



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO - MATEMÁTICAS

“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

“SÍNTESIS DEL ÓXIDO ZINC: EFECTO EN LA VARIACIÓN DE
PARÁMETROS”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

LICENCIADO EN CS. FÍSICO MATEMÁTICAS

Présenta :

GUILLERMO GONZÁLEZ ESTRADA

Director de Tesis :

ASESOR : DR. ARIOSTO MEDINA FLORES

COASESOR : DR. SALOMÓN EDUARDO BORJAS GARCIA

Morelia Michoacán, Octubre 2015

Agradecimientos

Agradezco a Dios por darme la oportunidad de alcanzar una meta más en mi vida, esperando que sea una de muchas más.

Quiero agradecer primero a mis padres Eugenio y Josefina por el apoyo que me han dado y la motivación para seguir adelante y dar siempre más de mí. A mis hermanos Alejandro, Miriam y Eugenio por siempre compartir las mismas metas y objetivos en la vida. A mi hermana Karina que a pesar que ya no está con nosotros siempre fue un pilar importante en mi vida.

Agradezco a Brenda por su gran apoyo en este trayecto. A mis asesores el Dr. Salomón Borjas y al Dr. Ariosto Medina, por tenerme paciencia, por haberme apoyado, por aceptarme como su tesista y por todo el conocimiento que me brindaron. MUCHAS GRACIAS.

Por último, gracias a los sinodales, por tomar un poco de su tiempo y estar presentes.

INDICE

Introducción.....	1
Capítulo 1: Marco Teórico	3
1.1 El Óxido de Zinc y sus Aplicaciones.....	3
1.2 Métodos de Síntesis del Óxido de Zinc	7
1.2.1 Características Principales de un Método de Síntesis.....	7
1.2.2 Métodos de Síntesis	8
A) La Evaporación Térmica.....	9
B) El Depósito Químico en Fase Vapor (CVD)	9
C) La Preparación de Clusters Gaseosos	9
D) La Implantación de Iones.....	9
E) El Método Coloidal.....	11
F) Reducción Fotoquímica y Radioquímica.....	12
G) Irradiación con Microondas	13
H) Utilización de Dendrímeros	14
I) Síntesis Solvotérmica.....	14
J) Síntesis Hidrotérmica.....	15
K) Método sol-gel	15
1.3 Caracterización de Materiales Cerámicos	18
1.3.1 Clasificación de los Métodos de Caracterización de Materiales	18
1.3.2 Difracción de Rayos x.....	20
1.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	24
1.3.4 Microscopio Electrónico de Barrido	25
1.4 Planteamiento del Problema	26
1.5 Justificación	27
1.6 Objetivos General y Específicos.....	27
Capítulo 2: Desarrollo Experimental.....	28
2.1 Procedimiento de Síntesis.....	28
2.2 Parámetros de Síntesis	30
Capítulo 3: Resultados y Discusión.....	34
3.1 Efecto de temperatura de Envejecimiento	36
3.2 Efecto de la Cantidad de Material Alcalino.....	41
3.3 Efecto del Tipo de Material Alcalino.....	44

3.4 Efecto del Material Precursor	46
3.5 Efecto del Tiempo de Envejecimiento	49
3.6 Efecto de la Cantidad de Agua	52
Conclusiones.....	56
Bibliografía:.....	57

Resumen:

En este trabajo de tesis, podremos apreciar la síntesis del Óxido de Zinc, la cual la pudimos obtener mediante el método Sol-Gel combinado con tratamiento hidrotérmico, para llevar esto a cabo, se pensó en ciertas variaciones que podríamos realizar en el método que llamamos variación de parámetros. Tales como, la variación de material alcalino, precursor y cantidad de solvente. Todo esto, con el fin de realizar un estudio para observar el comportamiento de los reactivos para la formación de nuevas formas de granos del óxido de zinc y al mismo tiempo desarrollar un método más fácil para sintetizar el material.

También, podremos apreciar en este trabajo de investigación, los patrones de difracción de rayos X, los cuales nos indican la presencia de estructuras cristalinas a ciertas temperaturas. En este caso, el Óxido de Zinc. Después, podremos apreciar gracias al microscopio electrónico de barrido (SEM), la variedad de morfología del grano que obtuvimos del cual también hablaremos un poco en este trabajo de tesis.

Palabras claves

Zinc, síntesis, sol-gel, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos x.

