10^{-3}$ $\pm 6 \times 10^{-4}$ | 116 ± 3 | 8,20 $\pm 0,11$ | 9 |
| Rèplica SBA-15 Tract. 550°C Rw%=8,53 | 8,1040 $\pm 7 \times 10^{-4}$ | $1,7 \times 10^{-3}$ $\pm 4 \times 10^{-5}$ | 220 ± 4 | 78,93 $\pm 1,54$ | 77 | 4,1770 $\pm 7 \times 10^{-4}$ | $4,0 \times 10^{-3}$ $\pm 3 \times 10^{-4}$ | 335 ± 17 | 21,07 $\pm 1,21$ | 23 |
| Rèplica SBA-15 Tract. 600°C Rw%=7,93% | 8,1060 $\pm 2 \times 10^{-4}$ | $1,5 \times 10^{-5}$ $\pm 8 \times 10^{-6}$ | 272 ± 8 | 70,57 $\pm 2,17$ | 71 | 4,1860 $\pm 9 \times 10^{-4}$ | $2,3 \times 10^{-3}$ $\pm 2 \times 10^{-4}$ | 399 ± 13 | 29,43 $\pm 1,35$ | 29 |

Taula 15. Paràmetres estructurals obtinguts per refinament de Rietveld de les rèpliques de $NiCo_2O_4$ amb estructura SBA-15 tractades a diferents temperatures.

a (paràmetre de cel·la), $\mu\epsilon$ (microtensions), D (mida de cristall), %V (percentatge de volum), %wt (percentatge en pes).

Nota: Els valors en vermell són poc fiables per tenir uns errors superiors al valor nominal.

| | $NiCo_2O_4$ | | | | | NiO | | | | |
|--|----------------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------|-----|-----------------------------------|---|-------------------|---------------------|-----|
| | Grup espacial $Fd\bar{3}m$ | | | | | Grup espacial $Fm\bar{3}m$ | | | | |
| | a (Å) | $\mu\epsilon$ | D (Å) | %V | %wt | a (Å) | $\mu\epsilon$ | D (Å) | %V | %wt |
| Rèplica KIT-6 As-prepared Rw%=7,87 | 8,133 $\pm 8 \times 10^{-3}$ | $2,2 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 140 ± 1 | 100 | 100 | - | - | - | - | - |
| Rèplica KIT-6 Tract. 400°C Rw%=7,89 | 8,129 $\pm 10^{-3}$ | $2,6 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 153 ± 1 | 99,54 $\pm 0,58$ | 99 | 4,151 $\pm 1,5 \times 10^{-2}$ | $1,23 \times 10^{-2}$ $\pm 6,1 \times 10^{-3}$ | 351 ± 1209 | 0,41 $\pm 0,24$ | 1 |
| Rèplica KIT-6 Tract. 450°C Rw%=8,24 | 8,1250 $\pm 9 \times 10^{-4}$ | $2,8 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 168 ± 2 | 95,55 $\pm 0,91$ | 95 | 4,161 $\pm 4 \times 10^{-3}$ | $1,4 \times 10^{-2}$ $\pm 2 \times 10^{-3}$ | 352 ± 362 | 4,45 $\pm 0,64$ | 5 |
| Rèplica KIT-6 Tract. 500°C Rw%=7,87 | 8,1190 $\pm 7 \times 10^{-4}$ | $2,7 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-5}$ | 201 ± 1 | 89,41 $\pm 0,66$ | 89 | 4,1800 $\pm 8 \times 10^{-4}$ | $6,1 \times 10^{-3}$ $\pm 3 \times 10^{-4}$ | 170 ± 9 | 10,59 $\pm 0,37$ | 11 |
| Rèplica KIT-6 Tract. 550°C Rw%=8,53 | 8,110 $\pm 10^{-3}$ | $1,6 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 239 ± 4 | 81,30 $\pm 1,26$ | 79 | 4,1830 $\pm 7 \times 10^{-4}$ | $3,2 \times 10^{-3}$ $\pm 3 \times 10^{-4}$ | 227 ± 14 | 18,70 $\pm 0,80$ | 21 |
| Rèplica KIT-6 Tract. 600°C Rw%=7,93% | 8,106 $\pm 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 292 ± 2 | 79,44 $\pm 1,14$ | 77 | 4,1850 $\pm 5 \times 10^{-4}$ | $2,8 \times 10^{-3}$ $\pm 10^{-4}$ | 308 ± 12 | 20,56 $\pm 0,67$ | 23 |

Taula 16. Paràmetres estructurals obtinguts per refinament de Rietveld de les rèpliques de $NiCo_2O_4$ amb estructura KIT-6 tractades a diferents temperatures. Nota: els valors de mida de cristall en vermell són despreciables per tenir uns errors superiors al valor nominal.

a (paràmetre de cel·la), $\mu\epsilon$ (microtensions), D (mida de cristall), %V (percentatge de volum), %wt (percentatge en pes).

Nota: Els valors en vermell són poc fiables per tenir uns errors superiors al valor nominal.

