



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANO Y MICROPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
ZINC: UN ESTUDIO MORFOLÓGICO DESDE PARTÍCULAS DENSAS HASTA
MESOPOROSAS SIN UTILIZAR PLANTILLAS ORGÁNICAS.**

Tesis que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

M. en I. BENJAMÍN MURGUÍA MARTÍNEZ

Asesor de Tesis

DR. ARIOSTO MEDINA FLORES

Co-asesor de Tesis

DR. SALOMÓN EDUARDO BORJAS GARCÍA

Morelia Michoacán México, agosto de 2021

Morelia, Michoacán a 10 de agosto de 2021

DR. VICTOR HUGO LOPEZ MORELOS
DIRECTOR
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES UMSNH
PRESENTE

Asunto: Solicitud de autorización de modalidad de titulación

Por medio de la presente, solicito a usted se autorice la siguiente modalidad de titulación para presentar el examen de grado bajo los siguientes términos:

Solicitante	BENJAMIN MURGUIA MARTINEZ
Matrícula	0008136H
Programa educativo	Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales
Modalidad de titulación	Tesis
Título del trabajo	Síntesis y Caracterización de nano y micropartículas de Óxido de Zinc: Un estudio morfológico desde partículas densas hasta mesoporosas sin utilizar plantillas orgánicas
Asesor	ARIOSTO MEDINA FLORES
Tipo de examen	Ordinario

Sin más por el momento, agradezco de antemano su atención.

ATENTAMENTE

ARIOSTO MEDINA FLORES

02000334
Vo.Bo. Asesor

BENJAMÍN MURGUÍA MARTÍNEZ

0008136H
Solicitante

Agradecimientos y Dedicatorias

Antes de iniciar con mis agradecimientos y dedicatorias, quiero agradecer a Dios por concederme el don de la vida, con la cual he podido llegar a entender un poco el inmenso universo que implica la investigación científica, y para darle sentido a los diferentes fenómenos físico-químicos que experimentan los materiales cuando se someten a diversas acciones.

Quiero agradecer a mi esposa Leonor por todo el apoyo que he recibido de ella, porque sé que siempre estará ahí para darme fuerza y motivación para seguir adelante, sobre todo en los momentos más difíciles de mi vida. Gracias por ser parte de mi experiencia de vida, mi complemento, mi compañera, mi amiga, mi todo, te amo.

También quiero agradecer a mis padres Carmen Martínez y José Murguía† por enseñarme los valores que tengo, por ser ejemplo para mi vida y por siempre estar al pendiente de mis hermanos y yo. Son unas personas muy importantes en mi vida, a las cuales siempre les estaré agradecido por formarme como persona y enseñarme que puedo lograr todo lo que me propongo en la vida. Papá espero que me acompañes desde el cielo y que estés muy orgulloso de mí, cuida a mi mamá desde allá para que no se sienta sola, los quiero mucho a los dos.

Además, quiero agradecer a mis asesores de tesis al Dr. Ariosto y al Dr. Salomón, primero por aceptar asesorarme en este trabajo de investigación, por sus consejos, sus comentarios siempre asertivos, por guiarme cuando no tenía claro qué hacer, por atenderme en todo momento y nunca negarse a apoyarme, gracias por todo eso, y en segundo lugar porque en todo este tiempo se fue construyendo una buena amistad entre ellos y yo, considero que esa parte es muy valiosa en una persona, contar con alguien que consideras tu amigo, gracias doctores por todo.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que de alguna u otra manera me apoyaron directa e indirectamente para finalizar con este proyecto, aquí no hay nombres porque ni yo conozco a todos aquellos que dieron de sí para ayudarme, pero el tiempo y la vida se encargarán de recompensarles a cada uno el apoyo brindado a un servidor, de todo corazón les digo gracias.

Más que agradecimiento, quiero reconocer el apoyo brindado por el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales para llevar a cabo todas las pruebas necesarias en la investigación, así como al Instituto de Física y Matemáticas en el cual también realicé gran parte del trabajo de investigación de la tesis, por supuesto agradezco a la Universidad Michoacana por ser mi alma mater y yo un orgulloso nicolaíta, finalmente también reconozco el apoyo del CONACyT por brindarme una beca que me fue de mucha utilidad durante todo el tiempo que estuve realizando la investigación.

-Intenta no volverte un hombre de éxito, sino volverte un hombre de valor.

(Albert Einstein)

Índice General

Capítulo 1. Introducción	15
1.1 Justificación	15
1.2 Objetivos	17
1.2.1 Objetivo General	17
1.2.2 Objetivos Específicos	17
1.3 Hipótesis	17
Capítulo II. Revisión Bibliográfica	18
2.1 Métodos de Síntesis del Óxido de Zinc	18
2.1.1 Proceso Metalúrgico	18
2.1.2 Proceso Químico	19
2.2 Proceso Sol-Gel	27
2.2.1 Pasos del Proceso Sol-Gel	28
2.3 Caracterización de Materiales	33
2.3.1 Clasificación de las Técnicas de Caracterización	33
2.3.2 Técnicas Estructurales	34
2.3.3 Técnicas Analíticas Microscópicas	41
2.3.4 Técnicas de Análisis	45
2.3.5 Técnicas Espectroscópicas	51
2.3.6 Técnicas de Análisis Térmico	59
2.4 Sinterización de Materiales	61
2.4.1 Sinterización en Estado Sólido (SES)	63
2.4.2 Sinterización en Estado Líquido (SEL)	67
2.5 Óxido de Zinc	69
2.6 Enfoques Sobre el Material de Estudio	70
2.6.1 Propiedades del Óxido de Zinc	70
2.7 Aplicaciones del Óxido de Zinc	75
2.7.1 Manufactura de Caucho	76
2.7.2 Medicina	76
2.7.3 Aditivo de Comida	77
2.7.4 Pigmento	77

2.8 Materiales Porosos	77
2.8.1 Materiales de Estructura Organometálica	78
2.8.2 Materiales de Óxido Metálico de Transición Mesoporosa.....	80
Capítulo III. Desarrollo Experimental	84
3.1 Síntesis de Óxido de Zinc.....	85
3.2 Sinterización de los Polvos de Óxido de Zinc.....	91
3.3 Caracterización de las Pastillas de Óxido de Zinc	92
Capítulo IV. Resultados y Discusión	94
4.1 Difracción de Rayos X	94
4.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	105
4.3 Espectroscopía Ultravioleta Visible	119
4.4 Análisis de Tamaño de Partícula.....	120
4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	122
4.6 Análisis por el Método Brunauer-Emmet Teller	123
4.7 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	126
4.8 Espectroscopía de Impedancia Eléctrica	128
Capítulo V. Conclusiones.....	130
Referencias Bibliográficas	133
Anexos	157
Artículos y Congresos	157

Índice de Figuras

FIGURA 2.1. PROCESO MECANOQUÍMICO PARA PRODUCIR NANOPARTÍCULAS DE CORINDÓN [25].	20
FIGURA 2.2. RESULTADOS OBTENIDOS POR HONG Y COLABORADORES. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X E IMÁGENES MET DE LOS POLVOS DE ZNO. 1) PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO A A) Y POLVO B B), 2) IMÁGENES MET DE POLVO A A) Y POLVO B B) [27].	21
FIGURA 2.3. VISTA GENERAL QUE MUESTRA DOS EJEMPLOS DE SÍNTESIS POR EL MÉTODO SOL-GEL: A) PELÍCULAS DE UN SOL COLOIDAL; B) POLVO DE UN SOL COLOIDAL TRANSFORMADO EN UN GEL [29].	22
FIGURA 2.4. RESULTADOS OBTENIDOS POR BENHEBAL Y COLABORADORES. IMAGEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL, DE LOS POLVOS CALCINADOS A 650 °C DE ZNO. A) PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, B) MICROGRAFÍA MEB, E C) ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO [30].	23
FIGURA 2.5. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL PROCESO SOLVOTERMAL PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES BIOCL [35].	24
FIGURA 2.6. SÍNTESIS Y MORFOLOGÍA DEL ZNO CRISTALINO SINTETIZADO EN UN SISTEMA DE MICROEMULSIÓN: A) SIN PEG 400; Y CON LA ADICIÓN DE: B) 12,5% -25% DE PEG 400; c) 50% PEG 400 [37].	25
FIGURA 2.7. SECUENCIA DEL PROCESO DE VIDRIO GEL-SÍLICE [54].	30
FIGURA 2.8. ETAPAS DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC, MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL [64].	32
FIGURA 2.9. EFECTO DE UN FILTRO DE ZIRCONIO QUE ELIMINA LA RADIACIÓN K_{β} SOBRE UNA RADIACIÓN DE Mo [69].	35
FIGURA 2.10. SISTEMAS CRISTALINOS DE LOS MATERIALES [68].	37
FIGURA 2.11. EXPRESIONES PARA CADA SISTEMA CRISTALINO [70].	38
FIGURA 2.12. DIFRACCIÓN DE ELECTRONES EN FASE [71].	39
FIGURA 2.13. DIVERSAS TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X [74].	40
FIGURA 2.14. BACTERÍOFAGOS ENCIMA DE ALGUNAS BACTERIAS [80].	44
FIGURA 2.15. ESQUEMA INTERNO DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN [83].	45
FIGURA 2.16. ESQUEMAS DE TRANSICIONES ELECTRÓNICAS QUE DAN LUGAR A LAS SEÑALES DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX) Y LA ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE LOS ELECTRONES (EELS) [116].	52
FIGURA 2.17. ONDA ELECTROMAGNÉTICA [121].	54
FIGURA 2.18. REGIONES DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO Y TIPOS DE TRANSICIONES ASOCIADAS [83].	55
FIGURA 2.19. REPRESENTACIÓN DE LA OBTENCIÓN DE FIGURAS DE LISSAJOUS [127].	57
FIGURA 2.20. GRÁFICA DE LA IMPEDANCIA COMO UN VECTOR PLANAR [126].	58
FIGURA 2.21. DIFERENCIA ENTRE LAS TÉCNICAS DE A) CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y B) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA) [83].	60
FIGURA 2.22. PROCESOS DE LA PULVIMETALURGIA [138].	62
FIGURA 2.23. PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL, DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO [138].	63
FIGURA 2.24. DIFERENTES MECANISMOS DE TRANSPORTE, A) DIFUSIÓN POR BORDE DE GRANO, B Y C) DIFUSIÓN VOLUMÉTRICA, D) DIFUSIÓN SUPERFICIAL, E) EVAPORACIÓN-CONDENSACIÓN [143].	66
FIGURA 2.25. IMAGEN MEB DE POLVOS DE BRONCE SINTERIZADOS EN ESTADO SÓLIDO [144].	67
FIGURA 2.26. ESQUEMA DE CAMBIOS MICROESTRUCTURALES COMO PARTE DE LAS ETAPAS DEL PROCESO DE SEL [147].	68
FIGURA 2.27. EL MINERAL CINCITA VISTO EN SU ESTADO NATURAL [158].	70
FIGURA 2.28. NANOESTRUCTURAS DE ZNO SINTETIZADAS EN CONDICIONES CONTROLADAS [174].	74
FIGURA 2.29. ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL MÉTODO DE PLANTILLA BLANDA [229].	81
FIGURA 2.30. ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL MÉTODO DE PLANTILLA DURA [224].	83
FIGURA 3.1. PROCESO DE SÍNTESIS MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL [245].	86
FIGURA 3.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DENSAS Y MICROPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE ZNO POR EL MÉTODO SOL-GEL.	87
FIGURA 3.3. DIFRACTÓMETRO D8 ADVANCE BRUKER	88
FIGURA 3.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO JEOL JSM-7600F.	89
FIGURA 3.5. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN MARCA PHILIPS.	89
FIGURA 3.6. EQUIPO NOVA TOUCH, PARA EL ANÁLISIS BET.	90
FIGURA 3.7. EQUIPO 90 PLUS PARA EL ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.	90
FIGURA 3.8. EQUIPOS OCEAN OPTICS Y PERKINELMER PARA EL ANÁLISIS UV-VIS.	91

FIGURA 3.9. ESQUEMA DEL PROCESO DE SINTERIZADO DE LAS MICROPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE ZnO.	92
FIGURA 3.10. MULTÍMETRO PARA MEDIR LA IMPEDANCIA DE LAS PASTILLAS DE ZnO.	93
FIGURA 4.1. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS CON NITRATO DE ZINC Y DIFERENTE PLANTILLA ORGÁNICA: 1) MUESTRA CON CTAB, 2) MUESTRA CON PLURONIC, Y 3) MUESTRA CON SACAROSA, RESPECTIVAMENTE.	95
FIGURA 4.2. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS 1-3, CALCINADAS A 560 °C, SINTETIZADAS CON NITRATO DE ZINC Y DIFERENTE PLANTILLA ORGÁNICA: 1) CTAB, 2) PLURONIC, Y 3) SACAROSA, RESPECTIVAMENTE.	96
FIGURA 4.3. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS 4-9 SINTETIZADAS CON NITRATO DE ZINC Y DIFERENTE RELACIÓN MOLAR DEL AGENTE PRECIPITANTE: 4) RELACIÓN MOLAR DE 1, 5) RELACIÓN MOLAR DE 2, 6) RELACIÓN MOLAR DE 4, 7) RELACIÓN MOLAR DE 8, 8) RELACIÓN MOLAR DE 12, Y 9) RELACIÓN MOLAR DE 16 RESPECTIVAMENTE.	97
FIGURA 4.4. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS 4-9, SINTETIZADAS CON NITRATO DE ZINC, DIFERENTE RELACIÓN MOLAR DEL AGENTE PRECIPITANTE Y CALCINADAS A 560 °C: 4) RELACIÓN MOLAR DE 1, 5) RELACIÓN MOLAR DE 2, 6) RELACIÓN MOLAR DE 4, 7) RELACIÓN MOLAR DE 8, 8) RELACIÓN MOLAR DE 12, Y 9) RELACIÓN MOLAR DE 16 RESPECTIVAMENTE.	98
FIGURA 4.5. RESULTADOS OBTENIDOS POR E.G. MORNANI, DIFRACTOGRAMA Y CURVA DE TEMPERATURA, A) PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS ANTES Y DESPUÉS DE LA CALCINACIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS, B) TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA [253].	99
FIGURA 4.6. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS 10 Y 11, SINTETIZADAS CON ACETATO DE ZINC Y DIFERENTE RELACIÓN MOLAR DEL PRECIPITANTE: 10) RELACIÓN MOLAR DE 8, Y 11) RELACIÓN MOLAR DE 12 RESPECTIVAMENTE.	100
FIGURA 4.7. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS 10 Y 11, SINTETIZADAS CON ACETATO DE ZINC, DIFERENTE RELACIÓN MOLAR DEL PRECIPITANTE Y CALCINADAS A 560 °C: 10) RELACIÓN MOLAR DE 8, Y 11) RELACIÓN MOLAR DE 12 RESPECTIVAMENTE.	101
FIGURA 4.8. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS 12, 13 Y 14, SINTETIZADAS CON NITRATO DE ZINC, VARIANDO EL PRECIPITANTE Y EL AGUA, 12) RELACIÓN MOLAR DE 2 Y 300 DE AGUA, 13) RELACIÓN MOLAR DE 4 Y 300 DE AGUA, Y 14) RELACIÓN MOLAR DE 8 Y 300 DE AGUA, RESPECTIVAMENTE.	102
FIGURA 4.9. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS 12, 13 Y 14, SINTETIZADAS CON NITRATO DE ZINC, VARIANDO EL PRECIPITANTE, EL AGUA Y CALCINADAS A 560 °C: 12) RELACIÓN MOLAR DE 2 Y 300 DE AGUA, 13) RELACIÓN MOLAR DE 4 Y 300 DE AGUA, Y 14) RELACIÓN MOLAR DE 8 Y 300 DE AGUA, RESPECTIVAMENTE.	103
FIGURA 4.10. DIFRACTOGRAMA DE LAS MUESTRAS 15, 16 Y 17, SINTETIZADAS CON ACETATO DE ZINC, VARIANDO LA TEMPERATURA, Y CALCINADAS A DIFERENTE TEMPERATURA: 15) MUESTRA CALCINADA A 672 °C, 16) MUESTRA CALCINADA A 720 °C, Y 17) MUESTRA CALCINADA A 690 °C, RESPECTIVAMENTE.	104
FIGURA 4.11. MUESTRA 1 SINTETIZADA CON NITRATO DE ZINC Y CTAB, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS HEXAGONALES, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	106
FIGURA 4.12. MUESTRA 2, SINTETIZADA CON NITRATO DE ZINC Y PLURONIC, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS TIPO HOJUELAS, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	107
FIGURA 4.13. MUESTRA 3, SINTETIZADA CON NITRATO DE ZINC Y SACAROSA, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS TIPO HOJUELAS, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	108
FIGURA 4.14. MUESTRA 4, SINTETIZADA CON NITRATO DE ZINC Y RELACIÓN MOLAR DEL PRECIPITANTE 1:1 RESPECTO DEL PRECURSOR, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS DE ZnO, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	110
FIGURA 4.15. MUESTRA 5, SINTETIZADA CON NITRATO DE ZINC Y RELACIÓN MOLAR DEL PRECIPITANTE 1:2 RESPECTO DEL PRECURSOR, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS DE ZnO, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	111
FIGURA 4.16. MUESTRA 6, SINTETIZADA CON NITRATO DE ZINC Y RELACIÓN MOLAR DEL PRECIPITANTE 1:4 RESPECTO DEL PRECURSOR, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS DE ZnO, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	112
FIGURA 4.17. MUESTRA 7, SINTETIZADA CON NITRATO DE ZINC Y RELACIÓN MOLAR DEL PRECIPITANTE 1:8 RESPECTO DEL PRECURSOR, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS DE ZnO, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	113
FIGURA 4.18. MUESTRA 8, SINTETIZADA CON NITRATO DE ZINC Y RELACIÓN MOLAR DEL PRECIPITANTE 1:12 RESPECTO DEL PRECURSOR, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS DE ZnO, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	114
FIGURA 4.19. MUESTRA 11, SINTETIZADA CON ACETATO DE ZINC Y RELACIÓN MOLAR DEL PRECIPITANTE 1:12 RESPECTO DEL PRECURSOR, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS DE ZnO, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	115
FIGURA 4.20. MUESTRA 15, SINTETIZADA CON ACETATO DE ZINC Y TEMPERATURA DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO A 100 °C, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS MESOPOROSAS HEXAGONALES DE ZnO, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	116

FIGURA 4.21. MUESTRA 16, SINTETIZADA CON ACETATO DE ZINC Y TEMPERATURA DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO A 120 °C, A) COMPARATIVA DEL TAMAÑO DE LAS MICROPARTÍCULAS HEXAGONALES RESPECTO A LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO, B) MICROPARTÍCULA MESOPOROSA HEXAGONAL, Y C) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	117
FIGURA 4.22. MUESTRA 17, SINTETIZADA CON ACETATO DE ZINC Y TEMPERATURA DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO A 140 °C, A) MICROGRAFÍA DE MICROPARTÍCULAS MESOPOROSAS HEXAGONALES DE ZnO, B) DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL OXÍGENO Y EL ZINC.	118
FIGURA 4.23. MUESTRAS 15-17 RESPECTIVAMENTE, A) BANDA DE ENERGÍA CON VALOR DE 3.29 eV, B) BANDA DE ENERGÍA CON VALOR DE 3.31 eV, Y C) BANDA DE ENERGÍA CON VALOR DE 3.34 eV.	119
FIGURA 4.24. MUESTRAS 15-17, A) DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA MUESTRA 15, B) DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA MUESTRA 16, Y C) DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA MUESTRA 17.	121
FIGURA 4.25. MUESTRA 15, A) IMAGEN MET DEL PRISMA DE MATRIZ HEXAGONAL, B) IMAGEN HRTEM DE ZnO MESOPOROSO, Y C) IMAGEN HRTEM DE NANOCRISTALES DE ZnO MESOPOROSO.	122
FIGURA 4.26. MUESTRA 16, A) IMAGEN MET DEL PRISMA DE MATRIZ HEXAGONAL, B) IMAGEN HRTEM DE ZnO MESOPOROSO, Y C) IMAGEN HRTEM DE NANOCRISTALES DE ZnO MESOPOROSO.	122
FIGURA 4.27. MUESTRA 17, A) IMAGEN MET DEL PRISMA DE MATRIZ HEXAGONAL, B) IMAGEN HRTEM DE ZnO MESOPOROSO, Y C) IMAGEN HRTEM DE NANOCRISTALES DE ZnO MESOPOROSO.	123
FIGURA 4.28. ISOTERMAS DE FISISORCIÓN DE LA MUESTRA 15.	124
FIGURA 4.29. ISOTERMAS DE FISISORCIÓN DE LA MUESTRA 16.	124
FIGURA 4.30. CURVA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LA MUESTRA 15.	126
FIGURA 4.31. CURVA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LA MUESTRA 16.	126
FIGURA 4.32. CURVA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LA MUESTRA 17.	127
FIGURA 4.33. CURVA DEL ESPECTRO DE IMPEDANCIA DE LA MUESTRA 15.	128
FIGURA 4.34. CURVA DEL ESPECTRO DE IMPEDANCIA DE LA MUESTRA 16.	128

Glosario de Términos

ADN	Ácido desoxirribonucleico
AFM	Microscopio de fuerza atómica
BET	Método Brunauer-Emmett Teller
CA	Corriente alterna
CC	Corriente continua
CMC	Concentración micelar crítica
Cp	Capacidad calorífica
CRT	Tubo de rayos catódicos
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
CVD	Deposición química en fase de vapor
DLS	Dispersión de luz dinámica
DRX	Difracción de rayos x
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Análisis térmico diferencial
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía
EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol
EI	Espectroscopía de impedancia eléctrica
EISA	Autoensamblaje inducido por evaporación
FDA	Administración de drogas y comida
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
H	Hidrógeno

HEMA	Copolímero metacrilato de hidroxietilo
HF	Fluoruro de hidrógeno
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ITO	Óxido de indio y estaño
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
LEDs	Diodos emisores de luz
MCM	Composición móvil de la materia
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MOF	Estructuras organometálicas
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetros
NNLS	Mínimo cuadrado no negativo
O	Oxígeno
O-H	Hidroxilo
PEG	Poli etilenglicol
pH	Potencial de hidrógeno
PL	Fotoluminiscencia
PLD	Deposición por láser pulsado
PPA	Poliácido acrílico
PS	Plantilla de poliestireno
SBA	Santa Barbara Amorphous

TEOS	Orto silicato de tetraetilo
T _g	Transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T _m	Punto de fusión
TMAH	Hidróxido de tetrametilamonio
TTFT	Transistores de película delgada transparente
UVA	Radiación ultravioleta A
UVB	Radiación ultravioleta B
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta visible
ZEH	Etilhexanoato de zinc
ZnCl ₂	Cloruro de zinc
ZnO	Óxido de zinc
μm	Micrómetros

Resumen

La síntesis de micro y nano partículas de ZnO mediante el método Sol-Gel con tratamiento hidrotérmico, con la finalidad de obtener un xerogel con partículas de alta pureza y aglomerados finos con tamaño nano y micrométrico. Dentro de la técnica Sol-gel se varió la relación molar de la solución acuosa y la temperatura de síntesis del material base, se modificó el precursor y la relación molar del agente precipitante para investigar su efecto sobre el control del tamaño, la forma, cristalinidad y distribución de las micro y nanopartículas obtenidas. También, se investigó la formación de los mesoporos formados en las caras de las micropartículas hexagonales sin el uso de algún tipo de plantilla orgánica.

Todos los resultados se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopía por dispersión de energía (EDS), análisis de tamaño de partícula, espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS), análisis por el método Brunauer-Emmett Teller (BET) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Posteriormente se llevó a cabo la sinterización de las muestras de óxido de zinc permitiendo obtener pastillas de 10 mm de diámetro, mismas que se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopía de impedancia eléctrica (EI).

La importancia de los resultados obtenidos fue que se pueden obtener nanopartículas densas con morfología diversa, mediante el uso de un método que es rápido, simple y reproducible, ajustando o variando el precursor, la relación molar del hidróxido de sodio, o la temperatura del tratamiento hidrotérmico. Además, se obtuvieron micropartículas mesoporosas sin utilizar ningún tipo de plantilla orgánica, y esto es considerado una novedad en el área de los materiales mesoporosos, porque es sabido que, para obtener porosidad en algún material, independientemente de la que se trate, es necesario emplear algún tipo de plantilla durante la síntesis, lo que en nuestro caso no fue necesario y, sin embargo, se obtuvieron los mesoporos. Otro aspecto interesante a tomar en cuenta dentro de los resultados obtenidos es que, el óxido de zinc es un material poco explotado, pero cuenta con un alto potencial tecnológico porque es económico, no tóxico para el ser humano, de

fácil acceso y con gran versatilidad para ser utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas como en la medicina, electrónica, sistemas eléctricos, óptica, energía fotovoltaica, etc.

PALABRAS CLAVE:Aplicaciones, pastillas, enfoques, caucho, pigmento.

Abstract

The synthesis of micro and nano ZnO particles using the Sol-Gel method with hydrothermal treatment, in order to obtain a xerogel with high purity particles and fine agglomerates with nano and micrometric size. Within the Sol-gel technique, the molar ratio of the aqueous solution and the synthesis temperature of the base material were varied, the precursor and the molar ratio of the precipitating agent were modified to investigate its effect on the control of size, shape, crystallinity and distribution of the micro and nanoparticles obtained. Also, the formation of the mesopores formed on the faces of the hexagonal microparticles was investigated without the use of some type of organic template.

All results were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), energy dispersion spectroscopy (EDS), particle size analysis ultraviolet visible spectroscopy (UV-VIS), analysis by the Brunauer-Emmett Teller method (BET) and differential scanning calorimetry (DSC).

Subsequently, the sintering of the zinc oxide samples was carried out, allowing to obtain tablets of 10 mm in diameter, which were characterized by the electrical impedance spectroscopy (EI) technique.

The importance of the results obtained was that dense nanoparticles with diverse morphology can be obtained, by using a method that is fast, simple and reproducible, adjusting or varying the precursor, the molar ratio of sodium hydroxide, or the temperature of the treatment. hydrothermal. In addition, mesoporous microparticles were obtained without using any type of organic template, and this is considered a novelty in the area of mesoporous materials, because it is known that, to obtain porosity in some material, regardless of which it is, it is necessary to use some type of template during the synthesis, which in our case was not necessary and, however, the mesopores were obtained. Another interesting aspect to take into account within the results obtained is that zinc oxide is a rarely exploited material, but it has a high technological potential because it is inexpensive, non-toxic for humans, easily accessible and highly versatile. to be used in various technological applications such as medicine, electronics, electrical systems, optics, photovoltaic energy, etc.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Justificación

La investigación sobre materiales nano y micro cristalinos ha aumentado enormemente en los últimos años. Las intensas investigaciones son estimuladas por varias áreas de aplicación previstas para esta nueva clase de materiales. Por ejemplo, las nuevas propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de los dispositivos que comprenden semiconductores y óxidos de nano cristalita se han aplicado en células solares fotovoltaicas, diodos emisores de luz, varistores y cerámica. Otras aplicaciones incluyen baterías de inserción de iones, dispositivos electrocrómicos, películas transparentes de protección UV y sensores químicos [1].

Los nanomateriales demuestran propiedades únicas que no se muestran por sus materiales a granel. Estas propiedades en dimensión a nano escala dependen del tamaño y comienzan a aparecer cuando el tamaño de las partículas es aproximadamente del diámetro de Bohr [2]. Los semiconductores mesoporosos tienen un gran interés por su gran capacidad para adsorber e interactuar con átomos, iones y moléculas en su amplia superficie interior y en el tamaño de poro nanométrico. Los materiales de óxido de metal de transición que poseen meso-porosidad ordenada han atraído recientemente un importante interés de investigación debido a sus numerosas aplicaciones potenciales. Entre ellos, el óxido de zinc mesoporoso ordenado, es un material muy tentador debido a sus propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas y antibacterianas únicas que difieren del ZnO a granel, además de su estabilidad y bajo costo. Generalmente, es considerado como no tóxico para el cuerpo humano, lo que lleva a sus aplicaciones de gran alcance en el campo, como lo son los diodos de vuelo [3-7], varistores [8], sensores [9], células solares fotovoltaicas [10], fotocatalizadores [11], agente antibacteriano [12] y propiedades de acoplamiento piezoeléctrico y electromecánico. El ZnO es adecuado como fotocatalizador para descomponer la contaminación orgánica en soluciones acuosas y puede presentar una actividad foto-catalítica más alta que el TiO₂.

Las nano y micro estructuras de óxido de zinc (ZnO) son interesantes de estudiar, no solo por sus propiedades físicas únicas, sino también por una amplia variedad de morfologías. Algunas de las cuales exhiben estructuras similares a cables, rodillos, flores, hojas, agujas, hexágonos, entre otras. Las múltiples formas, son la especialidad de los sistemas de ZnO, que forman la base de sus aplicaciones versátiles.

Hasta el momento, se han aplicado diversos métodos para la síntesis de nano y micro estructuras de ZnO como: micro emulsión hidrotérmica, autoensamblaje homogéneo, hidrotermal asistido por microondas, pirólisis por aspersión, métodos electroquímicos, precipitación directa y sol-gel [13]. El método sol-gel tiene claras ventajas sobre otros métodos debido al excelente control de la composición, la homogeneidad a nivel molecular debido a la mezcla de precursores líquidos, menor temperatura de cristalización, alta reproducibilidad y bajo costo. Además, si se requiere la incorporación de dopantes, es más fácil con este método. Las formaciones de materiales porosos con propiedades adaptadas aún son desafiantes y, por lo tanto, hay un interés significativo en el desarrollo de métodos que utilizan una técnica de plantilla que puede producir materiales con diversos tamaños de poros y morfologías. El ZnO poroso se ha sintetizado mediante varios métodos, como el recubrimiento por inmersión o la deposición electroquímica con una plantilla de poliestireno (PS) o una plantilla de gel de copolímero metacrilato de hidroxietilo (HEMA) y dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) [14], o una vía de autoensamblaje en solución acuosa utilizando nano cristalitas de ZnO coloidal modificados en la superficie como bloques de construcción y copolímeros P-123 como plantilla [15], precipitación in situ utilizando membranas de poli ácido acrílico (PPA) [16], exotemplado con carbono mesoporoso [17], o hidrólisis in situ de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución de LiOH-etanol combinada con recocido de plantilla de precursores mesoporosos (octadecilamina, Pluronic F-127, Pluronic P-123) a 600°C durante 5h [18]. Actualmente, ha habido algunos esfuerzos para sintetizar ZnO nanoporoso con porosidad ordenada [19], sin embargo, hay poca información sobre la preparación exitosa de este interesante material sin el uso de algún tipo de plantilla orgánica o agente dopante. El método sol-gel puede ser considerado el más adecuado para comprender mejor la síntesis, el crecimiento de nanopartículas oxídicas y la obtención de micropartículas mesoporosas, sin utilizar algún tipo de plantilla orgánica.

Por ello, debido a la gran necesidad que se tiene en la actualidad de optimizar recursos, energía, ser eficientes y amigables con el medio ambiente en los procesos de síntesis de nano y micro materiales, se hace necesario e importante estudiar a profundidad la síntesis de un material compuesto como el óxido de zinc mediante el método sol-gel con tratamiento hidrotérmico a baja temperatura, que pueda servir para obtener nano y micropartículas densas y/o mesoporosas sin utilizar algún tipo de plantilla orgánica, mismas que puedan ser procesadas para mejorar las aplicaciones tecnológicas que ayuden en el desarrollo del ser humano y su entorno.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Sintetizar óxido de zinc (ZnO) mediante el método sol-gel con tratamiento hidrotérmico blando a baja temperatura, para obtener nanopartículas densas con morfología diversa y micropartículas mesoporosas sin utilizar algún tipo de plantilla orgánica, que puedan ser procesadas y utilizadas en alguna aplicación tecnológica.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a. Sintetizar el ZnO mediante el método sol-gel con tratamiento hidrotérmico blando en un rango de temperatura de 100 a 140°C.
- b. Caracterizar micro estructuralmente los polvos de ZnO después de la síntesis, mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis), Análisis por Tamaño de Partícula, Análisis por el método Brunauer-Emmett Teller (BET), Calorimetría diferencial de Barrido y Espectroscopía de Impedancia Eléctrica.
- c. Sinterizar los polvos de ZnO por medio mecánico (prensa hidráulica) y a tres temperaturas diferentes: 672°C, 720°C y 690°C.
- d. Caracterizar las pastillas sinterizadas de ZnO mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de impedancia eléctrica.

1.3 Hipótesis

A través de la síntesis mediante el método sol-gel con tratamiento hidrotérmico a baja temperatura, será posible obtener nanopartículas densas y micropartículas mesoporosas de óxido de zinc (ZnO) con estructura hexagonal tipo wurtzita. Todo esto, debido a la influencia que tiene la variación de los parámetros de síntesis, el uso de dos tipos de precursores, la temperatura de tratamiento hidrotérmico y la relación molar del precipitante, mismos que influirán en la formación de partículas densas con morfología diversa, y micropartículas con estructura mesoporosa.

Capítulo II. Revisión Bibliográfica

2.1 Métodos de Síntesis del Óxido de Zinc.

2.1.1 Proceso Metalúrgico

Los procesos metalúrgicos para la obtención de óxido de zinc se basan en el horneado del mineral de zinc. Según la norma ISO 9298 [20], el óxido de zinc se clasifica como tipo A, obtenido por un proceso directo (el proceso americano); o tipo B, obtenido por un proceso indirecto (el proceso francés). El proceso directo (americano) implica la reducción del mineral de zinc mediante calentamiento con carbón (como la antracita), seguido de la oxidación del vapor de zinc en el mismo reactor, en un solo ciclo de producción. Este proceso fue desarrollado por Samuel Wetherill y se lleva a cabo en un horno en el que la primera capa consiste en un lecho de carbón, encendido por el calor remanente de la carga anterior. Sobre este lecho hay una segunda capa en forma de mineral de zinc mezclado con carbón. El aire comprimido se alimenta desde abajo para proporcionar calor a ambas capas y transportar monóxido de carbono para la reducción de zinc. El óxido de zinc resultante (de tipo A) contiene impurezas en forma de compuestos de otros metales del mineral de zinc. Las partículas de ZnO resultantes tienen principalmente forma de aguja y, a veces, esferoidales. Para obtener un producto de color blanco permanente, los óxidos de plomo, hierro y cadmio presentes se convierten en sulfatos. Incrementar la permanencia del color está ligado a incrementar el contenido de sustancias solubles en agua, y también a incrementar la acidez del producto. La acidez es deseable en el caso de la tecnología de procesamiento del caucho, ya que prolonga el tiempo de prevulcanización y asegura el procesamiento seguro de las mezclas [21].

En el proceso indirecto (francés), el zinc metálico se funde en un horno y se vaporiza a aproximadamente 910 °C. La reacción inmediata del vapor de zinc con el oxígeno del aire produce ZnO. Las partículas de óxido de zinc se transportan a través de un conducto de refrigeración y se recogen en una estación de filtros de mangas. El proceso indirecto fue popularizado por LeClaire en 1844 y desde entonces se conoce como el proceso francés. El producto se compone de aglomerados con un tamaño medio de partícula de 0.1 a unos pocos micrómetros [22]. Las partículas de ZnO son principalmente de forma esferoidal. El proceso francés se realiza en hornos verticales, con carga vertical original, columna de refinado vertical, vaporizador de arco eléctrico y

cámara de combustión rotativa [23]. El óxido de zinc tipo B tiene un mayor grado de pureza que el tipo A.

2.1.2 Proceso Químico

Debido a sus interesantes propiedades, el óxido de zinc ha sido objeto de estudio por muchos investigadores. Esto ha llevado al desarrollo de una gran variedad de técnicas, procesos y métodos para sintetizar el compuesto. Desafortunadamente, los métodos que funcionan en el laboratorio no siempre se pueden aplicar a escala industrial, donde es importante que el proceso sea económicamente efectivo, de alto rendimiento y simple de implementar. A continuación, se mencionan algunos procesos utilizados en la síntesis del óxido de zinc.

2.1.2.1 Método Mecanoquímico

El proceso mecanoquímico es un método sencillo y económico de obtención de nanopartículas a gran escala, como se muestra en la figura 2.1. Se trata de una molienda en seco de alta energía, que inicia una reacción mediante impactos bola-polvo en un molino de bolas, a baja temperatura. Se añade un “diluyente” al sistema en forma de sólido (normalmente NaCl), que actúa como medio de reacción y separa las nanopartículas que se forman. Una dificultad fundamental en este método es la trituration uniforme del polvo y la reducción de granos al tamaño requerido, que disminuye con el aumento del tiempo y la energía de molienda. Desafortunadamente, un tiempo de molienda más largo conduce a una mayor cantidad de impurezas. Las ventajas de este método son los bajos costos de producción, los tamaños de partícula pequeños y la tendencia limitada de las partículas a aglomerarse, así como la alta homogeneidad de la estructura y morfología cristalinas. Los materiales de partida utilizados en el método mecanoquímico son principalmente ZnCl_2 y Na_2CO_3 anhidros. Se agrega NaCl al sistema; esto sirve como medio de reacción y separa las nanopartículas. El precursor de óxido de zinc formado, el ZnCO_3 , se calcina a una temperatura de 400 a 800 °C.

El método mecanoquímico fue propuesto por Ao y colaboradores [24], sintetizaron ZnO con un tamaño medio de cristalito de 21 nm. El proceso de molienda se llevó a cabo durante 6 h, produciendo ZnCO_3 como precursor de óxido de zinc. La calcinación del precursor a 600 °C produjo ZnO con una estructura hexagonal.

Las pruebas mostraron que el tamaño de los cristalitos de ZnO depende del tiempo de molienda y la temperatura de calcinación. El aumento del tiempo de molienda (2-6 h) provocó una reducción del tamaño de los cristalitos (21.5 - 25 nm), lo que puede indicar la existencia de un “momento

crítico”. Mientras tanto, un aumento en la temperatura de calcinación de 400 a 800 °C provocó un aumento en el tamaño de los cristalitas (18 - 35 nm).

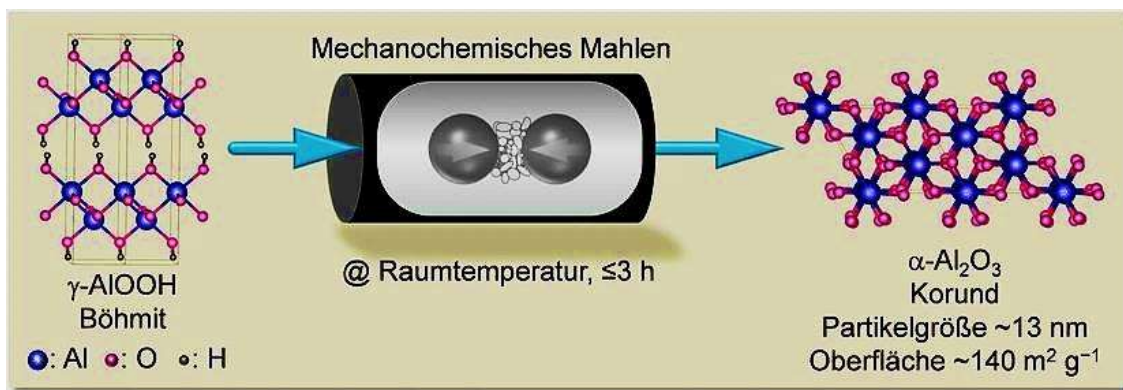


Figura 2.1. Proceso mecanoquímico para producir nanopartículas de corindón [25].

2.1.2.2 Método de Precipitación Controlada

La precipitación controlada es un método de obtención de óxido de zinc muy utilizado ya que permite obtener un producto con propiedades repetibles. El método implica la reducción rápida y espontánea de una solución de sal de zinc utilizando un agente reductor, para limitar el crecimiento de partículas con dimensiones específicas, seguido de la precipitación de un precursor de ZnO de la solución. En la siguiente etapa, este precursor se somete a un tratamiento térmico, seguido de un molido para eliminar las impurezas. Es muy difícil romper los aglomerados que se forman, por lo que los polvos calcinados tienen un alto nivel de aglomeración de partículas. El proceso de precipitación está controlado por parámetros como pH, temperatura y tiempo de precipitación. El óxido de zinc también se ha precipitado a partir de soluciones acuosas de cloruro de zinc y acetato de zinc [26]. Los parámetros controlados en este proceso incluyeron la concentración de los reactivos, la velocidad de adición de sustratos y la temperatura de reacción. El óxido de zinc se produjo con una distribución de tamaño de partícula monomodal y una gran superficie. Hong y colaboradores [27], también utilizaron un método de precipitación controlada. El proceso de precipitación del óxido de zinc se llevó a cabo utilizando acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Estas soluciones se dosificaron en una solución acuosa mezclada vigorosamente de poli (etilenglicol) con una masa molecular media de 10.000. El precipitado resultante se calcinó mediante dos métodos diferentes. En el primero, la calcinación a 450 °C

durante 3 h produjo ZnO etiquetado como "polvo A". En el segundo proceso, la calcinación tuvo lugar después de una destilación azeotrópica heterogénea del precursor; el óxido de zinc resultante se etiquetó como "polvo B". Las pruebas estructurales (DRX) y el análisis morfológico (MET) mostraron que el polvo A contenía partículas con un diámetro de 40 nm, mientras que el polvo B contenía partículas con un diámetro de 30 nm, como se muestra en la figura 2.2. La destilación azeotrópica heterogénea reduce completamente la aparición de aglomerados y disminuye el tamaño de partícula de ZnO. Lange y colaboradores [28] utilizaron el proceso de precipitación simple para la síntesis de óxido de zinc. El proceso de un solo paso con producción a gran escala sin impurezas no deseadas es deseable para la preparación rentable de nanopartículas de ZnO. Como consecuencia, se utilizaron precursores de bajo costo como el nitrato de zinc y el hidróxido de sodio para sintetizar las nanopartículas de ZnO (aproximadamente 40 nm). Para reducir la aglomeración entre las partículas más pequeñas, se utilizó la molécula de almidón que contiene varios grupos funcionales O-H y podría unirse a la superficie de las nanopartículas en la etapa inicial de nucleación.

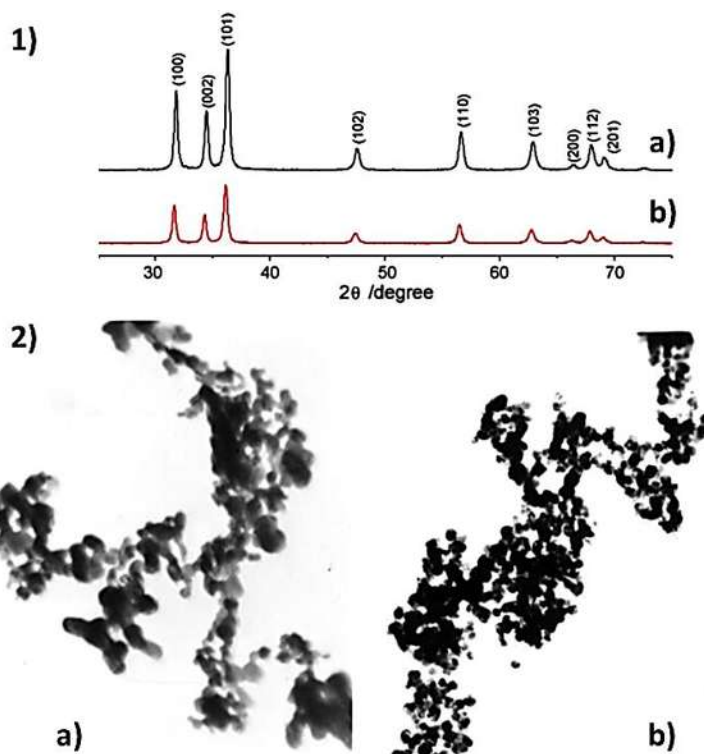


Figura 2.2. Resultados obtenidos por Hong y colaboradores. Patrón de difracción de rayos X e imágenes MET de los polvos de ZnO. 1) Patrones de difracción de rayos X de Polvo A a) y Polvo B b), 2) Imágenes MET de Polvo A a) y Polvo B b) [27].