Abstract

In this thesis work, we will see the synthesis of zinc oxide, which it could get by using the sol-gel method combined with hydrothermal treatment. In order to do it, we thought certain changes we could make in the method. We called variation of parameters; such as, variation of alkaline material, source and amount of solvent. All of this is with the objective to realize a study to observe the behavior of reagents for the formation of new grain shapes of zinc oxide. Also, develop an easier method of mentioned material synthesis.

On the other hand, we can be seen in the research work, x-ray diffraction patterns (XRD), which indicate the presence of crystalline structures at different temperatures. In this case, zinc oxide. After that, we observed by using a scanning electron microscopy (SEM) a variety of grain morphologies which we obtained and talked a little in this thesis work.

Introducción

La técnica Sol-Gel ha sido usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También, la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas de multicomponentes. Un progreso considerable ha tenido cabida en la última década en el entendimiento de la química del proceso y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas de los geles obtenidos desde geles precursores. La técnica Sol-Gel ha sido explotada para elaborar nuevas composiciones de cristales, nuevos sistemas cerámicos y compuestos con propiedades útiles.

Avances recientes en la tecnología de cerámicas han hecho posible moldear materiales y otros óxidos metálicos a temperatura ambiente mediante la técnica sol-gel y además se ha demostrado la posibilidad de atrapar compuestos orgánicos en matrices inorgánicas al introducir el compuesto deseado con los precursores del sol-gel. Esta técnica se ha extendido también a compuestos biológicos.

El método de síntesis de materiales Sol-Gel ha tenido aplicación en la síntesis de materiales relacionados a la óptica no lineal, a láseres sintonizables, como concentradores solares luminiscentes; a fibras aislantes y materiales electroconductores y superconductores a alta temperatura. La efectividad de la técnica Sol-Gel en la preparación de nanocompuestos de cristal metálico es conocida. Las propiedades ópticas y eléctricas de estos nanocompuestos han sido descritas y los modelos teóricos para explicar este comportamiento son discutidos.

La tecnología Sol-Gel permite la síntesis de cerámicas homogéneas tanto de grano fino como de grano grueso y ofrece control de pureza química y cristalina. Esta permite también el control del proceso de manufactura a escala micro y macroscópica.

Los óxidos multicomponentes pueden ser formados vía proceso Sol-Gel. Los constituyentes individuales son combinados como líquidos, resultando una mezcla a nivel atómico.

El método Sol-Gel permite a partir del gel la preparación de productos en diversas formas físicas tales como polvos ultrafinos, monodispersos y muy reactivos, piezas monolíticas de forma definida (ópticamente limpias), recubrimientos y fibras.

El material final es más homogéneo con respecto a especies químicas obtenidas por procesos en los cuales difusión en estado sólido o fase fundida es necesario para la formación del compuesto, además de ser más versátil que los demás métodos no convencionales en el procesamiento de cerámicas avanzadas.

Para nuestro trabajo aplicaremos dos métodos combinados que son: el Sol-Gel y el tratamiento térmico.

El proceso Sol-Gel parte de la obtención de un “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido. Normalmente el sol es obtenido por la vía polimérica, lo que implica una hidrólisis y polimerización de precursores metal orgánicos.

En nuestro caso, estudiaremos el comportamiento del acetato de zinc y del nitrato de zinc como precursor, con variación de la temperatura, concentración química entre los reactivos, material alcalino y finalmente, concentración del solvente, es decir, agua.

Capítulo 1: Marco Teórico

1.1 El Óxido de Zinc y sus Aplicaciones

El óxido de zinc es un compuesto químico de color blanco, se lo conoce como zinc blanco. Su fórmula es ZnO y es poco soluble en agua pero muy soluble en ácidos. Se lo encuentra en estado natural en la zincita. Se usa como pigmento e inhibidor del crecimiento de hongos en pinturas, como relleno en llantas de goma y como pomada antiséptica en medicina. También, por su capacidad calorífica alta, se utiliza como acelerador y activador para la vulcanización del caucho y como pigmento protector de radiación ultravioleta.

Una observación importante es que el zinc actúa como una capa protectora para el zinc sólido, para que éste no se oxide fácilmente por tener un alto potencial de oxidación.



Figura 1.1: Óxido de Zinc^[1]

El zinc o cinc es el elemento químico de número atómico 30, cuyo símbolo es Zn. Se trata de un metal abundante en la corteza terrestre, de color blanco y brillante, que puede aparecer en forma de silicato, sulfuro o carbonato.