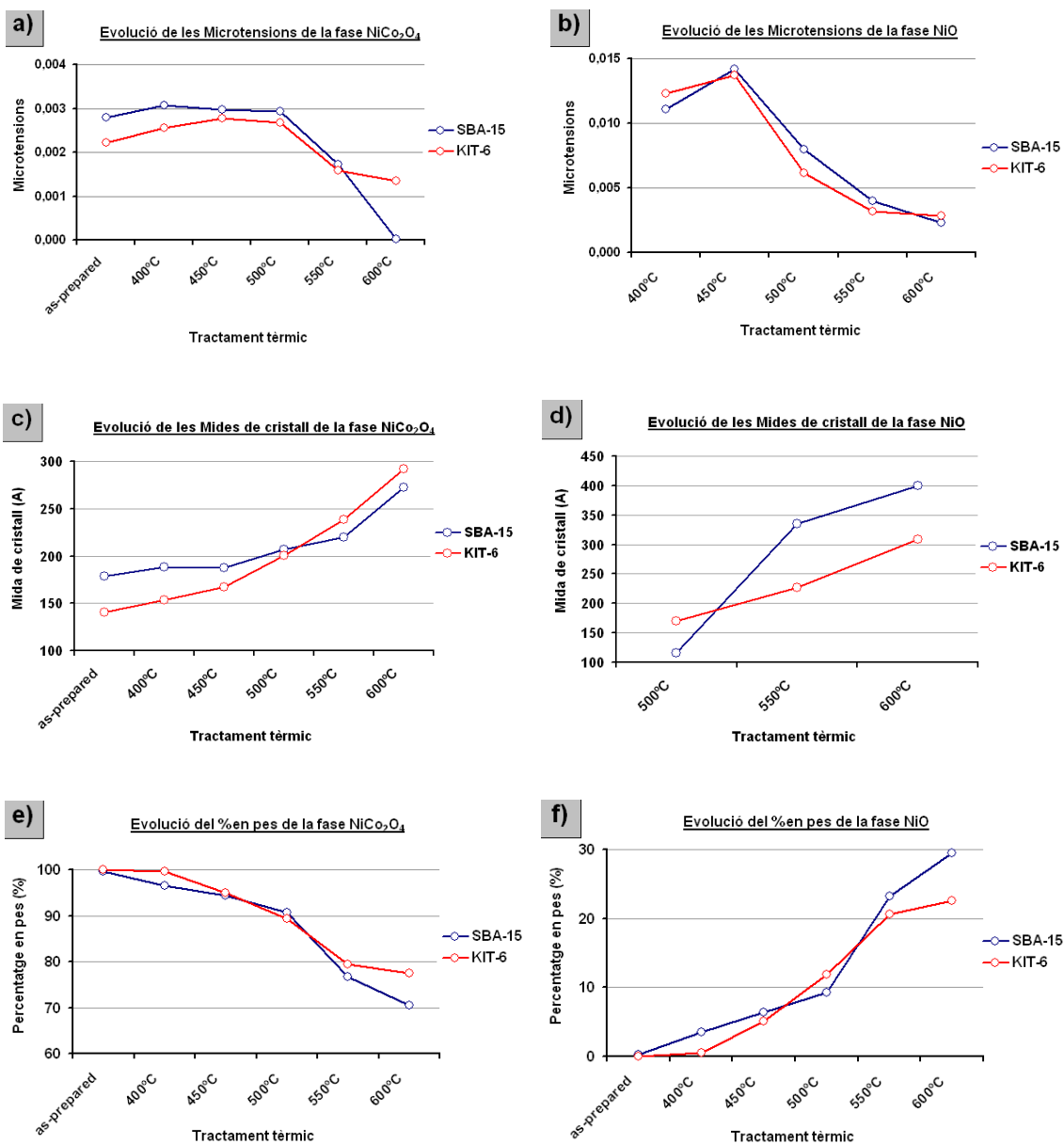


Figura 41. Evolucions dels paràmetres obtinguts per refinament de Rietveld en funció dels tractaments tèrmics aplicats a les rèpliques de NiCo_2O_4 SBA-15 i KIT-6.

a) Evolució de les Microtensions de la fase NiCo_2O_4 per a les rèpliques SBA-15 i KIT-6. **b)** Evolució de les Microtensions de la fase NiO per a les rèpliques SBA-15 i KIT-6. **c)** Evolució de la Mida de cristall de la fase NiCo_2O_4 per a les rèpliques SBA-15 i KIT-6. **d)** Evolució de la Mida de cristall de la fase NiO per a les rèpliques SBA-15 i KIT-6. **e)** Evolució del Percentatge en pes de la fase NiCo_2O_4 per a les rèpliques SBA-15 i KIT-6. **f)** Evolució del Percentatge en pes de la fase NiO per a les rèpliques SBA-15 i KIT-6.

3.4 Anàlisi Termogravimètrica dels precursors $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ impregnats en "templates" de SiO_2

Com a darrer apartat, la tècnica de termogravimetria farà possible estudiar la descomposició dels precursors de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i la combinació d'ambdós, en els canals de sílice SBA-15 i KIT-6.

Es parteix sobre la base de la investigació realitzada pel Grup d'Investigació de Materials II de la UAB [24], publicada en l'article "Synthesis of compositionally graded nanocast $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ mesoporous composites with tunable magnetic properties". Aquesta publicació detalla el comportament dels precursors estudiats (nitrat de níquel, nitrat de cobalt i mescla en relació molar 0,5:1 Ni(II):Co(II)) davant la temperatura en unes condicions de lliure exposició. Els resultats demostren que els tres precursors assajats pateixen un primer procés de pèrdua de l'aigua adsorbida, descomposició dels nitrats i final cristal·lització de l'òxid (NiO , Co_3O_4 i NiCo_2O_4 , respectivament).

El que és interessant de destacar és que durant la calcinació, la formació de l'òxid de cobalt i de níquel té lloc a diferents temperatures, i la de l'espinel·la de l'òxid mixt a una temperatura intermitja. Aquest fet, per tant, afecta la capacitat del material de reproduir satisfactòriament les cavitats dels nanomotlles. Sobretot per a composts d'òxids com podria ser el $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$, en què l'òxid mixt cristal·litzaria abans que l'òxid de níquel i aquest desfasament suposaria una desestabilització del sistema.

En aquest projecte s'ha buscat un objectiu semblant, però reproduint les condicions de síntesi dels òxids mesoporosos per *hard-templating*. És a dir, s'ha aplicat la tècnica de termogravimetria als tres tipus de precursors, però confinats en 2 tipus de nanomotlles (SBA-15 i KIT-6). La tècnica s'ha aplicat a sis mostres diferents:

- Sílice SBA-15 impregnada per $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Sílice SBA-15 impregnada per $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Sílice SBA-15 impregnada per mescla de nitrats en relació molar 0,5:1 Ni(II):Co(II)
- Sílice KIT-6 impregnada per $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Sílice KIT-6 impregnada per $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Sílice KIT-6 impregnada per mescla de nitrats en relació molar 0,5:1 Ni(II):Co(II)

Mostra núm. 1: Precursors confinats en sílice SBA-15

Dels gràfics de termogravimetria (Figura 42) dels precursors confinats en sílice SBA-15, en primer lloc se'n detecten els processos de (temperatures corresponents als mínims dels pics del DTG):

- Pèrdua d'aigua: 60°C-120°C pel nitrat de níquel, 80°C pel nitrat de cobalt i 80°C-100°C per la mescla de nitrats.
- Descomposició dels nitrats: 170°C pel nitrat de níquel, 145°C pel nitrat de cobalt i 210°C-220°C per la mescla de nitrats.
- Cristal·lització dels òxids: 300°C pel nitrat de níquel, 215°C pel nitrat de cobalt i 290°C per la mescla de nitrats.

Aquests tres processos s'evidencien per les tres mostres, tot i que en els cas del nitrat de cobalt l'assignació és força més complexa.

El més destacable de la figura 42 són les temperatures en les quals es produeix la formació dels 3 òxids. A priori, en mostres no confinades en sílice, l'òxid que es formaria a temperatures més baixes seria el Co_3O_4 , seguit del $NiCo_2O_4$ i el NiO . En aquest cas, continua succeïnt el mateix. Primerament, cristal·litza l'òxid de cobalt, seguit de l'òxid mixt i l'òxid de níquel. Per tant, la presència dels nanomotlles de sílice no influeix en el comportament dels precursors davant la temperatura.