2.1.2.3 Método Sol-Gel

La obtención de nano polvos de ZnO por el método sol-gel es objeto de mucho interés, dada la simplicidad, bajo costo, confiabilidad, repetibilidad y condiciones de síntesis relativamente suaves, que permiten la modificación superficial del óxido de zinc con compuestos orgánicos seleccionados. Esto cambia de propiedades y amplía su gama de aplicaciones. Las propiedades ópticas favorables de las nanopartículas obtenidas por el método sol-gel se han convertido en un tema común de investigación, como se refleja en numerosas publicaciones científicas [29]. La figura 2.3 muestra dos ejemplos de síntesis por el método sol-gel: películas de un sol coloidal (figura 2.3a) y polvo de un sol coloidal transformado en un gel (figura 2.3b).

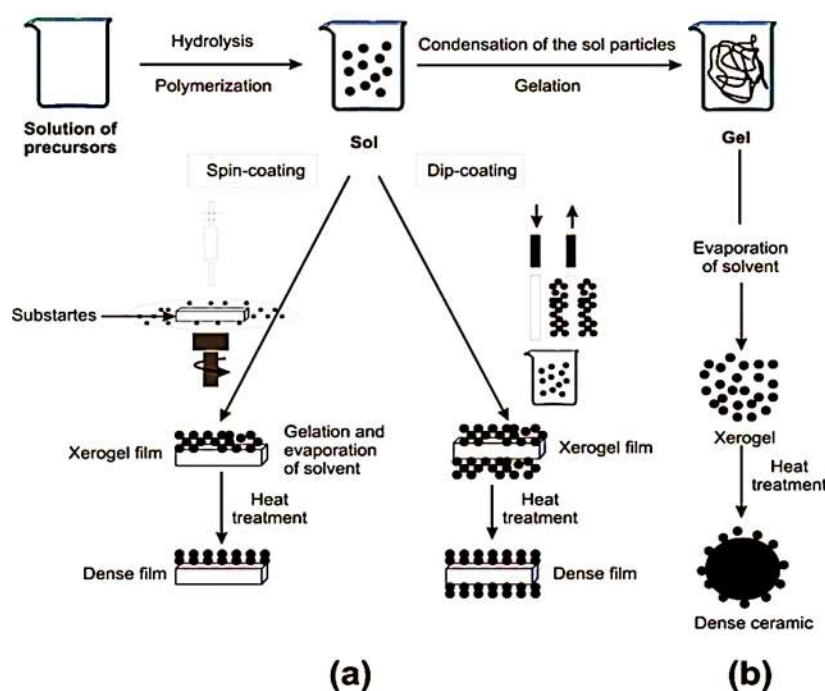


Figura 2.3. Vista general que muestra dos ejemplos de síntesis por el método sol-gel: a) películas de un sol coloidal; b) polvo de un sol coloidal transformado en un gel [29].

Benhebal y colaboradores [30] prepararon polvo de ZnO mediante el método sol-gel a partir de acetato de zinc dihidratado, ácido oxálico, utilizando etanol como disolvente. El producto obtenido se caracterizó mediante el uso de técnicas como isotermas de adsorción de nitrógeno, difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía UV-Vis. El óxido de zinc preparado tiene una estructura de wurtzita hexagonal con las partículas de forma esférica. Una superficie

obtenida por el método BET del polvo de ZnO calcinado igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, característica de un material de baja porosidad o de un material cristalizado, como se puede observar en la figura 2.4.

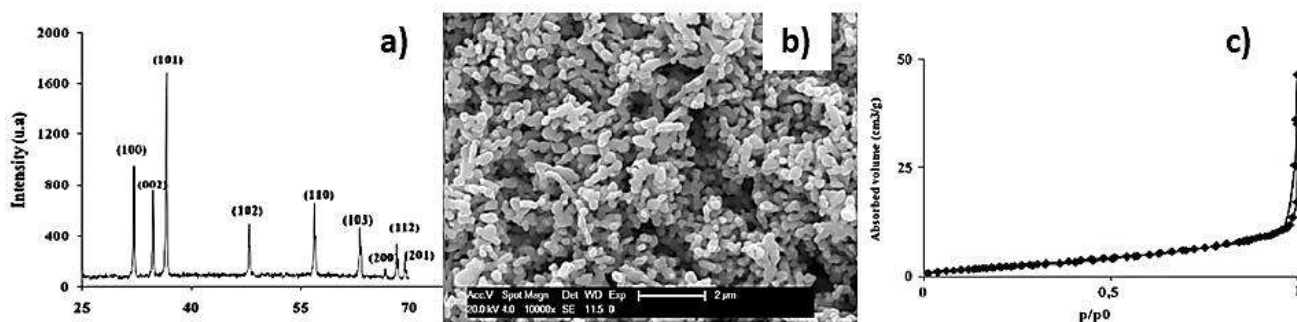


Figura 2.4. Resultados obtenidos por Benhebal y colaboradores. Imagen de los resultados obtenidos mediante el método sol-gel, de los polvos calcinados a 650°C de ZnO. a) Patrón de difracción de rayos X, b) Micrografía MEB, e c) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno [30].

El método sol-gel también se utilizó para obtener óxido de zinc nanocristalino por Ristić y colaboradores [31]. Se añadió una solución de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) a una solución de 2-etilhexanoato de zinc (ZEH) en propan-2-ol. La suspensión coloidal resultante se dejó durante 30 min (alternativamente durante 24 h) y luego se lavó con etanol y agua. El TMAH es una base orgánica fuerte que, en comparación con una base inorgánica (por ejemplo, NaOH), se caracteriza por un pH de ~ 14 . Este pH alto significa que los óxidos metálicos no están contaminados con el catión de la base, lo que puede tener un efecto sobre la conductancia óhmica del material de óxido. Se determinó el efecto de la cantidad de ZEH utilizada y el tiempo de maduración de la solución coloidal.

Yue y colaboradores [32] también obtuvieron ZnO por el método sol-gel. Se han preparado con éxito nanotubos de ZnO ordenados, uniformes y de alto relleno mediante el método sol-gel en una membrana de óxido de aluminio anódico (AAO por sus siglas en inglés) ultrafina. La integración de las membranas AAO ultrafinas con la técnica sol-gel puede ayudar a fabricar nanomateriales 1D de alta calidad y ampliar su aplicación como plantilla para el crecimiento de nanoestructuras.

2.1.2.4 Método Solvothermal e Hidrotermal

El método hidrotermal no requiere el uso de disolventes orgánicos ni procesamiento adicional del producto (molienda y calcinación) como se muestra en la figura 2.5, lo que lo convierte en una técnica sencilla y respetuosa con el medio ambiente. La síntesis tiene lugar en una autoclave, donde la mezcla de sustratos se calienta gradualmente a una temperatura de 100–300 °C y se deja durante varios días. Como resultado del calentamiento, seguido del enfriamiento, se forman núcleos cristalinos que luego crecen. Este proceso tiene muchas ventajas, entre ellas la posibilidad de realizar la síntesis a bajas temperaturas, las diversas formas y dimensiones de los cristales resultantes en función de la composición de la mezcla de partida y la temperatura y presión del proceso, el alto grado de cristalinidad del producto, y la alta pureza del material obtenido [33,34].

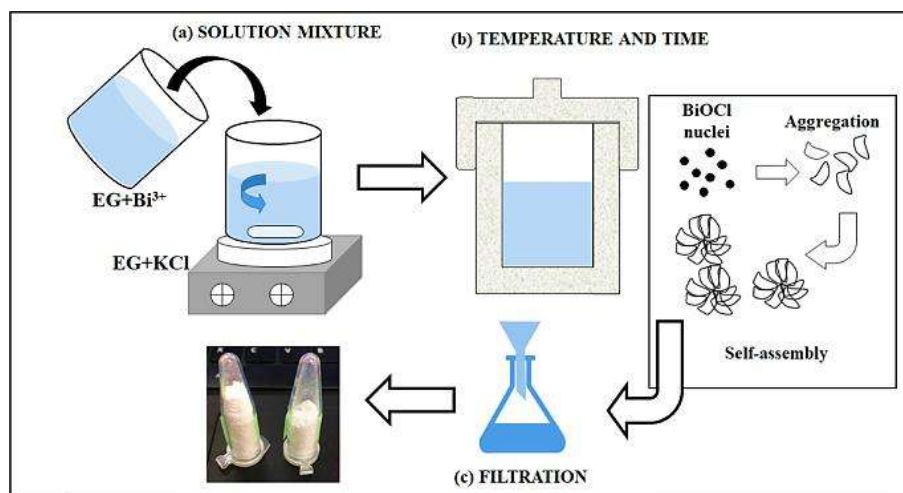


Figura 2.5. Representación esquemática del proceso solvothermal para la obtención de materiales BiOCl [35].

2.1.2.5 Método con Entorno de Emulsión o Microemulsión

La definición clásica de una emulsión como una fase líquida continua en la que se dispersa una segunda fase líquida discontinua e inmiscible está lejos de ser completa. Una forma muy conveniente de clasificar las emulsiones es primero dividir las en dos grandes grupos según la naturaleza de la fase externa. Los dos grupos generalmente se denominan emulsiones de aceite en agua (O / W) y agua en aceite (W / O). Los términos "aceite" y "agua" son muy generales; casi cualquier líquido hidrófilo altamente polar cae al "agua" categoría en esta definición, mientras que los líquidos hidrófobos, apolares se consideran "aceites" [36-37]. Vorobyova y colaboradores [38] utilizaron sistemas de emulsión en su trabajo. El óxido de zinc se precipitó en una reacción en

interfase de oleato de zinc (disuelto en decano) con hidróxido de sodio (disuelto en etanol o agua). Li y colaboradores [37] propusieron un método para preparar óxido de zinc nanométrico utilizando una microemulsión que se forma cuando se agrega alcohol a un sistema de emulsión que consta de agua, aceite y emulsionante, hasta obtener una mezcla transparente. En este caso, la microemulsión consiste en una solución de heptano y hexanol junto con un tensioactivo no iónico (como Triton X-100). El crecimiento de nanopartículas implica el intercambio de los sustratos $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y NaOH entre las gotas de microemulsión y el medio (poli (etilenglicol) -PEG 400) y la agregación de los núcleos formados. Las gotas de microemulsión actúan como un microrreactor en el que tiene lugar la reacción deseada. En la síntesis de ZnO se utilizaron diferentes concentraciones de PEG 400 (0% -50%). La figura 2.6 ilustra el proceso de síntesis en microemulsión y la forma de las nanopartículas de ZnO propuesto por los autores mencionados.

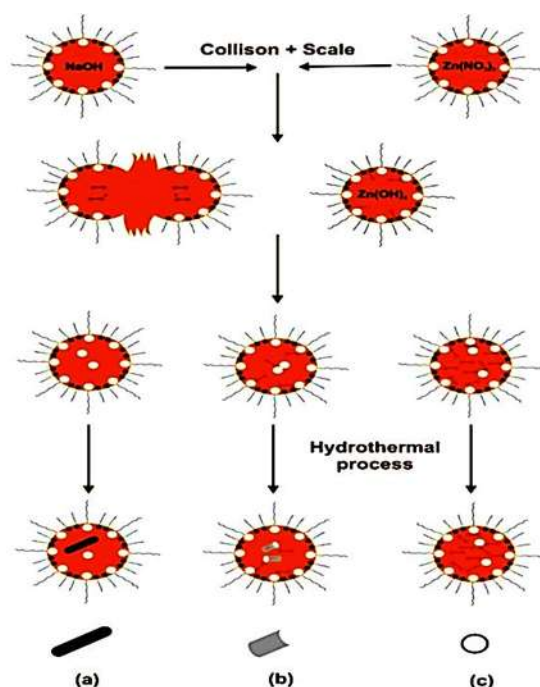


Figura 2.6. Síntesis y morfología del ZnO cristalino sintetizado en un sistema de microemulsión: a) sin PEG 400; y con la adición de: b) 12,5% -25% de PEG 400; c) 50% PEG 400 [37].

La técnica de obtención de ZnO mediante microemulsión también fue utilizada por Yildirim y Durucan [39], intentaron modificar el método de microemulsión para obtener óxido de zinc monodisperso. No obtuvieron óxido de zinc directamente del proceso de microemulsión, sino que

utilizaron la descomposición térmica del complejo de zinc precipitado en el proceso de microemulsión, seguido de su calcinación. El proceso se modificó en el sentido de que se utilizó glicerol como la fase interna de una microemulsión inversa (Aeroloz OT: glicerol: heptano), de manera similar a Moleski y colaboradores [40] lo hicieron en la preparación de nanopartículas de ZnO sobre sílice amorfa. El objetivo básico del trabajo de Yildirim y Durucan fue determinar cómo la concentración de tensioactivo y la temperatura de calcinación afectan el tamaño y la morfología de las partículas de ZnO resultantes.

2.1.2.6 Otros Métodos

También existen muchos otros métodos para obtener óxido de zinc, incluido el cultivo a partir de una fase gaseosa, el método de pulverización de pirólisis, el método sonoquímico, síntesis mediante microondas y muchos otros.

El óxido de zinc se obtuvo en forma de cristales puros por Grasza y colaboradores [41]. Los cristales de ZnO se cultivaron a partir de una fase gaseosa (aire, nitrógeno, oxígeno atmosférico, zinc gaseoso y arsénico). Se utilizó una amplia gama de valores de tiempo de calentamiento y temperatura. Se hizo especial hincapié en el análisis de la superficie durante sus interacciones con el aire, el oxígeno y el zinc gaseoso. La diversidad de la morfología y la pureza de la superficie del cristal se analizaron utilizando un microscopio de fuerza atómica (MFA) y DRX. Se encontró que el calentamiento térmico en los diversos gases conducía a cambios similares en la superficie del cristal, aunque se observaron diferencias en la velocidad de esos cambios. Grasza y colaboradores [41] demostraron que el calentamiento en zinc gaseoso conduce a una rugosidad superficial de menos de 1 nm, mientras que el calentamiento en arsénico gaseoso provoca la degradación de la superficie del cristal. Las pruebas mostraron que la porosidad de la superficie del cristal aumenta con el aumento de la temperatura y el tiempo de calentamiento. La superficie de cristal "lechosa" obtenida es el resultado de las imperfecciones que surgen durante la preparación de la superficie para el calentamiento.

Wei y colaboradores [42], obtuvieron una fina capa de óxido de zinc en una atmósfera de O₂, a una presión de 1.3 Pa, mediante el método de deposición por láser pulsado (PLD), con ZnO en polvo y cerámico. Determinaron el efecto de la temperatura sobre las propiedades estructurales y ópticas de la fina capa de ZnO, utilizando técnicas como espectros DRX, MEB, FTIR y PL. Los resultados

obtenidos por Wei y colaboradores [42]. indican que las mejores propiedades estructurales y ópticas del ZnO se obtienen para una fina capa de óxido de zinc producida a 700 °C usando polvo de ZnO, y a 400 °C usando ZnO cerámico. Los espectros PL indican que la emisión de UV aumenta al aumentar la temperatura. Se encontró que la cantidad de UV emitida por una capa delgada de ZnO hecha con polvo era menor que en el caso de ZnO cerámico.

2.2 Proceso Sol-Gel

El interés en el procesamiento sol-gel de materiales cerámicos inorgánicos y de vidrio comenzó a mediados del siglo XX con los estudios de Ebelman [43,44] y Graham [45] sobre geles de sílice. Estos primeros investigadores observaron que la hidrólisis del ortosilicato de tetraetilo (TEOS), Si (OC₂H₅), en condiciones ácidas, producía SiO₂ en forma de un material similar al vidrio, se podían extraer fibras del gel viscoso e incluso fibras ópticas monolíticas. Sin embargo, fueron necesarios tiempos de secado extremadamente largos de 1 año o más para evitar que los geles de sílice se fracturaran en un polvo fino y, en consecuencia, hubo poco interés tecnológico.

Durante un período desde finales de 1800 hasta 1920, los geles se volvieron de considerable interés para los químicos estimulados por el fenómeno de Liesegang Rings [46,47] formados a partir de geles. Muchos químicos destacados, incluidos Ostwald [48] y Lord Rayleigh [49], investigaron el problema de los fenómenos de precipitación periódica que conducen a la formación de anillos de Liesegang y al crecimiento de cristales a partir de geles. Un gran volumen de literatura descriptiva resultó de estos estudios, pero una comprensión relativamente escasa de los principios físico-químicos. Roy y colaboradores [50-53] reconocieron el potencial para lograr niveles muy altos de homogeneidad química en geles coloidales y utilizaron el método sol-gel en la década de 1950 y 1960 para sintetizar una gran cantidad de nuevas composiciones de óxidos cerámicos, que incluyen Al, Si, Ti, Zr, etc., que no se podían fabricar con los métodos tradicionales de polvo cerámico.

Durante el mismo período, el trabajo pionero de Iler [54] en la química de la sílice, condujo al desarrollo comercial de polvos de sílice coloidal, las esferas coloidales Ludox de Du Pont. Stober y colaboradores [55] ampliaron los hallazgos de Iler para mostrar que el uso de amoníaco como catalizador para la reacción de hidrólisis de TEOS podría controlar tanto la morfología como el tamaño de los polvos, produciendo el llamado polvo de sílice esférico Stober.

El tamaño final del polvo de sílice esférico es función de la concentración inicial de agua y amoníaco, el tipo de alcóxido de silicio (metil, etil, pentilo, ésteres, etc.) y la mezcla de alcohol (metilo, etilo, butilo, pentilo) utilizada, y temperatura del reactivo. La motivación para el procesamiento de sol-gel es principalmente la pureza y homogeneidad potencialmente más altas y las temperaturas de procesamiento más bajas asociadas con los sol-gel en comparación con los métodos tradicionales de fusión de vidrio o de polvo cerámico. Durante la última década ha habido un enorme crecimiento en el interés por el proceso sol-gel, este crecimiento ha sido estimulado por el trabajo inicial de Kistler [56], donde varios equipos han producido monolitos de sílice de muy baja densidad, llamados aerogeles, mediante secado de puntos hipercríticos.

2.2.1 Pasos del Proceso Sol-Gel

Se utilizan tres enfoques para hacer monolitos sol-gel: método 1, gelificación de una solución de polvos coloidales; método 2, hidrólisis y policondensación de precursores de alcóxido o nitrato seguido de secado hipercrítico de geles; método 3, hidrólisis y policondensación de precursores de alcóxido seguido de envejecimiento y secado en atmósferas ambientales. Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm [57]. Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro.

El término "gel" abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden clasificarse en cuatro categorías, como se describe por Flory [58]:

- 1) Estructuras lamelares bien ordenadas.
- 2) Redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas.
- 3) Redes de polímeros formadas por agregación física, predominantemente desordenadas.
- 4) Estructuras desordenadas particulares.

Un gel de sílice puede formarse mediante el crecimiento de una red a partir de una matriz de partículas coloidales discretas como en el método 1) o mediante la formación de una red 3D interconectada mediante la hidrólisis y policondensación simultáneas de un precursor organometálico como en los métodos 2) y 3). Cuando el líquido de los poros se elimina como fase

gaseosa de la red de gel sólido interconectada en condiciones hipercríticas (secado de punto crítico, método 2), la red no colapsa y se produce un aerogel de baja densidad. Los aerogeles pueden tener volúmenes de poros tan grandes como 98% y densidades tan bajas como 80 kg/m³. Cuando el líquido de los poros se elimina a presión ambiente o próxima a ella mediante evaporación térmica llamado secado, utilizado en los métodos 1) y 3) y se produce la contracción, el monolito se denomina xerogel.

Si el líquido de los poros es principalmente a base de alcohol, el monolito a menudo se denomina alcogel. El término genérico gel generalmente se aplica a xerogeles o alcogeles, mientras que los aerogeles generalmente se designan como tales. Un gel se define como seco cuando el agua adsorbida físicamente se evacua por completo. Esto ocurre entre 100 y 180 °C. El área superficial de los geles secos preparados por el método 3) es muy grande (> 400 m²/g), y el radio de poro promedio es muy pequeño (<10 nm). Se pueden producir radios de poros más grandes mediante tratamiento térmico, lavado químico durante el envejecimiento o adiciones de fluoruro de hidrógeno (HF) al sol [59]. Los radios de poros pequeños pueden conducir a grandes presiones capilares (ecuación 1) durante el secado o cuando el gel seco se expone a líquidos como se describe en la ecuación de Laplace, discutida por Zar-zycki [60], y desarrollada extensamente por Sherer [61] para el secado de geles:

$$\Delta p = 2\gamma(\cos\theta)/r \quad (1)$$

Donde:

Δp = la diferencia de presión de los capilares

γ = energía superficial específica de la interfaz vapor-líquido

θ = ángulo de contacto

r = radio de poro

Un gel seco todavía contiene una concentración muy grande de hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros. El tratamiento térmico en el rango de 500 - 800 °C desorbe los hidroxilos y por lo tanto disminuye el ángulo de contacto y la sensibilidad del gel a las tensiones de rehidratación, dando como resultado un gel estabilizado. El tratamiento térmico de un gel a

temperaturas elevadas reduce sustancialmente el número de poros y su conectividad, debido a la sinterización en fase viscosa, esto se denomina densificación.

La densidad del monolito aumenta y la fracción de volumen de porosidad disminuye durante la sinterización. El gel poroso se transforma en un vidrio denso cuando se eliminan todos los poros. La densificación se completa de 1250 - 1500 °C para los geles elaborados por el método 1) y tan baja como 1000 °C para los geles elaborados por el método 3) [62]. La temperatura de densificación disminuye a medida que disminuye el radio de los poros y aumenta el área de la superficie de los geles, como se ilustra en la figura 2.7. El vidrio de sílice hecho por densificación de gel de sílice poroso es amorfo y casi equivalente en estructura y densidad a la sílice vítrea hecha por fusión de cristales de cuarzo o polvos de sinterización de SiO_2 obtenidos por deposición química en fase de vapor (CVD) SiCl_4 [54].

Los pasos de procesamiento involucrados en la fabricación de monolitos de sílice derivados del método sol-gel se comparan a continuación. En la figura 2.7 se muestra una ilustración esquemática de estos siete pasos.

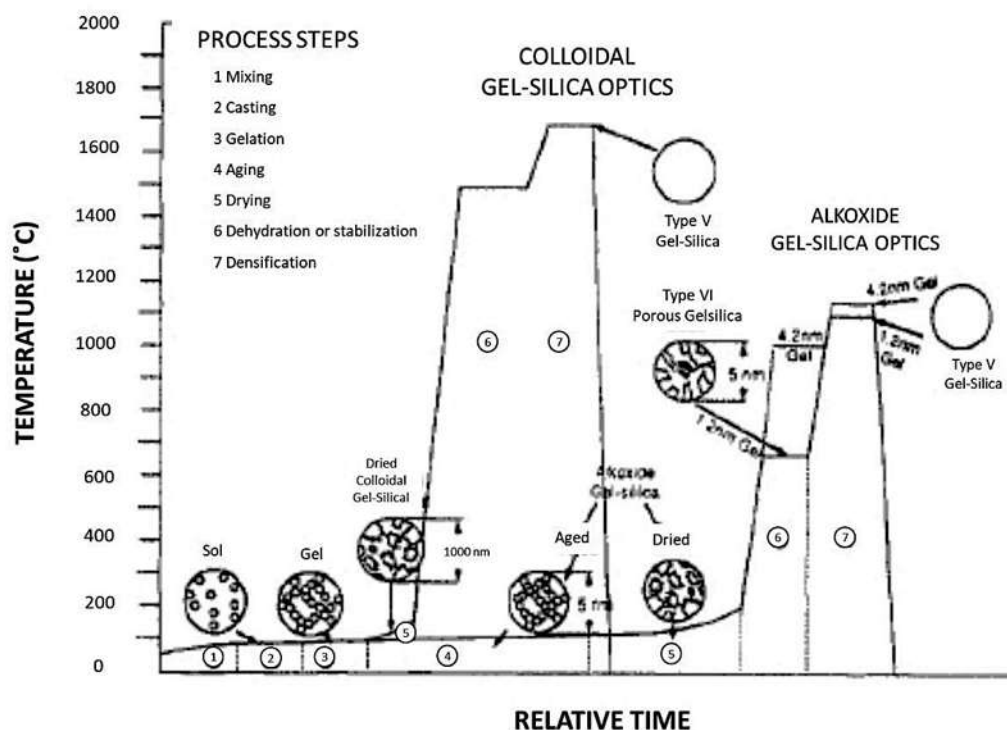


Figura 2.7. Secuencia del proceso de vidrio gel-sílice [54].

Paso 1: Mezcla. Se forma una suspensión de polvos coloidales, o sol, mediante la mezcla mecánica de partículas coloidales en agua a un pH que evita la precipitación, como se explica en detalle por Iler [63].

Paso 2: Fundición. Dado que el sol es un líquido de baja viscosidad, se puede moldear en un molde. El molde debe seleccionarse para evitar la adherencia al gel.

Paso 3: Gelificación. Con el tiempo, las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para convertirse en una red tridimensional. Las características físicas de la red de gel dependen en gran medida del tamaño de las partículas y del grado de reticulación antes de la gelificación. En la gelificación, la viscosidad aumenta bruscamente y un objeto sólido da como resultado la forma del molde. Con un control apropiado del cambio de viscosidad del sol dependiente del tiempo, las fibras se pueden estirar o hilar a medida que se produce la gelificación.

Paso 4: Envejecimiento. El envejecimiento de un gel, también llamado sinéresis, implica mantener el objeto fundido durante un período de tiempo, de horas a días, completamente sumergido en líquido. Durante el envejecimiento, la policondensación continúa junto con la solución localizada y la reprecipitación de la red de gel, lo que aumenta el grosor de los cuellos entre partículas y disminuye la porosidad. Por tanto, la fuerza del gel aumenta con el envejecimiento. Un gel envejecido debe desarrollar suficiente resistencia para resistir el agrietamiento durante el secado.

Paso 5: Secado. Durante el secado, el líquido se elimina de la red de poros interconectados. Se pueden desarrollar grandes tensiones capilares durante el secado cuando los poros son pequeños (<20 nm). Estas tensiones harán que los geles se agrieten catastróficamente a menos que el proceso de secado se controle disminuyendo la energía de la superficie del líquido mediante la adición de tensioactivos o la eliminación de poros muy pequeños, mediante evaporación hipercrítica, que evita la interfaz sólido-líquido, o mediante la obtención de tamaños de poros monodispersos controlando las velocidades de hidrólisis y condensación. Después del secado hipercrítico, el aerogel tiene una densidad muy baja y es un muy buen aislamiento térmico cuando se intercala entre placas de vidrio y se evacúa [64].

Paso 6: Deshidratación o estabilización química. La eliminación de los enlaces de silanol (Si-OH) de la superficie de la red de poros da como resultado un sólido ultra poroso químicamente estable. El gel de sílice poroso elaborado de esta manera es ópticamente transparente con porosidad

interconectada y tiene suficiente resistencia para usarse como componentes ópticos únicos cuando se impregna con polímeros ópticamente activos tales como flúores, cambiadores de longitud de onda, tintes o polímero no lineal.

Paso 7: Densificación. Calentar el gel poroso a altas temperaturas provoca que se produzca la densificación. Los poros se eliminan y la densidad finalmente se vuelve equivalente al cuarzo o sílice fundidos.

En este trabajo de investigación, el procedimiento utilizado para sintetizar óxido de zinc ha sido el proceso “sol-gel”, el cual consta de cuatro etapas como se muestra en la figura 2.8: la primera etapa llamada “sol” en la que se mezclan el precursor y el agua, mismos que forman soluciones estables del alcóxido o precursor de metal solvatado; la segunda etapa llamada “gel” en la cual se forma una red puenteada de óxido mediante una reacción de policondensación o poliesterificación que da lugar a un aumento espectacular de la viscosidad de la solución; la tercera etapa llamada “sinéresis” la cual consiste en el envejecimiento del gel, durante el cual las reacciones de policondensación continúan hasta que el gel se transforma en una masa sólida, acompañada por la contracción de la red de gel y la expulsión del disolvente de los poros del gel; y la cuarta etapa en la cual se obtienen las partículas sólidas de óxido de zinc después del lavado y secado de las mismas [65].

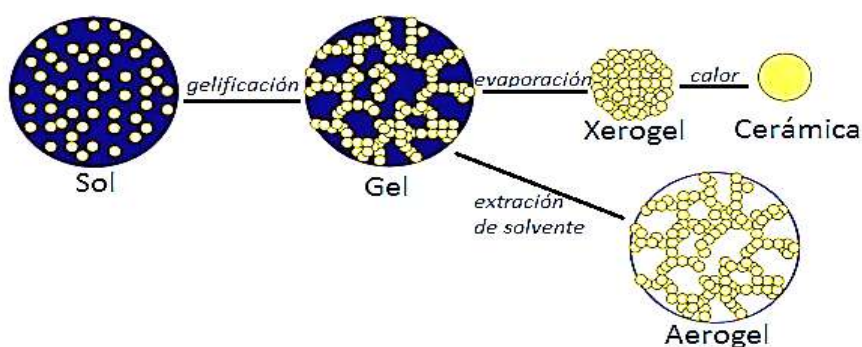


Figura 2.8. Etapas del proceso de síntesis de óxido de zinc, mediante el método sol-gel [64].

2.3 Caracterización de Materiales

2.3.1 Clasificación de las Técnicas de Caracterización

Uno de los factores que más han contribuido a la mejora de la calidad de vida actual es el desarrollo de nuevos materiales que han revolucionado el mundo que nos rodea. Nuevos materiales entendidos en el sentido más amplio, desde el corazón sofisticado de los potentes ordenadores actuales, hasta los aditivos de las comidas precocinadas que han permitido un cambio radical en la industria alimentaria, pasando por las gafas ultraligeras cuyo peso apenas sentimos sobre nuestra nariz. Pero este avance tecnológico, llevado cada vez más al límite, tiene su contrapartida. Los materiales se fuerzan al máximo para proporcionarnos todas estas ventajas y queremos que no fallen. No queremos que nuestro ordenador, del que nos hemos hecho altamente dependientes, nos falle en el momento más inoportuno. No queremos que nuestras gafas se rompan, aunque las golpeemos repetidamente. Y, sobre todo, no queremos que nuestros alimentos nos lleguen a envenenar por un uso inapropiado de los aditivos alimentarios. La inspección de todas estas características pasa por un análisis y caracterización de los materiales que permita un control adecuado de su calidad, para asegurarnos de que cumplen las propiedades deseadas, y que, al mismo tiempo, nos permita determinar las causas de por qué un determinado material es defectuoso, con el objetivo de mejorarlo y evitar que el problema se repita [66].

El primer paso antes de iniciar el conocimiento de una materia es definir la materia que se pretende estudiar. Por ello, vamos a proceder a definir lo que entendemos por:

- **Análisis:** es la distinción, y posible separación, de las partes de un todo hasta llegar a conocer sus principios o elementos [67].
- **Caracterización:** es la determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguirlo de los demás [67].

Por lo tanto, el análisis pretende siempre un conocimiento más profundo de un determinado material, mientras que su caracterización es en general más limitada y puede llegar a ceñirse a uno solo de los atributos del material. Así, por ejemplo, el análisis de un material suele comprender la determinación de los diferentes átomos que forman parte de su composición, y su disposición espacial formando estructuras moleculares y/o fases cristalinas, mientras que su caracterización puede ser únicamente una medida de su acidez, de forma que permita distinguir dicho material de otros de acidez diferente [67].

2.3.2 Técnicas Estructurales.

2.3.2.1 Difracción de Rayos X

Para poder entender como hemos llegado al desarrollo de la técnica de rayos X es necesario hacer un pequeño ejercicio de memoria y remontarnos a finales del siglo XIX, concretamente al día 8 de noviembre de 1895, cuando el profesor alemán Wilhelm Conrad Rontgen descubrió casualmente este tipo de radiación al experimentar con un tubo de rayos catódicos. Descubrimiento por el cual fue galardonado en 1900 con el premio Nobel de Física. Dentro de una ampolla a vacío o tubo, los electrones eran obligados, forzándolos con una diferencia de potencial, a viajar de un borne eléctrico negativo llamado cátodo, a otro positivo llamado ánodo. La ausencia de aire dentro de un tubo permitía estudiar el movimiento de los electrones sin chocar con las moléculas de hidrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno, que constituyen el aire [68].

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom ($\text{\AA}$), igual a 10^{-10} m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 $\text{\AA}$ mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 $\text{\AA}$. Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X [68].

Los rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo. La figura 2.9 muestra el tipo de curvas obtenidas. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada λ_{lim} , aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de larga longitud de onda. Esta radiación se denomina radiación continua o blanca, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda [69].

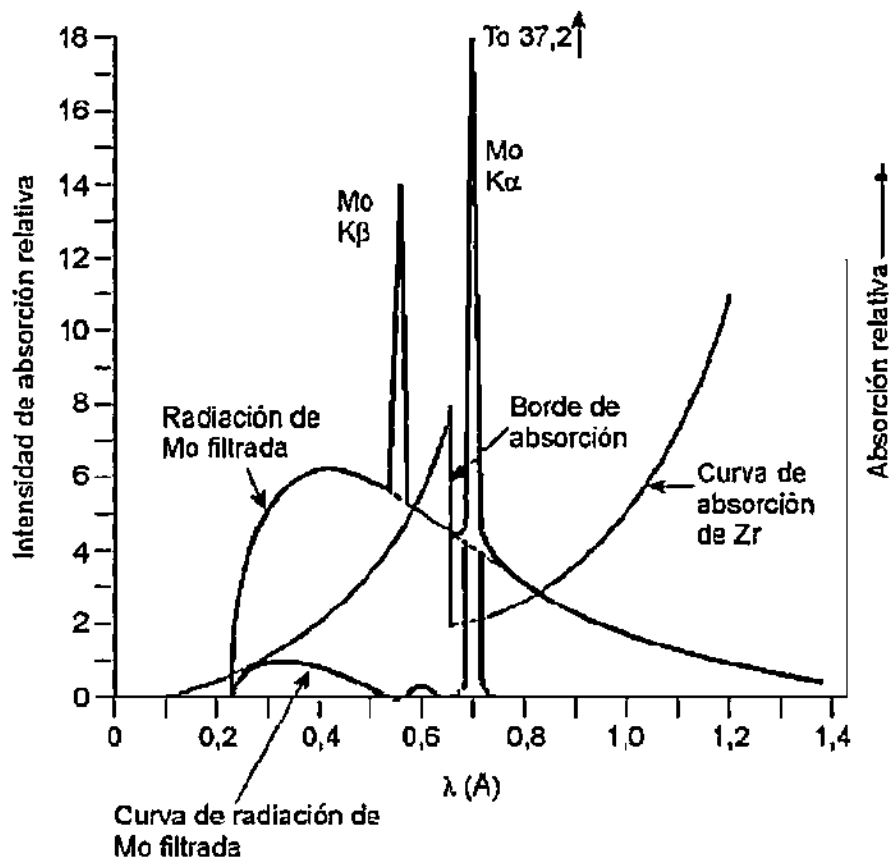


Figura 2.9. Efecto de un filtro de zirconio que elimina la radiación $K\beta$ sobre una radiación de Mo [69].

Cuando el voltaje de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc. en orden de λ creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. Normalmente únicamente las líneas K son útiles en difracción, las de λ más larga son absorbidas con demasiada facilidad [69]. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual que son:

$K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta_1$

Para Mo las λ son aproximadamente:

$K\alpha_1$: 0.709 Å

$K\alpha_2$: 0.71 Å

$K\beta_1$: 0.632 Å

Las líneas de rayos X características fueron sistematizadas por Moseley, éste encontró que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme el número atómico del emisor aumentaba. En concreto, encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el número atómico Z .

$$\sqrt{\nu} = C (Z - \sigma) \quad (2)$$

Donde:

C y σ son constantes.

Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la deceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de rayos X, el origen del espectro característico está en los átomos mismos del blanco. Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas donde los términos K, L, M... corresponden al número cuántico principal $n=1,2,3,\dots$. Si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando el átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene una λ definida, es de hecho radiación K [70].

Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad. Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los 7 sistemas cristalinos que se mencionan en la figura 2.10 [68].

Parámetros de celda unidad	Sistema cristalino
$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma$	Triclinico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	Monoclinico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrónico
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonal
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	Hexagonal
$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico

Figura 2.10. Sistemas cristalinos de los materiales [68].

La posición de un átomo dentro de la celda unidad se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias. La simetría traslacional de una estructura cristalina se caracteriza mediante la red de Bravais, existen 14 redes de Bravais diferentes [69]. Estas redes pueden ser:

- Tipo P. Se denomina primitiva y tiene puntos de red en los vértices de la celda.
- Tipo I. Red centrada en el interior. Esta presenta puntos de red en los vértices de la celda y en el centro de la celda.
- Tipo F. Red centrada en todas las caras. Presenta puntos de red en los centros de todas las caras, así como en los vértices.
- Tipo C. Red centrada en la base. Una red tipo C se refiere al caso en el que la simetría traslacional coloca puntos de red en los centros de las caras delimitados por las direcciones a y b, así como en el origen.

Además de la simetría traslacional descrita en una red cristalina existen elementos de simetría [70]. Estos elementos son:

- Centro de inversión
- Plano de reflexión
- Ejes de rotación de orden 2, 3, 4 y 6
- Ejes de rotación-inversión de orden 3, 4 y 6

Los elementos de simetría anteriores pueden coexistir en una estructura cristalina dando lugar a lo que se conoce como grupo puntual de simetría. Existen 32 grupos puntuales de simetría y el nombre alude a que las operaciones asociadas forman un grupo matemático y los elementos tienen un punto en común que no se mueve al realizar las operaciones. Cuando se acoplan traslación con los ejes

de rotación y planos de simetría surgen nuevos elementos de simetría: ejes helicoidales y planos de deslizamiento. Cuando se combinan los 32 grupos puntuales de simetría con los elementos de simetría traslacional y las 14 redes de Bravais se obtienen los 230 grupos espaciales de simetría posibles. Estos grupos determinan los tipos y posiciones de los elementos de simetría que son posibles para una estructura cristalina. Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura pueden ser conectados mediante los planos de red. Cada plano pertenece a un conjunto de planos equiespaciados que contienen todos los puntos de red. Estos planos se nombran usando los índices de Miller [70]. Estos índices se designan convencionalmente h , k , y l se escriben entre paréntesis (h , k , l) y son enteros: positivos, negativos o cero. La separación de los planos se conoce con el término de espaciado d_{hkl} . La relación entre el espaciado d y los parámetros de red puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino, las expresiones son las que se presentan en la figura 2.11, como se observa, tienen una complejidad creciente al disminuir la simetría del sistema cristalino.

Sistema cristalino	Expresión para d_{hkl}
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$
Ortorrómbico	$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
Hexagonal	$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$
Monoclínico	$1/d^2 = (1/\sin^2\beta)(h^2/a^2 + k^2\sin^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl\cos\beta/ac)$
Triclinico	Expresión compleja

Figura 2.11. Expresiones para cada sistema cristalino [70].

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

1. Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
2. Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia [71].

¿Bajo qué condiciones el haz de rayos X será difractado? Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión, como se puede observar en la figura 2.12. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados [71].

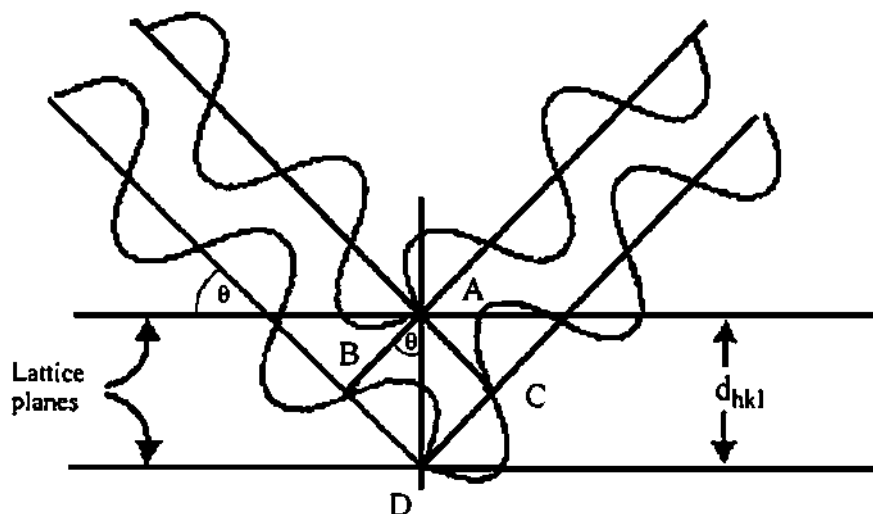


Figura 2.12. Difracción de electrones en fase [71].

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda: $n\lambda = 2 d \sin(\theta)$.

Esta relación se conoce como Ley de Bragg [72] y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin \theta$ menor o igual que 1. Aunque físicamente no es un proceso de reflexión los términos planos de reflexión y rayo reflejado se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o rayos difractados respectivamente. En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos, puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. La dispersión de rayos X por un átomo es la resultante

de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico, f , de un átomo es por tanto proporcional al número de e^- que posee ese átomo. La diferencia de fase en la onda generada por 2 e^- origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por todos los e^- en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo 2θ . La amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas [73].

Todo experimento de difracción de rayos X requiere una fuente de rayos x, la muestra que se investiga y un detector para recoger los rayos X difractados [74]. Dentro de este marco de trabajo general las variables que caracterizan las diferentes técnicas de rayos X son:

- a) Radiación, monocromática o de λ variable
- b) Muestra: monocristal, polvo o pieza sólida
- c) Detector: contador o película fotográfica

Las técnicas de difracción más importantes son las que se muestran en la figura 2.13:

<u>Longitud de onda</u>	<u>Muestra</u>	<u>Detector</u>	<u>Método</u>
Variable	Pieza sólida	Película	Laue
Fija	Monocristal	Película	{ Rotación (Oscilación) Weissenberg Precesión
		Contador	
	Polvo	Película	{ Debye-Scherrer Guinier Difractométrico
		Contador	

Figura 2.13. Diversas técnicas de difracción de rayos X [74].

Una muestra policristalina contiene una gran cantidad de pequeños cristales (de tamaño entre 10^{-7} y 10^{-4} nm) que adoptan aleatoriamente todas las orientaciones posibles. Algunos planos hkl en algunos de los cristales estarán orientados, por casualidad, al ángulo de Bragg para la reflexión. Todos los planos de un espaciado d_{hkl} dado difractan al mismo ángulo 2θ respecto al haz

incidente de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo 2θ respecto al haz incidente. Para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente dando lugar a una serie de conos de difracción. El difractómetro de polvo usa un detector de rayos X, típicamente un contador Geiger o un detector de centelleo. En la geometría Bragg-Brentano la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. El ángulo 2θ se varía de forma continua [75].

2.3.3 Técnicas Analíticas Microscópicas

2.3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Como es sabido, la utilidad del microscopio óptico se acaba cuando queremos observar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético (Ley de Abbe) [76]. Es entonces cuando entra en juego el microscopio electrónico, cuya fabulosa capacidad de resolución es debida a que utiliza como fuente de luz una emisión lineal de electrones. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es proporcionalmente inversa a la velocidad, resultando varios órdenes de magnitud inferior a la luz visible.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres ejes fundamentales:

- a) Fuente de electrones que ilumina la muestra.
- b) Lentes electromagnéticas que dirigen el haz de electrones hacia la muestra de la manera más conveniente.
- c) Sistema que capta los efectos de dicho haz al incidir sobre el espécimen y los visualiza.

Al entrar en más detalles se verá que, dependiendo del tipo de microscopio que nos refiramos, estos principios se implementarán técnicamente de distintas maneras. La fuente de energía en los microscopios electrónicos considerados utiliza un mismo caudal energético: electrones. Éstos pueden ser generados mediante tres tipos de fuente:

- a) Filamento de tungsteno: el más económico, pero también el que produce un haz de mayor tamaño. Corta duración.
- b) Filamento de hexaboruro de lantano: mayor duración y haz más fino. También es más caro y precisa un vacío mayor.