El zinc está presente de forma natural en las rocas, el suelo, el agua y el aire, y es esencial para la salud y el bienestar tanto del ser humano como de animales y cultivos. El rendimiento y la calidad de los cultivos normalmente se ven reducidos cuando hay un suministro de zinc inadecuado. Por otro lado, la deficiencia de zinc en la dieta es un grave problema que afecta a millones de personas en todo el mundo.^[2]

Material extremadamente versátil, el zinc desempeña también un papel fundamental en determinadas aplicaciones industriales y productos. Por ejemplo, una de las cosas más importantes para las que se utiliza el zinc es para proteger el acero frente a la corrosión, gracias a lo cual dicho producto es más duradero. Además, una menor corrosión significa también menores costos y un menor impacto medioambiental derivados del mantenimiento. Al final de su vida útil, los productos de zinc pueden reciclarse y el zinc que contenían puede ser recuperado sin ninguna pérdida en su calidad o propiedades.^[1]

Gracias a estas características intrínsecas naturales, esenciales, duraderas y reciclables, el zinc constituye un material atractivo para todo un abanico de aplicaciones en el sector de transportes, infraestructuras, bienes de consumo o producción alimentaria. Además, gracias a su durabilidad y reciclabilidad, el uso del zinc contribuye a ahorrar recursos naturales y a potenciar la sostenibilidad.

En todo el mundo se producen anualmente más de 11 millones de toneladas de zinc. De ellas, casi el 50% se utiliza para galvanizado de acero, es decir, para protegerlo frente a la corrosión. En torno al 17% se utiliza para producir latón y otro 17% para la producción de aleaciones de base zinc, principalmente en el sector de moldeado por presión. Por último, también se utilizan cantidades significativas en compuestos, como por ejemplo en óxido de zinc y sulfato de zinc, así como en planchas de zinc, utilizadas en tejados, canalones y bajantes.^[1]

Estos proveedores, primeros usuarios del zinc, convierten el metal en una amplia variedad de productos. Las principales áreas de aplicación de los productos de zinc son: construcción (45%), transporte (25%), bienes de consumo y electrodomésticos (23%), e ingeniería (7%).

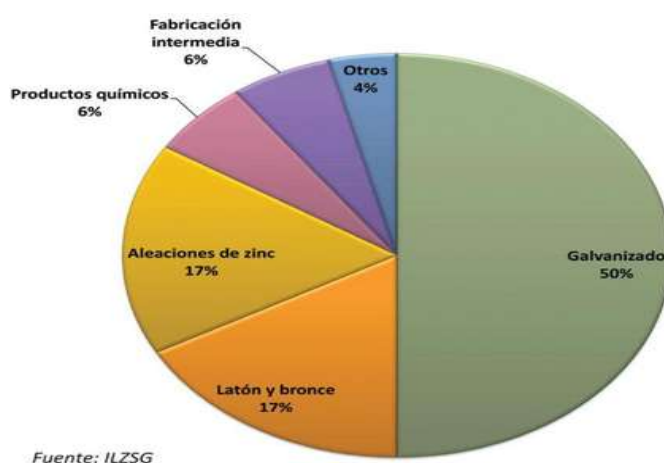


Figura 1.2: Aplicaciones del Zinc^[1]

En general las principales aplicaciones del óxido de zinc son los siguientes:

En la industria farmacéutica: El óxido de zinc se utiliza principalmente como pomada o polvo antiséptico debido a que cierra los poros de la piel protegiéndola de agentes externos que pueden provocar inflamaciones o empeorar heridas.

En la industria metalúrgica: Este compuesto químico, gracias a su solubilidad en el alcohol y en los ácidos, es indispensable para la fabricación de espejos y monedas, además de poseer características que permiten que pueda ser mezclado para la formación de aleaciones con otros metales. También se utiliza para la producción de

componentes electrónicos y para el recubrimiento de piezas de acero que son propensas a la oxidación.

En la industria cosmética: El óxido de zinc se utiliza como capa protectora en la piel evitando la picazón y el ardor. Igualmente se ocupa como agente desodorante ya que elimina los malos olores y las bacterias causantes de la sudoración. Funciona como protector solar y como componente regenerativo de la piel.

En aplicaciones dentales: El óxido de zinc es de gran ventaja en diversos campos vinculados al bienestar humano, por ejemplo, en casos de la salud bucal este elemento químico es usado en la elaboración de cementos útiles en la reparación de piezas dentales. Cuando es combinado el óxido de zinc con el eugenol se llega a producir un cemento adhesivo el cual no es rechazado por el organismo que puede colocarse sobre la parte interna y blanda del diente con el fin de cubrir las perforaciones generadas en endodoncias.