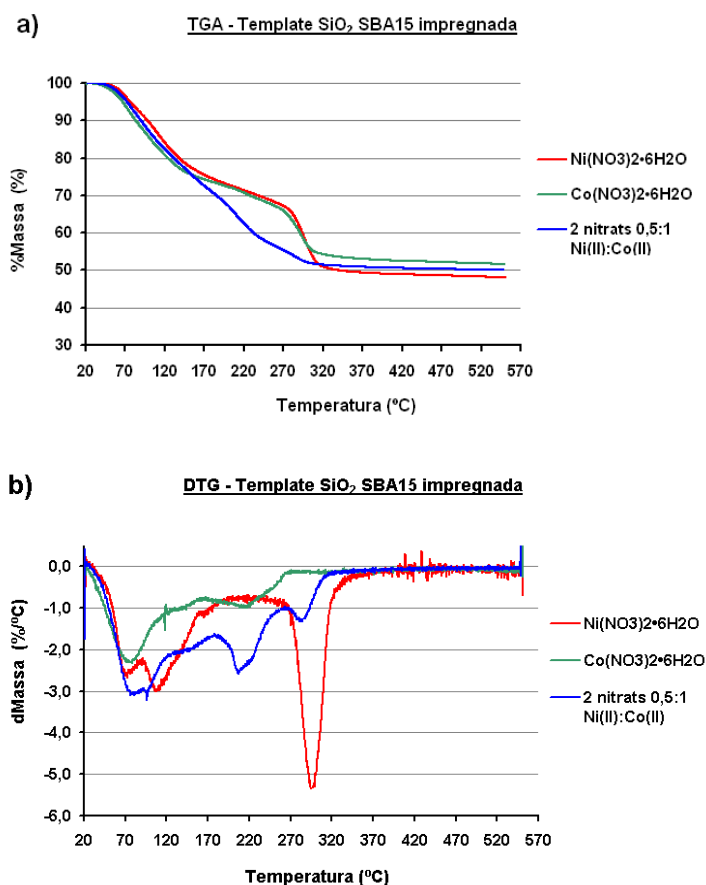


Figura 42. **a)** Gràfic TGA del nitrat de níquel, nitrat de cobalt i mescla 0,5:1 Ni(II):Co(II) confinats en nanomotlles de sílice SBA-15. **b)** Gràfic DTG del nitrat de níquel, nitrat de cobalt i mescla 0,5:1 Ni(II):Co(II) confinats en nanomotlles de sílice SBA-15.

Mostra núm. 2: Precursors confinats en sílice KIT-6

La figura 43 demostra dos fet essencials: el confinament en sílice no afecta a la descomposició dels precursors, com tampoc el tipus de mesoestructura en la qual es confinin, SBA-15 o KIT-6.

Pel nitrat de níquel s'observa una pèrdua d'aigua sobre els 110°C , una descomposició del nitrat als 150°C i una cristal·lització del NiO als 290°C . La mescla de nitrats pateix la pèrdua d'aigua entre els 70°C i 110°C , es descomposa sobre els 150°C i fa cristal·litzar el NiCo_2O_4 entre els 210°C i els 250°C . Aquests resultats són molt semblants als obtinguts amb el confinament en sílice SBA-15 i amb els nitrats no confinats en sílice mesoporosa, a excepció del nitrat de cobalt. Per tant, el desfasament entre temperatures de cristal·lització dels diferents òxids continua sent crític per a la consecució d'una mesoestructura a llarg abast de composts d'òxids.

Pel que fa al nitrat de cobalt, els resultats aconseguits en les dues adquisicions realitzades no semblen ser gaire coherents, ja que la pèrdua total de massa no arriba al 20%, i la posició i àrea dels pics dels processos físicoquímics no s'adeqüen als observats fins al moment.

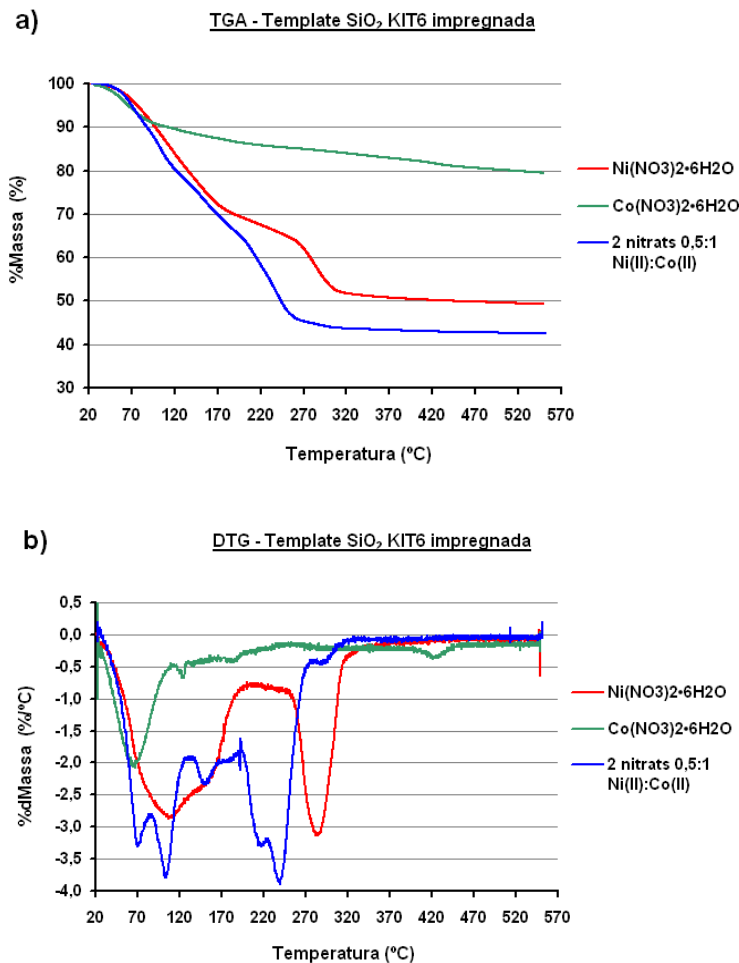


Figura 43. **a)** Gràfic TGA del nitrat de níquel, nitrat de cobalt i mescla 0,5:1 Ni(II):Co(II) confinats en nanomotlles de sílice KIT-6. **b)** Gràfic DTG del nitrat de níquel, nitrat de cobalt i mescla 0,5:1 Ni(II):Co(II) confinats en nanomotlles de sílice KIT-6.