- c) Emisor de efecto de campo: continuando la progresión, es más caro y precisa aún mayor vacío, pero ofrece el haz más fino.

Mientras en los dos primeros los electrones son expelidos por calentamiento, en el de efecto de campo son extraídos por un intenso campo eléctrico. Una vez libres, los electrones son acelerados sometiendo a una gran diferencia de potencial eléctrico [77].

Los electrones acelerados son moldeados por una serie de lentes electromagnéticas dispuestas en serie, que se distinguen según su función:

- a) Condensadoras: su misión es afinar el haz, definiendo su tamaño y el nivel de convergencia.
- b) Objetivo: forman la imagen inicial del espécimen.
- c) Intermedia: aumenta la imagen inicial y define el foco.
- d) Proyectoras: junto a la intermedia, proporcionan el nivel de aumento de la imagen inicial.

Además de las lentes, existen diversas bobinas electromagnéticas que se encargan de desplazar el haz longitudinalmente cuando es necesario. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que se utilice [78]:

- a) Electrones secundarios: se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido.
- b) Electrones retrodispersados: se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra, también utilizado en microscopía de barrido.
- c) Electrones Auger: cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más

externa. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.

- d) Rayos X: en el proceso descrito anteriormente, el exceso de energía también puede ser balanceada mediante la emisión de rayos X; éstos son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición de la muestra. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra.

2.3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Entre 1931-1933 el físico alemán Ernest Ruska y el ingeniero en electricidad también alemán Max Knoll desarrollaron el primer microscopio electrónico de transmisión (MET) para la observación de materiales [79]. La academia sueca en 1986 galardonó a Ernest Ruska con el premio Nobel por la invención de este microscopio. Han pasado más de 340 años desde que Antony Van Leeuwenhoek con la invención de su microscopio simple realizó el descubrimiento de las células espermatozoides en 1677, años en los que se ha ido perfeccionando el sistema de lentes del microscopio compuesto de luz (óptico o de fotones, hasta lograr microscopios tan sofisticados como el de contraste de fases o de fluorescencia), pero en 40 años o un poco más, los científicos lograron perfeccionar el MET. El mundo de las ciencias biológicas se amplió con la invención de la microscopía electrónica y la experiencia fue excitante al lograr ver imágenes del interior de una célula o de partículas de virus amplificadas miles de veces

En la actualidad el microscopio electrónico se ha convertido en una herramienta fundamental en la investigación científica en diferentes áreas de la biología, medicina, materiales y nanopartículas [79].

El poder de resolución es la capacidad de observar con claridad dos objetos extremadamente cercanos, por ejemplo, dos puntos, con total nitidez. Para el ojo humano, el máximo poder de resolución sería distinguir claramente dos puntos que se encuentren separados entre sí por la décima parte de 1 mm [100 micrómetros o micras (μm)], el grosor de un cabello humano. El microscopio simple (de una sola lente) de Van Leeuwenhoek, producía una ampliación de hasta 275 veces (275x) con un poder de resolución de $1.4 \mu\text{m}$, mayor al poder de resolución de los microscopios compuestos (de varias lentes) de su época [79].

Para un microscopio óptico compuesto, el poder de resolución máximo es de $0.2\ \mu\text{m}$ o 200 nanómetros (nm), siendo un nanómetro la millonésima parte de 1 mm. Con la ayuda del microscopio compuesto es posible observar células humanas, células vegetales, levaduras, protozoarios y bacterias, logrando aumentos hasta de 1000x. En contraste, con el MET podemos observar objetos más pequeños que 200 nm como los coronavirus [80]. Pero existen virus aún más pequeños como el bacteriófago (figura 2.14), que infecta bacterias. El tamaño de los fagos oscila entre 20 y 200 nm. Sin embargo, existen partículas como los rotavirus causantes de la gastroenteritis que miden aproximadamente entre 70-90 nm, los cuales son aún más pequeños que 100 nm, más pequeños que la longitud de onda más corta de la luz visible (color violeta, 400 nm) y por debajo de los 200 nm.

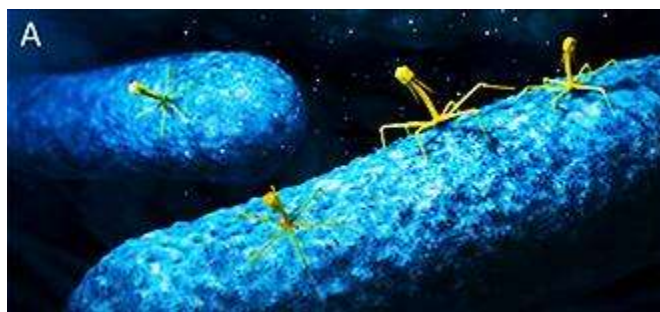


Figura 2.14. Bacteriófagos encima de algunas bacterias [80].

El Físico Ernes Abbe quien trabajaba para la compañía Carl Zeiss realizó avances fundamentales tanto en el diseño de los microscopios de luz como en el campo de la óptica teórica, y predijo desde aquel entonces que para mejorar el poder de resolución de los microscopios compuestos se necesitaba de longitudes de onda mucho más cortas que las de la luz visible [81]. Sin embargo, para que esto hubiese sido posible, pasaron muchos años; primero tuvieron que existir toda una serie de conocimientos científicos fundamentales que llevaron al descubrimiento del electrón, y de que éste tiene comportamiento de partícula y de onda, y que al pasar a través de un campo electromagnético los electrones desvían su trayectoria igual que los fotones lo hacen a través de una lente de cristal para formar una imagen.

El microscopio electrónico de transmisión, es un instrumento científico con un peso aproximado de una tonelada y con una columna de alrededor de 1.5 metros de altura donde se utiliza alto voltaje para producir y enfocar un haz de electrones acelerados en alto vacío que al impactar en una de las

caras de una muestra de tejido ultradelgada forman una imagen al emerger por la cara contraria [81]. Con este instrumento que alcanza aumentos de 1,000,000x hoy en día es posible ver desde los cromosomas y las moléculas de ADN (ácido desoxirribonucleico) hasta átomos con un poder de resolución de 0.2 nm.

La adaptación del MET para la observación de muestras biológicas trajo consigo el desarrollo de equipos y accesorios especiales para el procesamiento de las mismas como el ultramicrotomo y la cuchilla de diamante para poder obtener cortes de tejido ultrafinos que soporten el haz de electrones y el alto vacío, así como procedimientos histológicos con fijadores químicos y agentes contrastantes especiales para la preparación de las muestras [82]. El MET está compuesto por la columna que genera el haz de electrones, un sistema de alto vacío, un sistema de enfriamiento, corrientes de alimentación y un sistema de registro de la imagen, como el que se observa en la figura 2.15.

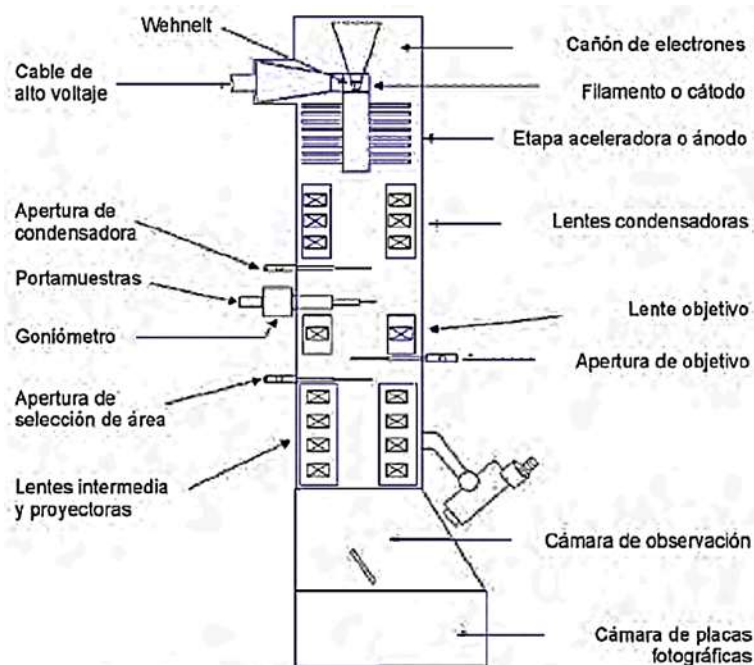


Figura 2.15. Esquema interno del Microscopio Electrónico de Transmisión [83].

2.3.4 Técnicas de Análisis

2.3.4.1 Análisis por el Método Brunauer-Emmett Teller.

Adsorción, en el contexto de la interfase gas/sólido denota el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa interfacial [84]. Los dos factores complementarios en los

fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido. Por esta razón la medida de la adsorción de gases y vapores puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido.

El termino adsorción fue usado por primera vez por Kayser [85] para describir la condensación de gases sobre una superficie. Esto fue para distinguir el fenómeno de la absorción donde el gas puede penetrar en la masa del sólido. Las fuerzas implicadas en este fenómeno pueden ser de naturaleza física o química. La adsorción química o quimisorción requiere compartir o transferir electrones entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido. La adsorción física o fisorción requiere solo las fuerzas dispersivas de atracción (van der Waals) entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido.

El sólido se conoce como adsorbente, la fase gas como adsorbible y las especies adsorbidas como adsorbato. Sin embargo, cuando el gas puede penetrar en la red del sólido, se debe utilizar el término absorción. El termino sorción se emplea a menudo para describir estos fenómenos, pues suele ser difícil distinguir entre ellos y en ese caso los otros términos son sorbente, sorbible y sorbato [86].

La adsorción física de un gas por un sólido se debe a las fuerzas atractivas entre las moléculas de gas y los átomos o iones que componen la superficie sólida. Estas fuerzas siempre incluyen fuerzas no específicas de atracción, caracterizadas por primera vez por London [87], y fuerzas de repulsión de rango corto. La fisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución [87].

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido a partir de la isoterma de adsorción de gases es el de hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [88] para describir la isoterma. Esta descripción se basa en el trabajo de Langmuir

[89], pero con una extensión de la teoría más allá del modelo de la monocapa hasta la adsorción en multicapa. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbible, en que la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas de lugares ocupados. La ecuación que describe este estado se escribe normalmente como:

$$\frac{P}{P(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{P}{P_o} \quad (3)$$

Donde:

V = es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mm Hg y 273.15 K) a una presión parcial P del adsorbato.

P_o = es la presión de saturación del N₂ a 77 K.

V_m = es el volumen de gas requerido para formar una monocapa.

C = es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (4)$$

Donde:

A = es el número de Avogadro.

M = es el volumen molar del gas.

N = es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0.162 nm²).

El rango de linealidad puede variar considerablemente dependiendo de la naturaleza del sólido. El rango lineal para las isothermas tipo II y IV normalmente esta entre 0.05 y 0.35, mientras que para las tipo I suele estar entre 0.02 y 0.12. La constante c, que es un término de energía libre relacionado con la entalpia y la entropía de adsorción [90] da una indicación del calor de adsorción del gas sobre el sólido y siempre tiene que tener un valor positivo. Una isoterma con un codo pronunciado

es indicativa de un valor de c elevado. Un valor de c mayor de 100 normalmente se obtiene en materiales microporosos, mientras que valores de c inferiores a 10 presentan un codo pobremente definido en el punto B de la isoterma. Cuando el valor de c es menor de 1 la isoterma es de tipo III o V.

La teoría de BET es una simplificación de la realidad y como tal se basa en varias suposiciones, entre ellas:

1. Homogeneidad entre los lugares de adsorción del sólido.
2. La teoría está restringida a las fuerzas entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato, despreciando las fuerzas entre las moléculas de adsorbato vecinas.
3. Todas las moléculas, en todas las capas después de la primera se tratan como equivalentes [91], aunque realmente es de esperar que la interacción disminuye considerablemente con la distancia a la superficie.
4. La condensación para formar una película de líquido ocurre a la presión de saturación del adsorbato [92].
5. No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
6. No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
7. Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

2.3.4.2 Análisis del Tamaño de Partícula

La detección de la dispersión de luz de la materia es una técnica útil con aplicaciones en numerosas disciplinas científicas donde, dependiendo de la fuente de luz y el detector, se pueden estudiar las propiedades específicas de las moléculas. En un experimento típico de dispersión de luz, la muestra se expone a una onda de luz monocromática y un detector apropiado detecta la señal. Uno de los primeros experimentos de dispersión de luz fue descrito por John Tyndall, que caracterizó la dispersión de luz de suspensiones coloidales (efecto Tyndall), donde las partículas son más grandes que la longitud de onda de la luz incidente [93]. Poco después, Lord Rayleigh describió la dispersión de la luz de partículas que son más pequeñas que la longitud de onda de la luz (dispersión de Rayleigh), lo que explicó que el color azul del cielo es el resultado de la dispersión de la luz

debido a las partículas atmosféricas y que el índice de refracción de la dispersión (el medio) juega un papel crucial en la dispersión de la luz [94].

En contraste con la teoría de Rayleigh, Gustav Mie [95] describió una teoría (teoría de Mie) para estudiar la dispersión de la luz de partículas absorbentes y no absorbentes que son grandes en comparación con la longitud de onda de la luz teniendo en cuenta la forma de las partículas y la diferencia en el índice de refracción entre las partículas y el medio en el que se encuentran las partículas presentes. Peter Debye sugirió que la dispersión de partículas se puede estudiar independientemente de las suposiciones sobre la masa, el tamaño o la forma en función del ángulo [96], que a menudo se denomina dispersión de Rayleigh-Debye.

La utilidad de la dispersión de la luz como método para caracterizar el comportamiento de difusión de las partículas en solución resultó de una serie de descubrimientos fundamentales. Einstein y Smoluchowski propusieron que el líquido debería considerarse como un medio continuo donde las fluctuaciones térmicas crean inhomogeneidades, que dan como resultado fluctuaciones de densidad y concentración (teoría de fluctuación de la dispersión de la luz) [97,98]. Einstein también estableció que las partículas estaban sujetas a fuerzas aleatorias debido a la colisión constante con moléculas de solvente que resultan en un recorrido aleatorio de partículas, y que el desplazamiento cuadrático medio de las partículas debido al movimiento browniano es proporcional al tiempo [99].

Posteriormente, Einstein también estableció una relación entre el coeficiente de difusión de las partículas y su fricción de traslación al incluir el descubrimiento de Sir George Stokes [100], que sugería que la fricción ejercida por una partícula en movimiento es proporcional a su radio y a la viscosidad del solvente [101]. Al mismo tiempo, William Sutherland [102] también presentó una derivación muy similar de la ecuación de Stokes-Einstein de forma independiente. Sin embargo, hasta este momento no se había estudiado el papel de la anisotropía óptica en la dependencia angular, la intensidad y la polarización de la luz dispersa.

Cabannes y Rocard [103] y Gans [104,105] abordaron la teoría de las dispersiones ópticamente anisotrópicas, así como su influencia en la polarización de la luz dispersa. En ese momento se estableció la teoría de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) que incluía la dispersión de partículas grandes; sin embargo, Zimm [106,107] realizó modificaciones a las ecuaciones RGD que llevaron a la base de enfoques modernos de dispersión de luz que se están utilizando para determinar el tamaño, la forma y el peso molecular de las macromoléculas en solución.

Por otro lado, Leon Brillouin [108,109] propuso la formación de dos picos en la distribución de frecuencia de la luz dispersa causada por la dispersión de la luz por fonones (cuasipartículas de sonido), resultando en dos picos en el Rayleigh (central) línea en el espectro de frecuencia que más tarde se denominó doblete de Brillouin. Este fenómeno fue evaluado más a fondo por Gross [110] y Landau y Placzek [111], que junto con el desarrollo de la óptica láser en la década de 1960 revolucionaría los estudios de dispersión de luz de moléculas en líquidos. Pecora [112] estableció que la difusión de macromoléculas en solución conducía a la ampliación del perfil de frecuencia de la luz dispersa. Pike y colaboradores [113] desarrollaron el primer autocorrelacionador digital en 1969 y realizaron experimentos con hemocianina para determinar su coeficiente de difusión. Así, se estableció y verificó experimentalmente la relación entre la dispersión de luz y el comportamiento de difusión de las partículas, lo que finalmente permitió la caracterización de moléculas en solución mediante métodos de dispersión de luz.

Cuando un haz de luz monocromático encuentra una solución que contiene macromoléculas, la luz se dispersa en todas direcciones en función del tamaño y la forma de las macromoléculas. En la dispersión de luz estática, la intensidad de la luz dispersa se analiza como intensidad promediada en el tiempo, lo que proporciona información útil sobre el peso molecular y el radio de giro de las macromoléculas. Por otro lado, si se analizan las fluctuaciones de intensidad (provocadas por el movimiento browniano de las macromoléculas en solución) de la luz dispersa, el coeficiente de difusión ($D\tau$) está relacionado con el tamaño hidrodinámico de las macromoléculas. La dispersión de luz dinámica, también conocida como espectroscopia de correlación de fotones o dispersión de luz cuasi elástica, es una técnica que mide principalmente el movimiento browniano de macromoléculas en solución que surge debido al bombardeo de moléculas de solvente, y relaciona este movimiento con el tamaño ($D\tau$) de partículas.

Tal movimiento de las macromoléculas depende de su tamaño, temperatura y viscosidad del solvente [114]. Por lo tanto, el conocimiento de la temperatura es esencial para las mediciones de DLS, ya que la viscosidad del solvente depende de la temperatura [115]. Cuando se monitorea el movimiento de partículas en un rango de tiempo, se puede obtener información sobre el tamaño de las macromoléculas, ya que las partículas grandes se difunden lentamente, lo que da como resultado posiciones similares en diferentes puntos de tiempo, en comparación con las partículas pequeñas

(como las moléculas de solvente) que se mueven más rápido y por lo tanto no adoptan una posición específica.

La intensidad de la luz dispersada por nanopartículas es proporcional al cuadrado de la masa molecular, o sea es proporcional a la sexta potencia del tamaño (diámetro) de las partículas. Esto quiere decir que las partículas grandes dispersan mucho más que las pequeñas. En la determinación del tamaño promedio de partícula las partículas grandes están sobre-representadas respecto a las pequeñas y pueden enmascarar la señal de éstas en las mediciones por DLS.

2.3.5 Técnicas Espectroscópicas

2.3.5.1 Espectroscopía por Dispersión de Energía.

El microscopio electrónico tiene la facultad de poder concentrar de forma controlada un haz de electrones de alta energía sobre una zona determinada de la muestra. Estos electrones pueden ceder parte de su energía al espécimen dando lugar a toda una serie de fenómenos de transiciones energéticas en el material estudiado que han dado lugar a un gran número de técnicas espectroscópicas [116].

Cuando el haz de electrones es enfocado sobre una muestra, provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. El ion excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X (figura 2.16). Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a un orbital de baja energía. Este espectro es característico de cada elemento por lo que proporciona un método de análisis elemental que es de los más usados en ciencia de materiales [116].

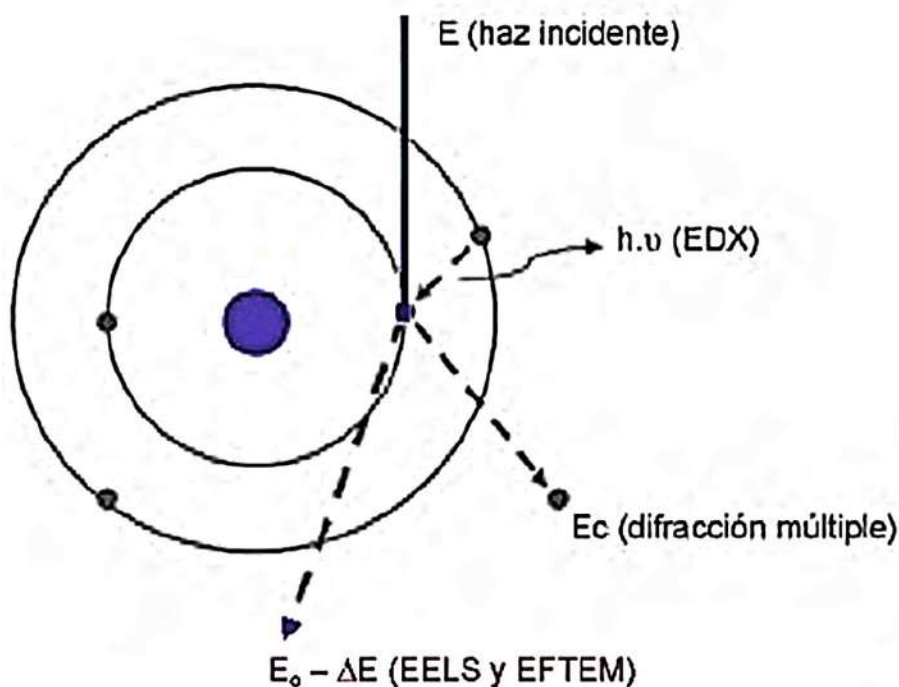


Figura 2.16. Esquemas de transiciones electrónicas que dan lugar a las señales de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y la Espectroscopia de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS) [116].

Para llevar a cabo el análisis composicional del material es necesario separar adecuadamente los distintos máximos para llevar a cabo su cuantificación. Esto es realizado por el sistema de detección. Este método consiste en un detector semiconductor que caracteriza los fotones de rayos X según sus energías incidentes registrando todo el espectro simultáneamente [117].

En contraste con el análisis estándar, la adquisición de mapas composicionales en EDX proporciona información en cuanto a la distribución elemental dentro de la muestra, ya que ofrece el método imagen y por tanto puede dar una visión general excelente de la organización del material en términos tanto de química como de morfología. La adquisición de los elementos ocurre de manera simultánea y la imagen con la distribución de cada uno se suele representar con diferentes colores [118].

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías, dispersiones elásticas (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía) y dispersiones inelásticas (cambios en la energía de los electrones incidentes con

cambios despreciables en su dirección). Esta interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo da lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra [119]. Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy).

De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en el espécimen. El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades [117].

Para que los procedimientos de corrección desarrollados para análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones [119].

2.3.5.2 Espectroscopía Ultravioleta Visible.

La materia y las radiaciones electromagnéticas pueden interaccionar entre si con un intercambio de energía. La espectroscopia es considerada como la ciencia que estudia el comportamiento de la materia frente a la radiación electromagnética. Podemos clasificar las espectroscopias atendiendo a diversos criterios: la naturaleza de los materiales implicados: atómica, molecular; la zona espectral: UV-VIS, IR, Microondas; la naturaleza de las transiciones: electrónica de enlace, vibracional, de espín nuclear; por la interacción entre materia y energía: de absorción, de reflexión, de emisión; por el paso de la energía de la materia al campo electromagnético o viceversa: de emisión o absorción. Hoy en día se consideran no solo las radiaciones electromagnéticas, sino también, por ejemplo, la radiación con iones (espectroscopía de masas), con electrones (espectroscopía de electrones), o con ondas de sonido (acústica) [120].

La radiación electromagnética es una forma de energía radiante que posee naturaleza doble:

- a) Como función de onda, formada por un componente eléctrico y otro magnético, con oscilaciones sinusoidales en planos perpendiculares entre sí, y perpendiculares a la dirección de propagación de la onda.
- b) Como partícula energética o fotones.

De esto se deduce, que cuanto mayor es la longitud de onda, menor es la frecuencia y menor la energía asociada a esa onda [121], como se muestra en la figura 2.17.

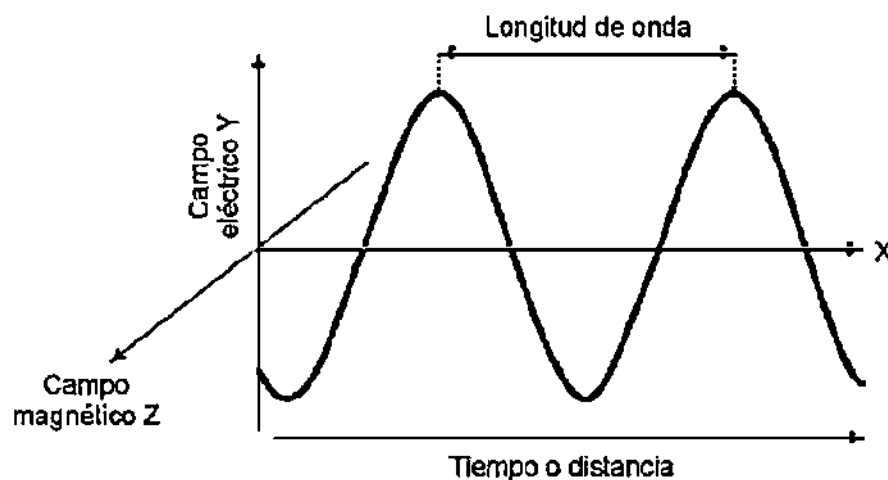


Figura 2.17. Onda electromagnética [121].

Se denomina espectro electromagnético al conjunto de todas las longitudes de onda de la radiación electromagnética. Las regiones del espectro electromagnético en orden creciente de longitud de onda y decreciente de energía son: rayos cósmicos, rayos γ , rayos X, ultravioleta, visible (UV-VIS), infrarrojo (IR), microondas y radio.

La relación de la energía con la frecuencia permite comprender que la energía de los fotones aumenta con la frecuencia y decrece con la longitud de onda, como se observa en la figura 2.18. Por esto, los efectos de los diferentes tipos de radiación sobre la materia se explican en función de la energía de sus fotones [122]. La radiación UV-VIS produce efecto sobre los electrones de enlace. Las energías son del orden de 1 a 25 eV. La zona del espectro electromagnético UV-VIS se divide a su vez en:

- a) La región del VIS: Comprende longitudes de onda de 400 a 900 nm.

- b) La región del UV cercano: Comprende de 190 a 400 nm
- c) La región del UV de vacío: Comprende de 10 a 190 nm.

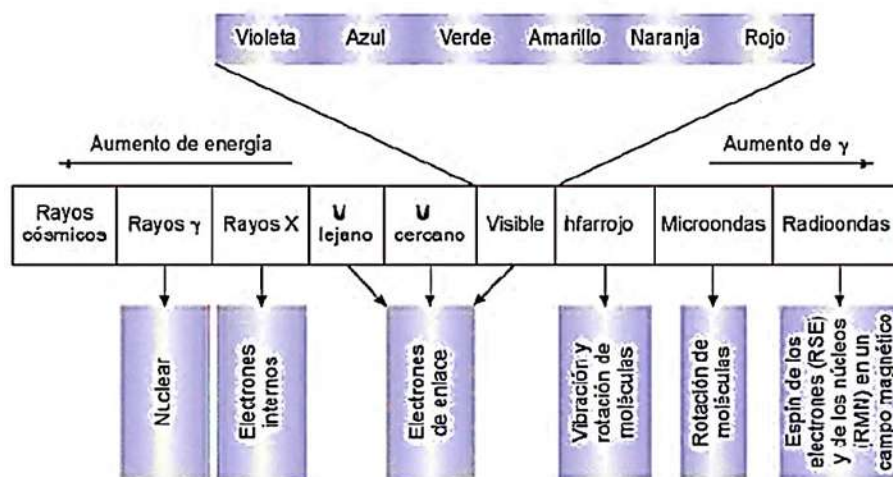


Figura 2.18. Regiones del espectro electromagnético y tipos de transiciones asociadas [83].

La espectroscopía ultravioleta visible es una técnica de medición de concentración de masa de elementos y compuestos (especies) químicos (análisis cuantitativo), cuyo principio es la interacción entre la energía electromagnética con la materia. En forma más específica la espectroscopía ultravioleta visible se fundamenta en medir la radiación monocromática absorbida por un elemento o molécula causante de desplazamientos electrónicos a capas superiores, estas transiciones determinan la región del espectro en la que tiene lugar la absorción [123].

2.3.5.3 Espectroscopía de Impedancia Eléctrica.

En el análisis de corriente directa (CD), la oposición al flujo de corriente se denomina resistencia ($R = V/I$). En el análisis de corriente alterna (CA), la relación correspondiente entre el voltaje y la corriente se denomina impedancia Z^* :

$$Z^* = V/i \quad (5)$$

Si existe una diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, es decir, la impedancia posee magnitud y fase, entonces, esta es una cantidad vectorial que comúnmente se representa en el plano

complejo y, cuya magnitud y dirección [124], pueden ser expresadas por las componentes Z' (real) y Z'' (imaginario):

$$Z^* = Z'(\text{resistivo}) - jZ''(\text{reactivo}) \quad (6)$$

Donde:

$$j = \sqrt{-1}$$

La Espectroscopía de Impedancia (EI) [125] está basada en la posibilidad de separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material, mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias. A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de polarización contribuyen a la impedancia, el valor total de ésta corresponde a la suma de todos los procesos.

A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos (con una constante de tiempo τ más grande) dejan de ser capaces de seguir al campo y, por tanto, dejan de contribuir al valor total de la impedancia. A altas frecuencias, sólo los procesos de polarización con una dinámica muy rápida subsisten [126]. Cuando un proceso deja de seguir al campo, se dice que ocurre una dispersión, y además de tener una frecuencia característica, puede ocurrir también que tenga un carácter bien definido. Los dos procesos de dispersión más simples son la relajación y la resonancia. Como en muchos otros aspectos de la EI, es muy útil recurrir a la representación de los fenómenos por medio de circuitos equivalentes para obtener una visión más clara. Una relajación se obtiene por medio de un circuito equivalente RC paralelo. La frecuencia de relajación corresponde a la condición de igualdad de impedancia en ambos brazos del circuito, es decir:

$$R = 1/\omega_x C \quad (7)$$

Donde:

R y C , son los componentes del circuito equivalente y,

ω_x , es la frecuencia angular ($\omega_x = 2\pi f_x$).

Para obtener la impedancia en un circuito o material se utilizan perturbaciones eléctricas de tipo sinusoidales (figura 2.19). Puede ser originada por una corriente o un potencial aplicado a la muestra la cual posee una gama de frecuencias características del material. Al momento de obtener

la respuesta se observa otra señal sinusoidal de idéntico periodo y distinta amplitud, desplazada cierto ángulo de fase.

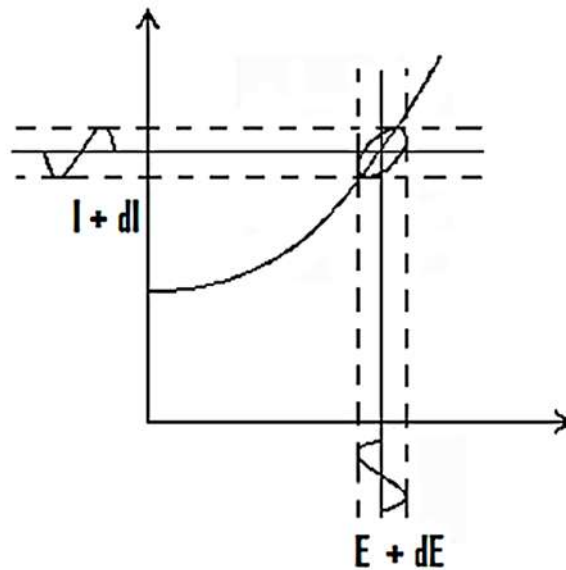


Figura 2.19. Representación de la obtención de figuras de Lissajous [127].

La señal y la corriente resultante de un sistema a una perturbación sinusoidal (ecuaciones 8 y 9) pueden ser usadas para calcular la impedancia en función de la frecuencia de la perturbación. La ecuación 5 muestra la frecuencia única.

$$v(t) = V_m \sin(\omega t) \quad (8)$$

$$i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta) \quad (9)$$

$$\nu \approx \frac{\omega}{2\pi} \quad (10)$$

Donde:

ω es la frecuencia,

v es el voltaje,

V_m es el voltaje máximo,

t es el tiempo,

i es la corriente,

I_m es la corriente máxima, y

θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente.

Cuando la frecuencia es cero se tiene un comportamiento puramente resistivo. La impedancia se puede encontrar en la ecuación 5, y la magnitud o módulo, en las ecuaciones 11 y 12. La figura 2.20 muestra la impedancia representada como un vector en el plano [126].

$$|Z(\omega)| = \frac{V_m}{I_m(\omega)} \quad (11)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (12)$$

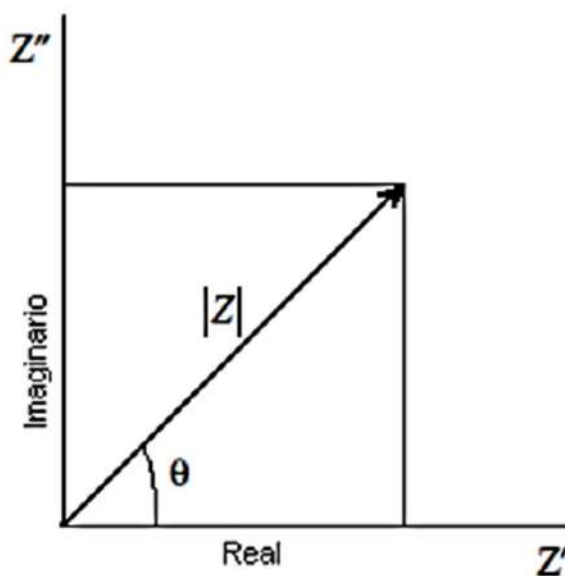


Figura 2.20. Gráfica de la Impedancia como un vector planar [126].

La técnica de espectroscopía de impedancia es frecuentemente aprovechada en la caracterización de propiedades eléctricas de materiales amorfos, monocristalinos y policristalinos. Se emplea para

evaluar las propiedades eléctricas de la mayoría de sistemas en estado sólido, tales como electrolitos sólidos, algunas clases de cerámicos y materiales magnéticos [128].

2.3.6 Técnicas de Análisis Térmico

2.3.6.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

Normalmente se conoce, de forma general, como análisis térmico al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la variación de temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado [129,130]. De acuerdo con esta definición, para que una técnica pueda ser considerada termo analítica, debe cumplir, necesariamente, tres condiciones:

- a) Debe medir una propiedad física.
- b) La medida tiene que venir expresada, directa o indirectamente, como función de la temperatura.
- c) La medida debe hacerse empleando un programa controlado de temperatura.

El cumplimiento de estas tres condiciones conjuntamente es necesario para que la técnica sea considerada como de análisis térmico.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry) mide por tanto las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento generalmente a velocidad constante. Por lo general, los instrumentos de DSC tienen mayor sensibilidad que los del análisis térmico diferencial (DTA, del inglés Differential Thermal Analysis) aunque estos últimos alcanzan mayores temperaturas de trabajo [131].

Todos los calorímetros se componen de una celda donde se produce el fenómeno térmico bajo estudio y otra segunda zona o bloque que rodea la celda. Dependiendo de la intensidad del intercambio de calor entre las dos zonas se podrían diferenciar tres tipos de calorímetros [132].

Para eliminar los efectos de las fluctuaciones de temperatura externa en el bloque del calorímetro suele haber dos medidores de flujo de calor conectados en oposición entre sí. Una de las celdas contendrá el sistema bajo estudio y la otra se utilizará como referencia. Esto permite la compensación de fenómenos parásitos debido a alteraciones externas y la estabilización de la línea

base [133]. Las curvas de DSC son muy similares a las de DTA, excepto en las unidades del eje de ordenadas, en el que se representa el flujo de calor por unidad de tiempo (figura 2.21). En este caso los picos positivos se deben a fenómenos endotérmicos y los negativos a procesos exotérmicos.

A medida que aumenta la capacidad calorífica con la temperatura, la corrida de una muestra real debería mostrar una leve pendiente ascendente a mayor temperatura. También se produce un cambio de ciclo en la línea inicial de la fusión, ya que la capacidad calorífica de un material fundido es mayor que la de un material sólido [129]. El agua es el patrón, con una capacidad calorífica de 1 J/M, lo que significa que se requiere 1 julio de energía por grado para calentar 1 cc de agua. A modo práctico, se utiliza el zafiro como patrón, ya que es un sólido estable y no cambia demasiado ni se contamina. También puede ser muy puro. Esto permite medir la capacidad calorífica y obtener números muy precisos [130].

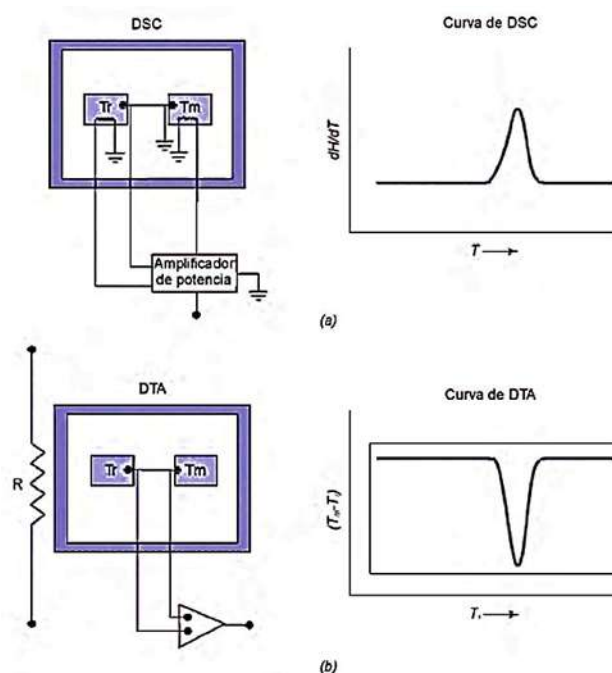


Figura 2.21. Diferencia entre las técnicas de a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y b) Análisis térmico diferencial (DTA) [83].

Como es sabido, por lo general la fusión se mide con un simple dispositivo de punto de fusión. Sin embargo, a menudo el número resulta impreciso y difícil de reproducir. Si se utiliza un instrumento de DSC para esta tarea, se obtendrá la temperatura de fusión de un sistema calibrado y altamente

preciso. Además, se proporciona mucha más información acerca de la muestra. Al medir el punto de fusión (T_m) en un instrumento DSC, no solo se obtiene el inicio de la fusión, el T_m , sino también la temperatura pico, que corresponde a una fusión completa en productos orgánicos y a la energía que se requiere para producir la transición de fusión. A esto se denomina entalpía de las transiciones y está asociada a la cristalinidad de los materiales [132].

2.4 Sinterización de Materiales

La pulvimetalurgia, comúnmente denominada sinterización, viene a ser un proceso de fabricación cuya finalidad es producir piezas compactando polvos metálicos, cerámicos o cermetes (metal + cerámica) [134].

La pulvimetalurgia es un proceso en el que la economía de material es máxima, con mínimas pérdidas de materia prima, comparado con el maquinado tradicional, en el que las pérdidas pueden llegar a un 50% del material. Ciertas aleaciones pueden ser logradas por la pulvimetalurgia a costos menores de lo que si fuesen producidas por la metalurgia convencional [135].

La posibilidad de conjugar piezas simples y partes sinterizadas representa un importante factor en la economía y reducción de los costos, con la preservación de la calidad del producto final [136].

La pulvimetalurgia permite la fabricación de piezas extremadamente complejas que serían imposibles de mecanizar por los procesos convencionales. Esta tecnología se basa en el prensado de polvos en moldes de metal y la consolidación de la pieza por calentamiento y control de temperatura. El resultado es un producto con forma deseada, buen acabado superficial, la composición química y las propiedades mecánicas controladas [137].

Ventajas:

- a) Pérdida mínima de la materia prima,
- b) El control estricto de la composición química,
- c) Buena tolerancia dimensional, eliminando las operaciones de mecanizado posteriores,
- d) Homogeneidad estructural y de propiedades,
- e) Buen acabado superficial,
- f) Un uso más eficiente de la energía,

g) Proceso fácil de automatizar.

Desventajas:

- a) Alto costo inicial de las herramientas, lo que requiere grandes producciones para amortizar la inversión,
- b) El tamaño y formato limitado de las piezas a producir,
- c) Impide el proceso posterior de soldadura, debido al deterioro de las propiedades físicas y químicas y a la porosidad de las piezas obtenidas.

La tecnología de la metalurgia de polvos se basa en el prensado de polvos en moldes de metal y consolidar pieza por calentamiento controlado. El resultado es un producto con forma deseada, buen acabado superficial, la composición química y las propiedades mecánicas controladas. El proceso de la metalurgia implica cuatro etapas básicas: la obtención, la mezcla, compactación y sinterización de polvos, como puede verse en las figuras 2.22 y 2.23 [138].

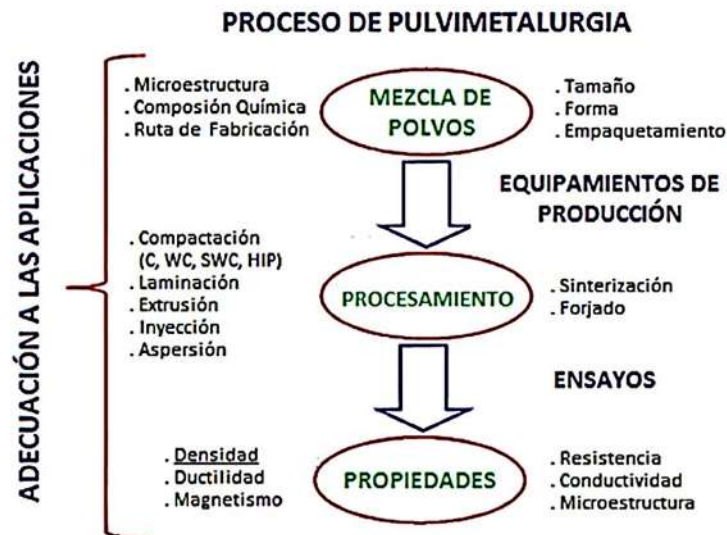


Figura 2.22. Procesos de la pulvimetalurgia [138].

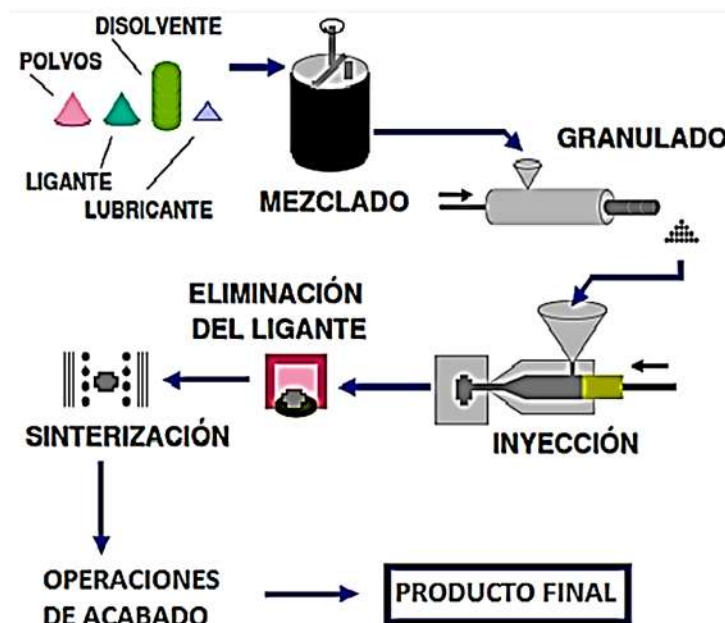


Figura 2.23. Pulvimetalurgia convencional, diagrama de flujo del proceso [138].

Existen dos tipos básicos de sinterización: la sinterización en estado sólido y la sinterización en estado líquido. La fuerza motora para que se produzca cualquier tipo de sinterización es la disminución de la energía libre superficial del conjunto de partículas. Esta disminución ocurre cuando desaparece la interface material/poro, que es sustituida por la interface material/material, cuando la porosidad desaparece. Estos dos tipos básicos de sinterización son capaces de densificar total o parcialmente la estructura, teniéndose que el primer tipo es posible si se logra una estructura con porosidad controlada, mientras que la eliminación total de la porosidad es más fácil lograrlo a través de la sinterización en estado líquido [139].