El óxido de zinc es uno de los semiconductores que suscitan mayor interés tecnológico debido a sus numerosas aplicaciones. Durante las últimas décadas se ha mantenido vivo el reclamo de este óxido en la investigación debido a la existencia de numerosos campos de estudio aún por descubrir. En la actualidad es uno de los semiconductores más estudiados tanto en el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento que aporten nuevas propiedades físicas, como en el estudio de posibles aplicaciones tecnológicas que puedan llevarse a cabo.

El óxido de zinc es uno de los materiales más prometedores en cuanto al campo de la optoelectrónica, por poseer propiedades ópticas excelentes en el ultravioleta. Podría sustituir a diodos láser emisores de luz (LED) visible, como el arseniuro de galio. Además el óxido de Zn puede actuar como sustrato en heteroepitaxias (de GaN por ejemplo). Entre las características que han llevado al óxido de zinc a ser utilizado en optoelectrónica cabe destacar:

- ✓ Es un semiconductor de gap ancho: 3,35 eV.
- ✓ Posee gap directo a temperatura ambiente.
- ✓ Alta conductividad eléctrica.
- ✓ Alta transmisión óptica en el visible y alta reflectancia en el infrarrojo.
- ✓ Buena estabilidad térmica y química.

El óxido de zinc es un semiconductor de la familia II-VI, debido a la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno, su estructura cristalina más estable es la hexagonal tipo wurzita, como se puede observar en la **Figura 1.3:**

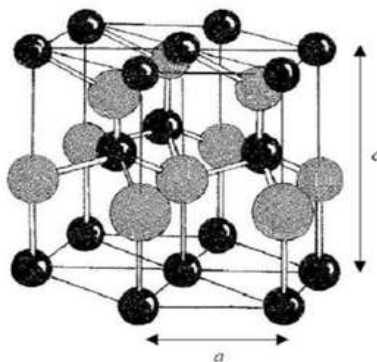


Figura 1.3: Estructura cristalina del ZnO (grises oxígeno, negro zinc)^[1]

Dicha estructura cristalina pertenece al grupo espacial $P6_3mc(C4\ 6v)$ y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253\text{ \AA}$ y $c = 5.213\text{ \AA}$.^[3]

El óxido de zinc tiene un gran interés tecnológico en estructuras de baja dimensionalidad. Se pueden obtener múltiples **nanoestructuras** en forma de nanopartículas, nanohilos, nanofibra.

Esto hace que el óxido de zinc adquiera gran interés en diversos nanosistemas como son los dispositivos optoelectrónicos, biosensores, como pigmento en la producción de pinturas, así como su uso en la industria farmacéutica (en especial en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares).

También es relevante su uso en transductores acústicos, en varistores, en sensores de gas, en electrodos transparentes, como ventana óptica en células solares, etc.

En cuanto a sus aplicaciones en optoelectrónica hay varios estudios a destacar, en uno de ellos han conseguido nanoláseres de óxido de zinc. Científicos de la universidad de Karlsruhe han fabricado nanovarillas de este material que emiten luz, éstas pueden aplicarse en proyectos y dispositivos que necesiten nanoláseres en el ultravioleta, es decir de longitud de onda corta.^[4]

Otra aplicación en el campo de la optoelectrónica es el uso del óxido de zinc como láseres ultravioletas que son capaces de mejorar la densidad de grabación, y podría reemplazar a los diodos láser de color azul utilizados actualmente en HD-DVD y Blue Ray. A estos materiales les han llamado "semiconductor luminiscente ultravioleta muy eficiente".

En cuanto a su aplicación como biosensor, se ha demostrado que el ZnO puede emplearse para detectar el colesterol. Estos biosensores tienen alta sensibilidad y muy buen límite de detección, se han obtenido con distintas estructuras, pero los que poseen

una estructura en forma de flor con forma hexagonal han demostrado mayor sensibilidad.