4. PRESSUPOST

Les despeses que ha comportat aquest projecte es detallen a continuació. Els materials i equips utilitzats s'han organitzat per operacions, i posteriorment, s'ha definit un cost total en funció del nombre de vegades que s'ha executat cada operació.

| 1. Síntesi de nanomotlles de SiO₂ SBA-15 (Obtenció 10g) | | | |
|---|-----------|--------------|----------------|
| 1.1 Preparació i agitació dels components | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Surfactant Plurònic P123 BASF | 6g | Cedit BASF | Cedit BASF |
| HCl 37% | 30g | 110€/2,5l | 1,11 |
| Aigua MilliQ | 195g | 0,05€/1l | 0,01 |
| Agitació magnètica | 6h | 0,08€/h | 0,48 |
| Material fungible: pipetes, guants, paper, etanol, pot de plàstic. | 1lot | 0,80 € | 0,80 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 22,40 |
| 1.2 Mixíng al bany maria | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Tetraetoxisilà (TEOS) | 12,489g | 94,40€/2,5l | 0,50 |
| Agitació tèrmica | 24h | 0,12€/h | 2,88 |
| Material fungible: pipetes, guants, paper. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 24,03 |
| 1.3 Tractament hidrotèrmic | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Tractament hidrotèrmic | 24h | 0,12€/h | 2,88 |
| Material fungible: pipetes, guants, paper. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 23,53 |
| 1.4 Filtrat i neteja | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Aigua MilliQ | 200ml | 0,05€/1l | 0,01 |
| Succionat i assecat | 1h | 0,12€/h | 0,12 |
| Material fungible: embut de Büchner, Kitazato, paper de filtre. | 1lot | 0,20 € | 0,20 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 20,33 |
| 1.5 Calcinació | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Calcinació | 11h | 0,12€/h | 1,32 |
| Material fungible: espàtula, paper, guants, etanol. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,97 |
| TOTAL PROCÉS | | | 112,26 |

| 2. Síntesi de nanomotlles de SiO₂ KIT-6 (Obtenció de 10g) | | | |
|---|-----------|--------------|----------------|
| 2.1 Preparació i agitació dels components | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Surfactant Plurònic P123 BASF | 6g | Cedit BASF | Cedit BASF |
| HCl 37% | 12g | 110€/2,5l | 0,44 |
| Aigua MiliQ | 220g | 0,05€/1l | 0,01 |
| Agitació magnètica | 6h | 0,08€/h | 0,48 |
| Material fungible: pipetes, guants, paper, etanol, pot de plàstic. | 1lot | 0,80 € | 0,80 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,73 |
| 2.2 Mixing al bany maria | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| 1-butanol | 6g | 53€/2l | 0,16 |
| Tetraetoxisilà (TEOS) | 12,489g | 94,40€/2,5l | 0,50 |
| Agitació tèrmica | 25h | 0,12€/h | 2,88 |
| Material fungible: pipetes, guants, paper. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 24,19 |
| 2.3 Tractament hidrotèrmic | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Tractament hidrotèrmic | 24h | 0,12€/h | 2,88 |
| Material fungible: pipetes, guants, paper. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 23,53 |
| 2.4 Filtrat i neteja | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Aigua MiliQ | 200ml | 0,05€/1l | 0,01 |
| Succionat i assecat | 1h | 0,12€/h | 0,12 |
| Material fungible: embut de Büchner, Kitazato, paper de filtre. | 1lot | 0,20 € | 0,20 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 20,32 |
| 2.5 Calcinació | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Calcinació | 11h | 0,12€/h | 1,32 |
| Material fungible: espàtula, paper, guants, etanol. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,97 |
| TOTAL PROCÉS | | | 111,74 |

| 3. Síntesi de rèpliques de $NiCo_2O_4$ SBA-15 | | | |
|--|------------|--------------|----------------|
| 3.1 Preparació i impregnació dels templates | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Nanomotlle SiO_2 SBA-15 | 0,3g | 112,26€/10g | 3,37 |
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0,19194g | 50,50€/100g | 0,97 |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0,38416g | 108,70€/100g | 4,18 |
| Agitació magnètica | 0,5h | 0,08€/h | 0,04 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol. | 1lot | 0,75 € | 0,75 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 29,30 |
| 3.2 Calcinació | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Calcinació | 9h | 0,12€/h | 1,08 |
| Material fungible: espàtula, paper, guants, etanol. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,73 |
| 3.3 Eliminació del nanomotlle de SiO_2 | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| NaOH 2M | 50ml | 0,00837€/ml | 0,42 |
| Agitació al bany maria | 24h | 0,12€/h | 2,88 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol. | 1lot | 0,75 € | 0,75 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00 € | 20,00 |
| TOTAL | | | 24,05 |
| 3.4 Precipitació i neteja de les rèpliques de $NiCo_2O_4$ | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Centrifugació | 3processos | 0,12€/h | 0,36 |
| Assecat al buit | 0,5h | 0,12€/h | 0,06 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol, tub de vidre, morter d'àngata. | 1lot | 0,85 € | 0,85 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,27 |
| 3.5 Tractaments tèrmics | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Tractament tèrmic 400°C | 4,5h | 0,12€/h | 0,54 |
| Tractament tèrmic 450°C | 5h | 0,12€/h | 0,60 |
| Tractament tèrmic 500°C | 5,5h | 0,12€/h | 0,66 |
| Tractament tèrmic 550°C | 6,1h | 0,12€/h | 0,73 |
| Tractament tèrmic 600°C | 6,6h | 0,12€/h | 0,79 |
| Material fungible: espàtula, paper, guants, etanol, gresol. | 6lot | 0,65 € | 3,90 |
| Tècnic especialitzat | 3h | 20,00€/h | 60,00 |
| TOTAL | | | 67,22 |
| TOTAL PROCÉS | | | 163,58 |

| 4. Síntesi de rèpliques de $NiCo_2O_4$ KIT-6 | | | |
|---|------------|--------------|----------------|
| 4.1 Preparació i impregnació dels templates | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Nanomotlle SiO_2 KIT-6 | 0,3g | 111,74€/10g | 3,35 |
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0,19194g | 50,50€/100g | 0,97 |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0,38416g | 108,70€/100g | 4,18 |
| Agitació magnètica | 0,5h | 0,08€/h | 0,04 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol. | 1lot | 0,75 € | 0,75 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 29,29 |
| 4.2 Calcinació | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Calcinació | 9h | 0,12€/h | 1,08 |
| Material fungible: espàtula, paper, guants, etanol. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,73 |
| 4.3 Eliminació del nanomotlle de SiO_2 | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| NaOH 2M | 50ml | 0,00837€/ml | 0,42 |
| Agitació al bany maria | 24h | 0,12€/h | 2,88 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol. | 1lot | 0,75 € | 0,75 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00 € | 20,00 |
| TOTAL | | | 24,05 |
| 4.4 Precipitació i neteja de les rèpliques de $NiCo_2O_4$ | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Centrifugació | 3processos | 0,12€/h | 0,36 |
| Assecat al buit | 0,5h | 0,12€/h | 0,06 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol, tub de vidre, morter d'àgata. | 1lot | 0,85 € | 0,85 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,27 |
| 4.5 Tractaments tèrmics | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Tractament tèrmic 400°C | 1 procés | 0,12€/h | 0,54 |
| Tractament tèrmic 450°C | 1 procés | 0,12€/h | 0,60 |
| Tractament tèrmic 500°C | 1 procés | 0,12€/h | 0,66 |
| Tractament tèrmic 550°C | 1 procés | 0,12€/h | 0,73 |
| Tractament tèrmic 600°C | 1 procés | 0,12€/h | 0,79 |
| Material fungible: espàtula, paper, guants, etanol, gresol. | 6lot | 0,65 € | 3,90 |
| Tècnic especialitzat | 3h | 20,00€/h | 60,00 |
| TOTAL | | | 67,22 |
| TOTAL PROCÉS | | | 163,56 |