2.4.1 Sinterización en Estado Sólido (SES)

Si un ordenamiento de partículas con una composición en equilibrio de una sola fase es sometido a una temperatura lo suficientemente alta para que los mecanismos de transporte de masa lleguen a ser operativos, las áreas de las interfases sólido-vapor comienzan a decrecer y a formarse simultáneamente interfases sólido-sólido. A este proceso se le define como sinterización. La fuerza conductora básica para que este proceso tenga lugar es el resultado de la reducción de la energía libre del sistema.

Si un compacto ideal formado por partículas de una sola fase cristalina se somete a temperaturas suficientemente elevadas para que varios mecanismos de transporte de masas tengan lugar, después de un tiempo suficientemente grande el compuesto es caracterizado por una red sólida y una fase de poros interconectados. Conforme va progresando la sinterización, la fase porosa llega a ser discontinua y, eventualmente, eliminada. En este punto toda el área interfacial sólido-vapor ha sido eliminada y el compacto ha alcanzado su correspondiente densidad teórica. Esta situación, sin embargo, en la mayoría de los casos no constituye una configuración de mínima energía libre, puesto que las superficies internas (bordes de grano) pueden generalmente continuar migrando en el sentido de decrecer su área hasta alcanzar una configuración de mínima energía que corresponde con unos bordes de grano planos [140-142]. En el caso ideal el movimiento de los bordes de grano puede continuar hasta que todas las superficies internas sean eliminadas obteniéndose finalmente un monocristal.

En los sistemas reales a menudo se obtienen densidades menores que la teórica durante el proceso de sinterización, debido a que los poros pueden ser aislados en el interior de los granos como consecuencia de la movilidad de los bordes de grano. Aunque la energía libre no ha alcanzado su valor mínimo en tales sistemas, el cambio de energía libre con el tiempo llega a ser tan pequeño que en la práctica se puede suponer que el proceso de sinterización ha finalizado.

2.4.1.1 Fuerza Conductora para el Proceso de Sinterización

Desde el punto de vista termodinámico, la sinterización es un proceso térmicamente activado durante el cual un sistema particulado con una cierta composición química, en el equilibrio disminuye su energía libre total al decrecer la relación entre los tamaños de las áreas interfaciales sólido-vapor y sólido-sólido. El cambio en la energía libre del sistema, cuando las superficies interfaciales varían, se puede expresar de la forma:

$$\delta G_{sit} = \delta \int \gamma_{sv} dA_{sv} + \delta \int \gamma_{ss} dA_{ss} \quad (13)$$

Donde:

A_{sv} y A_{ss} = son las áreas de las superficies interfaciales sólido-vapor y sólido-sólido respectivamente.

γ_{sv} y γ_{ss} = son las tensiones superficiales de estas superficies.

La ecuación (13) indica que la variación de la energía libre viene dada por dos términos: el primero, debido al cambio en el área de contacto sólido-vapor, negativo, y el segundo debido al cambio en el área de contacto sólido-sólido, positivo. Cuando la suma de ambos términos es negativa es cuando hay sinterización.

Durante los últimos años se ha experimentado un gran avance en el conocimiento del proceso de sinterización y se ha puesto en evidencia la importancia del papel que desempeñan en la sinterización factores tales como la energía superficial del material, el transporte de masa y los límites de grano. Sin embargo, no ha sido propuesta una teoría cuantitativa y cualitativa válida, esto es debido principalmente al hecho de que no se conocen con exactitud los cambios geométricos que ocurren durante el proceso ni todos los factores que intervienen.

Han sido propuestos en esencia dos tipos de modelos. Unos estudian el problema de la difusión de materia en sistemas geométricos simples resolubles analíticamente, como el caso de una esfera y una placa o dos esferas. Los otros modelos estudian el compacto como un todo continuo, considerando, en general, el proceso dividido en tres etapas:

- a) Etapa inicial, durante la cual se forma un cuello entre las partículas, la porosidad es abierta, esto es: los poros están interconectados y no hay crecimiento de grano. La mayor parte de la contracción del compacto ocurre durante esta etapa.
- b) Etapa intermedia, durante la cual la porosidad sigue siendo abierta pero ya hay crecimiento de grano. La contracción continua, aunque en menor grado que en la etapa inicial. Esta etapa termina cuando se desconectan los poros.
- c) Etapa final, los poros están aislados, situados en los vértices de los granos. El crecimiento de grano continúa y los poros van disminuyendo hasta desaparecer. Coble [143] fue el primero que habló de estas tres etapas, introdujo un estado final alternativo a consecuencia de un crecimiento irregular y demasiado temprano de los granos, el cual no tiene tratamiento teórico debido precisamente a su irregularidad. En los sistemas ideales los bordes de los granos no empezarían a moverse hasta que todos los poros estuvieran aislados. En los sistemas reales, sin embargo, la presencia de un rango de tamaños y formas de las partículas, la anisotropía de las energías

interfaciales y superficiales y la inhomogeneidad en el empaquetamiento de las partículas, hace que el crecimiento de grano ocurra antes de que los poros estén aislados.

En general se han tenido en cuenta seis mecanismos de transporte de masa para la descripción del proceso: flujo viscoso, flujo plástico, difusión volumétrica, evaporación-condensación, difusión por borde de grano y difusión superficial como se observa en la figura 2.24. Los mecanismos más estudiados han sido difusión volumétrica y por borde de grano.

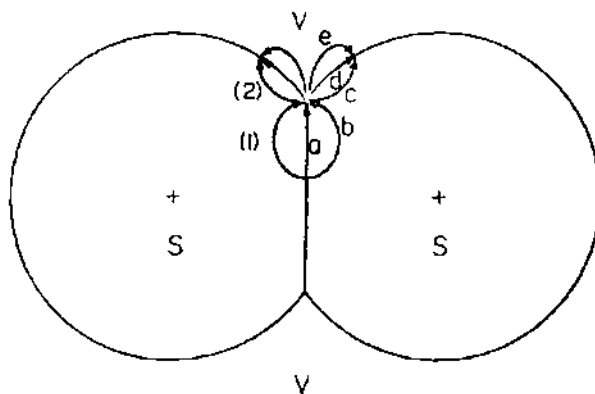


Figura 2.24. Diferentes mecanismos de transporte, a) Difusión por borde de grano, b y c) Difusión volumétrica, d) Difusión superficial, e) Evaporación-condensación [143].

Por lo que la sinterización en estado sólido, es el proceso donde se unen los polvos mediante calentamiento hasta una temperatura menor, pero cercana a su temperatura de fusión; esta elevada temperatura da la energía inicial a los átomos para su transporte hacia la zona de contacto de los polvos, mediante difusión a través del volumen, dislocaciones y/o superficie, y por mecanismos de evaporación-condensación. Esto genera cuellos entre partículas, como se observa en la figura 2.25 [144], formando fuertes ligaduras químicas que incrementan la resistencia de la pieza. Este proceso tiene muchas ventajas sobre la fundición tradicional; así, por ejemplo, se pueden lograr piezas de alta complejidad geométrica, con menores temperaturas de trabajo, ahorro de ambos, material y tiempo de mecanizado [145].

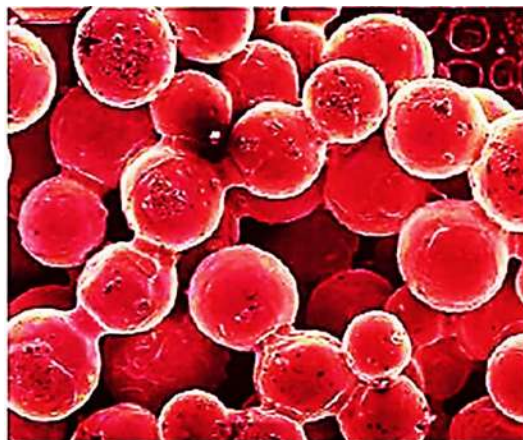


Figura 2.25. Imagen MEB de polvos de bronce sinterizados en estado sólido [144].

2.4.2 Sinterización en Estado Líquido (SEL)

La sinterización en estado líquido, tiene un proceso similar a la sinterización en estado sólido, con la diferencia de que el estado inicial es una mezcla de por lo menos dos tipos de polvos, uno de los cuales tiene menor temperatura de fusión que el otro. Al calentar los polvos, los que poseen menor punto de fusión, pasarán de estado sólido a líquido y deben poder mojar la superficie de la fase sólida, atrayendo las partículas sólidas debido a la fuerza de capilaridad. Posteriormente, ocurre el transporte de átomo de la fase sólida a través del líquido, desde las partículas pequeñas hacia las grandes, permitiendo un cambio de la forma de las partículas tal que genera un mayor empaquetamiento. A mayor cantidad de fase líquida se tendrá una mayor densificación [146].

Las distintas etapas del proceso de SEL, son las que se mencionan a continuación y se muestran en la figura 2.26 [147]:

a) Escurrimiento del líquido y reordenamiento: En esta etapa, el compacto en verde, responde a la acción de la capilaridad como un sólido viscoso. Como consecuencia, la tasa de densificación decrece continuamente. La cantidad de densificación debida al reordenamiento depende de la cantidad de líquido formado, del tamaño de partícula y de la solubilidad del sólido en el líquido. Normalmente partículas más finas producen un mejor reordenamiento. La obtención de una densidad completa (porosidad nula) es posible si en el reordenamiento se produce una cantidad de líquido suficiente. No obstante, este proceso puede ser inhibido mediante una alta densidad en verde o formas irregulares de partícula. Los contactos establecidos entre partículas, resultantes de

la compactación forman uniones sólidas durante el calentamiento, impidiendo así el reordenamiento [147].

b) Solución/Reprecipitación: La solubilidad de un grano en el líquido que lo rodea varía inversamente con su tamaño; es decir, los granos pequeños tienen mayor solubilidad que los granos gruesos. Esta diferencia en la solubilidad establece un gradiente de concentración en el líquido que impulsa la difusión de los átomos que forman el sólido hacia las partículas grandes, a través del líquido, produciendo un cambio de su forma. Tanto la solubilidad del sólido en el líquido como el transporte por difusión son criterios necesarios para la ocurrencia de esta etapa. La forma de los granos está determinada por las energías interfaciales relativas entre sólido líquido y sólido-sólido, la cantidad de líquido y cualquier anisotropía en la energía superficial del sólido [147].

c) Densificación final: En esta etapa, la densificación es más lenta debido a la existencia de una estructura sólida dentro del material que limita la evolución de la fase líquida e impide nuevos reordenamientos, aunque el crecimiento microestructural continúa produciéndose mediante difusión. Los poros residuales pueden crecer si contienen gas atrapado, disminuyendo la presión en su interior, dando como resultado un hinchamiento en el compacto. Por otro lado, los contactos entre granos permiten que se produzca una sinterización en estado sólido. Los fenómenos de difusión que conducen a un crecimiento de la superficie de contacto entre dichos granos pueden darse mediante disolución/reprecipitación, coalescencia de granos o difusión en estado sólido. En general, las propiedades de la mayoría de los materiales empleados en la sinterización en fase líquida se degradan si la etapa final se prolonga excesivamente, de aquí que en la práctica se prefieran tiempos cortos de sinterización (30-60 min), como se muestra en la figura 2.26 [147].

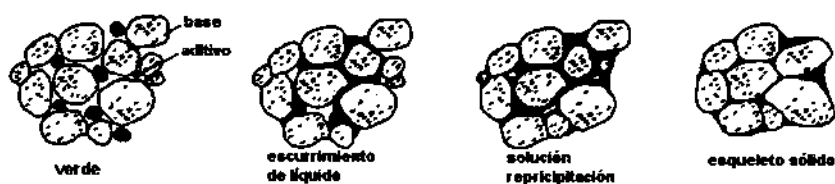


Figura 2.26. Esquema de cambios microestructurales como parte de las etapas del proceso de SEL [147].

Para el presente trabajo de investigación, se llevó a cabo la sinterización de los polvos de ZnO por medio del sinterizado en estado sólido (SES), debido a que es la técnica que mejor se ajusta a las

necesidades del material, además de que se cuenta con el equipo necesario para realizarlo. Como ya se mencionó anteriormente, el sinterizado en estado sólido proporcionará las piezas finales de ZnO con las que se podrá trabajar la última etapa de la investigación.

2.5 Óxido de Zinc

El ZnO tiene una amplia banda prohibida de energía (3.37 eV a temperatura ambiente). Por esto, sus aplicaciones potenciales más comunes son en diodos láser y diodos emisores de luz (LEDs light emitting diodes) [148]. Algunas aplicaciones optoelectrónicas del ZnO se traslapan con las del GaN, el cual tiene una banda prohibida de energía similar (~ 3.4 eV a temperatura ambiente). Comparado con el GaN el ZnO tiene más energía de enlace en los excitones (~ 60 meV, 2.4 veces la energía térmica a temperatura ambiente), lo que resulta en una emisión brillante a temperatura ambiente del ZnO.

El ZnO puede ser combinado con GaN para aplicaciones en LEDs. Por ejemplo, como una capa de óxido conductor transparente y nano estructuras de ZnO proporcionan un mejor desacoplamiento de luz [149]. Otras propiedades favorables del ZnO en aplicaciones electrónicas incluyen su estabilidad a radiación de alta energía y a químicos húmedos [150]. La resistencia a la radiación [151] hace al ZnO un candidato adecuado para aplicaciones en el espacio. El ZnO es el candidato más prometedor en el campo de los láseres aleatorios para producir una fuente de láser UV de inyección electrónica. Las puntas de nano rodillos de ZnO dan como resultado un fuerte aumento de campo eléctrico. Por lo que pueden ser usados como emisores de campo [152].

Las capas de ZnO dopadas con aluminio son usadas como electrodos transparentes. Los constituyentes Zn y Al son más económicos y menos tóxicos comparados con los que se usaba, generalmente óxido de indio y estaño (ITO). Una aplicación que ha empezado a estar comercialmente disponible es el uso de ZnO como contacto frontal para celdas solares o de pantallas de cristal líquido [153].

Los transistores de película delgada transparente (TTFT) pueden ser producidos con ZnO. Como transistores de efecto de campo, pueden no necesitar una unión p-n [154] evitando los problemas del dopaje tipo p del ZnO. Algunos de los transistores y efecto de campo pueden incluso usar nano rodillos de ZnO como canales de conducción [155].

2.6 Enfoques Sobre el Material de Estudio

El material elegido para ser estudiado en este trabajo de investigación es el óxido de zinc (ZnO), por ser un compuesto que presenta poco estudio en el ámbito de nanopartículas densas de morfología diversa y micropartículas hexagonales mesoporosas, aunque en estos últimos años se ha comenzado a realizar más investigación al respecto.

2.6.1 Propiedades del Óxido de Zinc

El ZnO puro es un polvo blanco, en la naturaleza se encuentra de manera natural como el mineral cincita, el cual usualmente contiene manganeso y otras impurezas que le confieren un color entre amarillo y rojo [156], como se muestra en la figura 2.27. El óxido de zinc cristalino es termocrómico, cambiando de blanco a amarillo cuando es expuesto al calor, y volviendo a ser blanco cuando se enfría [157]. Este cambio de color es causado por una pequeña pérdida de oxígeno al ambiente a altas temperaturas, lo cual forma Zn^{1+x}O no estequiométrico, donde a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $x = 0.00007$ [157].

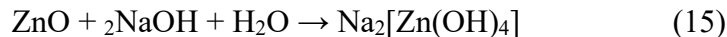


Figura 2.27. El mineral cincita visto en su estado natural [158].

El óxido de zinc es un óxido anfótero. Es casi insoluble en agua, pero sí soluble en muchos ácidos, tales como el ácido clorhídrico:

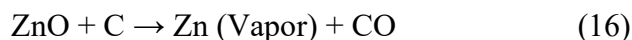


Las bases también degradan este sólido formando zincatos solubles:



El ZnO reacciona lentamente con ácidos grasos y aceites para producir los correspondientes carboxilatos, tales como el oleato o el estearato. El ZnO forma productos similares al cemento cuando es mezclado con una solución fuerte acuosa de cloruro de zinc y estos son mejor conocidos como hidroxicloruros de zinc [159]. Este cemento era usado en odontología [160]. También forma un material parecido al cemento cuando es tratado con ácido fosfórico. El mayor compuesto producido por la reacción al formar el cemento de fosfato de cinc es la hopeita $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El ZnO se descompone en vapor de zinc y oxígeno alrededor de los 1975 °C con presión de oxígeno estándar. En una reacción carbotérmica, el calentar con carbón convierte el óxido en vapor de zinc con menores temperaturas (cerca de 950 °C) [161].



El óxido de zinc puede reaccionar violentamente con polvo de aluminio y magnesio, con caucho clorado y aceite de linaza caliente provocando fuego y riesgo de explosión [162,163].

El óxido de zinc se cristaliza en dos formas principalmente, hexagonal tipo wurtzita [164] y blenda cúbica de zinc. La estructura wurtzita es más estable en condiciones estándar y por lo tanto es más común. La forma de blenda de zinc puede ser estabilizada al formar el ZnO en sustratos con estructura cúbica enrejada. En ambos casos, el centro del zinc y el óxido son tetraédricos, la más característica geometría del Zn (II). El ZnO se convierte en sal de roca a presiones relativamente altas, cerca de 10 GPa [165].

Las poliformas hexagonal y blenda de zinc no tienen simetría de inversión (el reflejo de un cristal relativo a cualquier punto, no lo transforma en sí mismo). Esta y otras propiedades de simetrías enrejadas resultan en la piezoelectricidad de la forma hexagonal y de la blenda de zinc del ZnO, y la piroelectricidad de la forma hexagonal del ZnO.

La estructura hexagonal tiene el grupo puntual 6 mm o C_{6v} , y su grupo espacial es $P6_3mc$ o $C_{6v}4$. Los parámetros de red son $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.2 \text{ \AA}$, con una proporción $c/a \sim 1.60$, cercano al valor ideal de una celda hexagonal $c/a = 1.633$ [166].

Como en casi todos los materiales de los grupos II-VI, el enlace del ZnO es iónico ($\text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$) con los radios correspondientes de 0.074 nm para el Zn^{2+} y 0.140 nm para el O^{2-} . Esta propiedad hace que se prefiera la formación de la estructura wurtzita en lugar de la blenda de zinc [167]. Debido a la polaridad de los enlaces Zn-O, los niveles del zinc y el oxígeno están eléctricamente cargados. Para mantener la neutralidad eléctrica, esos niveles se reconstruyen en el nivel atómico de la mayoría de los materiales relativos, pero no para el ZnO⁻ sus superficies son atómicamente planas, estables y no presentan reconstrucción. Esta anomalía del ZnO no se ha podido explicar aún [168].

El ZnO es un material relativamente blando con una dureza aproximada de 4.5 en la escala de Mohs [169].

Sus constantes elásticas son menores que aquellas de los semiconductores relevantes de los grupos III-V, tales como el GaN. La alta capacidad calorífica y conductividad térmica, baja expansión química y alta temperatura de fusión del ZnO son propiedades benéficas para las cerámicas [170]. El ZnO exhibe un fonón óptico de muy larga vida E2 (bajo) con un tiempo de vida útil de hasta 133 ps a 10 K [171].

Entre los semiconductores tetraédricamente unidos, se ha fijado que el ZnO tiene el mayor tensor piezoeléctrico, o al menos uno comparable a aquellos del GaN y AlN [170]. Esta propiedad lo hace un material de importancia tecnológica para diversas aplicaciones piezoeléctricas, las cuales requieren una amplia unión electromecánica.

Para el uso industrial, el ZnO se produce mediante tres procesos principales [170]:

1. Proceso indirecto

En el proceso indirecto o francés, el zinc metálico es derretido en un crisol de grafito y vaporizado a temperaturas superiores a los 907 °C (típicamente cercanas a los 1000 °C). El vapor de zinc reacciona con el oxígeno del aire para formar el ZnO, acompañado por un descenso en su temperatura y luminiscencia brillante. Las partículas de óxido de zinc son transportadas a un ducto de enfriamiento y recolectadas en una bolsa. Este método indirecto se popularizó gracias a Le Claire (Francia) en 1844 y por ello es comúnmente conocido como el proceso francés. El producto normalmente consiste de partículas de óxido de zinc aglomeradas con un tamaño promedio de 0.1 micrómetros. Por el peso, la mayoría del óxido de zinc del mundo es manufacturado mediante el proceso francés [170].

2. Proceso directo

El proceso directo o americano empieza con diversos compuestos de zinc contaminados, tales como minerales de zinc o fundiciones de subproductos. Los precursores de zinc son reducidos (reducción carbotérmica) mediante calentamiento con una fuente de carbón como antracita para producir vapor de zinc, el cual es oxidado como en el proceso indirecto. Debido a la baja pureza del material de origen, el producto final también presenta baja calidad en el proceso directo comparada a la del indirecto [170].

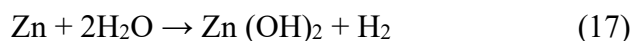
3. Proceso químico húmedo

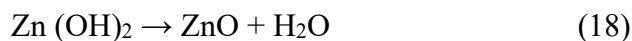
Una pequeña cantidad de la producción industrial involucra el proceso químico húmedo, el cual empieza con soluciones acuosas de sales purificadas de zinc, de las que el carbonato de zinc o el hidróxido de zinc son precipitados. Después el precipitado es filtrado, lavado, secado y calcinado a temperaturas de aproximadamente 800 °C [170].

Existe un amplio número de métodos especializados para producir ZnO para estudios científicos y diferentes aplicaciones. Estos métodos se pueden clasificar por la forma del ZnO resultante (abultado, película delgada, nanocables), temperatura (“baja” que es cercana a la temperatura ambiente o “alta”, que es $T \sim 1000$ °C), tipo de proceso (descomposición de vapor o desarrollo de solución) y otros parámetros.

Cristales individuales grandes pueden ser desarrollados por transporte de gas (disposición fase de vapor), síntesis hidrotérmica [171,172] o por fusión. Sin embargo, debido a la alta presión de vapor del ZnO, producirlo por fusión es problemático. La producción por transporte de gas es difícil de controlar, dejando el método hidrotérmico como el de preferencia. Las películas delgadas pueden ser producidas por disposición química de vapor, epitaxia metal orgánica en fase vapor, electrodeposición, disposición por láser pulsado, pulverización catódica (sputtering), síntesis sol-gel, disposición de capa atómica y atomizador de pirolisis.

El polvo ordinario de óxido de zinc puede ser producido en el laboratorio al electrolizar una solución de bicarbonato de sodio con un ánodo de zinc. El hidróxido de zinc y el gas de hidrógeno son producidos. El hidróxido de zinc al ser calentado se descompone en óxido de zinc.





Las nano estructuras de ZnO pueden ser sintetizadas en una variedad de morfologías incluyendo nano cables, nano bastones, tetrápodos, nano cintas, nano flores, nano partículas, entre otras, como se puede observar en la figura 2.28. Las nano estructuras pueden ser obtenidas con la mayoría de las técnicas mencionadas anteriormente, en ciertas condiciones, y también con el método vapor-líquido-sólido [173].

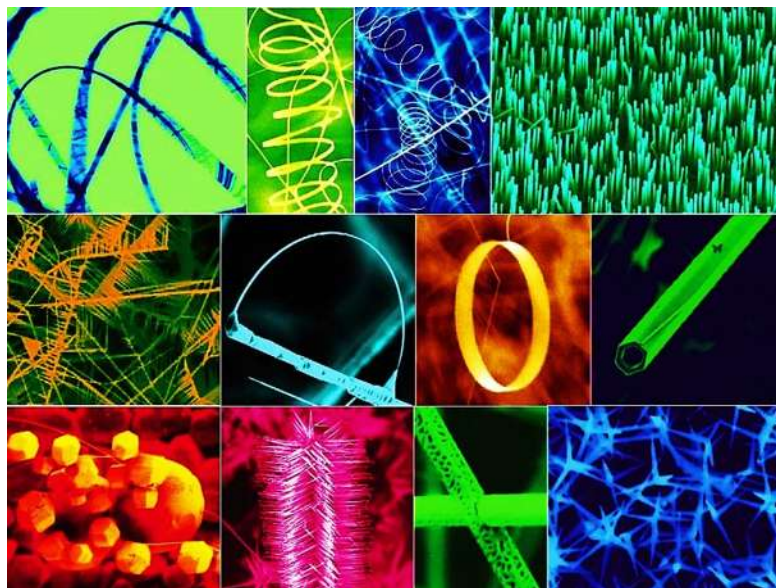


Figura 2.28. Nanoestructuras de ZnO sintetizadas en condiciones controladas [174].

Las nano estructuras como barras del ZnO pueden ser producidas por métodos acuosos, los cuales son económicos, escalables y amigables con el ambiente. La producción ocurre a temperaturas relativamente bajas, compatibles con sustratos orgánicos flexibles; no hay necesidad del uso de catalizadores metálicos, y por lo tanto puede ser integrado con tecnologías de silicio bien desarrolladas. Además, existe una variedad de parámetros que pueden ser sintonizados para controlar efectivamente la morfología y las propiedades del producto final.

Los métodos químicos húmedos se han mostrado como una técnica poderosa y versátil para producir nano estructuras de una dimensión de ZnO [175]. La síntesis es típicamente llevada a cabo a temperaturas de cerca de 90 °C, en una solución acuosa equimolar de nitrato de zinc y hexamina, el último proporcionando el entorno básico. Algunos aditivos, como el polietilenglicol o la

polietilenimina, pueden mejorar el aspecto de los nano cables de ZnO [176]. El dopaje de los nano cables de ZnO se ha logrado por la adición de otros nitratos metálicos a la solución de producción [177]. La morfología de las nano estructuras resultantes puede ser sintonizada al cambiar los parámetros relacionados a la composición del precursor (como la concentración de zinc y pH) o al tratamiento térmico (como la temperatura y el ritmo de calentamiento) o al realizar un tratamiento con vapor [178,179].

Los nano cables de ZnO alineados en silicio pre cimentado, los sustratos cristal y nitrato de galio han sido desarrollados en soluciones acuosas usando sales de zinc acuosas como el nitrato de zinc y el acetato de zinc en ambientes básicos [180]. Los sustratos pre cimentados con ZnO crean sitios para la nucleación homogénea de los cristales de ZnO durante la síntesis. Los métodos comúnmente pre cimentados incluyen descomposición térmica de cristallitos de acetato de zinc, recubrimiento por centrifugación de nano partículas de ZnO y el uso de métodos de disposición física de vapor para depositar el ZnO en delgadas películas [181,182].

La pre cimentación puede realizarse en conjunción con procedimientos de modelado de arriba hacia abajo tales como la litografía por haz de electrones y la litografía de nano esfera para designar los sitios de nucleación antes del desarrollo. Los nano cables de ZnO alineados pueden ser usados en celdas solares sensibilizadas por colorante y en dispositivos de emisión de campo [183,184].

2.7 Aplicaciones del Óxido de Zinc

Las aplicaciones del polvo de óxido de zinc son numerosas, se mencionan algunas a continuación. La mayoría de las aplicaciones explotan la reactividad del óxido como precursor de otros compuestos de zinc. Para aplicaciones en la ciencia material, el óxido de zinc tiene un alto índice de refracción, alta conductividad térmica, propiedades eléctricas, antibacterianas y de protección UV. Por lo tanto, es añadido a materiales y productos incluyendo plásticos, cerámicas, cristales, cemento [185], caucho, lubricantes [169], pinturas, ungüentos, adhesivos, selladores, fabricación de concreto, pigmentos, comidas, baterías, ferritas, retardadores de fuego, entre otros [186].

2.7.1 Manufactura de Caucho

Entre el 50% y el 60% del ZnO es usado en la industria del caucho [187]. El óxido de zinc junto con el ácido esteárico es usado en la vulcanización del caucho [188]. La adición del ZnO también protege al caucho de hongos y luz UV.

2.7.2 Medicina

El óxido de zinc como una mezcla con cerca de 0.5% de óxido de fierro III (Fe_2O_3) es llamado calamina y es usado en la loción de calamina. Dos minerales, cincita y hemimorfita, han sido llamados calamina históricamente. Cuando se mezcla con eugenol, un ligando, el óxido de zinc eugenol es formado, el cual tiene aplicaciones como regenerador y prostodoncia en odontología [160,189].

Reflexionando las propiedades básicas del ZnO, las partículas finas del óxido tienen propiedades desodorizantes y antibacterianas [190] y es por ello que se agregan a materiales como la fábrica de algodón, caucho, productos de cuidado bucal [191], y empaquetado de comida [192]. La acción antibacterial mejorada de las partículas finas comparadas con el material abultado no es exclusivo del ZnO y es observado en otros materiales como la plata [193]. Esta propiedad resulta del incremento del área de superficie de las partículas finas.

El óxido de zinc es ampliamente usado para tratar una variedad de condiciones en la piel, en productos como polvo para bebés y cremas protectoras para tratar rozaduras, crema de calamina, champús anti caspa, y ungüentos antisépticos [194]. Es también un componente en cintas (llamada “cinta de óxido de zinc”) usada por atletas como vendaje para prevenir daño de tejidos blandos durante sus entrenamientos [195].

El óxido de zinc puede ser usado en ungüentos, cremas y lociones para proteger contra quemaduras por el sol y otros daños a la piel causados por la luz ultravioleta. Tiene el más amplio espectro de reflexión de rayos UVA y UVB que es aprobado para el uso en bloqueadores solares de los Estados Unidos por la Administración de Drogas y Comida (Food and Drug Administration o FDA por sus siglas en inglés) [196], y es completamente foto estable [197].

Se ha demostrado que el ZnO nano que tiene un tamaño promedio de 20 nm y 45 nm, puede mejorar la actividad antibacterial de la ciprofloxacina contra *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* in

vitro. El efecto de mejoramiento en este nano material es dependiente de la concentración contra todas las cepas examinadas [198].

2.7.3 Aditivo de Comida

El óxido de zinc es añadido a muchos productos alimenticios, incluyendo cereales de desayuno, como fuente de zinc [199], un nutriente necesario (sulfato de zinc también es usado con el mismo propósito). Algunas comidas pre empaquetadas incluyen cantidades traza de ZnO, aunque no sea destinado como nutriente.

2.7.4 Pigmento

El blanco de zinc es usado como pigmento en pinturas y es más opaco que el litopón, pero menos opaco que el dióxido de titanio [200]. Es también usado como revestimiento para papel. El blanco chino es un grado especial de blanco de zinc usado en los pigmentos de los artistas. El uso de blanco de zinc (óxido de zinc) como pigmento en la pintura en óleo empezó a mediados del siglo XVIII [201]. Ha reemplazado al blanco de plomo y fue usado por pintores como Böcklin, Van Gogh [202], Manet, Munch, entre otros. Es también un ingrediente principal del maquillaje mineral (CI 77947) [203].

2.8 Materiales Porosos

La porosidad en estado sólido es un tema de gran atención en la ciencia de los materiales, este es un ejemplo importante de cómo la investigación fundamental impulsada por la curiosidad en estructuras inorgánicas complejas puede ensamblarse de manera controlada, en última instancia, puede conducir a materiales novedosos con beneficio social.

El campo de los materiales porosos, sin embargo, ha experimentado un desarrollo dramático en las últimas décadas, particularmente con el uso cada vez más rutinario de sondas estructurales avanzadas para estudiar la estructura y dinámica del estado sólido. La porosidad en materiales inorgánicos ahora se extiende desde la nano escala hasta la macro escala y es un área muy

investigada, particularmente porque la idea de diseño en síntesis se está realizando mediante el control de la química de la solución en la cristalización de estructuras extendidas complejas.

2.8.1 Materiales de Estructura Organometálica

En los últimos años ha habido un rápido crecimiento en la apreciación de los materiales moleculares no solo como arreglos de entidades moleculares discretas, sino como redes infinitas capaces de efectos cooperativos interesantes. Este desarrollo ha surgido en muchos frentes y ha visto el surgimiento de propiedades químicas y físicas más comúnmente asociadas con sólidos no moleculares como la porosidad, el magnetismo y la conductividad eléctrica.

Estos materiales consisten en el enlace de iones metálicos o grupos de iones metálicos a través de puentes coordinativos para formar estructuras que pueden ser unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensional (3D) en su conectividad [204].

En el sentido más amplio, el uso de la química de coordinación para producir materiales de estructura ha estado desde el descubrimiento del azul de Prusia hace más de 300 años, con desarrollos a lo largo del último siglo que proporcionaron una serie de redes de estructura que abarcan una gama de diferentes tipos de ligandos [205,206]. La rápida expansión de este trabajo inicial en familias de materiales estructuralmente más sofisticadas puede atribuirse a dos desarrollos: En primer lugar, a la explotación de la fuerte direccionalidad de la unión por coordinación ha permitido cierto grado de diseño de materiales (la denominada "ingeniería de cristales") en la síntesis de las fases de la estructura. En segundo lugar, la capacidad de construir materiales de una manera en gran medida predictiva ha llevado a la aparición de una serie de nuevas propiedades para estos materiales. Esto incluye más notablemente la porosidad, como se ve en la capacidad de soportar un volumen de microporos vacíos extenso, para mostrar altos grados de selectividad y reversibilidad en la adsorción/desorción y el intercambio de huéspedes, y para poseer una actividad catalítica heterogénea. La adopción de este enfoque se ha inspirado en parte en el uso sofisticado de las arquitecturas moleculares por parte de la naturaleza para lograr una función específica, que abarca al huésped-huésped, por ejemplo, bombeo de iones, catálisis enzimática y transporte de oxígeno, mecánica, por ejemplo, acción muscular. Tras los rápidos desarrollos recientes, ahora se reconoce bien el inmensamente rico potencial de las estructuras organometálicas (MOF, por sus siglas en inglés) como sólidos funcionales.

2.8.1.1 Porosidad

La investigación de la química huésped-huésped en redes moleculares tiene una larga historia. Tras las primeras demostraciones de la inclusión de huéspedes en varias clases de sólidos moleculares, se produjeron avances importantes a mediados del siglo XX con las primeras racionalizaciones estructurales de las propiedades huésped-huésped frente al conocimiento cristalográfico detallado.

Entre las primeras clases de compuestos de inclusión molecular que se investigaron por sus propiedades reversibles de intercambio de huéspedes se encontraban sistemas discretos como los clatratos de Werner y varios clatratos orgánicos (por ejemplo, hidroquinona, urea, compuesto de Dianin, etc.), en los que las redes del huésped se mantienen juntas por interacciones intermoleculares tales como enlaces de hidrógeno, y una serie de sistemas marco (por ejemplo, clatratos de Hofmann y la familia del azul de Prusia), en los que las redes del anfitrión se construyen mediante enlaces de coordinación [205,206].

Si bien las excelentes capacidades huésped-huésped de los marcos enlazados coordinadamente se han apreciado durante muchas décadas, la extensión de esta estrategia a una amplia gama de metales, metaloligandos y ligandos orgánicos ha sido un desarrollo relativamente reciente. Los esfuerzos concertados en esta área comenzaron en la década de 1990 siguiendo la delineación de principios de diseño amplios [204] y la demostración de la adsorción selectiva de huéspedes [207].

En particular, estos desarrollos surgieron en paralelo con el uso de enlaces de coordinación para formar sistemas metalosupramoleculares huésped-huésped discretos [208]. Desde entonces, se han desarrollado varias familias diferentes de material con puentes coordinativos, cada una de las cuales explota las muchas características atractivas conferidas por el enfoque del vínculo de coordinación.

2.8.1.1 Eliminación de Plantillas

Se requiere la eliminación de la plantilla de tensioactivo del material mesoestructurado de tensioactivo inorgánico compuesto formado inicialmente para abrir los poros después de la síntesis de estos materiales. Normalmente, esto se hace quemando la plantilla orgánica a altas temperaturas en un horno de incineración. Esto se puede hacer en el aire [209], aunque algunos grupos prefieren calcinar bajo un flujo de nitrógeno o secuencialmente bajo nitrógeno seguido de oxígeno. Se ha demostrado que los silicatos con plantilla de tensioactivo conservan su estructura al calentar en

atmósferas secas hasta 850 °C, aunque en atmósferas húmedas el colapso de los poros comienza por debajo de 800 °C [210]. Generalmente se utilizan temperaturas de calcinación de 500-600 °C durante periodos de 3 h toda la noche, con rampas de temperatura de 1-2 °C min⁻¹.

El segundo método de eliminación de plantillas comúnmente utilizado es mediante lavado con disolvente, que es de particular importancia para la eliminación de plantillas de sílices organomodificadas preparadas con grupos orgánicos colgantes en las paredes de los poros o de bis-silanos para incorporar grupos orgánicos en la estructura [211-216].

Se pueden lograr condiciones aún más suaves para la eliminación de la plantilla utilizando fluidos supercríticos, como el dióxido de carbono [217-220]. El tratamiento con CO₂ supercrítico solo es eficaz para eliminar las plantillas de copolímero tribloque de los silicatos de plantilla, sin embargo, la inclusión de alcohol mejora la eficacia de extracción de las plantillas de tensioactivo iónico.

Se ha demostrado que el uso del tratamiento con UV/ozono para descomponer el tensioactivo en el aire a temperatura ambiente elimina completamente el tensioactivo de los poros, tanto para polvos mesoporosos [221], como para películas delgadas [222]. La condensación de la sílice es promovida por la luz ultravioleta, simultáneamente con la remoción del surfactante. También se ha demostrado que la luz ultravioleta junto con soluciones diluidas de peróxido de hidrógeno es eficaz para eliminar la plantilla [222].

Se ha demostrado que la digestión por microondas es eficaz para eliminar las plantillas de los materiales mesoporosos [223]. Las muestras de polvo se suspendieron en soluciones acuosas de mezcla de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno y se trataron en un sistema de microondas que funcionaba a aproximadamente 1200 W durante 2 min.

2.8.2 Materiales de Óxido Metálico de Transición Mesoporosa

Los óxidos metálicos cristalinos mesoporosos ordenados se han sintetizado utilizando métodos de plantilla, que generalmente se dividen en el "método de plantilla blanda" y el "método de plantilla dura", según la naturaleza de las plantillas [224].

2.8.2.1 Método de Plantilla Suave

A principios de 1990, se informó de una estrategia para preparar sílice mesoporosa ordenada [225-228]. Mediante el uso de un conjunto de tensioactivos orgánicos como plantillas, se sintetizaron materiales híbridos de sílice orgánicos hexagonales o cúbicos ordenados. Después de retirar las plantillas, se obtuvo sílice mesoporosa hexagonal o cúbica ordenada (figura 2.29) [229,230]. Fue difícil producir óxidos de metales de transición cristalinos mesoporosos ordenados, debido a la necesidad de tratamiento térmico para eliminar las plantillas y la cristalización de los óxidos de metales de transición de la pared. En condiciones de calcinación, la estructura mesoporosa de los óxidos de metales de transición es menos estable que la de la sílice. La reacción redox y la sinterización durante la calcinación destruyen la estructura mesoporosa.

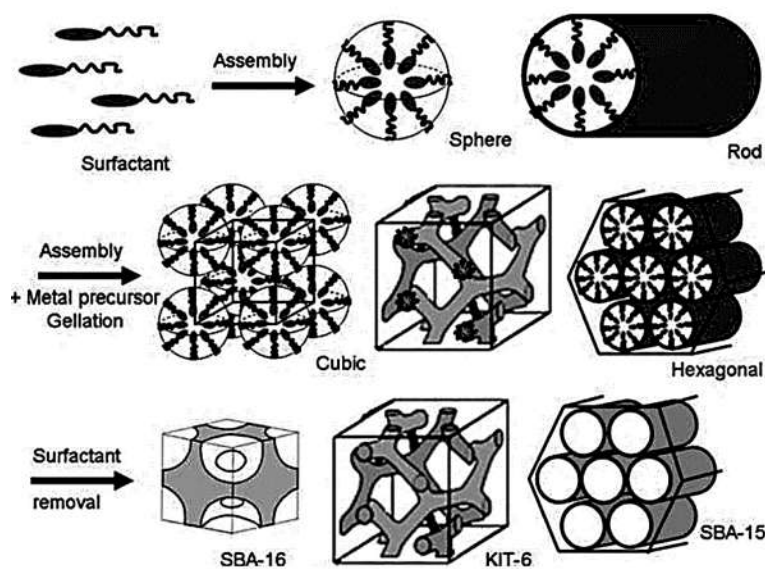


Figura 2.29. Ilustración esquemática del método de plantilla blanda [229].

El primer óxido de metal de transición cristalino mesoporoso se informó en 1997 para los óxidos de manganeso utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla [231]. En 1998 se informó de un método general para producir óxidos de metales de transición cristalinos mesoporosos utilizando un tensioactivo no iónico de copolímero tribloque como molde [232,233].

El espesor de pared de los materiales preparados usando un copolímero tribloque es mayor que el de los materiales preparados usando otros tensioactivos iónicos, y este método es adecuado para preparar una variedad de óxidos de metales de transición cristalinos mesoporosos. Se ha informado

de la optimización de los métodos generales (tensioactivos, aditivos y eliminación de plantillas) [234].

Como un caso raro, se informó la preparación de óxido de hierro o níquel mesoporoso. Sin embargo, el óxido de níquel tiene una pared amorfa y el óxido de hierro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristalino) tiene mesoporos de agujero de gusano desordenados [235,236].

Recientemente, se han informado nuevos métodos de cristalización para óxidos amorfos mesoporosos que utilizan ensamblaje combinado por el método químico blando y duro [237] y el método de refuerzo de pared en dos pasos [238-240].

2.8.2.2 Método de Plantilla Dura

El otro método para preparar materiales mesoporosos ordenados es el llamado "método de plantilla dura" que utiliza sílice mesoporosa dura o plantillas de carbono replicadas. Los precursores metálicos se rellenan en plantillas duras. En este método, el tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura más alta sin colapso estructural y se pueden obtener materiales altamente cristalizados [241] (figura 2.30). Es necesaria la infiltración de una cantidad suficiente de precursores metálicos en los mesoporos. La forma más sencilla es mezclar sílice mesoporosa en una solución etanólica de sales metálicas y luego evaporar el etanol. Se aplicó el método de impregnación con "dos disolventes", en el que se mezcla una suspensión de sílice mesoporosa en hexano seco con una solución acuosa de nitrato metálico y luego se seca, para completar la infiltración [242-244].

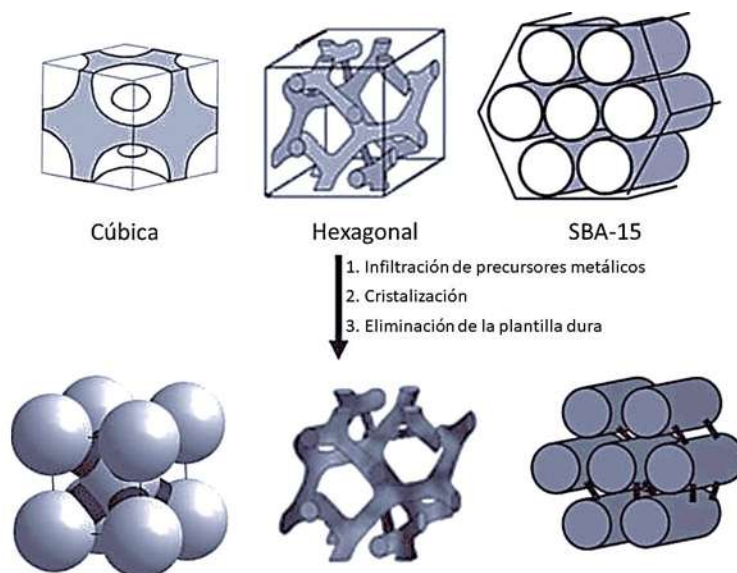


Figura 2.30. Ilustración esquemática del método de plantilla dura [224].

Los precursores metálicos se pueden calcinar a una temperatura superior a 400 °C, que es el límite de temperatura para el método de plantilla blanda. La alta temperatura convierte a los materiales amorfos en materiales cristalinos. Con frecuencia se observan monocristales porosos, en los que los poros se encuentran en un solo cristal.

Capítulo III. Desarrollo Experimental

Durante el trabajo de investigación, se llevó a cabo el siguiente desarrollo experimental en las diferentes etapas del proceso, para obtener el producto esperado.

1. Síntesis de las nanopartículas densas y micropartículas mesoporosas de óxido de zinc mediante el método sol-gel con tratamiento hidrotérmico.
2. Caracterización de las muestras de polvo de ZnO mediante las técnicas de difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía por dispersión de energía, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía ultravioleta visible, análisis de tamaño de partícula, análisis por el método Brunauer-Emmett Teller, calorimetría diferencial de barrido, entre otros.
3. Sinterización de los polvos de ZnO a tres temperaturas diferentes 672°C, 720°C y 690°C, obtenidas del análisis por calorimetría diferencial de barrido.
4. Caracterización de las pastillas sinterizadas de ZnO mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de impedancia eléctrica.

De los experimentos realizados, se obtuvieron diversos resultados en cuanto a la forma, tamaño y distribución de las partículas de ZnO, esto debido a la variación de algunos parámetros como el precursor, la relación molar del agente precipitante y la temperatura. Dichos resultados se analizaron y se agruparon de acuerdo a los parámetros de síntesis similares, para dar paso a diversos grupos de muestras con características similares, por lo que se continuó con una segunda corrida de experimentos más acotando las variables de las muestras.

Una vez llevada a cabo la segunda corrida de síntesis, se realizó el mismo análisis y selección de muestras con características semejantes, hasta llegar a obtener las muestras donde se obtuvieron las micropartículas mesoporosas, se trabajó además de la síntesis, la etapa de sinterización y caracterización de impedancia eléctrica.

A continuación, se presenta en la tabla 1 los parámetros de síntesis, de los experimentos realizados de las muestras de ZnO, en los cuales se fue variando un parámetro diferente en cada serie para realizar la selección de las mismas.

Tabla 1. Relación de la serie de experimentos realizados, variando los parámetros indicados en cada una.

Muestra	Precursor (0.02 mol)	NaOH (mol)	Plantilla orgánica (0.02 mol)	Ácido citríco (mol)	H ₂ O (mol)	Tratamiento hidrotérmico (°C)	Relación molar
Variando la plantilla orgánica							
1	Nitrato de zinc	0.02	CTAB	0	2.4	100	1: 1: 1: 0: 120
2	Nitrato de zinc	0.02	Pluronic	0	2.4	100	1: 1: 1: 0: 120
3	Nitrato de zinc	0.02	Sacarosa	0	2.4	100	1: 1: 1: 0: 120
Variando la relación molar del precipitante							
4	Nitrato de zinc	0.02	0	0.02	2.4	100	1: 1: 0: 1: 120
5	Nitrato de zinc	0.04	0	0.02	2.4	100	1: 2: 0: 1: 120
6	Nitrato de zinc	0.08	0	0.02	2.4	100	1: 4: 0: 1: 120
7	Nitrato de zinc	0.16	0	0.02	2.4	100	1: 8: 0: 1: 120
8	Nitrato de zinc	0.24	0	0.02	2.4	100	1: 12: 0: 1: 120
9	Nitrato de zinc	0.32	0	0.02	2.4	100	1: 16: 0: 1: 120
Variando la relación molar del precipitante							
10	Acetato de zinc	0.16	0	0	2.4	100	1: 8: 0: 0: 120
11	Acetato de zinc	0.24	0	0	2.4	100	1: 12: 0: 0: 120
Variando la relación molar del precipitante							
12	Nitrato de zinc	0.04	CTAB	0	6	100	1: 2: 1: 0: 300
13	Nitrato de zinc	0.08	CTAB	0	6	100	1: 4: 1: 0: 300
14	Nitrato de zinc	0.16	CTAB	0	6	100	1: 8: 1: 0: 300
Variando la temperatura							
15	Acetato de zinc	0.02	0	0	2.4	100	1: 1: 0: 0: 120
16	Acetato de zinc	0.02	0	0	2.4	120	1: 1: 0: 0: 120
17	Acetato de zinc	0.02	0	0	2.4	140	1: 1: 0: 0: 120

3.1 Síntesis de Óxido de Zinc

Durante el trabajo de investigación, el procedimiento utilizado para sintetizar el óxido de zinc fue el método “sol-gel”, el cual ya se ha mencionado anteriormente en el capítulo anterior, mismo que se esquematiza en la figura 3.1. Durante el proceso de selección de muestras, se llevaron a cabo más de 80 síntesis diferentes para llegar a determinar las muestras que cumplieran con los objetivos trazados para el trabajo de investigación, variando los parámetros de la solución acuosa tales como: precursor, relación molar del agente precipitante, temperatura de envejecimiento, cantidad de agua, temperatura de calcinado, lavados de la muestra, y en algunos casos, adicionando surfactante o alguna plantilla orgánica; todo ello con la finalidad de seleccionar las muestras con las condiciones necesarias para continuar con la siguiente fase del proceso.

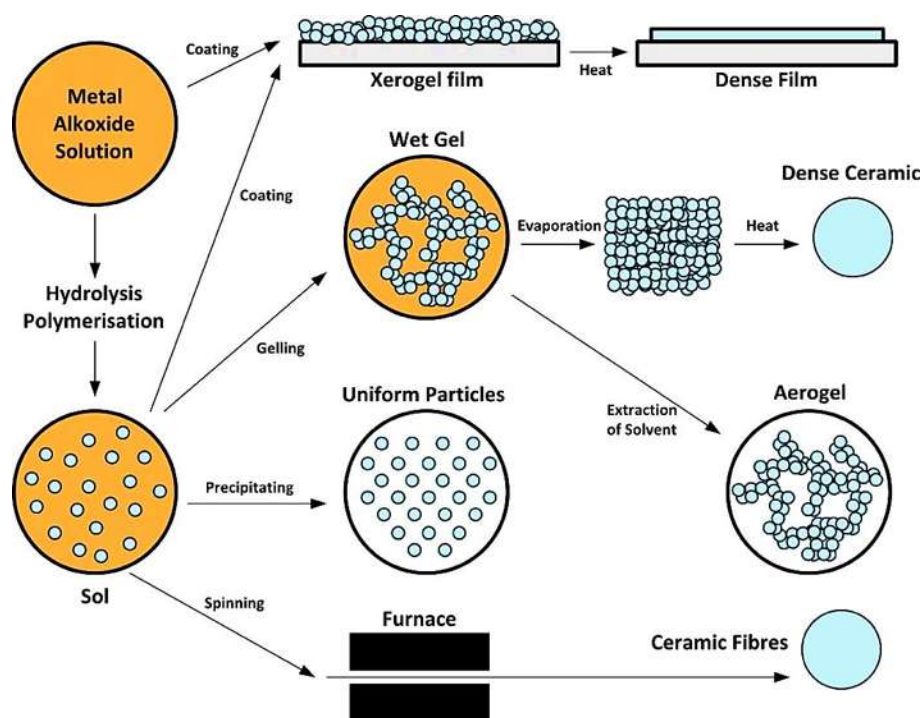


Figura 3.1. Proceso de síntesis mediante el método sol-gel [245].

Una vez conocido el método con el cual se iba a realizar la síntesis, se procedió a llevar a cabo la misma, así como se muestra en la figura 3.2.

La preparación de las soluciones se realizó de la siguiente forma: se prepararon dos soluciones diferentes, la primera se obtuvo disolviendo 0.02 moles de acetato de zinc dihidratado $Zn(CH_3COO)_2$ en 1.2 moles de agua destilada. La segunda solución se obtuvo disolviendo 0.02 moles de hidróxido de sodio (NaOH) en 1.2 moles de agua destilada. Posteriormente se mezclaron las dos soluciones, se agregó la solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0.05 ml/10s a la solución de acetato de zinc, y se agitó a 500 rpm durante 30 minutos a temperatura ambiente para obtener una solución con relación molar de Acetato de Zinc: NaOH: H_2O = 1: 1: 120.

El xerogel obtenido mediante el método sol-gel se envejeció en frascos de vidrio y en autoclave de acero inoxidable, mediante tratamiento hidrotérmico a temperaturas diferentes 100, 120 y 140°C durante 1 día. Después del tratamiento hidrotérmico, las muestras se lavaron con agua destilada y se centrifugaron a 12,000 rpm durante 5 min. Posteriormente, el polvo resultante de ZnO se secó a 80°C durante 1 día, para finalmente ser molido en un mortero. Además, fue necesario calcinar

algunas muestras a una temperatura de 560°C con una rampa de temperatura de 5°C/minuto durante 1 hora, para eliminar trazas orgánicas. Las muestras se identificaron con número progresivo del 1 hasta el 17 respectivamente.

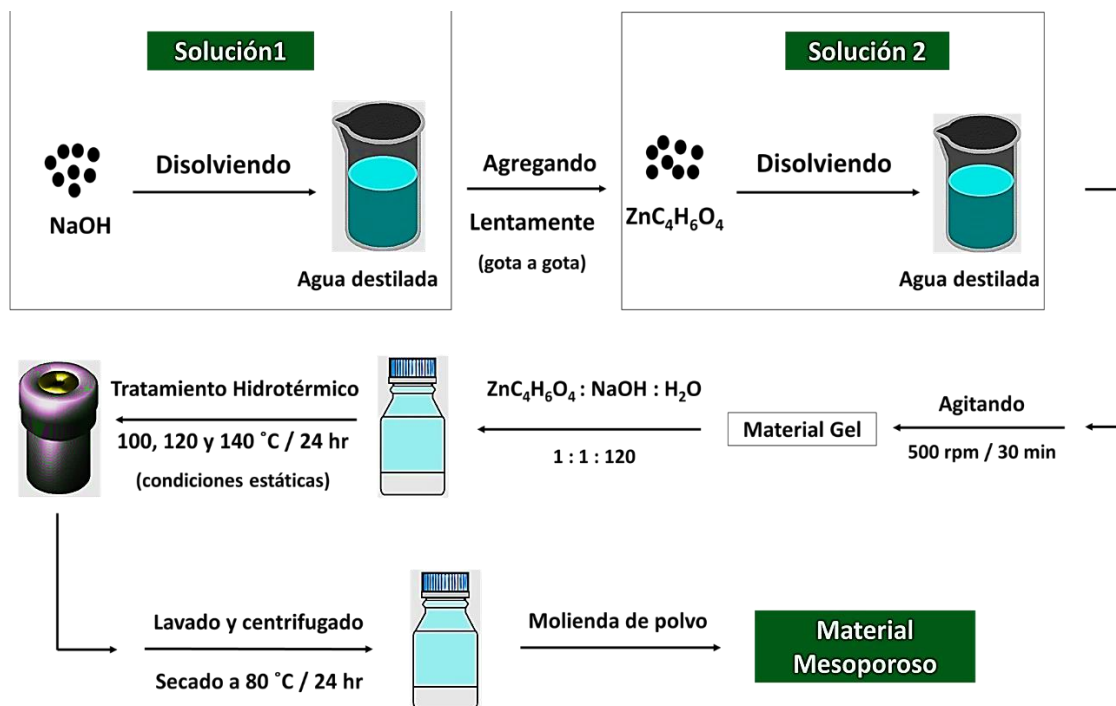


Figura 3.2. Síntesis de nanopartículas densas y micropartículas mesoporosas de ZnO por el método sol-gel.

El análisis DRX se realizó por medio del difractómetro D8 Advance Bruker como el de la figura 3.3, la técnica de caracterización que se utilizó fue la de polvos, el tipo de barrido fue Bragg-Brentano, el ángulo 2θ de inicio fue de 10°, el ángulo 2θ final fue de 90°, el tiempo fue de 0.6s, y el incremento de 0.02s.



Figura 3.3. Difractómetro D8 Advance Bruker

El análisis MEB se llevó a cabo por medio de los microscopios JEOL JSM-7600F (figura 3.4), JSM 6400 y el JSM IT300LV. Para el caso del primer equipo las muestras se depositaron sin ningún tipo de arreglo específico, debido a que son muestras conductoras y el equipo es lo suficientemente capaz de analizarlas de esa forma. En el caso del segundo equipo, las muestras se metalizaron con carbono mediante el equipo S150A Sputer Coater durante 20 min, con la finalidad de realizar un mejor análisis de estas. En el análisis realizado con el tercer equipo, las muestras se prepararon con evaporado de oro durante 30 s.



Figura 3.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.

El análisis MET se llevó a cabo por medio del microscopio Tecnai F20 que funciona a 200 kV (figura 3.5), con un cañón de emisión de campo, para analizar más a fondo las características estructurales de las muestras cristalizadas. Las muestras para análisis HRTEM se prepararon esparciendo una gota de la solución de partículas de ZnO sobre una película de carbono soportada por una rejilla de Cu y posterior secado al vacío.



Figura 3.5. Microscopio electrónico de transmisión marca Philips.

El análisis BET se llevó a cabo mediante el equipo Nova Touch LX1 (Surface área & pore size analyzer) mismo que se muestra en la figura 3.6, se degasificaron las muestras a 80 °C durante 12 h, para después realizar los ciclos de absorción y desorción de gas nitrógeno a una presión de evacuación de 38 Torr, para su análisis correspondiente.



Figura 3.6. Equipo NOVA TOUCH, para el análisis BET.

El análisis del tamaño de partícula se llevó a cabo por medio del equipo 90 PLUS BROOKHAVEN INSTRUMENTS (figura 3.7), se colocaron 0.0036 gr de polvo de ZnO en solución con 3.6 ml de agua destilada, dicha solución se agitó durante 60 s a 40 rpm en el equipo ultrasónico LUZEREN durante 10 min para su posterior análisis.



Figura 3.7. Equipo 90 Plus para el análisis del tamaño de partícula.

El análisis químico se realizó mediante el detector (EDS) de los microscopios JEOL JSM-7600F y JSM IT300LV.

El análisis UV-Vis se realizó mediante los equipos Ocean Optics y PerkinElmer Lambda 25 como el que se muestra en la figura 3.8, con los siguientes parámetros: el análisis fue tipo barrido en ambos equipos, con un rango de longitud de onda de 800 a 100 nm y 800 a 200 nm respectivamente, las muestras se prepararon bajo las siguientes consideraciones: se colocaron 0.0036gr de óxido de zinc en 3.6 ml de agua destilada en una celda de cuarzo y se procedió a agitar la solución durante 10 min en baño ultrasónico, para el segundo equipo se colocaron 0.0025 gr de óxido de zinc en 5 ml de agua destilada en una celda de cuarzo y se procedió a agitar la solución durante 30 s, posteriormente se colocaron en el equipo para su medición respectiva.



Figura 3.8. Equipos Ocean Optics y PerkinElmer para el análisis UV-Vis.

El análisis por calorimetría diferencial de barrido, se realizó mediante el equipo SDT Q600 V20.9 Build 20, se colocaron las muestras de ZnO en el crisol del horno del equipo, posteriormente se realizó el análisis con los siguientes parámetros: Isotherma por 3 min, rampa de temperatura de 5°C/min hasta 1000°C.

3.2 Sinterización de los Polvos de Óxido de Zinc

Posterior a la realización del proceso de síntesis hidrotérmal mediante el método sol-gel, se sinterizaron las muestras de acuerdo al siguiente procedimiento. Primero se colocó 1gr de la muestra de polvo de ZnO dentro de un dado de 10 mm de diámetro, misma que se pre compactó manualmente con el pistón del dado para realizar un mejor acomodo, posteriormente se colocó el

dado en la prensa hidráulica y se procedió a ejercer una fuerza de 2Tn manteniéndola constante durante 1 min, posteriormente se retiró la fuerza y se obtuvo la pieza en verde, finalmente se procedió a sinterizar las muestras a la temperatura que arrojó el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido para las muestras 15 - 17, como se muestra en el diagrama de la figura 3.9. La muestra 15 se sinterizó a 672°C, la muestra 16 se sinterizó a 720°C y la muestra 17 se sinterizó a 690°C, todas con una rampa de temperatura de 5°C / min, una vez alcanzada la temperatura deseada se dejaron sinterizar durante 4 horas y posteriormente se apagó la mufla para dejarlas enfriar de manera constante hasta llegar a temperatura ambiente.

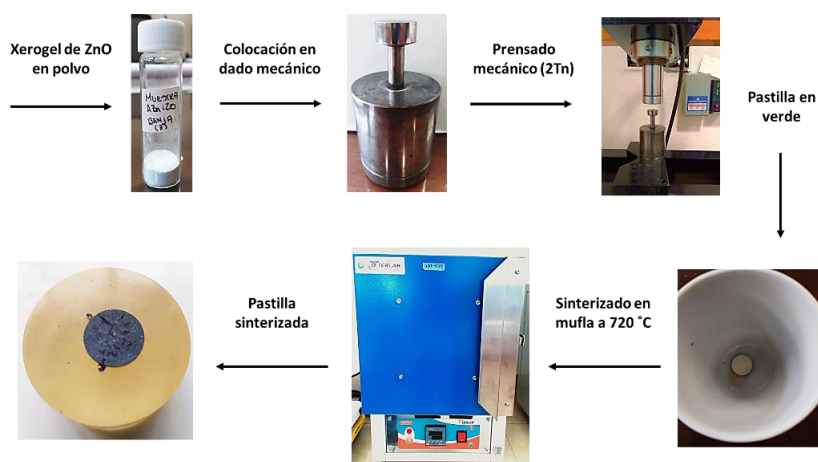


Figura 3.9. Esquema del proceso de sinterizado de las micropartículas mesoporosas de ZnO.

3.3 Caracterización de las Pastillas de Óxido de Zinc

El análisis de impedancia eléctrica, se realizó mediante el equipo SI SOLARTRON 1260 como lo muestra la figura 3.10, (Impedance/Gain-Phase Analyzer) ubicando la pastilla entre dos electrodos de acero, con una tensión de 2500 mV en C.A. entre ellos, mientras era realizado un barrido en frecuencia desde 10 Hz hasta 32 MHz para la construcción de los espectros mediante el software SMaRT.



Figura 3.10. Multímetro para medir la impedancia de las pastillas de ZnO.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

4.1 Difracción de Rayos X

Los resultados que se obtuvieron en la primera parte del desarrollo experimental denominada síntesis, se dividen a su vez en series, de acuerdo a como se fueron seleccionando las muestras hasta llegar a las muestras de nuestros objetivos. El orden de la relación molar con la cual se trabajaron los parámetros de la síntesis y como se podrá leer la relación molar de aquí en adelante fue la siguiente: en primer lugar, se colocó el precursor, posteriormente se colocó el agente precipitante, después se ordenó el tipo de plantilla orgánica utilizada, en seguida se colocó el ácido cítrico y finalmente se colocó el agua, para tener una relación molar de la siguiente forma (1: 1: 1: 1: 120 respectivamente). Cabe destacar que cuando en la nomenclatura de la relación molar se tenga un número 0 (cero) se entenderá que no contiene el parámetro asignado en esa posición, es decir, si la nomenclatura de la relación molar fuera (1: 0: 1: 0: 120) quiere decir que para este caso la solución con la que se trabajó no contenía agente precipitante ni tampoco ácido cítrico.

En la figura 4.1 se presenta el difractograma de las muestras 1-3, las cuales se sintetizaron con una relación molar (1:1:1:0:120), variando el tipo de plantilla orgánica en cada una de ellas, para la muestra 1 se utilizó CTAB, en la muestra 2 se usó pluronic y para la muestra 3 se empleó sacarosa, la temperatura a la cual se llevó a cabo el tratamiento hidrotérmico para las tres muestras fue de 100°C.

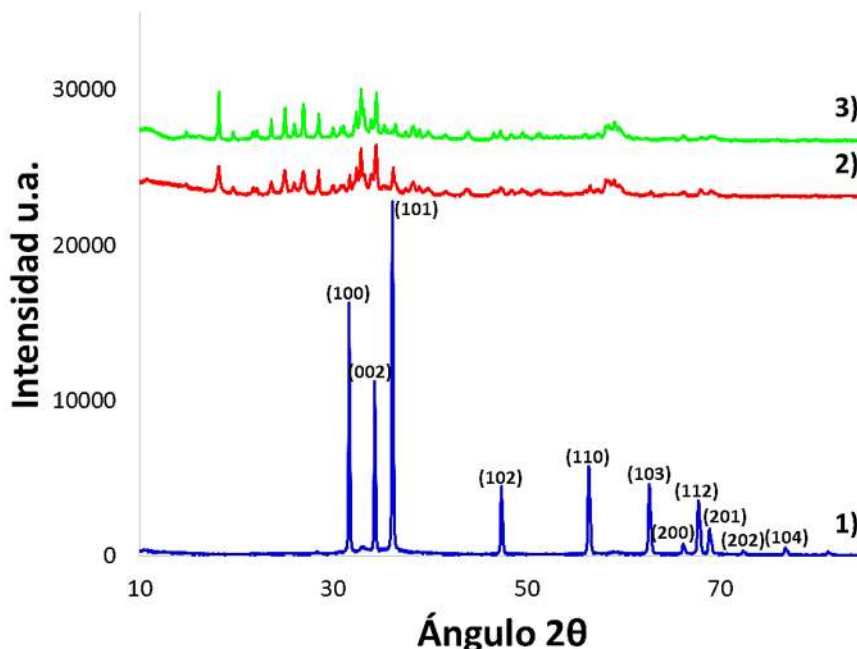


Figura 4.1. Difractograma de las muestras sintetizadas con nitrato de zinc y diferente plantilla orgánica: 1) Muestra con CTAB, 2) Muestra con Pluronic, y 3) Muestra con Sacarosa, respectivamente.

En éste primer difractograma se puede observar en la muestra 1 la formación casi perfecta del patrón de difracción del óxido de zinc sin ningún otro tipo de elemento o compuesto presente en la misma, no así para el caso de las muestras 2 y 3 en las que se observa un patrón de difracción con diversos picos que señalan la presencia de otros elementos o compuestos que no son ZnO, y esto se debe a la materia orgánica presente, la cual se formó a partir de la plantilla orgánica utilizada. Por lo que se hizo necesario realizar el proceso de calcinación de las muestras (como se presenta en la figura 4.2), para eliminar las trazas de materia orgánica presente y poder observar de mejor manera si se formó el compuesto de ZnO en las muestras 2 y 3.

Se observa, que las nanopartículas de ZnO en la muestra 1 son altamente cristalinas, además de que los picos son amplios debido al efecto de tamaño nanométrico [246].

En la figura 4.2 se presenta el difractograma de las muestras 1-3 con el proceso de calcinación llevado a cabo a una temperatura de 560 °C, con una rampa de temperatura de 5 °C/min durante 1hra.

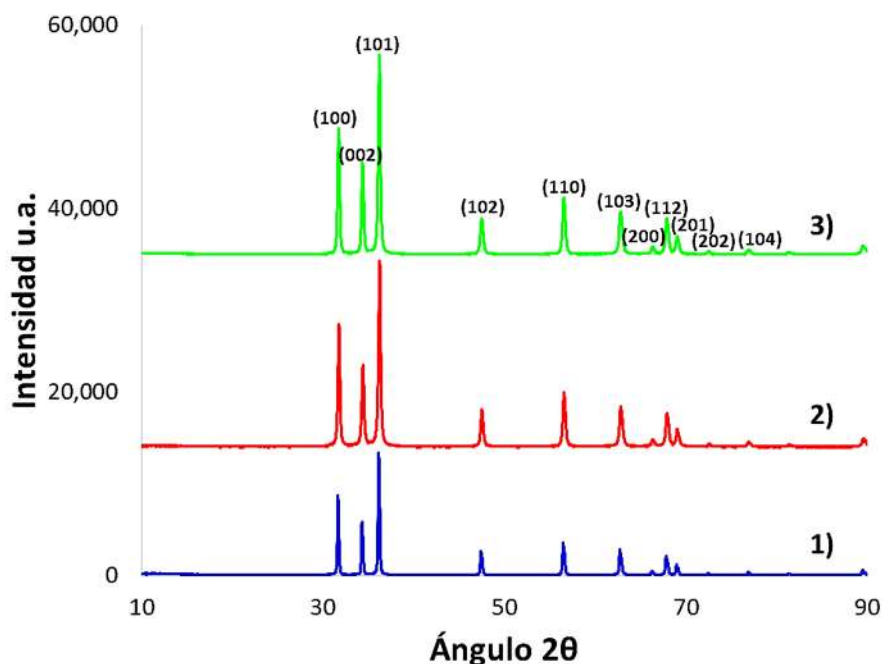


Figura 4.2. Difractograma de las muestras 1-3, calcinadas a 560 °C, sintetizadas con nitrato de zinc y diferente plantilla orgánica: 1) CTAB, 2) Pluronic, y 3) Sacarosa, respectivamente.

Como se esperaba antes del análisis de difracción, los resultados confirmaron la fase compuesta de óxido de zinc en las tres muestras, sin otro tipo de elemento presente, así como la estructura cristalina hexagonal tipo wurzita y grupo espacial P63mc [247]. Esto refleja que la síntesis por el método Sol-Gel con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 100 °C es adecuado para la obtención de óxido de zinc [248], independientemente de la plantilla utilizada, además de que el procedimiento de calcinación sirvió para eliminar el residuo de materia orgánica que pudieran contener las muestras después de la síntesis.

Se observó además que los picos de difracción más intensos se encuentran a 36° del ángulo 2θ, mismo que por su forma angosta en el sentido de las abscisas representa un tamaño de cristal grande, lo que de acuerdo a (S. A. Alinne) [249], ha evidenciado que el tamaño pequeño de partícula es inversamente proporcional al valor de la banda prohibida de energía.

Así mismo se observó que en los tres picos de mayor intensidad de los difractogramas, ubicados en los ángulos 31.8, 34 y 36 del ángulo 2θ, la cristalinidad del óxido de zinc es más alta [250], esto

conlleva a que entre mayor intensidad en los picos mayor pureza en la estructura cristalina del material [251].

En la figura 4.3 se presenta el difractograma obtenido de las muestras 4-9, sintetizadas con nitrato de zinc como precursor, variando la relación molar del hidróxido de sodio, sin plantilla orgánica, con ácido cítrico y agua destilada respectivamente. De igual forma que las muestras anteriores, la temperatura de tratamiento hidrotérmico en todos los casos fue de 100 °C. La relación molar del agente precipitante respecto al precursor en cada muestra fue la siguiente: para la muestra 4) 1:1, para la muestra 5) 1:2, para la muestra 6) 1:4, para la muestra 7) 1:8, para la muestra 8) 1:12, y para la muestra 9) 1:16.

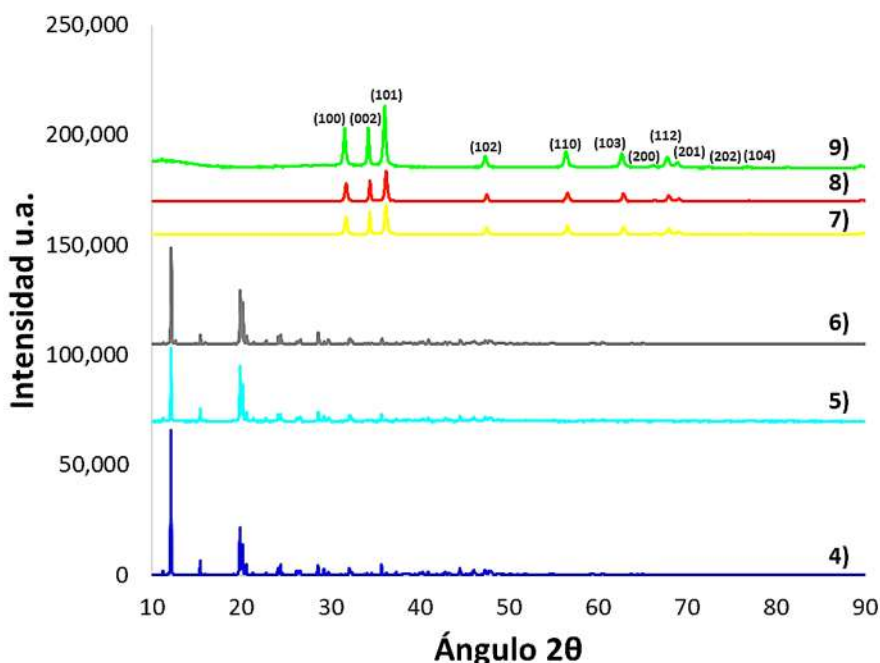


Figura 4.3. Difractograma de las muestras 4-9 sintetizadas con nitrato de zinc y diferente relación molar del agente precipitante: 4) Relación molar de 1, 5) Relación molar de 2, 6) Relación molar de 4, 7) Relación molar de 8, 8) Relación molar de 12, y 9) Relación molar de 16 respectivamente.

Como se puede observar en el difractograma, las muestras 4 a 6 presentan una variable en los picos característicos del patrón de difracción del ZnO, y esto se debe a que el ácido cítrico en combinación con el nitrato de zinc provocan que no se forme la especie de óxido de zinc manteniéndose ésta en solución, retardando el proceso de nucleación del gel, provocando que las

partículas tiendan a crecer; a medida en que se aumenta la relación molar del NaOH hasta pasar el punto de equilibrio de la solución, sucede lo que se observa en las muestras 7-9, donde la cantidad del agente precipitante es suficiente para iniciar la nucleación del gel, provocando la formación del ZnO [252]. De hecho, la condensación progresiva de los restos hidrolizados da lugar a coloides o precipitados y es probable que se formen partículas coloidales nanométricas a submicrónicas cubiertas con nitrato estables en soluciones diluidas.

Así mismo fue necesario llevar a cabo el proceso de calcinación de las muestras para eliminar todo rastro de materia orgánica.

En la figura 4.4 se presenta el difractograma de las muestras 4-9 calcinadas a una temperatura de 560 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min durante 1hra.

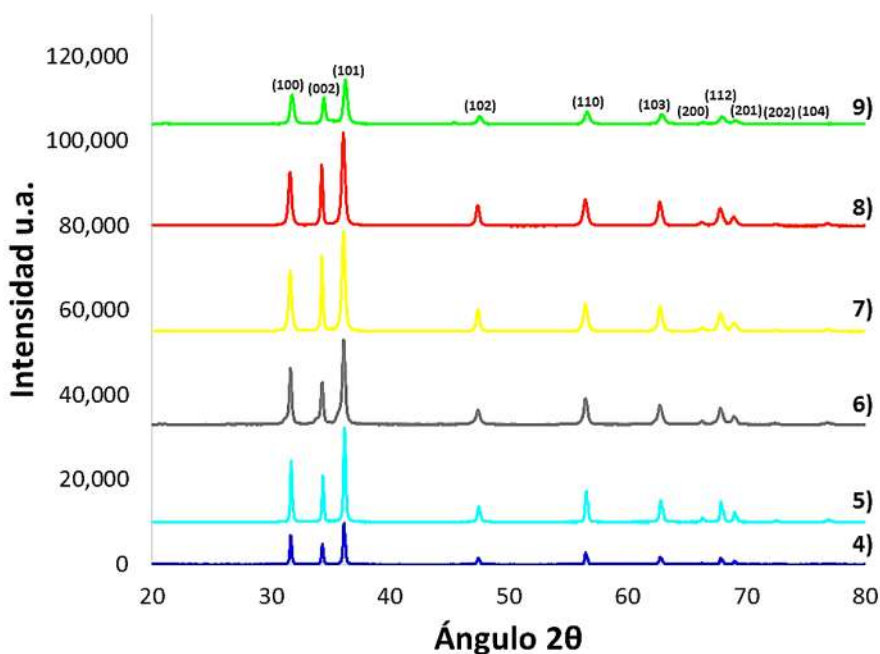


Figura 4.4. Difractograma de las muestras 4-9, sintetizadas con nitrato de zinc, diferente relación molar del agente precipitante y calcinadas a 560 °C: 4) Relación molar de 1, 5) Relación molar de 2, 6) Relación molar de 4, 7) Relación molar de 8, 8) Relación molar de 12, y 9) Relación molar de 16 respectivamente.

En el difractograma de la figura 4.4, se puede observar los picos característicos del ZnO en todas las muestras, lo que indica que se tiene una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, además de que el método sol-gel sigue siendo un método mediante el cual se pueden sintetizar

nanopartículas y micropartículas densas de óxido de zinc. Además, se puede observar el efecto producido en las muestras, por el aumento en la relación molar del agente precipitante, al variar la intensidad de los picos característicos principalmente en el plano (101) [253].

De acuerdo a E. G. Mornani y colaboradores [254], revelan que el aumento de la temperatura de calcinación da como resultado picos característicos bien definidos (figura 4.5 a) lo que indica una estructura cristalina y densa, además de un tamaño más pequeño de nanopartículas (figura 4.5 b).

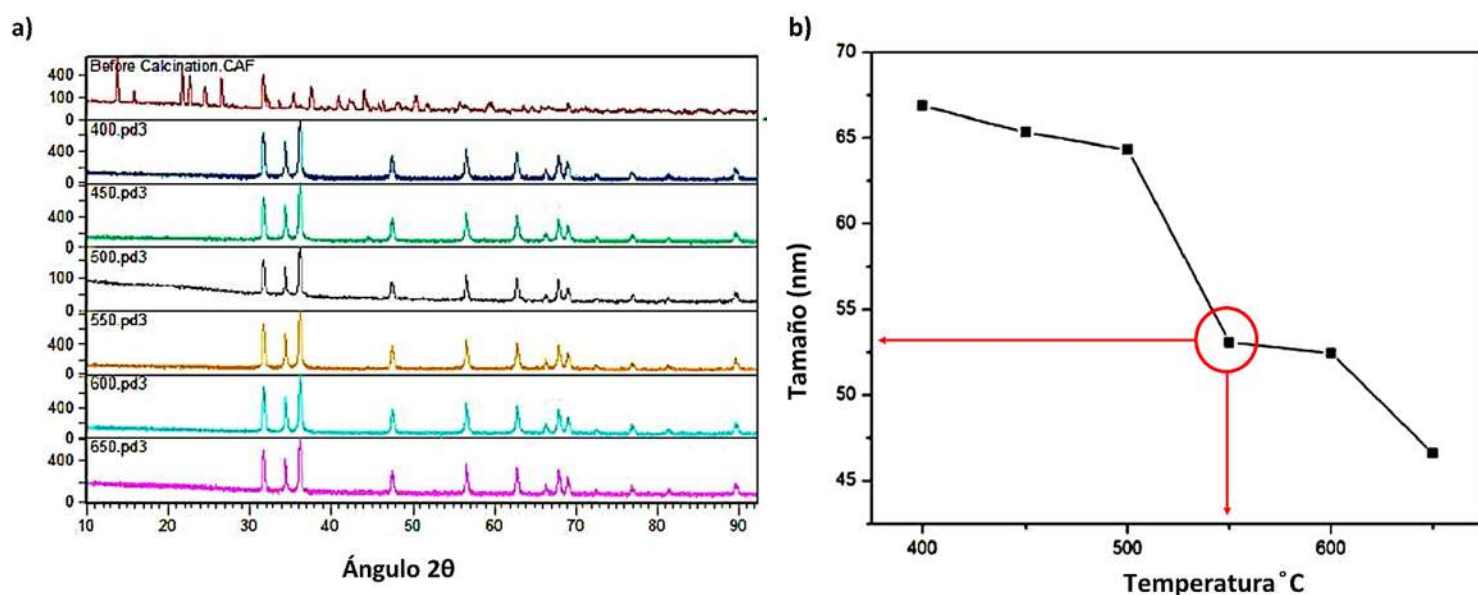


Figura 4.5. Resultados obtenidos por E.G. Mornani, difractograma y curva de temperatura, a) Patrones de difracción de rayos X de las muestras antes y después de la calcinación a diferentes temperaturas, b) Tamaño de nanopartículas de ZnO en función de la temperatura [253].

En la figura 4.6 se presenta el difractograma obtenido de las muestras 10 y 11, sintetizadas con acetato de zinc como precursor y diferente relación molar del agente precipitante. La temperatura de tratamiento hidrotérmico para ambas muestras fue de 100 °C. La relación molar del hidróxido de sodio respecto al precursor fue la siguiente: para la muestra 10) 1:8 y para la muestra 11) 1:12.

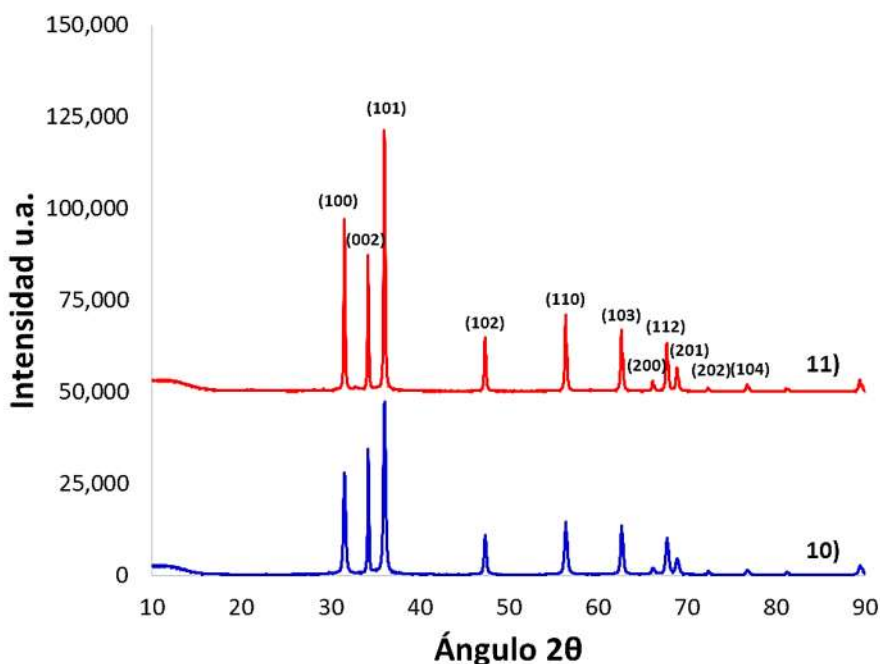


Figura 4.6. Difractograma de las muestras 10 y 11, sintetizadas con acetato de zinc y diferente relación molar del precipitante: 10) Relación molar de 8, y 11) Relación molar de 12 respectivamente.

En el difractograma de la figura 4.6 se pueden identificar claramente los picos característicos del patrón de difracción del ZnO, lo cual indica que no existe algún otro elemento o compuesto presente en la síntesis, también se puede observar que el pico con mayor intensidad se presenta en el plano (101) en ambas muestras, lo que resulta en una mejor estructura cristalina. La claridad de los picos así como su intensidad, muestra la relación que existe entre el precursor y el precipitante en la solución, lo que provoca que la nucleación se lleve a cabo aglomerando cristales de manera acelerada formando nanopartículas de ZnO [250].

La sobresaturación es fundamental porque es una fuerza impulsora para la nucleación y el crecimiento de los cristales. Con una sobresaturación baja, los cristales pueden crecer más rápido de lo que se nuclean, lo que da como resultado un tamaño de cristal más grande, mientras que, con una sobresaturación más alta, la nucleación de los cristales domina el crecimiento de los cristales, lo que finalmente da como resultado cristales más pequeños [255]. Los resultados obtenidos en estas muestras están bastante de acuerdo con la observación de que, al aumentar el nivel de sobresaturación, se reduce el tamaño de los cristallitos. Durante la síntesis, la adición gradual de

NaOH a la solución de acetato de zinc causó un gradiente de temperatura repentino que resulta en una nucleación rápida. Se ha sugerido que el Na^+ es atraído por el OH alrededor del nano cristal y forma una capa de recubrimiento virtual, inhibiendo así el crecimiento del nano cristal [256].

También se llevó a cabo el proceso de calcinado, para eliminar por completo las trazas orgánicas, así como se puede observar en la figura 4.7.

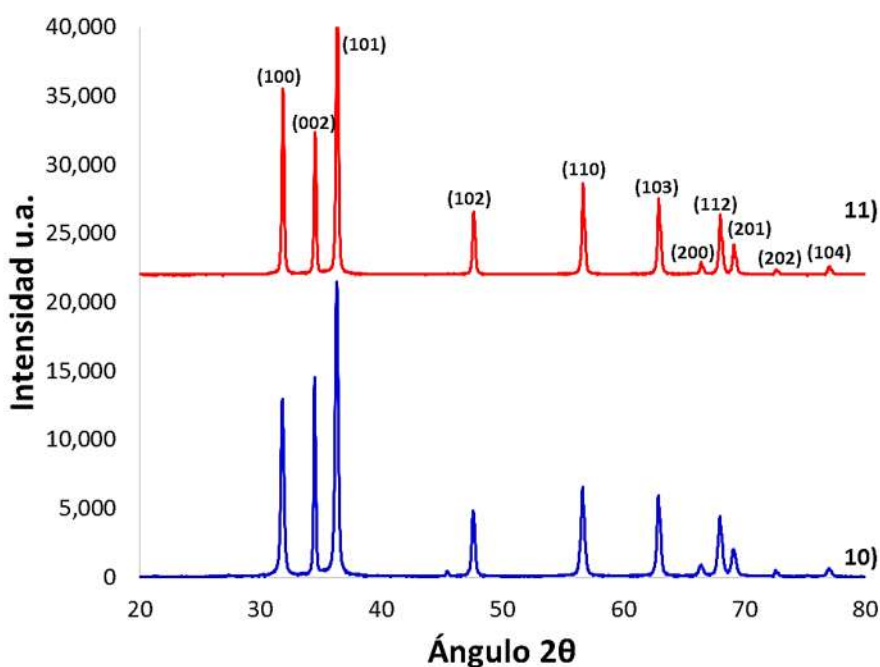


Figura 4.7. Difractograma de las muestras 10 y 11, sintetizadas con acetato de zinc, diferente relación molar del precipitante y calcinadas a 560 °C: 10) Relación molar de 8, y 11) Relación molar de 12 respectivamente.

Como era de esperarse, el patrón de difracción después de calcinadas las muestras se observa con mayor limpieza en las curvas, con picos mejor definidos y más anchos que los picos del difractograma de las muestras sin calcinar, lo que representa cristales más pequeños, así como una garantía de que la fase de ZnO es completamente limpia de cualquier otro elemento o compuesto, no se observaron picos característicos de fases de impurezas, estos resultados coinciden con los obtenidos por Vaibhav Koutu y colaboradores [257].

En la figura 4.8 se presenta el difractograma obtenido de las muestras 12, 13 y 14, sintetizadas con nitrato de zinc como precursor, variando la relación molar del hidróxido de sodio, CTAB como plantilla orgánica y aumentando el agua destilada. La temperatura de tratamiento hidrotérmico en

las tres muestras fue de 100 °C. La relación molar del hidróxido de sodio y el agua respecto al precursor fue la siguiente: para la muestra 12) 1:2:300, para la muestra 13) 1:4:300 y para la muestra 14) 1:8:300.

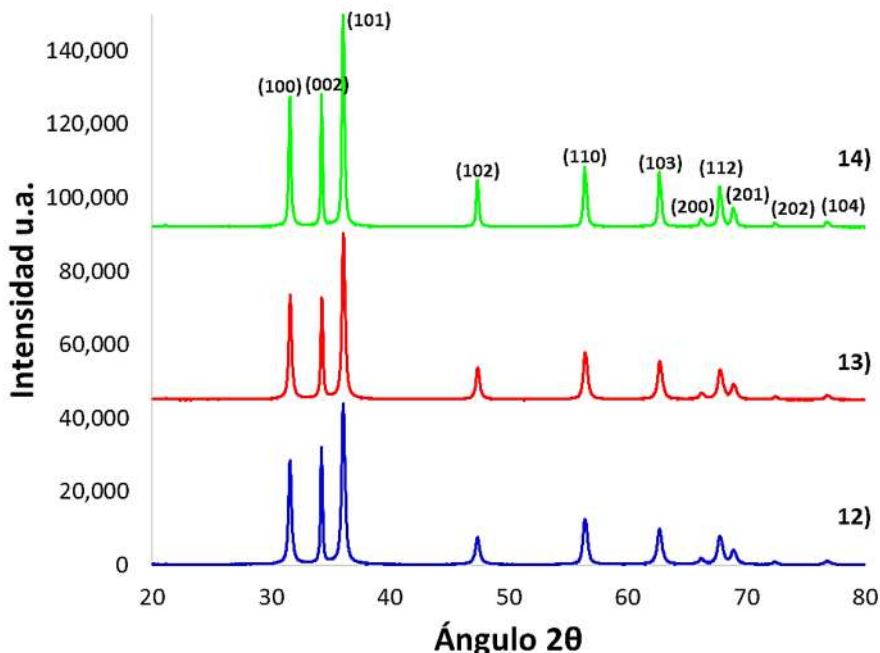


Figura 4.8. Difractograma de las muestras 12, 13 y 14, sintetizadas con nitrato de zinc, variando el precipitante y el agua, 12) Relación molar de 2 y 300 de agua, 13) Relación molar de 4 y 300 de agua, y 14) Relación molar de 8 y 300 de agua, respectivamente.