| 5. Síntesi de rèpliques de $FeCo_2O_4$ SBA-15 | | | |
|---|------------|--------------|----------------|
| 5.1 Preparació i impregnació dels templates | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| Nanomotlle SiO_2 SBA-15 | 0,15g | 112,26€/10g | 1,68 |
| $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 0,13332g | 14,10€/100g | 0,02 |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0,19208g | 108,70€/100g | 2,09 |
| Agitació magnètica | 0,5h | 0,08€/h | 0,04 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol. | 1lot | 0,75 € | 0,75 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 24,58 |
| 5.2 Calcinació | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost/procés | Cost total (€) |
| Calcinació | 9h | 0,12€/h | 1,08 |
| Material fungible: espàtula, paper, guants, etanol. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,73 |
| 5.3 Eliminació del nanomotlle de SiO_2 | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost/procés | Cost total (€) |
| NaOH 2M | 50ml | 0,00837€/ml | 0,42 |
| Agitació al bany maria | 24h | 0,12€/h | 2,88 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol. | 1lot | 0,75 € | 0,75 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00 € | 20,00 |
| TOTAL | | | 24,05 |
| 5.4 Precipitació i neteja de les rèpliques de $NiCo_2O_4$ | | | |
| Concepte | Quantitat | Cost/procés | Cost total (€) |
| Centrifugació | 3processos | 0,12€/h | 0,36 |
| Assecat al buit | 0,5h | 0,12€/h | 0,06 |
| Material fungible: pipeta, paper, guants, etanol, gresol, tub de vidre, morter d'ágata. | 1lot | 0,85 € | 0,85 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL | | | 21,27 |
| TOTAL PROCÉS | | | 91,63 |

| 6. Caracterització de template de sílice | | | |
|--|-----------|--------------|----------------|
| Concepte | Quantitat | Cost unitari | Cost total (€) |
| TEM-EDX | 1h | 18,00€/h | 18,00 |
| Material fungible de TEM: espàtula, paper, etanol, ús d'ultrasons, reixetes lacey carbon | 1lot | 0,92 € | 0,92 |
| Tècnic especialitzat de TEM | N/A | N/A | N/A |
| TOTAL PROCÉS | | | 18,92 |

| 7. Caracterització de rèplica mesoporosa | | | |
|--|-----------|------------------|----------------|
| Concepte | Quantitat | Cost unitari (€) | Cost total (€) |
| TEM-EDX | 1h | 18,00€/h | 18,00 |
| Material fungible de TEM: espàtula, paper, etanol, ús d'ultrasons, reixetes lacey carbon | 1lot | 0,92 € | 0,92 |
| Tècnic especialitzat de TEM | N/A | N/A | N/A |
| XRD | 1anàlisi | 15€/mostra | 15,00 |
| Material fungible XRD: paper, etanol, espàtula. | 1lot | 0,05 € | 0,05 |
| Tècnic especialitzat de XRD | 1anàlisi | 15,00€/h | 15,00 |
| TOTAL PROCÉS | | | 48,97 |

| 8. Caracterització de precursor | | | |
|---|-----------|------------------|----------------|
| Concepte | Quantitat | Cost unitari (€) | Cost total (€) |
| TGA | 1,5h | 12€/mostra | 18,00 |
| Material fungible: espàtula, paper, etanol, guants. | 1lot | 0,65 € | 0,65 |
| Tècnic especialitzat | 1h | 20,00€/h | 20,00 |
| TOTAL PROCÉS | | | 38,65 |

La següent taula mostra el cost total de cada procés i el nombre total d'aplicacions que s'ha emprat cada un d'ells. I d'aquesta forma determinar el cost total del projecte.

| TAULA DE COSTOS GENERALS | | | |
|--|------------------|-------------------------|----------------|
| Procés | Núm. Aplicacions | Cost unitari procés (€) | Cost total (€) |
| 1. Síntesi de nanomotlles de SiO_2 SBA-15 (Obtenció 10g) | 2 | 112,26 | 224,52 |
| 2. Síntesi de nanomotlles de SiO_2 KIT-6 (Obtenció de 10g) | 2 | 111,74 | 223,48 |
| 3. Síntesi de rèpliques de $NiCo_2O_4$ SBA-15 | 2 | 163,58 | 327,16 |
| 4. Síntesi de rèpliques de $NiCo_2O_4$ KIT-6 | 1 | 163,56 | 163,56 |
| 5. Síntesi de rèpliques de $FeCo_2O_4$ SBA-15 | 1 | 91,63 | 91,63 |
| 6. Caracterització de template de sílice | 2 | 18,92 | 37,84 |
| 7. Caracterització de rèplica mesoporosa | 14 | 48,97 | 685,58 |
| 8. Caracterització de precursor | 8 | 38,65 | 309,20 |
| TOTAL PROJECTE | | | 2062,97 |

5. CONCLUSIONS

Per mitjà del procediment de síntesi de *soft-templating* ha estat possible obtenir *templates* de sílice amb mesoestructura SBA-15 i KIT-6. S'ha observat que és un procés força delicat i la precisió que requereix quant a les temperatures de tractament tèrmic. Els motlles de sílice han estat validats gràcies a l'ús de Microscòpia Electrònica de Transmissió. S'ha valorat la consecució d'una mesoestructura a llarg abast, com també que la mida de porus es trobés entre els 2-50nm establerts per la IUPAC.

Aquests dos motlles amb mesoestructures SBA-15 i KIT-6 han estat emprats per a la síntesi dels òxids mixts de NiCo_2O_4 i FeCo_2O_4 per mitjà de *hard-templating*. S'obtenen 3 mostres: dues de NiCo_2O_4 (SBA-15 i KIT-6) i una de FeCo_2O_4 (SBA-15). La caracterització de les mostres *as-prepared* per TEM ens porta a detectar una millor reproductibilitat de les mostres SBA-15, tot i ser la de KIT-6 força estructurada. La mida de porus és l'adequada, entre 7-8 nm per a les tres mostres.