En el difractograma de la figura 4.8, se puede observar la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, con picos característicos bien definidos a 36° en el ángulo 2θ , sin otro elemento o compuesto presente en la fase y con variedad de tamaños de cristales. La variación de la cantidad de agua en la síntesis, no afectó el proceso de nucleación de la solución, ni al envejecimiento durante el tratamiento hidrotérmico de la misma. Además, una mayor intensidad y un ancho espectral más estrecho de los picos de ZnO en el espectro, afirmaron que los productos obtenidos tienen una buena cristalinidad [258].

Aun así, se llevó a cabo el proceso de calcinado como se muestra en la figura 4.9, de las muestras a una temperatura de 560 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min durante 1h, para eliminar posibles trazas orgánicas.

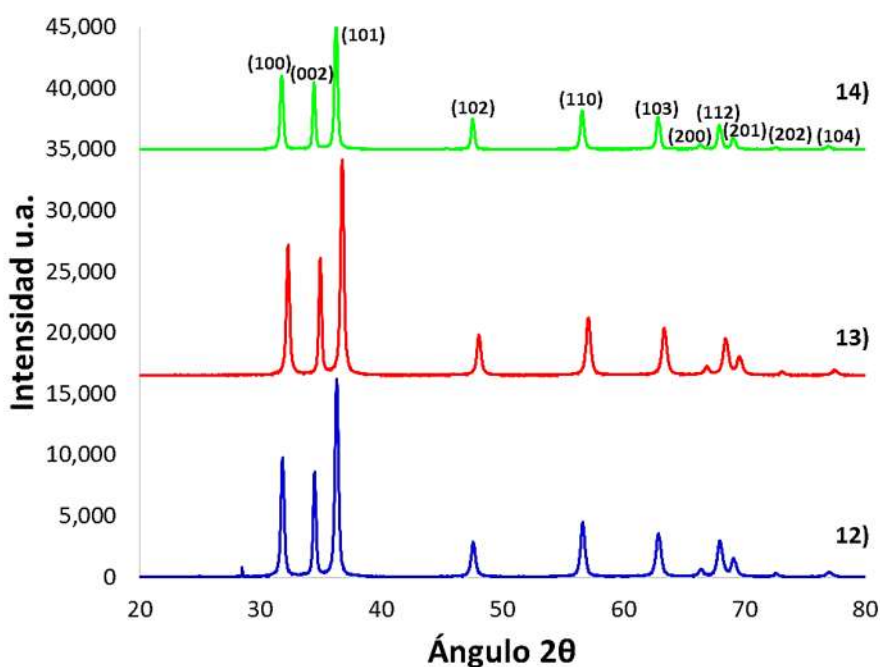


Figura 4.9. Difractograma de las muestras 12, 13 y 14, sintetizadas con nitrato de zinc, variando el precipitante, el agua y calcinadas a 560 °C: 12) Relación molar de 2 y 300 de agua, 13) Relación molar de 4 y 300 de agua, y 14) Relación molar de 8 y 300 de agua, respectivamente.

Se observa en el difractograma de la figura 4.9 que las nanopartículas de óxido de zinc muestran picos bien definidos ubicados en los ángulos de Bragg (2θ) = 31.70, 34.37 y 36.23. Todos estos picos característicos son de mayor intensidad correspondientes a planos que tienen índices de miller (100), (002) y (101), respectivamente, e indica que los productos obtenidos son puros y en buen estado cristalino. No se detectaron picos correspondientes a impurezas. Estos datos nuevamente brindan información sobre la formación de la estructura hexagonal tipo wurtzita para todas las nanopartículas, lo cual significa que la estructura cristalina de las muestras se mantiene estable antes y después de ser calcinadas [259].

En la figura 4.10 se presenta el difractograma de las muestras 15, 16 y 17, sintetizadas con acetato de zinc como precursor, hidróxido de sodio, agua destilada y variando la temperatura del tratamiento hidrotérmico de 100 °C para la muestra 15), 120 °C para la muestra 16), y 140 °C para la muestra 17) y calcinadas a 672 °C, 720 °C y 690 °C, con una rampa de temperatura de 5 °C/min durante 4 horas.

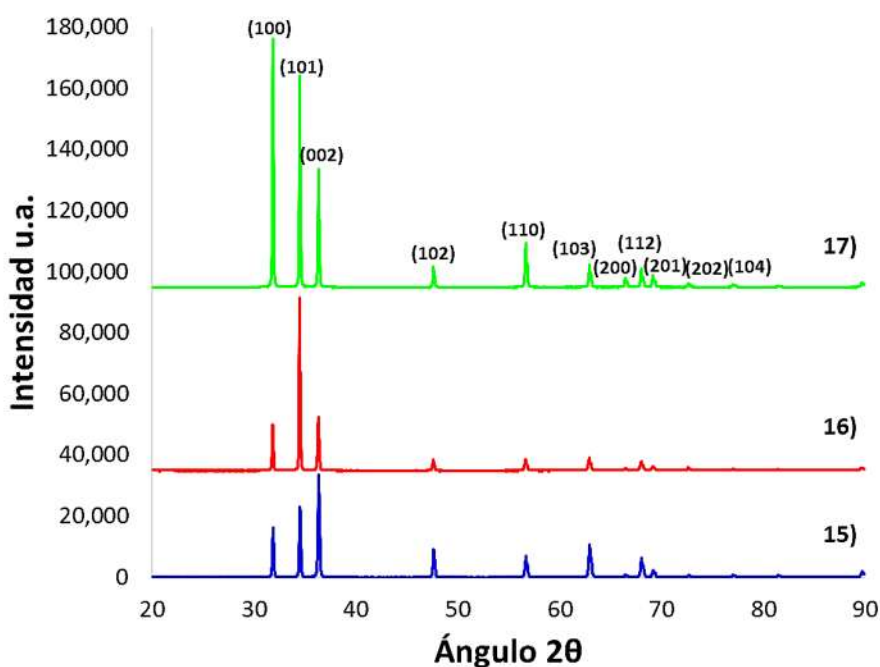


Figura 4.10. Difractograma de las muestras 15, 16 y 17, sintetizadas con acetato de zinc, variando la temperatura, y calcinadas a diferente temperatura: 15) Muestra calcinada a 672 °C, 16) Muestra calcinada a 720 °C, y 17) Muestra calcinada a 690 °C, respectivamente.

El difractograma de la figura 4.10, muestra los picos asociados con planos cristalinos tales como (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (202), la indexación se llevó a cabo mediante una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Los difractogramas indican que, en el proceso de cristalización, los nano cristales en las micropartículas están orientados a largo del eje c con dirección (101) para el caso de la muestra AZn100, (002) para la muestra AZn120 y (100) para la muestra AZn140.

Se ha reportado que la orientación preferencial del ZnO sugiere que puede deberse a una minimización del estrés interno y la energía superficial [260], o también, por la facilidad de crecimiento debido a la mayor densidad atómica encontrada a lo largo del plano (002). La información suministrada por los difractogramas, indican que los tratamientos térmicos a temperaturas con rango de 670-720 °C promueven la formación de partículas de mejor calidad cristalina. También muestran que existe cierta influencia en la calidad de las muestras con el precursor o fuente de iones Zn^{2+} utilizado.

La temperatura de cristalización de ZnO se identificó por análisis DRX de polvo de ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas (figura 4.10). Según lo predicho por el análisis DSC, el óxido de zinc cristaliza a una temperatura de aproximadamente 250 °C y la cristalinidad, como lo indican los picos más agudos e intensos, mejora con el aumento de la temperatura. D. Bao y colaboradores [261] informaron que el grado de orientación (002) de las películas delgadas de ZnO depende de la temperatura de calcinado. El grado máximo de orientación (002) se observó cuando la muestra se calcinó a 690 °C.

Además de que la temperatura de cristalización y el grado de orientación de las partículas de ZnO dependen de la solución precursora. Las muestras preparadas con acetato de zinc sinterizadas a temperaturas altas, exhibieron una orientación preferencial a lo largo del plano (002) [262]. K. Nishio y colaboradores [263] también observaron que el crecimiento (002) de las partículas de ZnO depende de la solución precursora utilizada en la síntesis.

Las posiciones de los picos DRX para estas muestras coinciden perfectamente con los valores de la tabla cristalográfica PDF estándar (JCPDS # 03-065-33411). El efecto de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, indica que cuanto mayor es la temperatura, mayor es la intensidad de los picos y su cristalinidad. Se observó que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento hidrotermal, las micropartículas de ZnO presentan una orientación preferencial en el eje c, mejorando su cristalinidad, ya que la energía de activación es la adecuada para que los átomos obtengan más energía cuando la temperatura se incrementa. Esto permite que los átomos con menos energía superficial sean transportados al mejor punto energético de la red cristalina, iniciando el proceso de fusión en los cristalitos, formando granos más grandes y llevando a la minimización de los defectos de oxígeno en los límites de los granos.

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Después de haber analizado y corroborado por medio del análisis DRX, que el proceso de síntesis utilizado mediante el método sol-gel funcionaba adecuadamente, al encontrarse únicamente la fase de óxido de zinc con estructura hexagonal tipo wurtzita, se llevó a cabo el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con la finalidad de determinar tres variables, la forma, el tamaño y la distribución de las partículas de óxido de zinc en los polvos de la síntesis [264].

Del análisis que se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, se presentan a continuación los resultados obtenidos de las síntesis de las muestras 1-17, que se trataron anteriormente. También se presentan los resultados que se obtuvieron de la dispersión de energía (EDS) de las muestras de ZnO, en donde se pueden observar los elementos que constituyen cada una de las síntesis realizadas representados en las curvas de los diagramas.

En las figuras 4.11-4.13 se presentan las micrografías y el análisis EDS de las muestras 1-3, las cuales se sintetizaron con una relación molar (1:1:1:0:120), en las que se varió el tipo de plantilla orgánica en cada una de ellas, para la muestra 1 se utilizó CTAB, en la muestra 2 se usó pluronic y para la muestra 3 se empleó sacarosa.

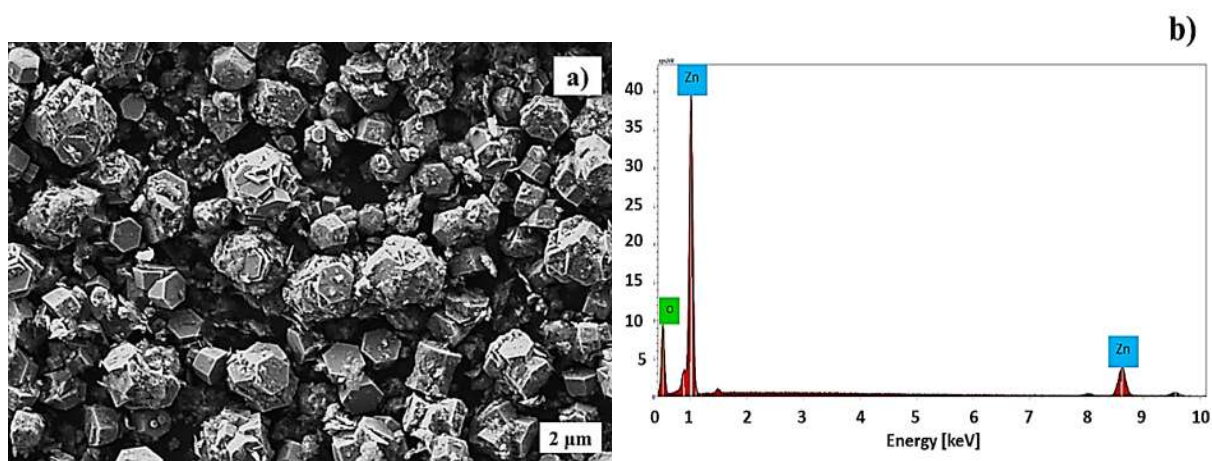


Figura 4.11. Muestra 1 sintetizada con nitrato de zinc y CTAB, a) Micrografía de micropartículas hexagonales, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.11, se observan micropartículas densas bien formadas de manera hexagonal, con una distribución homogénea y un tamaño promedio de 1 micra, dichas micropartículas se formaron debido al proceso de maduración de Ostwald, en la etapa de nucleación y posteriormente en el proceso de envejecimiento, durante la etapa del tratamiento hidrotérmico.

Las partículas de ZnO son irregulares, el aumento del tamaño de partícula conduce a una disminución del área superficial específica. El CTAB es un tipo de tensioactivo catiónico, que puede reducir la tensión superficial de la solución y hacer que las partículas de ZnO tengan una

mejor dispersión, las partículas coloidales que han formado un núcleo son más fáciles de reunir y luego forman partículas más grandes [265].

CTA⁺ está cargado positivamente con una cabeza tetraédrica y una larga cola hidrófoba. El catión resultante también es un tetraedro con una larga cola hidrófoba. Por lo tanto, podrían formarse pares de iones entre Zn (OH)₄²⁻ y CTA⁺ debido a la interacción electrostática. En el proceso de cristalización, CTAB sirve no solo como un portador iónico sino también como una plantilla blanda. Como las micelas en soluciones acuosas también están en un equilibrio dinámico, los pares de iones de Zn (OH)₄²⁻ y CTA⁺ se adsorbieron y separaron constantemente de la superficie de la micela formada. La complementariedad entre CTA⁺ y Zn (OH)₄²⁻ confiere al tensioactivo la capacidad de actuar como un portador iónico [266].

El diagrama de espectroscopía de energía dispersiva nos presenta únicamente la presencia de los dos elementos que forman la fase ZnO, lo cual nos indica que los resultados de DRX concuerdan con el análisis aquí plasmado.

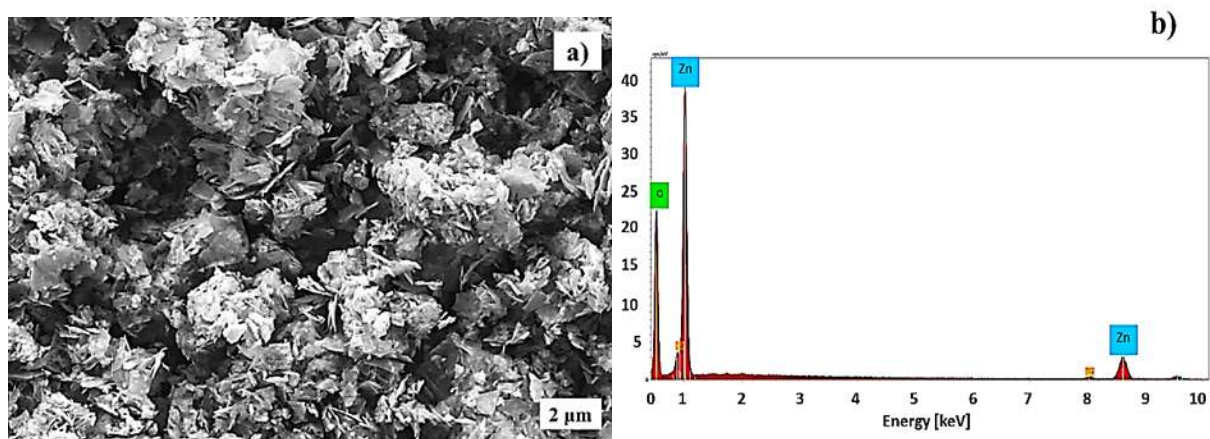


Figura 4.12. Muestra 2, sintetizada con nitrato de zinc y pluronic, a) Micrografía de micropartículas tipo hojuelas, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.12, se observa la formación de micropartículas con forma de escamas, con una distribución homogénea y un tamaño promedio de 0.6 micras, la forma de las micropartículas se atribuye a la acción del pluronic con la sal de nitrato de zinc, así como la reacción de la solución durante el proceso de nucleación y envejecimiento. Es bien sabido que generalmente se observa un proceso de separación de fases durante el ensamblaje cooperativo de especies, dependiendo del inicio relativo de la separación de fases y la transición sol-gel [267]. Para sistemas

con una composición inicial similar, los agregados de partículas se obtienen generalmente por la separación de fase temprana con respecto a la transición sol-gel.

En este caso, la energía libre superficial del compuesto cristalino líquido derivado del proceso de separación de fases tiene una influencia considerable sobre la morfología de la fase sólida final [268].

El diagrama de energía presenta tres elementos presentes en el compuesto, oxígeno, zinc y cobre, sin embargo, el cobre se debe al recubrimiento de cobre que se le hizo a la muestra antes de ser analizada, por eso las señales con mayor intensidad son las del Zn y el O.

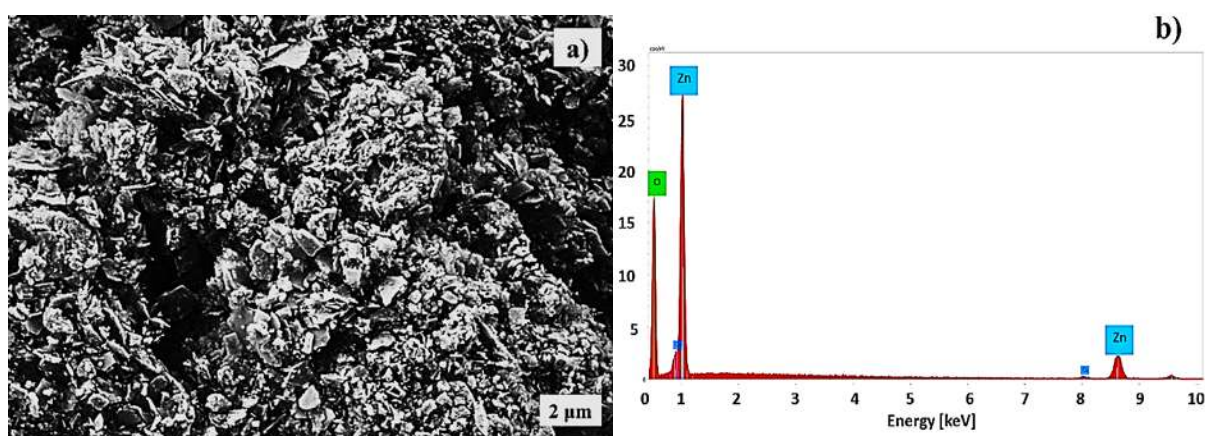


Figura 4.13. Muestra 3, sintetizada con nitrato de zinc y sacarosa, a) Micrografía de micropartículas tipo hojuelas, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.13, se pudo observar que las partículas son cristales con diferencia en la estructura base, la distribución de los cristales se establece por medio de aglomerados diversos en toda la fase, así mismo se observó que el tamaño de la partícula es micrométrico, alrededor de 0.5 μm, lo cual se verificará posteriormente con el análisis de tamaño de partícula.

Los resultados revelaron que las plantillas pueden jugar un papel importante en la dirección del crecimiento de cristales de ZnO y la formación de diferentes morfologías [269].

El tamaño de partícula está íntimamente relacionado con la temperatura de hidrólisis en el tratamiento térmico del proceso de síntesis de la solución acuosa, es decir, a mayor temperatura de

tratamiento hidrotérmico mayor es el crecimiento de las partículas o maduración de Ostwald, esto sucede cuando se forman partículas más grandes a expensas de las partículas más pequeñas.

Con el uso de sacarosa como plantilla, se obtuvieron nanopartículas de ZnO con tamaños de cristalitos más pequeños. Además, se muestran partículas homogéneas con morfología uniforme. Una explicación de la formación de ZnO con diversas morfologías puede implicar el papel del núcleo preformado y las plantillas utilizadas para controlar la tasa de crecimiento de varias facetas del núcleo preformado. Se considera que la unidad de crecimiento del cristal de ZnO es $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ [270].

Al mismo tiempo, con la interacción electrostática entre este complejo y la plantilla, la complejación modifica algunas superficies de las unidades de crecimiento. Se obtuvieron nanopartículas más pequeñas sin morfología especial utilizando sacarosa como plantilla. Como se muestra en las imágenes de MEB, la sacarosa previene la aglomeración de partículas de ZnO [269].

El diagrama de espectroscopía de energía dispersiva nos revela únicamente la presencia de los dos elementos que forman la fase de ZnO, lo cual nos indica que los resultados de DRX concuerdan con el análisis aquí plasmado.

En las figuras 4.14 a 4.18 se muestran las micrografías y el análisis EDS de las muestras 4-8, sintetizadas con nitrato de zinc como precursor, variando la relación molar del hidróxido de sodio, sin plantilla orgánica, con ácido cítrico y agua destilada respectivamente. De igual forma que las muestras anteriores, la temperatura de tratamiento hidrotérmico en todos los casos fue de 100°C. La relación molar del agente precipitante respecto al precursor en cada muestra fue la siguiente: para la muestra 4) 1:1, para la muestra 5) 1:2, para la muestra 6) 1:4, para la muestra 7) 1:8, y para la muestra 8) 1:12.

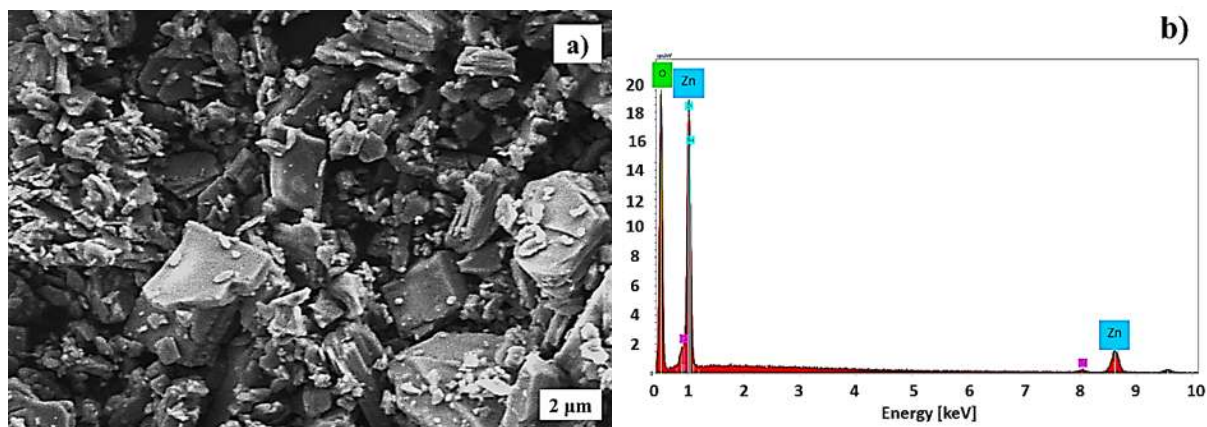


Figura 4.14. Muestra 4, sintetizada con nitrato de zinc y relación molar del precipitante 1:1 respecto del precursor, a) Micrografía de micropartículas de ZnO, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.14 se observa que la alta aglomeración de las partículas se debe a que durante la formación de óxido de zinc cada ion Zn^{2+} experimenta una quelación con un ligando $\text{C}_2\text{O}_2\text{-4}$ para formar un complejo estable, disminuyendo así la agregación de partículas en el proceso de nucleación [271].

Las imágenes MEB muestran que las muestras sintetizadas están constituidas por grandes aglomerados con formas irregulares, variando la forma como resultado del aumento del valor de pH. Se observa que las estructuras de los cúmulos están formadas por la acumulación de diversos cientos de pequeñas partículas [272].

A partir de estas imágenes, está claro que se forman estructuras de ZnO aglomeradas. Se ha observado fusión y aglomeración de estas partículas; además, los aglomerados ya no son morfológicamente distintos. Con un aumento adicional del NaOH, ha surgido una situación fascinante en la que el material no creció como aglomerados masivos, sino que se transformó en nanopartículas homogéneas [273].

Además, el diagrama EDS revela la presencia de los dos elementos que forman la fase de ZnO, con trazas de cobre que, sin embargo, se refieren al residuo del baño de cobre que se le realizó a la muestra antes de su análisis.

b)

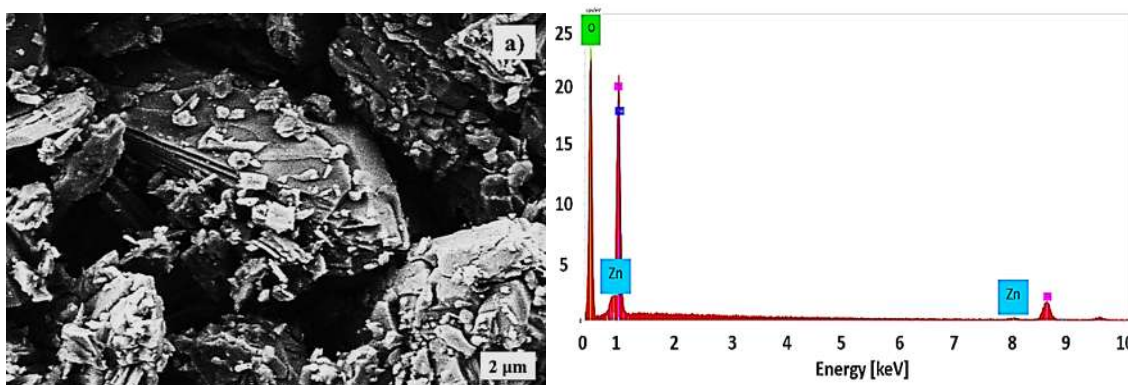


Figura 4.15. Muestra 5, sintetizada con nitrato de zinc y relación molar del precipitante 1:2 respecto del precursor, a) Micrografía de micropartículas de ZnO, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.15 se puede observar que las micropartículas son de un tamaño promedio de 8 micras, esto es debido a la acción del ácido cítrico que produce que la nucleación se lleve a cabo de forma más lenta y se vayan acumulando cristales de la fase de ZnO, hasta obtener esos tamaños. Las partículas grandes consisten en nanopartículas aglomeradas que pueden formar partículas de tamaño micrométrico policristalinas compactas o porosas utilizando el método sol-gel [274].

En la solución básica, la concentración de iones hidroxilo (OH^-) es alta y estos iones son fuertemente atraídos por las superficies cargadas positivamente, terminadas en Zn [257]. A concentraciones medias de NaOH se adquieren barras de ZnO, en esta etapa, la solución es básica con iones hidroxilo dominando la reacción. J. Li y colaboradores [275] encontraron que las velocidades de crecimiento a lo largo de ciertas direcciones cristalinas dependen del pH, y la dirección de crecimiento preferida para una solución básica y neutra es a lo largo de (0 0 0 1), lo que finalmente resulta en la síntesis de nanopartículas.

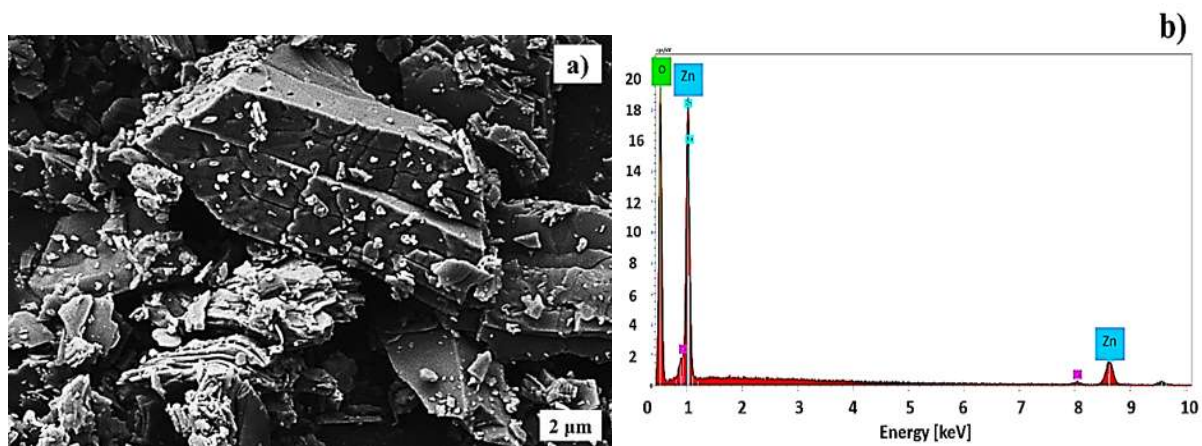


Figura 4.16. Muestra 6, sintetizada con nitrato de zinc y relación molar del precipitante 1:4 respecto del precursor, a) Micrografía de micropartículas de ZnO, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.16, sucede lo mismo para el caso de las micropartículas de la muestra 6, donde la acción del ácido cítrico es todavía superior al efecto que produce el agente precipitante y ralentiza el proceso de nucleación, provocando el efecto de la energía libre de Gibbs. desde otro punto de vista, se requiere el crecimiento de cristales anisotrópicos para la formación de nanopartículas, es decir, el cristal crece junto con una determinada orientación más rápido que en otras direcciones. La fuerza impulsora para la síntesis de barras por crecimiento espontáneo es la disminución de la energía libre de Gibbs, que surge de la recristalización o de una disminución de la sobresaturación [276].

La formación de micropartículas se debe al hecho de que el sistema tiende a minimizar la energía total atribuida a la polarización espontánea. La polarización espontánea resulta de la estructura cristalina de ZnO no centro simétrica. En (0 0 0 1) las nanopartículas monocristalinas dominadas por facetas, las cargas iónicas positivas y negativas se establecen espontáneamente en las superficies terminadas en zinc y oxígeno respectivamente [276]. A una concentración elevada de NaOH, se ha observado una aglomeración de micropartículas. La razón de esto puede atribuirse al hecho de que la sobresaturación de la solución aumenta con un aumento del pH. Por lo tanto, para minimizar la energía total mejorada del sistema, las nanopartículas tienden a aglomerarse y el material pierde su forma para formar aglomerados.

El diagrama EDS revela la presencia de los dos elementos que forman la fase de ZnO y Cobre, sin embargo, la presencia de cobre se debe al baño de cobre que se realizó a la muestra antes de su análisis por MEB.

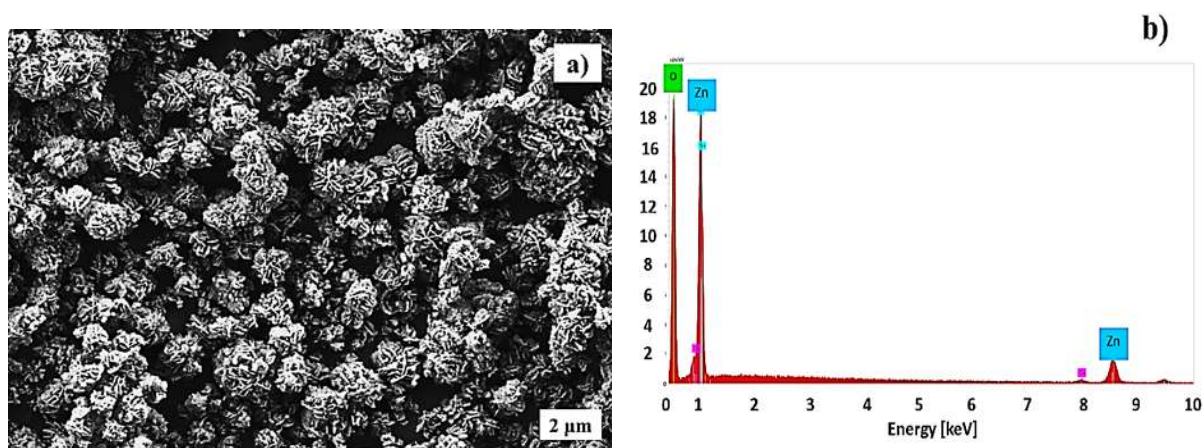


Figura 4.17. Muestra 7, sintetizada con nitrato de zinc y relación molar del precipitante 1:8 respecto del precursor, a) Micrografía de micropartículas de ZnO, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.17, sucede lo contrario que las muestras 4-6, debido a que la concentración del agente precipitante es ahora mayor y comienza a acelerar el proceso de nucleación, ocasionando con esto que los cristales de la fase ya no se acumulen de manera exponencial, por lo que se forman nanopartículas con forma de flor.

Ajustando las relaciones molares $\text{OH}^- / \text{Zn}^{2+}$, se obtuvieron nanoestructuras de ZnO con morfología aproximadamente similar, en particular, en el rango de las relaciones molares 1:8 y 1:12. La presencia de una morfología altamente aglomerada debe atribuirse a la superposición de partículas pequeñas y medianas. Sin embargo, los pequeños aglomerados en algunas de las partículas grandes son claramente visibles a grandes aumentos [277].

El diagrama EDS revela la presencia de los dos elementos que forman la fase de ZnO, sin ningún otro elemento o compuesto dentro de la fase.

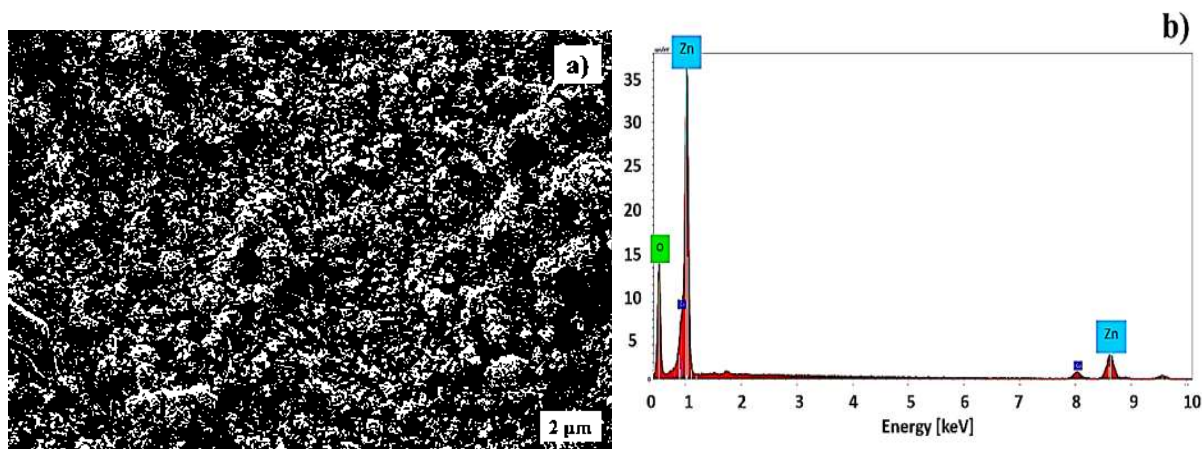


Figura 4.18. Muestra 8, sintetizada con nitrato de zinc y relación molar del precipitante 1:12 respecto del precursor, a) Micrografía de micropartículas de ZnO, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.18, se observa algo similar de lo que sucede en la muestra 7, con una mayor concentración de hidróxido de sodio, la nucleación se lleva a cabo con mayor velocidad, y esto provoca que los cristales de ZnO se agrupen en pequeñas nanopartículas, las cuales suelen ser de forma esferoidal debido a la poca energía que se requiere para su formación.

La aglomeración de las nanopartículas de ZnO son el resultado de los pH ácidos y neutros de los soles de Zn (OH)₂ durante el proceso de síntesis. Ambas muestras (7 y 8) carecen de suficientes iones OH⁻, por lo que las nanopartículas de ZnO son en su mayoría de forma esférica. [274].

El diagrama EDS revela la presencia de los dos elementos que forman la fase de ZnO, sin ningún otro elemento o compuesto dentro de la fase.

Todas las imágenes muestran la formación de diferentes morfologías superficiales con respecto a las muestras (4-8). La variación en la morfología de la superficie de las muestras se atribuye al desajuste de la red, la unión química a través de la interfaz y la presencia de óxidos residuales [278].

El cambio en la morfología del ZnO puede explicarse por el hecho de que a una relación molar alta del NaOH los iones hidroxilo han dominado la reacción. La cadena polimérica a pH alto es más grande que la de pH bajo. La alta concentración de iones OH⁻ ha provocado la ciclación porque a este pH alto la reacción intermolecular ha dominado la reacción intramolecular [279].

En la figura 4.19 se muestra la micrografía y el análisis EDS de la muestra en la que se varió el precursor y la relación molar del precipitante.

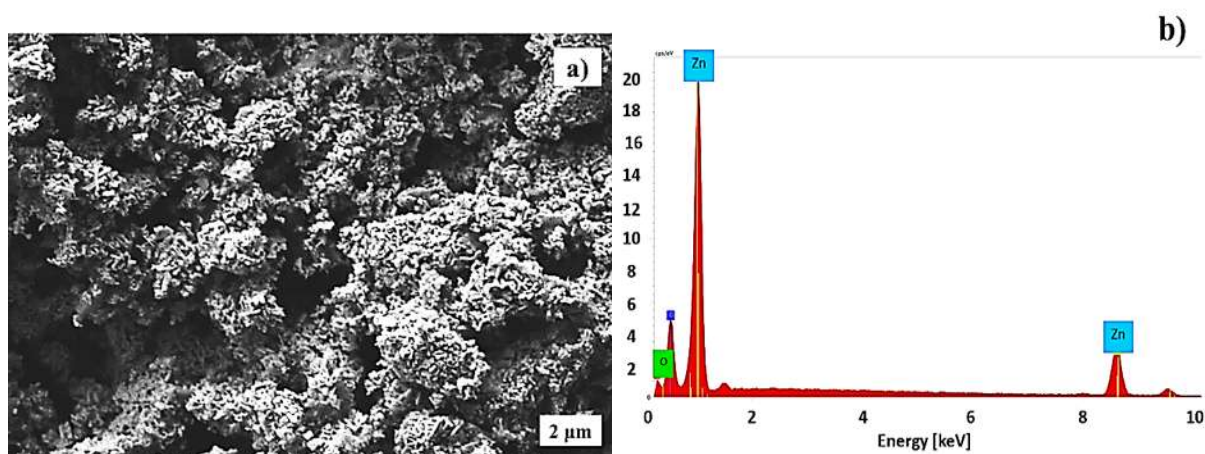


Figura 4.19. Muestra 11, sintetizada con acetato de zinc y relación molar del precipitante 1:12 respecto del precursor, a) Micrografía de micropartículas de ZnO, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.19, se puede observar que se formaron nanopartículas de ZnO y esto se debe a la concentración molar del agente precipitante, que ocasiona la aceleración de la nucleación de la solución, formando el gel de manera precipitada sin dar tiempo a que los cristales de la fase se asocien con mayor cantidad de ellos.

Es posible que los aglomerados hayan tomado la forma de nanopartículas debido a la ciclación. Otro argumento que puede justificar los resultados obtenidos lo presentan Alias y colaboradores [274] y A. Wei y colaboradores [42] y sugirieron que, a concentraciones altas de NaOH, la concentración de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se reduce y el efecto de disolución se vuelve más dominante. A. Wei y colaboradores [42] han descubierto que los extremos de los aglomerados se vuelven planos debido a la disolución y se transformaron en nanopartículas. Guozhong Cao [276] ha sugerido que una sobresaturación alta da como resultado una nucleación homogénea.

El diagrama EDS revela la presencia de los dos elementos que forman la fase de ZnO, sin ningún otro elemento o compuesto dentro de la fase.

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos de las muestras 15 a 17, en las que se formaron mesoporos en la superficie de las caras de las micropartículas, por lo que se realizaron

técnicas de caracterización adicionales de las que se llevaron a cabo a las otras muestras, con la finalidad de corroborar algunas teorías que se tenían sobre ellas, y también para profundizar en el conocimiento de las mismas.

En las figuras 4.20 a 4.22 se muestran las micrografías y el análisis EDS de las muestras 15-17 en las que se varió la temperatura del tratamiento hidrotérmico.

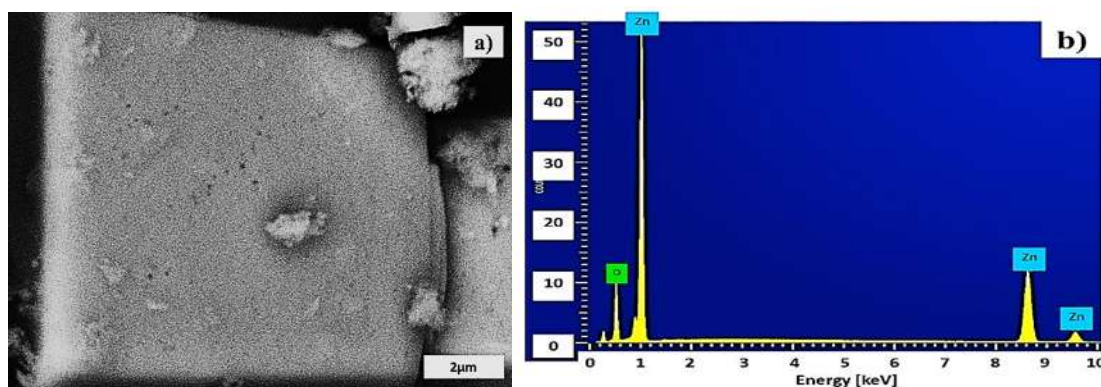
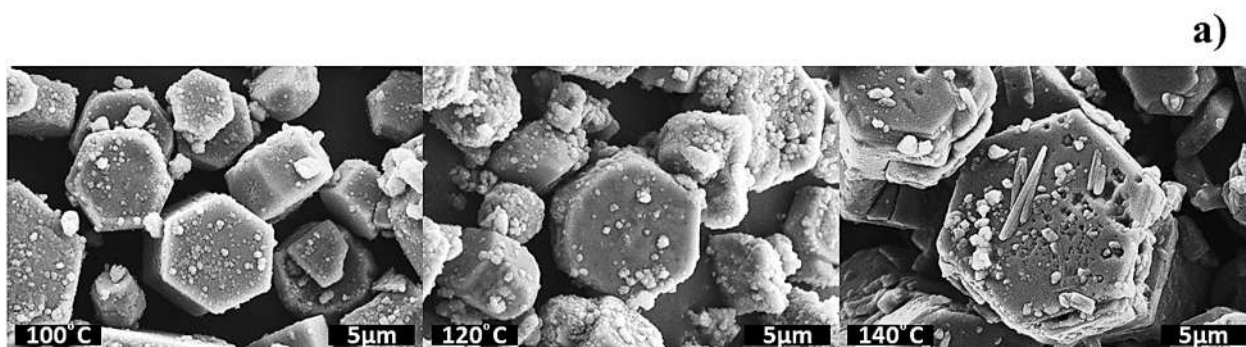


Figura 4.20. Muestra 15, sintetizada con acetato de zinc y temperatura de tratamiento hidrotérmico a 100 °C, a) Micrografía de micropartículas mesoporosas hexagonales de ZnO, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.20, se encontró que el envejecimiento de las partículas se regía por la temperatura, el contenido de agua y la presencia de productos de reacción. El agua y el acetato de zinc indujeron un crecimiento de partículas considerablemente acelerado [280].

El crecimiento casi se puede detener mediante la eliminación de estas especies durante el lavado, es decir, en la precipitación repetida de ZnO, la eliminación del sobrenadante y la redispersión en agua. Las características del envejecimiento se interpretan en términos de la concentración de especies de Zn II disueltas y reacciones en la química sol-gel.



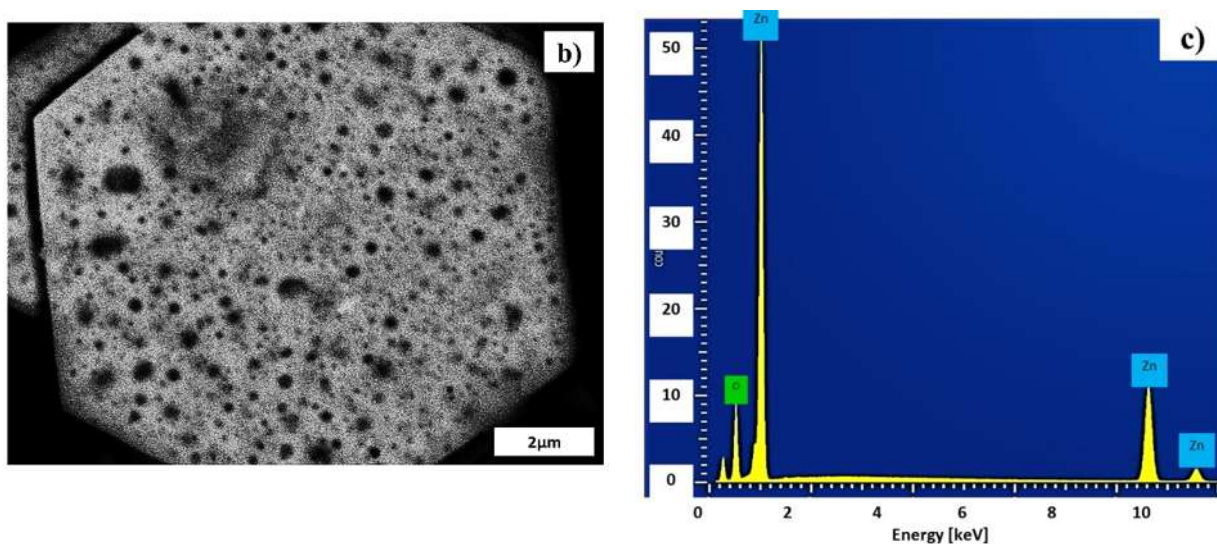


Figura 4.21. Muestra 16, sintetizada con acetato de zinc y temperatura de tratamiento hidrotérmico a 120 °C, a) Comparativa del tamaño de las micropartículas hexagonales respecto a la temperatura de tratamiento hidrotérmico, b) Micropartícula mesoporosa hexagonal, y c) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.21 a), se observa que el tamaño de la partícula aumenta a medida que aumenta la temperatura de reacción, además el tamaño de la partícula se encuentra directamente relacionada con la fuerza iónica. Aumentar la concentración de la base aumenta la densidad de carga superficial y, por lo tanto, reduce la tensión interfacial.

La reducción de la energía libre de Gibbs es la fuerza impulsora tanto para la nucleación como para el crecimiento. Para disminuir esta energía, las partículas continúan creciendo a menos que se logre la energía mínima requerida para la estabilidad. La concentración de iones hidroxilo juegan un papel importante para la morfología y el tamaño. Después de la nucleación, el exceso de iones hidroxilo en la solución se adsorbe en las caras polares de las partículas en crecimiento, es decir, adopta la forma de hexágonos.

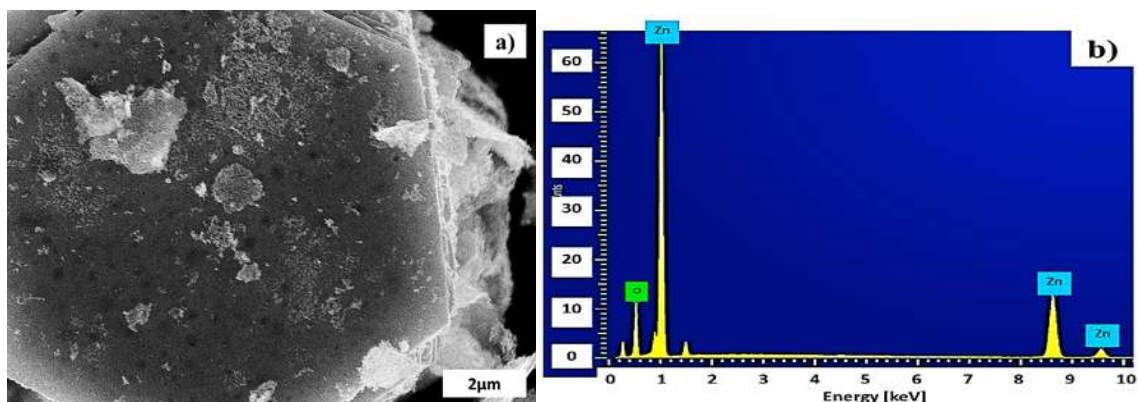
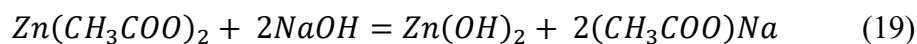


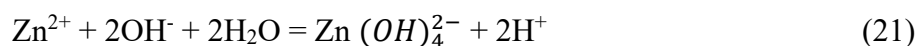
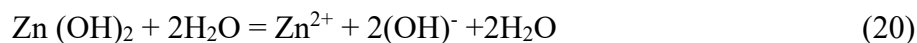
Figura 4.22. Muestra 17, sintetizada con acetato de zinc y temperatura de tratamiento hidrotérmico a 140 °C, a) Micrografía de micropartículas mesoporosas hexagonales de ZnO, b) Diagrama de energía del oxígeno y el zinc.

En la micrografía de la figura 4.22 se observa que las partículas adoptan una morfología similar a la de un hexágono. A medida que aumenta la temperatura, se van formando hexágonos en las partículas de tamaño micrométrico, como se pudo apreciar en la figura 4.21 a).

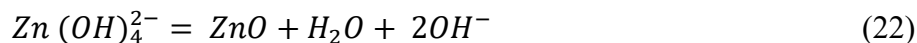
V. Koutu y colaboradores [256] señalaron que el crecimiento de partículas está determinado por la concentración y la reacción subsiguiente entre el agente precipitante y el precursor de la solución. En nuestro caso, la relación molar de concentraciones de reactivo fue 1:1, lo que nos lleva a pensar que la reacción de acetato de zinc e hidróxido de sodio en solución induce un crecimiento acelerado a medida que aumenta la temperatura del tratamiento hidrotermal, como se muestra en las figuras 56-58 inciso a). Junto con esto, la formación de mesoporos en las micropartículas de ZnO se atribuye a las siguientes reacciones:



En la ecuación 19, la reacción entre la sal de acetato de zinc y el hidróxido de sodio se lleva a cabo reemplazando elementos para formar hidróxido de zinc (gel) y acetato de sodio en la solución.



En la ecuación 21, el proceso de maduración de Ostwald [281], se realiza durante el tratamiento hidrotermal, entre las partículas de hidróxido de zinc y los iones hidroxilo OH^- , para dar lugar a la especie hidroxilada $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.



Por último, en la ecuación 22, el desplazamiento de los radicales libres OH^- se realiza para que se produzca la formación de óxido de zinc.

Los grupos CH_3 y OH^- se disocian entre sí, siendo transportados fuera de la muestra por agua destilada durante el lavado y por descomposición térmica después de la calcinación, lo que abre un camino para que se formen mesoporos en la superficie de las partículas de ZnO.

4.3 Espectroscopía Ultravioleta Visible

A continuación, en la figura 4.23, se presentan los resultados que se obtuvieron del análisis ultravioleta visible de las muestras 15-17.

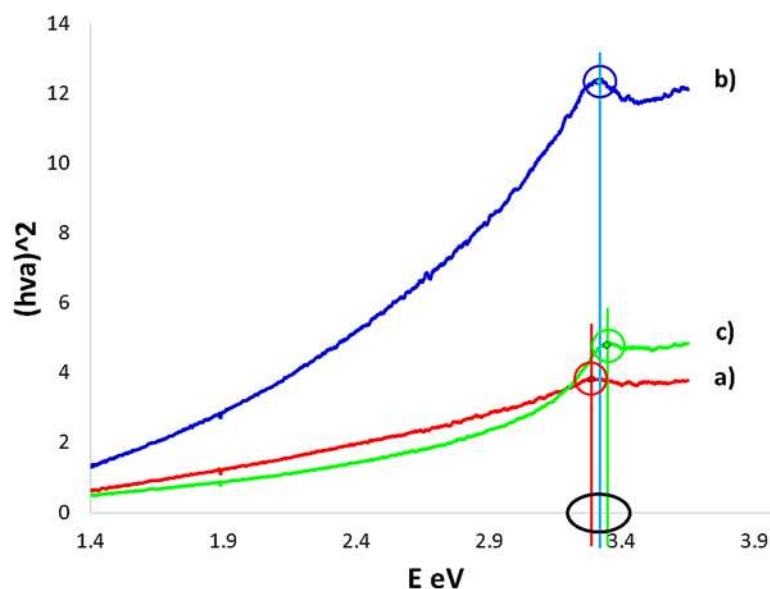


Figura 4.23. Muestras 15-17 respectivamente, a) Banda de energía con valor de 3.29 eV, b) Banda de energía con valor de 3.31 eV, y c) Banda de energía con valor de 3.34 eV.

Como se observa en la figura 4.23 la absorción de las nanopartículas de ZnO se ha visto muy afectada por el tamaño de las partículas, lo que podría influir en la capacidad de las micropartículas de ZnO para absorber la luz UV. Se observó que el cambio en el valor del intervalo de banda se atribuyó a los efectos del tamaño de partícula de ZnO [282]. Para la mayoría de las aplicaciones de

las nanopartículas de ZnO, se puede estimar que el intervalo de banda adecuado está entre 3.0 y 3.4 eV a temperatura ambiente.

La dependencia lineal de la longitud de onda y el fotón de energía, a mayor energía fotónica indica que las partículas llevadas a tratamiento hidrotérmico de ZnO son semiconductores de transición directa. La porción de línea recta de la curva, cuando se extrapola a cero, proporciona la brecha de energía.

Además, se entiende que la fase amorfa se reduce al aumentar la temperatura de tratamiento hidrotérmico, ya que se suministra más energía para el crecimiento de los cristales, lo que da como resultado una mejora en la cristalinidad de las partículas de ZnO. Por lo tanto, de acuerdo a la literatura, el aumento en el tamaño de los cristales como la reducción en la cantidad de fase amorfa son responsables del estrechamiento de la brecha de la banda de energía en las micropartículas de ZnO.

La relación que se hizo entre el tamaño de partícula y la banda prohibida de energía se llevó a cabo porque cuando el tamaño de partícula es menor, el valor de la banda prohibida será más grande, es decir, un tamaño de partícula más pequeño significa un mayor valor de banda prohibida, debido a que están siendo añadidos menos orbitales moleculares a los posibles estados energéticos de las partículas y, por lo tanto, el material absorberá menos.

A medida que la temperatura de tratamiento hidrotérmico aumenta, el pico en la región UV se incrementa gradualmente. La temperatura de tratamiento hidrotérmico alta facilita la migración de los límites de grano y promueven la coalescencia de pequeños cristales, y así reducen la concentración de centros de recombinación no radiactiva, relacionada con el defecto que proviene de las vacantes de oxígeno. La reflexión y la dispersión producen un espectro de reflectancia característico, que proporciona información sobre la estructura y composición del medio [283].

4.4 Análisis de Tamaño de Partícula

A continuación, en la figura 4.24, se presentan los resultados obtenidos del tamaño de partícula de las muestras 15-17.

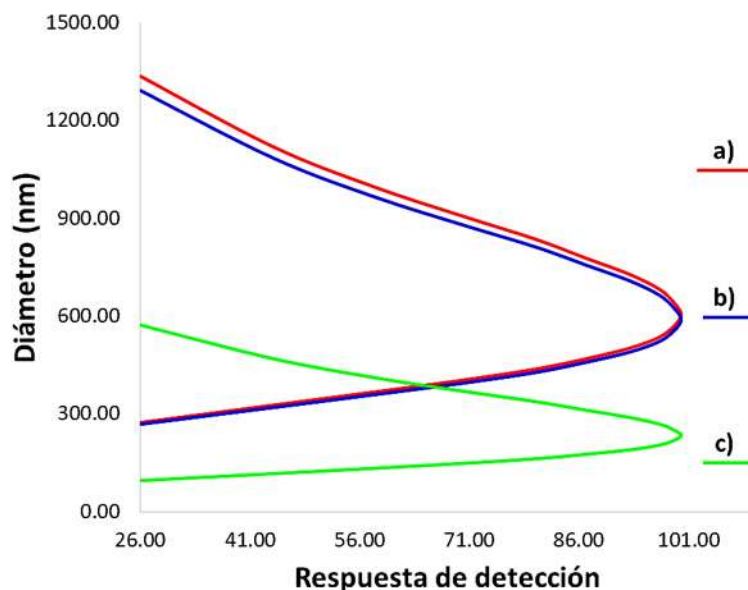


Figura 4.24. Muestras 15-17, a) Distribución del tamaño de partícula de la muestra 15, b) Distribución del tamaño de partícula de la muestra 16, y c) Distribución del tamaño de partícula de la muestra 17.

Todos los resultados han demostrado que la optimización de los parámetros para controlar el tamaño de partícula es el paso significativo para la síntesis de nanopartículas de ZnO sin la adición de ningún agente tensioactivo o dopante. El tamaño de las partículas de ZnO producidas por el método sol gel en presencia de agentes de cobertura sin optimizar los parámetros del proceso mostró que se logró un tamaño de partícula superior a 270 nm [284].

De acuerdo a Farhadi-Khouzani et al. [285] la temperatura dentro del proceso hidrotérmico, así como la temperatura de calcinación, definen el tamaño de partícula, esto se debe a que el proceso de nucleación en el caso de temperaturas arriba de 100 °C se acelera, lo que genera que a mayor temperatura se provoque el crecimiento de las partículas o maduración de Ostwald.

Existe una gran variedad de tamaños de partícula en las muestras, las cuales van de 1184 a 2173 nm, y de acuerdo a la teoría de Ostwald estos resultados sugieren una reacción del acetato de zinc con el hidróxido de sodio dentro de la etapa de nucleación del gel, modificándose con el aumento de temperatura provocando que las partículas se aglomerasen y precipitaran de manera repentina, aumentando de tamaño, con orientación preferencial en el eje c y forma hexagonal, tal es el caso de las muestras 15 a 17.

4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

A continuación, en las figuras 4.25-4.27, se presentan los resultados obtenidos del análisis de microscopía electrónica de transmisión de las muestras 15-17.

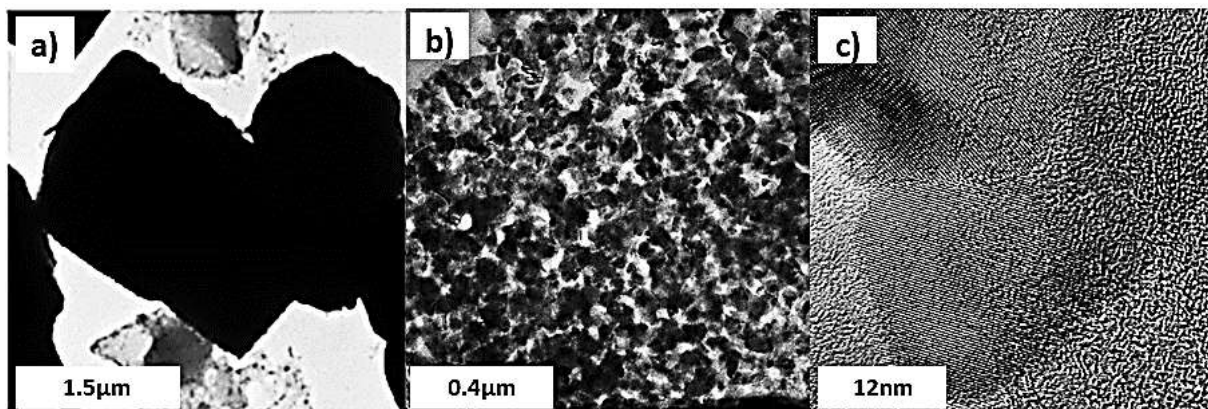


Figura 4.25. Muestra 15, a) Imagen MET del prisma de matriz hexagonal, b) Imagen HRTEM de ZnO mesoporoso, y c) Imagen HRTEM de nanocristales de ZnO mesoporoso.

Las figuras 4.25-4.27 inciso a) muestra la vista superior del análisis de microscopía electrónica de transmisión de las muestras 15,16 y 17 respectivamente.

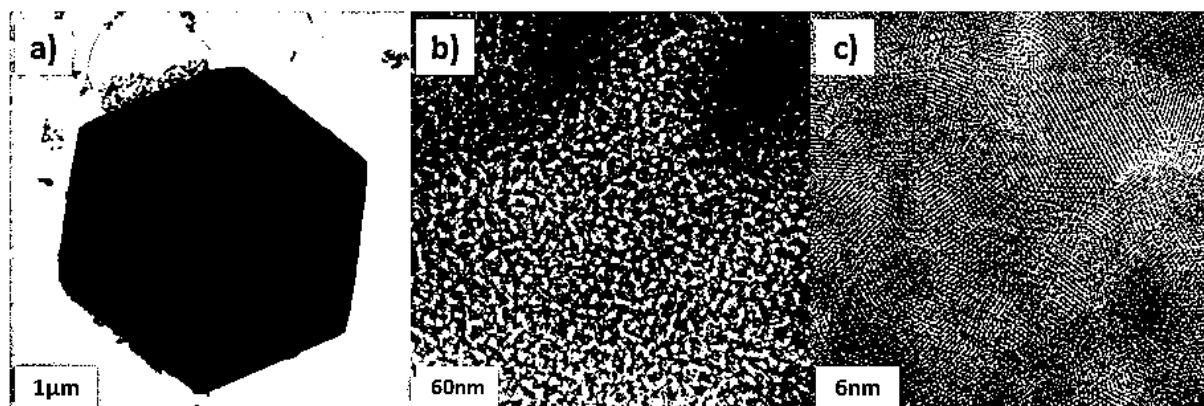


Figura 4.26. Muestra 16, a) Imagen MET del prisma de matriz hexagonal, b) Imagen HRTEM de ZnO mesoporoso, y c) Imagen HRTEM de nanocristales de ZnO mesoporoso.

Las figuras 4.25-4.27 inciso b) muestra la estructura mesoporosa de las muestras 15, 16 y 17, donde las áreas oscuras indican los mesoporos.

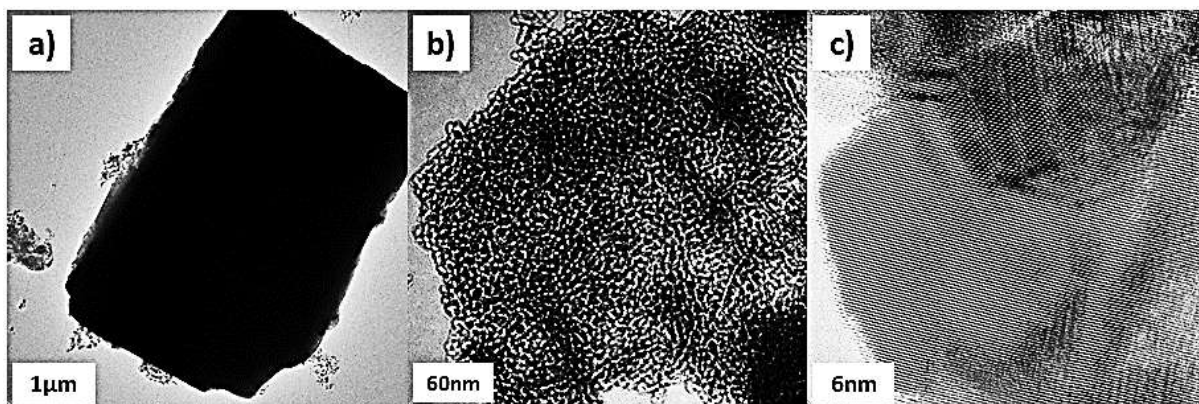


Figura 4.27. Muestra 17, a) Imagen MET del prisma de matriz hexagonal, b) Imagen HRTEM de ZnO mesoporoso, y c) Imagen HRTEM de nanocristales de ZnO mesoporoso.

La imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se muestra en las figuras 4.25-4.27 inciso c) para las muestras 15, 16 y 17. Muestran distancias interatómicas de 0.28nm, 0.26nm y 0.19nm que corresponden a los planos cristalográficos (100), (002) y (101) de ZnO. De acuerdo al trabajo realizado por S. Bhattacharyya y colaboradores [286], se menciona que la microestructura del ZnO es estructuralmente uniforme dentro de sí misma, como se observa en las figuras 4.25-4.27 inciso b).

4.6 Análisis por el Método Brunauer-Emmet Teller

A continuación, en las figuras 4.28 y 4.29, se presentan los resultados obtenidos por el análisis de fisisorción realizado a las muestras 15 y 16 únicamente, debido a que los resultados de la muestra 17 no se detectaron en el equipo.

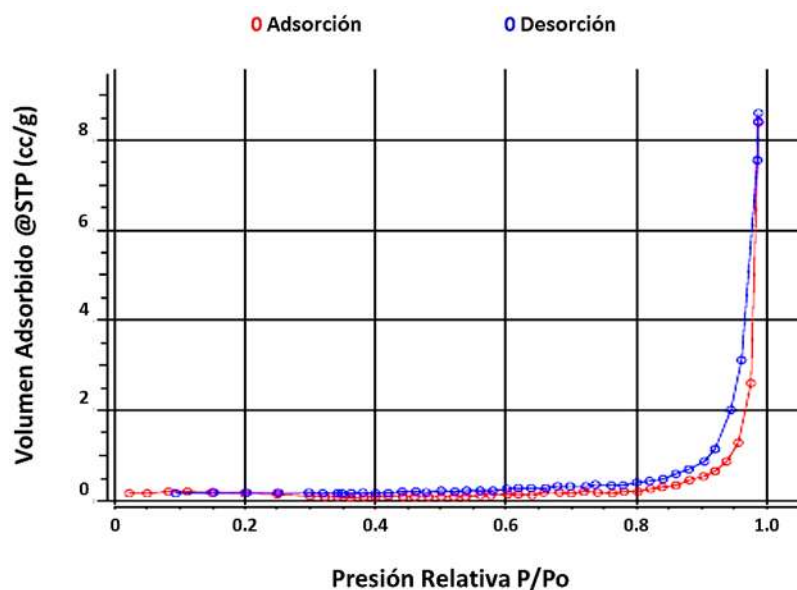


Figura 4.28. Isothermas de fisisorción de la muestra 15.

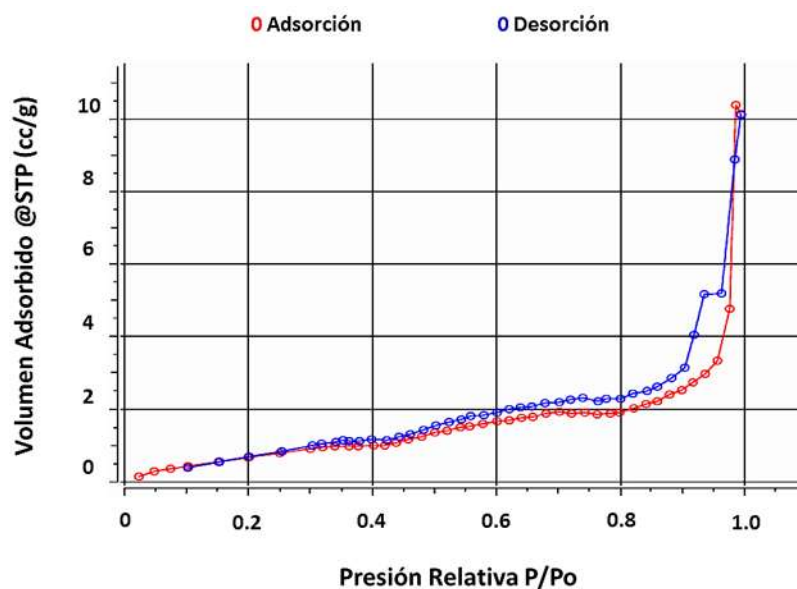


Figura 4.29. Isothermas de fisisorción de la muestra 16.

Como se pudo observar, la isoterma de desorción difiere de la isoterma de adsorción en ambos casos, en los rangos de presión relativa (P/P_o) de 0.30–0.99 para la muestra 15 y de 0.25–0.99 en la muestra 16. El comportamiento histerético se puede explicar tanto por la conectividad como por

la ampliación de la distribución del tamaño de los poros en materiales porosos. El área de histéresis aumenta con la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro. Por lo tanto, los resultados del área de histéresis más pequeños aclararon que los productos de ZnO obtenidos tienen una distribución de tamaño de poro pequeño [30].

Esta isoterma presenta un ligero aumento en el volumen adsorbido a valores de P/P_0 muy pequeños, lo cual es característico de la presencia de microporos (<2 nm) dentro de las partículas de ZnO [287].

Además, la isoterma muestra una histéresis en P/P_0 de 0.7 a 1 en la muestra 15 y de 0.3 a 1 en la muestra 16, debido a la condensación capilar en los mesoporos (2–30 nm) correspondientes en los vacíos entre las partículas de polvo de ZnO de 20–30 nm [287].

El área de superficie BET de las partículas se estimó en $1.42 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra 15 y de $3.66 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra 16, característica de un material de baja porosidad o de un material cristalizado [288, 289]. Debido a que la condensación capilar se produce a una presión relativamente más alta, la rama de desorción se usa para evaluar el tamaño de poro de ZnO mediante el método BJH. El resultado del análisis arrojó que el tamaño de poro para la muestra 15 fue de 1.73 nm y para la muestra 16 fue de 1.99 nm. Por otro lado, el tamaño de las micropartículas fue de 6 μm , lo que hace que los mesoporos sean de tamaño y volumen pequeño. La temperatura del tratamiento hidrotérmico influyó directamente en la formación de los mesoporos, siendo la temperatura de 120 °C la que presentó mayor cantidad de mesoporos de acuerdo a los resultados del área superficial.

Además, se sabe que la conductividad eléctrica del ZnO se mejora al aumentar el área superficial de este, porque la concentración de vacío de oxígeno cerca de la superficie contribuye a la concentración del portador de ZnO. Por lo que, el ZnO poroso se vuelve una opción más estable como material conductor.

Es interesante notar que las muestras presentan un bucle de histéresis del tipo H_2 típico, similar al observado en materiales con plantilla orgánica como SBA, con estructura cúbica en forma de jaula de poros grandes [268].

4.7 Calorimetría Diferencial de Barrido

A continuación, en las figuras 4.30 a 4.32, se muestran los resultados obtenidos del análisis de calorimetría diferencial de barrido, realizados a las muestras 15-17.

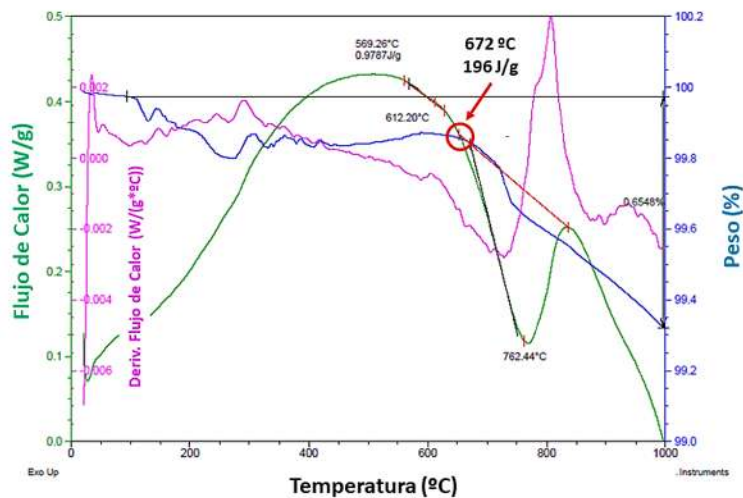


Figura 4.30. Curva de la temperatura de calcinación de la muestra 15.

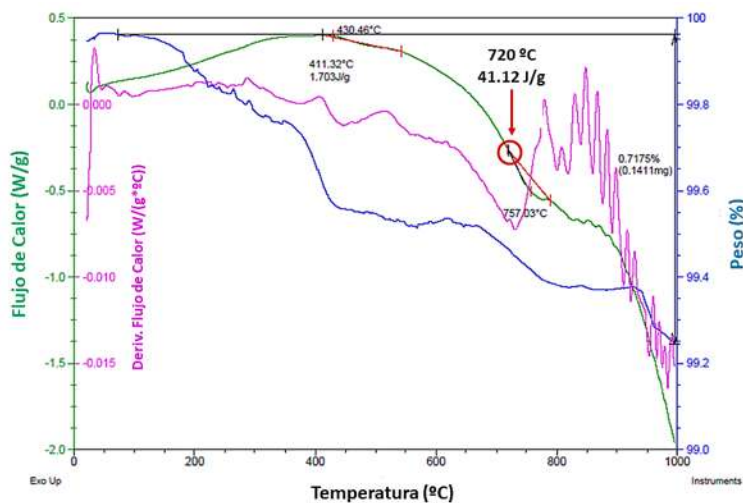


Figura 4.31. Curva de la temperatura de calcinación de la muestra 16.

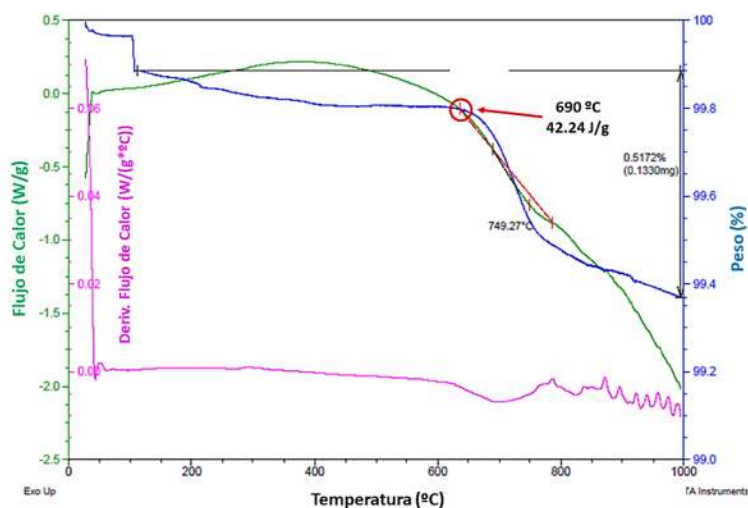


Figura 4.32. Curva de la temperatura de calcinación de la muestra 17.

En las figuras 4.30 a 4.32 se presentan las temperaturas de fusión para cada una de las muestras analizadas, 15, 16 y 17 respectivamente, en las que se muestra una gráfica combinada de DSC y TGA. En la figura 4.30 se muestra que en la gráfica de TGA, la primera pérdida de peso (0.20%) se produjo hasta los 260 °C, la segunda pérdida de peso aparece en un rango de 270-1000 °C (0.48%). La figura 4.31 revela en la gráfica TGA que la primera pérdida de peso (0.50%) se produjo hasta los 425 °C, la segunda pérdida de peso aparece en un rango de 426-1000 °C (0.25%). La figura 4.32 revela en la gráfica TGA que la primera pérdida de peso (0.10%) se produjo a los 100 °C, la segunda pérdida de peso aparece en un rango de 101-1000 °C (0.53%). Sin embargo, los resultados indican que no se produce una pérdida de peso significativa, lo que indica que la estructura cristalina tipo wurtzita es muy estable y no sufrió colapso al aumentar la temperatura.

Como se observa en los gráficos DSC, se producen varias reacciones endotérmicas y exotérmicas durante el tratamiento térmico. Los picos endotérmicos a regímenes de temperatura más bajos se deben a la evaporación de los solventes y los picos exotérmicos podría deberse a la cristalización del ZnO [290] así como a la descomposición del grupo CH_3COOH del acetato de zinc.

Los resultados obtenidos en el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido, determinaron la temperatura a la cual se sinterizarían cada una de las muestras de óxido de zinc, para el caso de la

muestra 15 la temperatura fue de 672 °C, para la muestra 16 la temperatura fue de 720 °C y para la muestra 17 la temperatura fue de 690 °C.

4.8 Espectroscopía de Impedancia Eléctrica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del análisis de impedancia eléctrica, realizado a las muestras 15 y 16.

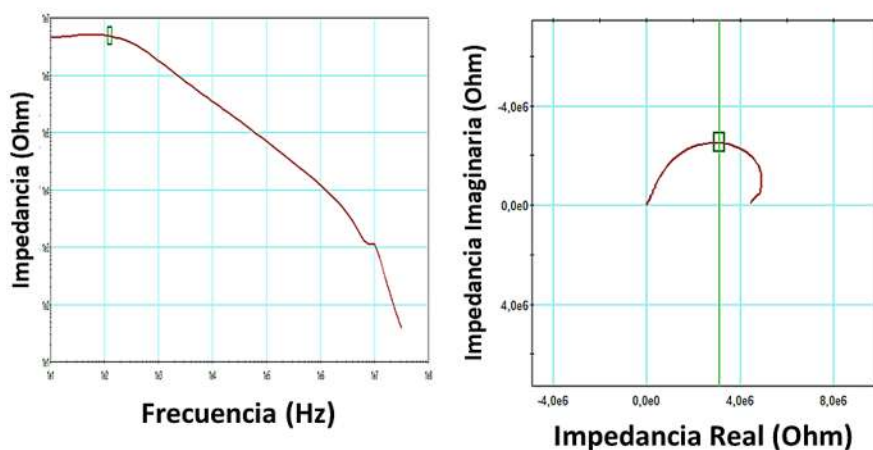


Figura 4.33. Curva del espectro de impedancia de la muestra 15.

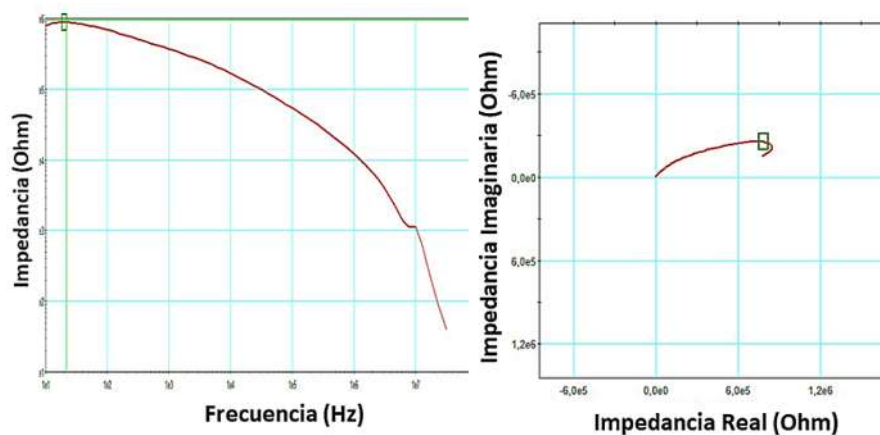


Figura 4.34. Curva del espectro de impedancia de la muestra 16.

La respuesta en el formalismo de Bode se muestra en las figuras 4.33 y 4.34, donde se observa que el material en estas condiciones es altamente resistivo, con resistencia del orden de $3.094 \times 10^6 \Omega$ para la muestra 15 y $7.87 \times 10^5 \Omega$ para la muestra 17.

En correspondencia con la geometría, en la figura 4.33 se puede determinar que la conductividad (parte real) del ZnO en polvo compacto es del orden de $3.1 \times 10^{-6} \Omega$, mientras que la conductividad (parte imaginaria) es del orden de $2.7 \times 10^{-6} \Omega$. En la figura 4.34 la conductividad (parte real) es del orden de $7.8 \times 10^{-5} \Omega$ mientras que la conductividad (parte imaginaria) es del orden de $2.8 \times 10^{-5} \Omega$.

Además, se puede decir que el material tiene una tendencia a comportarse como capacitivo puro, lo cual se puede inferir a partir del formalismo $|Z|$ vs. Frecuencia [291]. Debido a este tipo de comportamiento eléctrico, el semiconductor ZnO, también es ampliamente utilizado como base del diseño de descargadores de alta tensión, y en la implementación se tiene en cuenta para su construcción la formación de pastillas cilíndricas de cierto espesor y número adecuado, dependiendo de la tensión eléctrica que pueden soportar [291].

Finalmente, el material tiende a tener un comportamiento de semiconductor, esto es debido a la estabilidad de la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, donde se observa la variación en la medida de los parámetros de red, y como consecuencia aumenta la concentración de portadores de carga [292].

Capítulo V. Conclusiones

La metodología Sol-Gel con tratamiento hidrotérmico para llevar a cabo la síntesis del ZnO es adecuada, debido a que se obtienen partículas de tamaño micrométrico, mismas que de acuerdo con el análisis previo son las más favorables para mantener un valor de banda prohibida bajo, lo que favorece al ZnO para su aplicación en sensores.

Se pudo observar que, al llevar a cabo la calcinación de las muestras, se elimina materia orgánica y se mantiene la estructura cristalina hexagonal tipo wurzita del ZnO, lo cual es ideal porque su estructura es estable, además de aumentar su cristalinidad en el caso de la especie formada por ZnO.

El análisis químico mediante EDS, demostró que se tiene únicamente oxígeno y zinc en los polvos sintetizados, además de que se encuentran distribuidos de forma homogénea en toda la estructura cristalina, lo que indica que el material se comportará con mayor eficiencia en sus aplicaciones.

De acuerdo con el análisis realizado por MEB, se concluyó que la forma de la partícula no es una variable que modifique el tamaño o el valor de la banda prohibida de energía de las partículas. No así el precursor, agente surfactante o relación molar del OH, los cuales provocan ciertos cambios en el tamaño de partícula y en la morfología de estas.

La temperatura es un parámetro importante que influye en la morfología estructural de las partículas, así como en el tamaño de las partículas. A medida que aumenta la temperatura, aumenta el tamaño de partícula. En el proceso de calentamiento cuando las partículas se forman, chocan y se unen entre sí para formar una partícula más grande o coagular. El proceso que se produce depende de la temperatura y la energía disponible, por eso el tamaño de las partículas aumenta al aumentar la temperatura.

La temperatura de calcinación de las partículas de ZnO puede afectar a la microestructura de sus granos y luego al crecimiento de las matrices de estas. A medida que la temperatura de calcinación aumenta, el tamaño de grano de las partículas aumenta, y el diámetro de las matrices de estas aumentará. La orientación del eje c de las partículas también aumenta con la temperatura de calcinado hasta que alcanza la situación óptima a una temperatura determinada y luego disminuye

gradualmente. Las partículas influyen en la nucleación del ZnO y posteriormente afectan el diámetro y la orientación de sus matrices.

El crecimiento de partículas en sistemas coloidales puede verse desde dos puntos de vista. En la imagen clásica, corresponde a una disminución de la energía libre de la superficie a un volumen total constante. Este proceso se conoce como maduración de Ostwald: las partículas grandes crecen a expensas de las partículas más pequeñas, que tienen una mayor solubilidad S de acuerdo con la llamada ecuación de Ostwald-Freundlich. Esta relación se deriva de consideraciones de equilibrio termodinámico y, por lo tanto, no proporciona información sobre la velocidad a la que crecen las partículas. Por otro lado, se describe el crecimiento mediante la adición de precursores reactivos disponibles en solución a partículas ya existentes.

La velocidad de crecimiento de las partículas se rige por la concentración de precursores o especies disueltas y su reactividad, que depende del número de átomos de la superficie de las partículas y de la composición de la solución. Aquí, el precursor es Acetato y Nitrato de Zinc durante la nucleación. La naturaleza de las especies disueltas durante el crecimiento continuo no se conoce. Téngase en cuenta, que el crecimiento también tiene lugar en un sol lavado que se ha redispersado a partir de un precipitado de ZnO puro. Sin embargo, como es probable que ocurra la complejación de Zn^{2+} por acetato, la especie disuelta se denota como Zn-O Ac. Los óxidos pueden formarse por hidrólisis y condensación de las especies disueltas. La hidrólisis de ZnO es equivalente a la disolución de ZnO.

Se pudo concluir que a medida que la temperatura de calcinación en las partículas aumenta, el pico de UV aumenta, lo que indica que las vacantes de oxígeno aumentan abruptamente a alta temperatura debido a la volatilización del átomo de Zn. El pico UV aumenta con la temperatura de calcinado. La emisión de rayos UV de los conjuntos de partículas de ZnO correspondientes a la emisión del borde cercano a la banda se debe a la recombinación de los excitones libres a través de un proceso de colisión de excitón por excitón.

Los efectos de varios aditivos en el envejecimiento de ZnO se pueden interpretar de manera cualitativa de la siguiente manera. El acetato es un buen complejante para Zn II. Aumenta efectivamente la concentración en estado estacionario de las especies disueltas. El papel del agua puede ser múltiple. Puede aumentar la concentración de especies disueltas de Zn II ya que las sales de zinc son generalmente más solubles en agua que en etanol. También mejora la actividad de todas

las especies. Por lo tanto, el crecimiento de partículas de ZnO se puede describir teniendo en cuenta la química de la solución conocida y las reacciones de condensación. El ácido cítrico (en las primeras tres muestras) indujo un crecimiento más lento de las partículas dentro de la nucleación de la solución y el agua aceleró el crecimiento de estas. La expansión de la brecha de banda fue causada por el efecto de confinamiento cuántico debido a la reducción en el tamaño de las partículas.

En un sol lavado, la concentración es menor. Es posible que, en un tamaño dado, la reactividad de la superficie sea mayor que en el caso de un sol sin lavar. La razón de esto es la química de la superficie de las especies ZnO. Si se lleva a cabo una adsorción específica, como es bien sabido en la literatura química de coloides, las tasas de reacciones pueden verse afectadas. Por lo tanto, es concebible que el crecimiento en una solución lavada continúe a un ritmo medible durante un tiempo más largo y, por lo tanto, que finalmente se obtengan partículas más grandes.

Los valores de la banda prohibida de energía que se obtuvieron (3.29, 3.31 y 3.34 eV) de las muestras 15, 16 y 17 respectivamente, están íntimamente relacionado con el tamaño de partícula y esto puede mejorar o no las condiciones necesarias para que el ZnO se adapte a las diferentes aplicaciones tecnológicas, por lo que se deberá prestar mucha atención en esto.

En la síntesis de las micropartículas mesoporosas no se utilizó ningún tipo de plantilla orgánica para la formación de los mesoporos, obteniendo un aumento de la superficie de las micropartículas. La muestra con mejores condiciones fue la 16, con una superficie de $3.287 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un diámetro de poro de 3.982 nm. La influencia de la temperatura fue importante porque modificó internamente la estructura cristalina de las micropartículas, en combinación con el precursor, el precipitante y el agua. También se corroboró que la temperatura del tratamiento hidrotermal provoca un aumento del tamaño de grano, y los granos más grandes se traducen en una mejor cristalización de la muestra. Se ha informado de una ruta simple para la síntesis de micropartículas hexagonales de ZnO mesoporosas económicas y ampliar el método para la preparación de otros materiales.

El comportamiento eléctrico obtenido mediante la espectroscopia de impedancia eléctrica indica que las nanoestructuras de ZnO obtenidas bajo las condiciones mencionadas en el trabajo de investigación muestra que el material en estas condiciones es altamente resistivo. El resultado TGA/DSC confirma que se requiere una temperatura de sinterizado superior a 670°C para descomponer completamente el acetato de zinc en una fase pura de ZnO con mayor cristalinidad.

Referencias Bibliográficas

- [1] E. A. Meulenkaamp “Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles” J. Phys. Chem. B, 102, 5566-5572, 1998.
- [2] M. Bangal *et al.*, “Semiconductor nanoparticles,” *Hyperfine Interact.*, vol. 160, no. 1–4, pp. 81–94, 2005.
- [3] M. H. Huang *et al.*, “ChemInform Abstract: Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers,” ChemInform, vol. 32, no. 40, 2010.
- [4] A. Osinsky *et al.*, “MgZnO/AlGaIn heterostructure light-emitting diodes,” Appl. Phys. Lett., vol. 85, no. 19, pp. 4272–4274, 2004.
- [5] X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, “Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays,” Nano, vol. 4, no. 3, pp. 2–5, 2004.
- [6] R. Ko, R. C. Word, and M. Godinez, “Ultraviolet Electroluminescence from ZnO / Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes,” pp. 2–5, 2008.
- [7] K. Keem *et al.*, “Fabrication and device characterization of omega-shaped-gate ZnO nanowire field-effect transistors,” Nano Lett., vol. 6, no. 7, pp. 1454–1458, 2006.
- [8] V. C. Sousa, A. M. Segadães, M. R. Morelli, and R. H. G. A. Kiminami, “Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics,” Int. J. Inorg. Mater., vol. 1, no. 3–4, pp. 235–241, 1999.
- [9] A. Wei, L. Pan, and W. Huang, “Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors,” Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., vol. 176, no. 18, pp. 1409–1421, 2011.
- [10] Q. Zhang, T. P. Chou, B. Russo, S. A. Jenekhe, and G. Cao, “Aggregation of ZnO nanocrystallites for high conversion efficiency in dye-sensitized solar cells,” Angew. Chemie - Int. Ed., vol. 47, no. 13, pp. 2402–2406, 2008.
- [11] S. Anandan, A. Vinu, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, and V. Murugesan, “Photocatalytic activity of ZnO impregnated H β and mechanical mix of ZnO/H β in the degradation of monocrotophos in aqueous solution,” J. Mol. Catal. A Chem., vol. 256, no. 1–2, pp. 312–320, 2006.