Com a segon punt de la caracterització, ha figurat també la tècnica EDX, ja que és imprescindible avaluar l'efectivitat de l'eliminació de la sílice dels nanomotlles un cop els precursors han estat calcinats (sempre valorant el contingut en silici de les reixetes d'observació de TEM). Els resultats aconseguits confirmen aquesta efectivitat. En cap de les mostres se supera el 4% atòmic de silici. A més a més, són detectats en les mostres altres elements com C, Cr i Cu, també pertanyents a les reixetes "lacey carbon" utilitzades per a l'observació. Finalment, l'EDX confirma l'estequiometria entre Ni:Co i Fe:Co.

La Difracció de Raigs X ha estat la darrera tècnica de caracterització de les mostres *as-prepared*. Després de refinar per Rietveld els resultats experimentals, es corrobora (amb un bon ajust) que la composició de les dues primeres mostres és espinel·la de NiCo_2O_4 pura i un paràmetre de xarxa proper al tabulat. Per la mostra de FeCo_2O_4 , no s'aplica refinament de Rietveld, però s'estableix una comparativa amb l'arxiu PDF corresponent a aquesta fase. Es correlacionen la majoria de pics a excepció de tres, que podrien correspondre a FeSi o CoSi.

Un cop feta la validació de les tres mostres *as-prepared*, es procedeix a analitzar l'estabilitat tèrmica de les dues mostres de NiCo_2O_4 amb diferents mesoestructures. Aquestes dues mostres *as-prepared* se sotmeten a tractaments tèrmics independents (no seqüencials) de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C i 600°C. Les mostres tractades tèrmicament es caracteritzen per TEM, XRD i es contrasten amb les *as-prepared* per deixar palès el col·lapse de la mesoestructura i la segregació de NiO per efecte de la temperatura.

La Microscòpia Electrònica de Transmissió demostra una pèrdua completa de la mesoestructuració al voltant dels 550°C per al NiCo_2O_4 en estructura SBA-15 i al voltant dels 500°C en el cas del KIT-6. La tendència ens ambdós tipus de

mesoestructures és la de formar agregats massics, segons un procés semblant a la sinterització però a escala nanomètrica.

Posteriorment, en l'anàlisi composicional per XRD, queda perfectament evidenciada la segregació de NiO. Per refinament de Rietveld, s'arriba a quantificar després dels tractaments a 600°C, un 29 % en pes de NiO en l'SBA-15 i un 23 % en pes de NiO en el KIT-6. Aquesta segregació també queda demostrada en el fet que els pics (400) i (440) del NiCo_2O_4 es desplacin cap a angles majors com a conseqüència de la pèrdua d'estequiometria d'aquesta fase. Així mateix, el paràmetre de cel·la disminueix significativament. S'ha aconseguit, per tant, un dels objectius del projecte, el de definir una temperatura d'ús crítica d'aquest material, la qual vindria donada pel percentatge en pes de NiO i l'estat de la mesoestructura pel tractament tèrmic corresponent. Aquesta temperatura d'ús crítica seria de 500°C per l'SBA-15 i 450°C pel KIT-6, temperatures en què la mesoestructura encara es manté i el percentatge en pes de NiO és inferior al 10% en pes.

El refinament de Rietveld dels espectres de difracció de les mostres tractades també permet observar l'evolució de paràmetres com les microtensions o la mida de cristall de cada fase. Com era d'esperar, la temperatura contribueix a un alliberament de tensions i a un increment de la mida de cristall per a la fase majoritària (NiCo_2O_4).

Per finalitzar la investigació, s'ha fet ús de la tècnica de termogravimetria. D'aquesta manera es poden observar les temperatures en les quals tenen lloc el processos físicoquímics patits pels precursors quan aquests són escalfats dins dels canals de sílice per generar els òxids corresponents. En el nostre cas, resulta sobretot interessant per detectar les temperatures de cristal·lització dels òxids a partir dels precursors, com també les de descomposició dels precursors i les de pèrdua d'aigua. S'assajen un total de sis mostres (nitrat de níquel, nitrat de cobalt i mescla de nitrats amb relació molar 0,5:1 Ni(II):Co(II), cadascuna de les mostres confinades en sílice SBA-15 i KIT-6). Els resultats s'ajusten als obtinguts en altres investigacions per als mateixos precursors no confinats en cap *template*. Per tots els precursors, primerament es produeix un procés de pèrdua d'aigua, posteriorment una descomposició dels nitrats i finalment la formació dels òxids corresponents (NiO , Co_3O_4 o NiCo_2O_4). La formació de l'òxid té lloc a temperatures inferiors per al nitrat de cobalt quan es compara amb el nitrat de níquel. Per al nitrat mixt, conduent a l'espinel·la NiCo_2O_4 , la cristal·lització es produeix a una temperatura intermitja, a cavall entre els dos nitrats purs.

Tal i com succeeix en l'àmbit general dels nanomaterials, les possibilitats de progrés i les noves vies d'investigació dels materials mesoporosos són in comptables. Existeixen nombrosos materials de diversa naturalesa que podrien ser aptes per a la síntesi en format mesoporós. De fet, no existeix un material mesoporós ideal, ja que la varietat de reactants en catàlisi heterogènia, per exemple, és molt gran i no tots són compatibles amb qualsevol catalitzador.

D'altra banda, centrant-nos en l'espinel·la de NiCo_2O_4 , un dels punts que podria ser objecte d'estudi és l'optimització de la parametria del procés de síntesi. És a dir, l'optimització de temperatures de calcinació, temps de calcinació, millora de l'eficiència d'eliminació de la sílice dels *templates*, nous mètodes per a la impregnació dels *templates* o valorar l'ús de nous precursors.

A més, pel que fa a la caracterització del material, també seria interessant fer un mateix estudi d'estabilitat però jugant amb noves variables com podrien ser el grau d'humitat o la resposta davant camp electromagnètics, amb l'objectiu de definir noves condicions idònies d'ús dels dispositius que emprin aquests materials. Així mateix, la caracterització mitjançant BET (Brunauer-Emmett-Teller) seria interessant per determinar l'evolució de la superfície específica del material amb els tractaments tèrmics.

I com és evident, també queda molt obert a noves propostes en el camp de les aplicacions. En aquest context, és necessària una estreta comunicació amb la indústria per tal que "uns" coneguin les necessitats del mercat i "els altres" sàpiguen amb quines opcions, sempre realistes, poden comptar.

REFERÈNCIES

- 1 Filipponi L., Sutherland D. Nanocapacity building NGOs. (University of Aarhus, 2007, Aarhus)
- 2 Mijango C., Moya J.S. Nuevos materiales en la sociedad del s.XXI. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2007, Madrid)
- 3 Palacio Parada F. Nanomateriales. (Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, 2010, Saragossa)
- 4 Viswanathan B. Nanomaterials – A Sojourn. (National Centre for Catalysis Research, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, 2006, Delhi)
- 5 McCusker L.B., Liebau F. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with organic hosts. (Pure Appl Chem Vol. 73, 2001, pp 381-394)
- 6 Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. (J. Am. Chem. Soc. Vol. 114, 1992, pp 10834-10843)
- 7 Kleitz F., Choi S.H., Ryoo R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. (Chem. Commun., 2003, pp 2136-2137)
- 8 Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. (Science Vol. 279, 1998, pp 548-552)
- 9 Lu A.H., Zhao D., Wan Y. Nanocasting. A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. (RSC Nanoscience & Nanotechnology, 2010, Cambridge)
- 10 Tiemann, M. Repeated templating. (Chem. Mater Vol. 20, 2008, pp 961-971)
- 11 Montero Moreno J.M. L'anoditzat d'alumini com a eina per a la fabricació de nanomaterials 1D. (Tesis doctoral per la Universitat de Barcelona, 2009, Barcelona)
- 12 Li G.J., Kawi S. High-surface-area SnO₂: a novel semiconductor-oxide gas sensor. (Materials Letters Vol. 34, 1998, pp 99-102)
- 13 Iwamoto Y., Kawamoto H. Nanoporous Ceramic Separation Membranes - Saving Energy by Applying the Technology to the Chemical Synthesis Process. (Science & Technology Trends Vol. 32, 2009, pp 43-58)

14 Rao. Y., Antonelli M. Mesoporous transition metal oxides: characterization and applications in heterogeneous catalysis. (Journal of Materials Chemistry Vol. 19, 2009, pp 1937-1944)

15 Angelo A.C.D., González E.R., Avaca L.A. Mechanistic studies of the oxygen reactions on NiCo_2O_4 spinel and the hydrogen evolution reaction on amorphous Ni-Co sulphide. (Int. J. Hyd. Energy Vol. 16, 1991, pp 1-7)

16 Ríos E., Nguyen-Cong H., Marco J.F., Gancedo J.R., Chartier P., Gautier J.L. Indirect oxidation of ethylene glycol by peroxide ions at $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ spinel oxide thin film electrodes. (Electrochim Acta Vol. 45, 2000, pp 4431-4440)

17 Verma S., Joshi H.M., Jagadale T., Chawla A., Chandra R., Ogale S. Nearly monodispersed multifunctional NiCo_2O_4 spinel nanoparticles: magnetism, infrared transparency and radiofrequency absorption. (J. Phys. Chem. Soc. Vol. 112, 2008, pp 15106-15112)

18 Cabo, M. Mesoporous NiCo_2O_4 Spinel: Influence of Calcination Temperature over Phase Purity and Thermal Stability. (Crystal Growth&Design Vol. 9, 2009, pp 4814-4821)

19 Aspex Corporation. X-Ray analysis. EDX.
<http://www.aspexcorp.com/products/whatissem/edx.html>

20 Advanced Analysis Technologies. EDS detector.
<http://www.advancedanalysistech.com/eds.html>

21 Bermejo A. Estudi de la mida de gra en pols d'alumini obtinguda per deformació severa. (Master-thesis per la Universitat Politècnica de Catalunya, 2008, Barcelona)

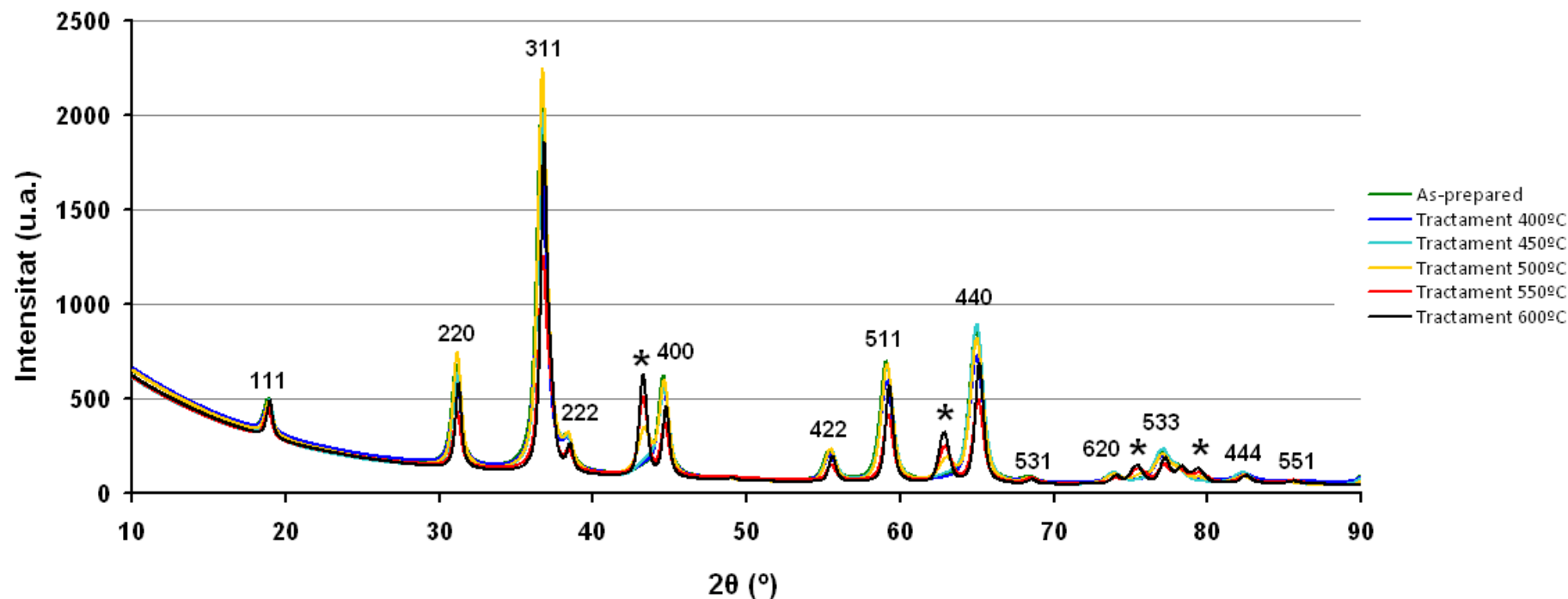
22 Maud - Materials Analysis Using Diffraction
<http://www.ing.unitn.it/~maud/>

23 Michared F.J. Anàlisi tèrmica de l'obtenció d'òxids de ceri a partir de precursors moleculars. (Projecte Fi de Carrera d'Enginyeria de Materials per Universitat Politècnica de Catalunya, 2009, Barcelona)

24 Cabo M. Synthesis of compositionally graded nanocast $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ mesoporous composites with tunable magnetic properties. (Journal of Materials Chemistry Vol. 10, 2010, pp 7021-7028)