- [12] X. Wang, F. Yang, W. Yang, and X. Yang, "A study on the antibacterial activity of one-dimensional ZnO nanowire arrays: Effects of the orientation and plane surface," *Chem. Commun.*, no. 42, pp. 4419–4421, 2007.
- [13] H. S. Kil, Y. H. Kim, M. Park, and S. W. Rhee, "Synthesis and characterization of mica coated with zinc oxide nanoparticles," *Appl. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 3, pp. 271–278, 2012.
- [14] J. Jiu, K. I. Kurumada, and M. Tanigaki, "Preparation of nanoporous ZnO using copolymer gel template," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 93–98, 2003.
- [15] F. Xu et al., "Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles: Synthesis, surface energy, and photocatalytic activity," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 23, pp. 5680–5686, 2007.
- [16] Y. Xiao, L. Li, Y. Li, M. Fang, and L. Zhang, "Synthesis of mesoporous ZnO nanowires through a simple in situ precipitation method," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, pp. 671–674, 2005.
- [17] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, and S. Fujihara, "Fabrication of mesoporous ZnO nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 39, no. 1 SPEC. ISS., pp. 63–72, 2006.
- [18] D. Yan, Z. L. Gan, L. Li, D. Y. Chen, Y. H. Zhang, and C. H. Hu, "Investigation of the personality and quality of life in liquor workers with dermatophytosis," *Chinese J. Clin. Rehabil.*, vol. 10, no. 30, pp. 18–20, 2006.
- [19] S. Polarz, A. V. Orlov, F. Schüth, and A. H. Lu, "Preparation of high-surface-area zinc oxide with ordered porosity, different pore sizes, and nanocrystalline walls," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 2, pp. 592–597, 2007.
- [20] International Organization for Standardization (ISO). *Rubber Compounding Ingredients-Zinc Oxide-Test Methods*; ISO 9298:1995. ISO: Geneva, Switzerland, 2010.
- [21] Pyskło, L.; Parasiewicz, W.; Pawłowski, P.; Niciński, K. *Zinc Oxide in Rubber Compounds*; Instytut Przemysłu Gumowego: Piastów, Poland, 2007.
- [22] Mahmud, S.; Abdullah, M.J.; Putrus, G.A.; Chong, J.; Mohamad, A.K. *Nanostructure of ZnO fabricated via French process and its correlation to electrical properties of*

- semiconducting varistors. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Nano Met. Chem.* 2003, 36, 155–159.
- [23] Tsuzuki, T.; McCormick, P.G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2004, 39, 5143–5146.
- [24] Ao, W.; Li, J.; Yang, H.; Zeng, X.; Ma, X. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. *Powder Technol.* 2006, 168, 128–151.
- [25] A. P. Amrute, Z. #odziana, H. Schreyer, C. Weidenthaler, F. Schüth. "High surface area corundum by mechanochemically induced phase transformation of boehmite". *Science*, 2019.
- [26] Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T.; Krysztalkiewicz, A. Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and Zn (CH₃COO)₂. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2010, 44, 93–102.
- [27] Hong, R.; Pan, T.; Qian, J.; Li, H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2006, 119, 71–81.
- [28] Lanje, A.S.; Sharma, S.J.; Ningthoujam, R.S.; Ahn, J.S.; Pode, R.B. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Adv. Powder Technol.* 2013, 24, 331–335.
- [29] Mahato T.H., Prasad G.K., Acharya B.S.J., Srivastava A.R., Vijayaraghavan R. Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin. *J. Hazard. Mater.* 2009, 165, 928–932.
- [30] Benhebal H., Chaib M., Salomon T., Geens J., Leonard A., Lambert S.D., Crine M., Heinrichs B. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by sol-gel process. *Alex. Eng. J.* 2013, 52, 517–523.
- [31] Ristić M., Musić S., Ivanda M., Popović S. Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders. *J. Alloy. Compd.* 2005, 39, L1–L4.
- [32] Yue S., Yan Z., Shi Y., Ran G. Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol-gel method. *Mater. Lett.* 2013, 98, 246–249.

- [33] Djurišić A.B., Chen X.Y., Lung Y.H. Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials. *Recent Pat. Nanotechnol.* 2012, 6, 124–134.
- [34] Tsuzuki, T.; Dawkins, H.; Dunlop, J.; Trotter, G.; Nearn, M.; McCormick, P.G. Nanotechnology and cosmetic chemist. *Cosmet. Aerosol Toilet. Aust.* 2002, 15, 10–24.
- [35] A.C. Mera, C.A. Rodríguez, L.P. Castillo, M.F. Meléndrez, H. Valdés. “Effect of temperature and reaction time during solvothermal synthesis of BiOCl on microspheres formation: implications in the photocatalytic oxidation of gallic acid under simulated solar radiation” *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2020.
- [36] Kołodziejczak-Radzimska, A.; Markiewicz, E.; Jesionowski, T. Structural characterization of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method. *J. Nanomater.* 2012.
- [37] Li, X.; He, G.; Xiao, G.; Liu, H.; Wang, M. Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 333, 465–473.
- [38] Vorobyova, S.A.; Lesnikovich, A.I.; Mushinski, V.V. Interphase synthesis and characterization of zinc oxide. *Mater. Lett.* 2004, 58, 863–866.
- [39] Yildirim, Ö.A.; Durucan, C. Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method. *J. Alloy. Compd.* 2010, 506, 944–949.
- [40] Moleski, R.; Leontidis, E.; Krumeich, F. Controlled production of ZnO nanoparticles from zinc glycerolate in a sol-gel silica matrix. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 302, 246–253.
- [41] Grasza, K.; Łusakowska, E.; Skupiński, P.; Kopalko, K.; Bąk-Misiuk, J.; Mycelski, A. Effect of annealing atmosphere on the quality of ZnO crystal surface. *Phys. Status Solidi* 2007, 244, 1468–1472.
- [42] Wei, X.Q.; Zhang, Z.; Yu, Y.X.; Man, B.Y. Comparative study on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by PLD using ZnO powder target and ceramic target. *Opt. Laser Technol.* 2009, 41, 530–534.
- [43] Ebelmen, M. Ann. Bioactive Glass and Sol-gel-derived TiO₂ Coatings. *Chimie Phys.* 2003, 18, 29-32.
- [44] Ebelmen, M. C. R. Acad. Sci. 1847,25, 854.

- [45] Graham, T. J. Chem. SOC. 1864, 17, 318.
- [46] Liesegang, R. E. Photogr. Archiu. 1896, 221.
- [47] Heinisch, H. K. and J.M. García-Ruiz. Crystal Growth in Gels and Liesegang Ring Formation. North-Holland Phys. 1986, 75, 195-202.
- [48] Ostwald, W. Z. Phys. Chem. 1897, 27, 365.
- [49] Rayleigh, L. Philos. Mag. 1919, 38, 738.
- [50] Roy, D. M.; Roy, R. Am. Mineral. 1954, 39, 957.
- [51] Roy, R. J. Am. Ceram. SOC. 1956, 39, 145.
- [52] Roy, R. J. Am. Ceram. SOC. 1969, 52, 344.
- [53] McCarthy, G. J.; Roy, R.; McKay, J. M. J. Am. Ceram. SOC. 1971, 54, 637.
- [54] Iler, R. K. The Chemistry of Silica; Wiley: New York, 1955.
- [55] Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. J. Colloid Interface Sci. 1968, 26, 62.
- [56] Kistler, S. S. Nature 1931, 127, 742.
- [57] Davis, J. T.; Rideal, E. K. In Interfacial Phenomena; Academic Press: New York, 1963.
- [58] Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953; Chapter IX.
- [59] Hench, L. L.; Vasconcelos, W. Structure Properties Relations in Gel Silica and Gel Glass Monoliths. Ann. Rev. Mater. Sci., In press.
- [60] Zarzycki, J. In Science of Ceramic Chemical Processing; Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds.; Wiley: New York, 1986; p 0. Ll.
- [61] Scherer, G. W. In Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics; MacKenzie, J. D., Ulrich, D. R., Eds.: Wiley: New York, 1988.
- [62] Klein, L. C.; Garvey, G. J. In Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites; Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds.; Wiley: New York, 1984; p 88.

- [63] Iler, R. K. The Chemistry of Silica; Wiley: New York, 1979.
- [64] Yoldas, B. E. Bull. Am. Ceram. SOC1.9 75,54, 286.
- [65] Wallace, S.; Hench, L. L. In Better Ceramics Through Chemistry III. Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R., Eds.; Materials Research Society, Pittsburgh. PA, 1988: Vol. 121, p355.
- [66] Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Nieman, Timothy A. Principles of Instrumental Analysis, 5a ed., Saunders College Publishing, 1998.
- [67] Skoog, Douglas A.; Leary, James J. Analysis Instrumental, 4a ed., McGraw-Hill, 1994.
- [68] Klug, H. P.; Alexander, L. E. X-Ray Diffraction Procedures, 2a ed., John Wiley and Sons, New York, 1974.
- [69] Warren, B. E. X-Ray Diffraction, Reading, MA, Addison-Wesley, 1969 (reed por Dover Publications, 1990).
- [70] Jenkins, R.; Snyder, R. L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [71] Buhrke, V. E.; Jenkins, R.; Smith, D. K. A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [72] <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index.html>
- [73] Zevin, L. S.; Kimmel, G. Quantitative X-ray Diffractometry, I. Mureinik (ed.), Springer, New York, 1995.
- [74] Mascaros, S. M. Técnicas de análisis y caracterización de materiales, M. Faraldos y C. Goberna (eds.), CSIC, Madrid, 2002.
- [75] Hammond, C., The Basics of Crystallography and Diffraction, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 2000.
- [76] Edington, J. W. Practical Electron Microscopy in Materials Science. Vol. 1: Monografía sobre la operación y calibrado del microscopio electrónico. Vol. 2: Difracción de Electrones. Vol. 3: Monografía sobre la interpretación de las imágenes de TEM. Vol. 4: Ejemplos típicos

de investigación en TEM. Vol. 5: Técnicas de preparación de muestras en Ciencia de Materiales, Mac-Millan, Philips Technical Library, 1975.

- [77] Hren, J.; Goldstein, J. I.; Joy, D. C. *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, 1979. Texto tutorial que describe la gran variedad de la interacción del haz de electrones con los sólidos. Análisis de EDX, EELS, micro difracción y daños de radiación.
- [78] Cowley, J. M. *Diffraction Physics*, 2a ed., North-Holland, 1981. Principios básicos de la formación de imágenes y de la difracción de electrones. Intenta aunar difracción de rayos X, de neutrones y de electrones utilizando una base común.
- [79] Thomas, G.; Goringe, M. J. *Transmission Electron Microscopy of Materials*, John Wiley and Sons, 1979. Una introducción a la microscopia electrónica para los científicos del área de Ciencia de Materiales.
- [80] <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/ct-menu-item-25/ct-menu-item-27/17-ciencia-hoy/1044-que-es-el-microscopio-electronico-de-transmission>.
- [81] González, R.; Pareja, R.; Ballesteros, C. *Microscopia Electrónica*, Eudema, Universidad Complutense, 1991. Es el único texto en castellano que recoge una introducción a las microscopias SEM, TEM y analítica. Asimismo, se describen las técnicas de preparación.
- [82] Robards, A. W.; Wilson, A. J.(eds.). *Procedures in Electron Microscop*, John Wiley and Sons, 1993. Procedimientos y métodos de preparación de muestras biológicas e inorgánicas para SEM, TEM y observaciones a baja temperatura.
- [83] Marisol Faraldos y Consuelo Goberna (eds). *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. 2a ed. rev. y aum. Consejo superior de investigaciones científicas Madrid, 2011.
- [84] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure and Appl. Chem.*, 57(4), (1985), p. 603.
- [85] Kayser, H. *Wied. Ann.* 14 (1881), p. 451.
- [86] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2a ed., Academic Press, London, 1982.
- [87] London, F. Z. *Physic*, 63 (1930), p. 245.

- [88] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc., 60 (1938), p. 309.
- [89] Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc., 62 (1940), p. 1723.
- [90] Cook, M.A. J. Am. Chem. Soc., 70 (1948), p. 2.925.
- [91] Barrer, R. M.; MacKenzie N.; McLeod, D. J. Chem. Soc., (1952), p. 1.736.
- [92] Singleton, J. H.; Halsey, G. D. Can. J. Chem., 33 (1955), p. 184.
- [93] Tyndall J. On the Blue Colour of the Sky, the Polarization of Skylight, and on the Polarization of Light by Cloudy Matter Generally. Proceedings of the Royal Society of London (1868).
- [94] Strutt JW. LVIII. On the scattering of light by small particles. Philos Mag Ser 4(41): 447–454, (1871a).
- [95] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien. speziell kolloidaler Metallösungen. Ann Phys 330: 377–445, (1908).
- [96] Debye P. Zerstreung von Röntgenstrahlen. Annalen der Physik 351: 809–823, (1915).
- [97] Einstein A. Theory of opalescence of homogenous liquids and liquid mixtures near critical conditions. Annalen Der Physik 33: 1275–1298 (1910).
- [98] V. Smoluchowski M. Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen. Annalen der Physik 330: 205–226, (1908).
- [99] Einstein A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. Annalen Der Physik 322: 132–148, (1905).
- [100] Stokes G.G. On the theories of internal friction of fluids in motion. Trans Cam Philos Soc 8: 287–305, (1845).
- [101] Einstein A. Zur Theorie der Brownschen Bewegung. Annalen Der Physik 324: 371–381, (1906).

- [102] Sutherland W. LXXV. A dynamical theory of diffusion for nonelectrolytes and the molecular mass of albumin. *Philos Mag Ser 6*(9): 781–785, (1905).
- [103] Cabannes J, Rocard Y. La diffusion moléculaire de la lumière, Vol. 16 of *Recueil des conférences-rapports de documentation sur la physique*. Les Presses Universitaires de France, (1929).
- [104] Gans R. Asymmetry of gas molecules an article to determine the molecular form. *Annalen Der Physik* 65: 97–123, (1921).
- [105] Gans R. The Tyndall effect in liquids. *Z Phys* 17:353–397, (1923).
- [106] Zimm B.H. Molecular theory of the scattering of light in fluids. *J Chem Phys* 13: 141–145, (1945).
- [107] Zimm B.H. Apparatus and methods for measurement and interpretation of the angular variation of light scattering; preliminary results on polystyrene solutions. *J Chem Phys* 16: 1099–1116, (1948).
- [108] Brillouin L. Light diffusion by a homogeneous transparent body. *Cr Hebd Acad Sci* 158: 1331–1334, (1914).
- [109] Brillouin L. Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène, influence de l'agitation thermique. *Annales de Physique (Paris)* 17: 88–122, (1922).
- [110] Gross E. Change of wave-length of light due to elastic heat waves at scattering in liquids. *Nature* 126: 201–202, (1930).
- [111] Landau L.D, Placzek G. Struktur der unverschobenen Streulinie. *Z Phys Sowjetunion* 5: 172–173, (1934).
- [112] Pecora R. Doppler shifts in light scattering from pure liquids and polymer solutions. *J Chem Phys* 40:1604, (1964).
- [113] Foord R, Jakeman E, Oliver C.J, Pike E.R, Blagrove R.J, Wood E, Peacocke A.R. Determination of diffusion coefficients of haemocyanin at low concentration by intensity fluctuation spectroscopy of scattered laser light. *Nature* 227: 242, (1970).

- [114] Harding S.E, Jumel K. Light scattering. In: Coligan J.E, Dunn B.M, Ploegh H.L, Speicher D.W, Wingfield P.T (eds). Current protocols in protein science. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1998).
- [115] Harding S.E. Protein hydrodynamics. In: Allen G. (ed). Protein: a comprehensive treatise, vol 2. JAI Press, Greenwich, CT, pp 271–305, (1999).
- [116] Egerton, R. F. Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2a ed., Plenum Press, 1996.
- [117] Amelinkx, S. et al. (eds.). Handbook of Microscopy, Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry. Vol. 1, Métodos I: Tratado muy completo de todos los modos existentes de microscopía (óptica, acústica, de rayos X y de electrones). Vol. 2, Métodos II: de barrido, magnéticos, emisión y recogida de imagen y procesado. Vol. 3, Aplicaciones: en Ciencia de Materiales, Física y Química de Estado Sólido, Wiley-VCH, 1996.
- [118] Amelinkx, S. et al. (eds.). Electron Microscopy, Principles and Applications, Wiley-VCH, 1997. Recopilación de artículos sobre las diferentes técnicas de formación de imágenes y difracción de electrones.
- [119] Shindo, D.; Hiraga, K. High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science, Springer Verlag, 1998.
- [120] Harris, D. C. Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman and Company ed., 1991.
- [121] Dixon, R. N. Espectroscopia y estructura, Alhambra, 1967.
- [122] Jaffe, H. H.; Orchin, M. Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc., 1962.
- [123] Centro Nacional de Metrología (CENAM). Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplea la técnica de Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible / abril 2008.
- [124] C. Salazar. Journal of Magnetism and Magnetic Materials V.320, p.104 (2008).

- [125] Princeton Applied Research Application note AC-1 "Basic Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).
- [126] J.R. Macdonald and W.B. Johnson, "Fundamentals of Impedance Spectroscopy," pp. 1-35 in *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. Edited by J.R. Macdonald. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [127] A. Huanosta-Tera, Emilio Orgaz. *Solid State Ionics* 62, 69-77, (1993).
- [128] MEJIA, Aura Sofía. Tesis Magíster Scientie-física: Estudio de propiedades superficiales de aceros inoxidables nitrurados. Universidad Nacional-Bogotá. 1993.
- [129] Wendlandt, W. W. M. *Thermal Analysis*, 3a ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [130] Mackenzie, R. C. «Nomenclature in Thermal Analysis, Part IV», *Thermochimica Acta*, 28 (1979), pp. 1-6.
- [131] Mackenzie, R. C. «Origin of Thermal Analysis», *Israel Journal of Chemistry*, 22 (1982), pp. 203-205.
- [132] Gravelle, P. C. «Heat-flow microcalorimetry and its application to heterogeneous catalysis», *Advances in Catalysis*, 22 (1972), pp. 191-264.
- [133] Cardona Martínez, N.; Dumesic, J. A. «Applications of adsorption microcalorimetry to the study of heterogeneous catalysis», *Advances in Catalysis*, 38 (1992), pp. 149-244.
- [134] Chiaverini, V., *Metalurgia do pó*. 4ed. ed. São Paulo: ABM, 2001, pp. 30-65.
- [135] Ferrante, M., *Seleção de Materiais*. 1. ed. São Carlos: EDUFSCar, Cap. VI, 1996, pp. 201-204.
- [136] Totzke, L., *Lower volume applications for Powder Metallurgy at ASCO: Opportunities, challenges and best practices*, PMR, Vol. 6, No. 2, California, USA, 2017, pp. 51-56.
- [137] German, R.M., *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*., New Jersey: MPIF, 2005, pp. 23-29.
- [138] Grupocaet Metalurgia do Pó, Disponible, <http://querap.com.br/conteudo.php?mmenu=162>.

- [139] Höganäs, H., Handbook for sintered components. Material and Powder properties. PM-SCHOOL HANDBOOK 11997, pp. 84-87.
- [140] Alexander, B.H; Balluffi, R.W. Mechanism of sintering of copper. Acta Metall. 5 (1957), 666-67.
- [141] Burke, J.E. Role of grain boundaries in sintering. J. Amer. Ceram. Soc. 40 (1957) 3, 80-85.
- [142] Seigle, L. Kinetics of high temperature processes. Edit. Techn. Press H.I.T. and Wiley, London-1959.
- [143] Coble, R.L. Sintering crystalline Solids, I. Intermediate and final stage diffusion models. J. Appl. Phys. 32 (1961)5,138-146.
- [144] P. Chen, Q. Shen, G. Luo, M. Li, L. Zhang. The mechanical properties of W-Cu composite by activated sintering, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 36 (2013) 220–224.
- [145] J.L. Johnson, Sintering of Advanced Materials, 2010.
- [146] R.M. German, Chapter Nine - Sintering with a Liquid Phase, 2014.
- [147] R. Moroni, Sinterización de molibdeno con fase líquida de cobre a partir de polvos aleados mecánicamente, Universidad de Chile, 2011.
- [148] Bakin, A. et al. (2007). ZnMgO-ZnO Quantum Wells Embedded in ZnO Nanopillars: Towards Realisation of Nano-LEDs. Physica Status Solidi (c) 4: 158-161.
- [149] Bakin, A. (2010). ZnO – GaN Hybrid Heterostructures as Potential Cost-Efficient LED Technology. IEEE (Invited Paper for a special volume), Proceedings of the IEEE 98 (7): 1281-1287.
- [150] Look, D (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. Materials Science and Engineering B 80: 383.
- [151] Kucheyev; S. O. et al. (2003). Ion-beam-produced structural defects in ZnO. Phys. Rev. B 67 (9): 094115.
- [152] Li, Y. B.; Bando, Y.; Golberg, D. (2004). ZnO nanoneedles with tip surface perturbations: Excellent field emitters. Applied Physics Letters 84 (18): 3603.

- [153] Oh, Byeong-Yun; Jeong, Min-Chang; Moon, Tae-Hyoung; Lee, Woong; Myoung, Jae-Min; Hwang, Jeoung-Yeon; Seo, Dae-Shik (2006). Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays. *Journal of Applied Physics* 99 (12): 124505.
- [154] Nomura, K; Ohta, H; Ueda, K; Kamiya, T; Hirano, M; Hosono, H (2003). Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor. *Science* 300 (5623): 1269-72.
- [155] Heo, Y. W.; Tien, L. C.; Kwon, Y.; Norton, D. P.; Pearton, S. J.; Kang, B. S.; Ren, F. (2004). Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor. *Applied Physics Letters* 85 (12): 2274.
- [156] Klingshirn, C. (2007). ZnO: Physics and Applications. *Chem Phys Chem* 8 (6): 782-803.
- [157] Wiberg, E. & Holleman, A. F. (2001). *Inorganic Chemistry*. Elsevier. ISBN 0-12-3526515.
- [158] Minería en línea. https://mineriaenlinea.com/rocas_y_minerales/cincita/
- [159] Nicholson, J. W; Nicholson, J. W (1998). The chemistry of cements formed between zinc oxide and aqueous zinc chloride. *Journal of Materials Science* 33 (9): 2251.
- [160] Ferracane, Jack L. (2001). *Materials in Dentistry: Principles and Applications*. Lippincott Williams & Wilkins. pp. 70, 143.
- [161] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [162] International Occupational Safety and Health Information Centre (CIS).
- [163] Zinc Oxide. Wayback Machine. <http://hazard.com/msds/mf/baker/baker/files/z3705.htm>.
- [164] Fierro, J. L. G (2006). *Metal Oxides: Chemistry & Applications*. CRC Press. p. 182.
- [165] Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J. et al. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98 (4): 041301.
- [166] Rossler, U., ed. (1999). *Landolt-Bornstein, New Series, Group III. Vol. 17B, 22, 41B*. Springer, Heidelberg.

- [167] Klingshirn, Claus Franz; Meyer, Bruno K.; Waag, Andreas; Axel Hoffmann; Johannes M. M. Geurts (2010). Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Springer. pp. 9-10.
- [168] Baruah, S. and Dutta, J.; Dutta (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. Sci. Technol. Adv. Mater.
- [169] Hernández battez, A; González, R; Viesca, J; Fernández, J; Díaz Fernández, J; Mac Hado, A; Chou, R; Riba, J (2008). CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as anti-wear additive in oil lubricants. Wear 265 (3–4): 422.
- [170] Porter, F. (1991). Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use in Design. CRC Press.
- [171] Schulz, D. et al. (2008). Inductively heated Bridgman method for the growth of zinc oxide single crystals. Journal of Crystal Growth 310 (7–9): 1832.
- [172] Baruah, Sunandan; Thanachayanont, Chanchana; Dutta, Joydeep (2008). Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers. Science and Technology of Advanced Materials. 9 (2): 025009.
- [173] Miao, L.; Ieda, Y.; Tanemura, S.; Cao, Y.G.; Tanemura, M.; Hayashi, Y.; Toh, S.; Kaneko, K. (2007). Synthesis, microstructure and photoluminescence of well-aligned ZnO nanorods on Si substrate. Science and Technology of Advanced Materials. 8 (6): 443.
- [174] Zhong Lin Wang. Nanostructures of zinc oxide. Materials today, 2004, 26-33.
- [175] Xu, S.; Wang, ZL. (2011). One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. Nano Res. 4 (11): 1013-1098.
- [176] Ying Zhou (2008). Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays with the addition of polyethyleneimine. Materials Research Bulletin 43 (8–9): 2113-2118.
- [177] Cui, Jingbiao et al. (2006). Synthesis and magnetic properties of Co-doped ZnO nanowires. Journal of Applied Physics 99 (8): 08M113.
- [178] Elen, K. et al. (2009). Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: a statistical determination of the significant parameters in view of reducing the diameter. Nanotechnology 20 (5): 055608.

- [179] Saghaei, Jaber; Fallahzadeh, Ali; Saghaei, Tayebbeh. (2016). Vapor treatment as a new method for photocurrent enhancement of UV photodetectors based on ZnO nanorods. *Sensors and Actuators A: Physical* 247: 150-155.
- [180] Greene; L. E. (2003). Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (26): 3031-3032.
- [181] Wu, Wan-Yu (2009). Effects of Seed Layer Characteristics on the Synthesis of ZnO Nanowires. *Journal of the American Ceramic Society* 92 (11): 2718-2723.
- [182] Greene, L. E.; Law, M; Tan, DH; Montano, M; Goldberger, J; Somorjai, G; Yang, P (2005). General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Letters* 5 (7): 1231-1236.
- [183] Hua, Guomin (2008). Fabrication of ZnO nanowire arrays by cycle growth in surfactantless aqueous solution and their applications on dye-sensitized solar cells. *Materials Letters* 62 (25): 4109-4111.
- [184] Lee, J.-H. et al. (2009). Density-controlled growth and field emission property of aligned ZnO nanorod arrays. *Appl Phys A* 97 (2): 403-408.
- [185] Sánchez-Pescador, R; Brown, JT; Roberts, M; Urdea, MS (11 de febrero de 1988). The nucleotide sequence of the tetracycline resistance determinant tetM from *Ureaplasma urealyticum*. *Nucleic Acids Research* 16 (3): 1216-7.
- [186] Nav Bharat Metallic Oxide Industries Pvt. Limited. Applications of ZnO. Wayback Machine.
- [187] Moezzi, Amir; McDonagh, Andrew M.; Cortie, Michael B. (2012). Review: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*. 185–186: 1-22.
- [188] Brown, H. E. (1957). *Zinc Oxide Rediscovered*. New York: The New Jersey Zinc Company.
- [189] Van Noort, Richard (2002). *Introduction to Dental Materials*, 2d Edition. Elsevier Health Sciences.

- [190] Padmavathy, Nagarajan; Vijayaraghavan, Rajagopalan (2008). Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles an antimicrobial study. *Science and Technology of Advanced Materials*. 9 (3): 035004.
- [191] Ten Cate, JM (2013). Contemporary perspective on the use of fluoride products in caries prevention. *British dental journal* 214 (4): 161-7.
- [192] Li, Qun; Chen, Shui-Lin; Jiang, Wan-Chao (2007). Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat. *Journal of Applied Polymer Science* 103: 412.
- [193] Akhavan, Omid; Ghaderi, Elham (2009). Enhancement of antibacterial properties of Ag nanorods by electric field. *Science and Technology of Advanced Materials*. 10: 015003.
- [194] British National Formulary (2008). Section 13.2.2 Barrier Preparations. Wayback Machine.
- [195] Hughes, G.; McLean, N. R. (1988). Zinc oxide tape: a useful dressing for the recalcitrant finger-tip and soft-tissue injury. *Arch Emerg Med* 5 (4): 223-7.
- [196] Sunscreen. U.S. Food and Drug Administration.
- [197] Mitchnick, MA; Fairhurst, D; Pinnell, SR (1999). Microfine zinc oxide (Z-cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent. *Journal of the American Academy of Dermatology* 40 (1): 85-90.
- [198] Banoe, M.; Seif, S.; Nazari, Z. E.; Jafari-Fesharaki, P.; Shahverdi, H. R. (2010). ZnO nanoparticles enhanced antibacterial activity of ciprofloxacin against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 93 (2): 557-61.
- [199] Quaker cereals content. quakeroats.com.
- [200] Marcel De Liedekerke, 2.3. Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic, 1 in Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006, Wiley-VCH, Weinheim.
- [201] Kuhn, H., Zinc White, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1, L. Feller, Ed., Cambridge University Press, London 1986, p. 169 – 186.
- [202] Vincent van Gogh, 'Wheatfield with Cypresses, 1889, pigment analysis at ColourLex.

- [203] Bouchez, Colette. The Lowdown on Mineral Makeup. Web MD.
- [204] B.F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1546 (1990).
- [205] J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol and F. Vogtle (Eds), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vols 6–10, Pergamon Press, New York, 1996.
- [206] J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol (Eds), *Inclusion Compounds*, Vols 1–4, Academic Press, London, 1984.
- [207] O.M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature*, 378, 703 (1995).
- [208] M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5645 (1990).
- [209] P.T. Tanev and T.J. Pinnavaia A. Neutral Templating, *Science*, 267, 865 (1995).
- [210] C.-Y. Chen, H.-X. Li and M.E. Davis, *Microporous Mater.*, 2, 17 (1993).
- [211] G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner and G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 11, 3202 (2001).
- [212] L. Beaudet, K.-Z. Hossain and L. Mercier, *Chem. Mater.*, 15, 327 (2002).
- [213] A. Doyle and B.K. Hodnett, *Microporous Mesoporous Mater.*, 58, 255 (2003).
- [214] W.J. Hunkeler and G.A. Ozin, *Chem. Mater.*, 16, 5465 (2004).
- [215] M.A. Wahab, I. Kim and C.-S. Ha, *Microporous Mesoporous Mater.*, 69, 19 (2004).
- [216] P.C. Angelomé and G.J. Soler-Illia, *J. Mater. Chem.*, 15, 3903 (2005).
- [217] A.A. Sonin, J.B. Seon, M.H. Yang, H.J. Shin, H.D. Jeong, S.Y. Kim and K.P. Yoo. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 460, 75 (2006).
- [218] R. van Grieken, G. Calleja, G.D. Stucky, J.A. Melero, R.A. Garcia and J. Iglesias, *Langmuir*, 19, 3966 (2003).
- [219] S. Kawi and M.W. Lai, *Chem. Commun.*, 1407 (1998).
- [220] S. Kawi and M.W. Lai, *AIChE J.*, 48, 1572 (2002).
- [221] M.T.J. Keene, R.D.M. Gougeon, R. Denoyel, R.K. Harris, J. Rouquerol and P.L. Llewellyn, *J. Mater. Chem.*, 9, 2843 (1999).

- [222] A.M. Dattelbaum, M.L. Amweg, J.D. Ruiz, L.E. Ecke, A.P. Shreve and A.N. Parikh, *J. Phys. Chem. B*, 109, 14551 (2005).
- [223] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu and D. Zhao, *Chem. Commun.* 1186 (2002).
- [224] D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, (eds). *Porous Materials. Inorganic Materials Series.* John Wiley and Sons, Ltd, Publication, 2011.
- [225] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 988, (1990).
- [226] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992).
- [227] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834 (1992).
- [228] S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- [229] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 3604 (2003).
- [230] A. Taguchi and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 77, 1 (2005).
- [231] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V.V. Krishnan and S.L. Suib, *Science*, 276, 926 (1997).
- [232] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Nature*, 396, 152 (1998).
- [233] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 11, 2813 (1999).
- [234] J.N. Kondo and K. Domen, *Chem. Mater.*, 20, 835 (2008).
- [235] S. Banerjee, A. Santhanam, A. Dhathathreyan and P.M. Rao, *Langmuir*, 19, 5522 (2003).
- [236] D.N. Srivastava, N. Perkas, A. Gedanken and I. Felner, *J. Phys. Chem. B*, 106, 1878 (2002).
- [237] J. Lee, M.C. Orilall, S.C. Warren, M. Kamperman, F.J. Disalvo and U. Wiesner, *Nat. Mater.*, 7, 222 (2008).

- [238] T. Katou, B. Lee, D. Lu, J.N. Kondo, M. Hara and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2382 (2003).
- [239] N. Shirokura, K. Nakajima, A. Nakabayashi, D. Lu, M. Hara, K. Domen, T. Tatsumi and J.N. Kondo, *Chem. Commun.*, 2188 (2006).
- [240] Y. Noda, B. Lee, K. Domen and J.N. Kondo, *Chem. Mater.*, 20, 5361 (2008).
- [241] A.-H. Lu and F. Schüth, *Adv. Mater.*, 18, 1793 (2006).
- [242] K. Jiao, B. Zhan, B. Yue, Y. Ren, S. Liu, S. Yan, C. Dickinson, W. Zhou and H. He, *Chem. Commun.*, 5618 (2005).
- [243] F. Jiao and P.G. Bruce, *Adv. Mater.*, 19, 657 (2007).
- [244] F. Jiao, J. Bao, A.H. Hill and P.G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 9711 (2008).
- [245] Fardin Taghizadeh, *Fabrication and Investigation of the Magnetic Properties of Co and Co₃O₄ Nanoparticles*, *Optics and Photonics Journal*, 2016, 6, 62-68.
- [246] A. S. Lanje, S. J. Sharma, R. S. Ningthoujam, J. S. Ahn, R. B. Pode, *Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method*, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 331–335.
- [247] S. Alcántara and B. Susana Soto, *Películas de ZnO piezoeléctricas depositadas por Spray Pirolisis US*, *Superf. y Vacío*, vol. 21, no. 4, pp. 6–9, 2008.
- [248] J. L. Gallego, *Películas Nanoestructuradas de Óxido de Zinc (ZnO) Zinc oxide nanostructured thin films*, *Sci. Tech.*, vol. 39, no. 0122-1701, pp. 416–421, 2008.
- [249] S. A. Alinne, *Síntesis de TiO₂ nanoestructurado vía hidrotermal a partir de anatasa comercial*. Morelia, 2017.
- [250] J. Zhang, M. K. Li, L. Y. Yu, L. L. Liu, H. Zhang, and Z. Yang, *Synthesis and piezoelectric properties of well-aligned ZnO nanowire arrays via a simple solution-phase approach*, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 97, no. 4, pp. 869–876, 2009.

- [251] Z. Wang et al., Synthesis, structure, dielectric, piezoelectric, and energy storage performance of (Ba_{0.85}Ca_{0.15}) (Ti_{0.9}Zr_{0.1}) O₃ ceramics prepared by different methods, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 5, pp. 5047–5058, 2016.
- [252] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* 2004, 104, 3893-3946.
- [253] G. Amin, M. H. Asif, A. Zainelabdin, S. Zaman, O. Nur, and M. Willander, Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials Volume 2011*.
- [254] E. G. Mornani, P. Mosayebian, D. Dorrnian, K. Behzad, Effect of calcination temperature on the size and optical properties of synthesized ZnO nanoparticles, *Journal of Ovonic Research Vol. 12, No. 2, 2016, p. 75 – 80*.
- [255] J.W. Mullin (ed), *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, Oxford, Fourth edition, 2001.
- [256] S. Xu and Z.L. Wang, One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties, *Nano Res.* 2011, 4(11): 1013–1098.
- [257] V. Koutu, L. Shastri, M.M. Malik, Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles, *Materials Science-Poland*, 34(4), 2016, pp. 819-827.
- [258] Rizwan Wahab, S.G. Ansari, Young Soon Kim, Minwu Song, Hyung-Shik Shin, The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4891–4896.
- [259] V.R.V. Gopal, S. Kamila, Effect of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles: a comparative study, *Appl Nanosci* (2017) 7:75–82.
- [260] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, and S. Fujihara, Fabrication of mesoporous ZnO nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 39, no. 1 SPEC. ISS., pp. 63–72, 2006.

- [261] D. Bao et al., Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films, *Thin Solid Films*, vol. 312, no. 1–2, pp. 37–39, 1998.
- [262] Zi-Neng Ng, K.Y. Chan, T. Tohsophon, Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol–gel technique, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9604– 9609.
- [263] K. Nishio et al., Preparation of highly oriented thin film exhibiting transparent conduction by the sol-gel process, *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 14, pp. 3651–3656, 1996.
- [264] R. M. Alwan et al., “Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Sol – Gel Route and Their Characterization,” *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2015.
- [265] J.b. Zhong, J. Li, Z. Xiao, W. Hu, X. Zhou, X. Zheng, Improved photocatalytic performance of ZnO prepared by sol–gel method with the assistance of CTAB, *Materials Letters* 91(2013) 301–303.
- [266] Feng-Jia Fan, Bo Yu, Yi-Xiu Wang, Yan-Long Zhu, Xiao-Jing Liu, Shu-Hong Yu, and Zhifeng Ren, Colloidal Synthesis of Cu₂CdSnSe₄ Nanocrystals and Hot-Pressing to Enhance the Thermoelectric Figure-of-Merit, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15910–15913.
- [267] K. Nakanishi, Porous Gels Made by Phase Separation: Recent Progress and Future Directions, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19, 65–70, 2000.
- [268] C. Yu, J. Fan, B. Tian, and D. Zhao, Morphology Development of Mesoporous Materials: a Colloidal Phase Separation Mechanism, *Chem. Mater.* 2004, 16, 889-898.
- [269] M. Sabbaghan, A.A. Firooz, V.J. Ahmadi, The effect of template on morphology, optical and photocatalytic properties of ZnO nanostructures, *Journal of Molecular Liquids* 175 (2012) 135–140.
- [270] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *Journal of Crystal Growth* 203 (1999) 186-196.
- [271] Y. L. Zhang, Y. Yang, J. H. Zhao, R. Q. Tan, P. Cui, and W. J. Song, Preparation of ZnO nanoparticles by a surfactant-assisted complex sol-gel method using zinc nitrate, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 51, no. 2, pp. 198–203, 2009.

- [272] S.C. Lopes, Y. Guerra, A.S. Sousa, D.M. Oliveira, L.A.P. Gonçalves, A. Franco, E.P. Hernández, R.P. Garcia, Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method, *Solid State Sciences* 109 (2020) 106438.
- [273] O. Singh, M.P. Singh, N. Kohli, R.C. Singh, Effect of pH on the morphology and gas sensing properties of ZnO nanostructures, *Sensors and Actuators B* 166– 167 (2012) 438–443.
- [274] S.S. Alias, A.B. Ismail, A.A. Mohamad, Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation, *Journal of Alloys and Compounds* 499 (2010) 231–237.
- [275] J. Li, Y. Hao, H. Li, M. Xia, X. Sun, L. Wang, Direct synthesis of CeO₂/SiO₂ mesostructured composite materials via sol–gel process, *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (2009) 421–425.
- [276] Guozhong Cao, (ed), *Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, 2004.
- [277] F.B. Dejene, A.G. Ali, H.C. Swart, R.J. Botha, K. Roro, L. Coetsee, M.M. Biggs, Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by varying the sodium hydroxide to zinc acetate molar ratios using a Sol-Gel process, *Cent. Eur. J. Phys.* 9(5), 2011, 1321-1326.
- [278] C.G. Ching, P.K. Ooi, S.S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan, M.J. Abdullah, Structural Properties of Zinc Oxide Thin Films Deposited on Various Substrates, *Sains Malaysiana* 43(6) (2014): 923–927.
- [279] P.K. Sharma, K.H. Rao, Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry, *Advances in Colloid and Interface Science* 98 (2002), 341-463.
- [280] R. Wahab, Y.-S. Kim, and H.-S. Shin, “Synthesis, Characterization and Effect of pH Variation on Zinc Oxide Nanostructures,” *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 8, pp. 2092–2097, 2009.

- [281] Y. Wang, S. Zhu, X. Chen, Y. Tang, Y. Jiang, Z. Peng, H. Wang, One-step template-free fabrication of mesoporous ZnO/TiO₂ hollow microspheres with enhanced photocatalytic activity, *Applied Surface Science* 307 (2014) 263–271.
- [282] C. H. Hung and W. T. Whang, “A novel low-temperature growth and characterization of single crystal ZnO nanorods,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 705–710, 2003.
- [283] R.M. Alwan, Q.A. Kadhim, K.M. Sahan, R.A. Ali, R.J. Mahdi, N.A. Kassim, A.N. Jassim, Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Sol – Gel Route and Their Characterization, *Nanoscience and Nanotechnology* 2015, 5(1): 1-6.
- [284] D. M. Fernandes, R. Silva, A. A. W. Hechenleitner, E. Radovanovic, M. A. C. Melo, and E. A. G. Pineda, “Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 1, pp. 110–115, 2009.
- [285] M. Farhadi-Khouzani, Z. Fereshteh, M. R. Loghman-Estarki, and R. S. Razavi, “Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol-gel method: Synthesis and characterization,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 193–199, 2012.
- [286] S. Bhattacharyya, A. Gedanken, A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks, *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 553–559.
- [287] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.* 1993, 93, 341-357.
- [288] Benoît Braconnier, Carlos A. Páez, Stéphanie Lambert, Christelle Alié, Catherine Henrist, Dirk Poelman, Jean-Paul Pirard, Rudi Cloots, Benoît Heinrichs, Ag- and SiO₂-doped porous TiO₂ with enhanced thermal stability, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 247–254.
- [289] C. A. Páez, D. Poelman, J.P. Pirard, B. Heinrichs, Unpredictable photocatalytic ability of H₂-reduced rutile-TiO₂ xerogel in the degradation of dye-pollutants under UV and visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 263–271.
- [290] S. B. Majumder et al., Investigations on solution derived aluminum doped zinc oxide thin films, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 103, no. 1, pp. 16–25, 2003.

- [291] D.A.G. Ramos, E. C. Plata, C.V. Hernández, Estudios por impedancia eléctrica de nanoestructuras de ZnO, *Scientia et Technica* Año XVIII, Vol. 18, No 2, agosto de 2013. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.
- [292] J.A.C. Farfán, Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃, Tesis presentada al Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá para optar por el título de Magíster en Ciencias-Física, 2011.

Anexos

Artículos y Congresos

Durante el desarrollo del trabajo de investigación de la tesis, se generaron los siguientes artículos, los cuales fueron publicados de forma oral y escrita.

Agosto 2019. Portland Oregon, USA. Presentación de póster. Microscopy & Microanalysis 2019 Meeting. “Synthesis of Mesoporous Zinc Oxide without Template”. Microsc. Microanal. 25 (Suppl 2), 2019. © Microscopy Society of America 2019, pp 2226. doi:10.1017/S1431927619011863.

Agosto 2019. Portland Oregon USA. Presentación de póster. Microscopy & Microanalysis 2019 Meeting. “Synthesis of ZnO Nanoparticles at Low Temperature by Hydrothermal Treatment Using the Sol-Gel Method”. Microsc. Microanal. 25 (Suppl 2), 2019. © Microscopy Society of America 2019, pp 2140. doi:10.1017/S1431927619011437.

Octubre 2020. Valparaíso Chile. Participación de forma oral en el II Workshop: Desarrollo en Materiales Avanzados, con el título “Síntesis de micropartículas de ZnO mediante el método Sol-Gel con tratamiento hidrotérmico” (Constancia de participación).

Julio 2021. Artículo enviado. B. Murguía Martínez, A. Medina Flores, S. E. Borjas García, E. Díaz, and C. Aguilar. “Organic Template Free Synthesis of Mesoporous ZnO Microparticles Through Use of Sol-Gel Method and Low Temperature Hydrothermal Treatment”. Status enviado y en espera de respuesta.