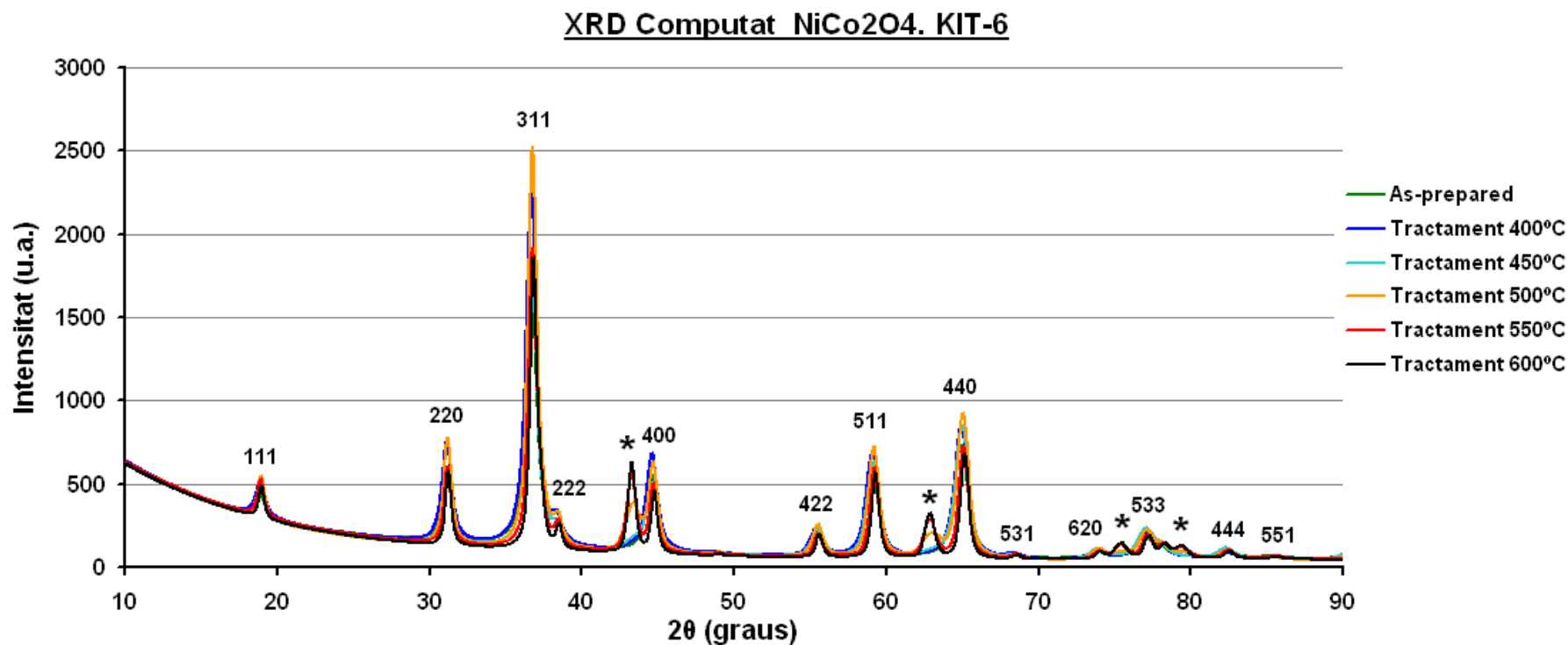
ANNEX 1

XRD Computat NiCo₂O₄. SBA15



Difractogrames de les mostres de NiCo₂O₄ amb mesoestructura SBA-15 tractades tèrmicament a diferents temperatures. Els () corresponen als pics de difracció de la fase NiO que apareixen superposats al NiCo₂O₄. Equip: Difractòmetre Phillips X'Pert. Servei de Difracció de RX UAB.*

ANNEX 2



Diffractogrames de les mostres de NiCo₂O₄ amb mesoestructura KIT-6 tractades tèrmicament a diferents temperatures. Els () corresponen als pics de difracció de la fase NiO que apareixen superposats al NiCo₂O₄. Equip: Diffractòmetre Phillips X'Pert. Servei de Difracció de RX UAB.*

Signatura de l'autor:

David Ramiro García
Estudiant d'Enginyeria de Materials

RESUM

Els materials mesoporos (amb una mida controlada de porus entre els 2 i 50 nm) tenen com a tret diferencial la seva gran superfície específica, la qual els fa aptes per a aplicacions molt diverses. L'espinel·la de NiCo_2O_4 és aplicable com a sensor de gasos, com a catalitzador de les reaccions d'evolució i reducció d'oxigen o com a elèctrode en electrosíntesi inorgànica i orgànica. Hom preveu que l'obtenció de NiCo_2O_4 mesoporós podria ampliar el ventall d'aplicacions d'aquest material o millorar les prestacions de les ja existents.

L'objectiu del projecte és el de determinar el rang de temperatures d'ús dels dispositius que incorporin l'espinel·la de NiCo_2O_4 mesoporosa. Per tal d'analitzar l'estabilitat tèrmica d'aquest material, es realitza un procés de síntesi complet de mostres d'aquestes característiques. S'inicia un procés d'obtenció de nanomotlles de sílice amb mesoestructura SBA-15 i KIT-6 pel mètode de *soft-templating*. Aquests *templates* es validen per TEM i EDX i són els emprats per a la síntesi de mostres de NiCo_2O_4 per *hard-templating*.

Un cop sintetitzades les mostres de NiCo_2O_4 SBA-15 i KIT-6, es procedeix a validar la qualitat de la seva mesoestructura per TEM, i la seva composició química per EDX i de fases per XRD. Aquestes dues mostres *as-prepared* passen a ser sotmeses a un seguit de tractaments tèrmics a temperatures de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C i 600°C. Això permetrà observar per TEM el col·lapse de la mesoestructura i per XRD serà possible detectar i quantificar la segregació de NiO que podria malmetre les propietats del material en qualsevol de les seves aplicacions. Segons l'aparició d'aquests dos efectes negatius, es determinarà una temperatura crítica de funcionalitat del NiCo_2O_4 mesoporós.

També es farà una anàlisi termogravimètrica dels precursors emprats per a la síntesi del NiCo_2O_4 confinats en *templates* de sílice: nitrats de cobalt i nitrats de níquel per separat, i una mescla d'ambdós amb proporcions 0,5:1 Ni(II):Co(II). Es podrà observar en quines temperatures tenen lloc el processos físicoquímics patits per aquests precursors, quan té lloc la formació dels òxids pertinents i com afecta la presència dels nanomotlles a cada un d'ells.

Finalment, aquest projecte també incideix en l'estudi de la reproductibilitat per *hard-templating* de l'espinel·la de FeCo_2O_4 , un material força desconegut en format mesoporós. I la caracterització de les mostres *as-prepared* per TEM, EDX i XRD.