1.2 Métodos de Síntesis del Óxido de Zinc

1.2.1 Características Principales de un Método de Síntesis

El tamaño, composición y estructura final de las nano-partículas determinarán las ventajas principales que presentan frente a las partículas de un tamaño microscópico. Entre estas ventajas cabe destacar las siguientes:

- ✓ Poseen un tamaño ultra fino y una elevada área superficial, lo cual permite procesos de densificación y sintetización de estos materiales nano estructurados a temperaturas substancialmente menores que las requeridas en materiales convencionales.
- ✓ Poseen una elevada fracción volumétrica de átomos en los bordes de grano, lo que permite que estos materiales nano estructurados puedan deformarse fácilmente a bajas temperaturas mediante el deslizamiento de dichos bordes de grano. Este fenómeno se denomina “Coble creep”. Concretamente en las cerámicas este fenómeno permite que estas llamadas cerámicas nano estructuradas tengan una mayor dureza y elasticidad que las cerámicas convencionales de grano grueso que son quebradizas o frágiles.
- ✓ Poseen mayor dureza y resistencia mecánica.
- ✓ Aplicaciones específicas: ópticas, eléctricas, magnéticas y térmicas.
- ✓ Permiten la estabilización de fases cristalinas de alta temperatura a una menor temperatura.
- ✓ Obtención de fases meta estables no obtenidas con partículas a escala nano métrica usando métodos convencionales.
- ✓ El tamaño de la partícula: Es una de las características más importantes de un polvo cerámico. La influencia de la interacción entre las partículas llega a ser importante cuando se reduce el tamaño de la partícula, de tal manera, que las partículas mantienen una configuración estable generando una estructura porosa. El tamaño medio y la distribución de tamaño de partícula se han determinado utilizando un analizador de partículas Láser Goulter LS 130 cuyo sistema de medida se basa en la difracción que experimenta un haz láser al interaccionar con las partículas de sólido. Este método permite determinar tamaño de partículas entre 0.5 y 800 μm .^[5]

1.2.2 Métodos de Síntesis

Existen una serie de métodos de síntesis que son aplicables para la obtención de materiales de óxido de zinc. La mayoría de ellos se pueden observar en la siguiente

Figura 1.4:

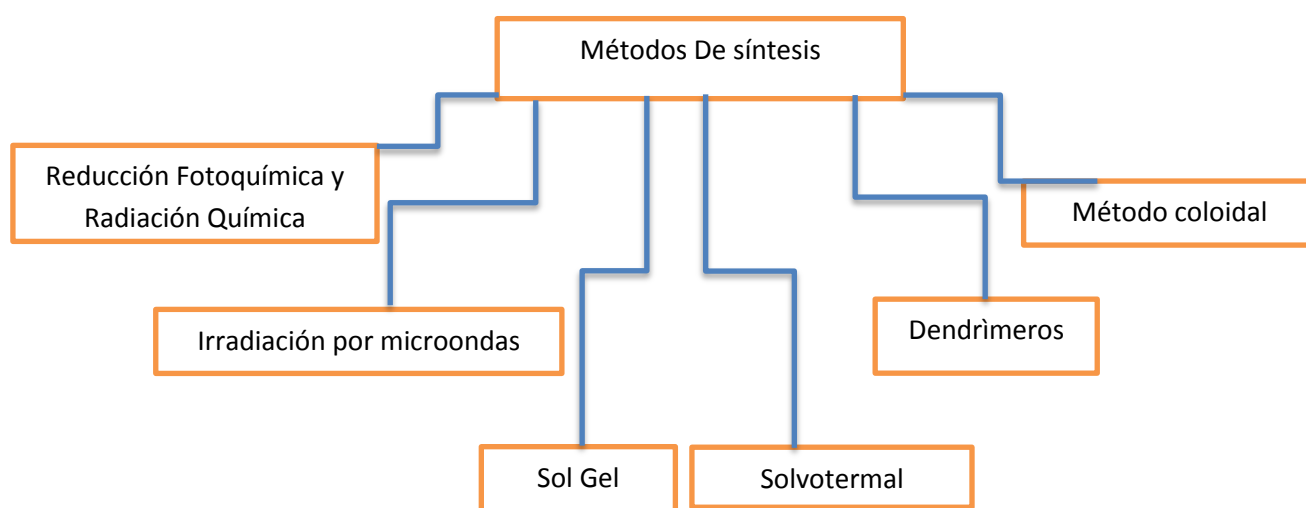


Figura 1.4: Esquema ilustrativo de los diferentes métodos de síntesis aplicables para la obtención de materiales de óxido de zinc

La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica.

Uno de los objetivos centrales de la nano ciencia es construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nano dispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las nano partículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material. Hasta ahora se han realizado avances significativos utilizando estrategias para sintetizar nanopartículas de alta calidad de una gran variedad de materiales inorgánicos, incluyendo oro, plata, óxido de hierro y semiconductores. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis. Otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantenerse su tamaño y su forma en función del tiempo. ^[6]

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba». La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nano partículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nano partículas. Las nano partículas pueden ser soportadas o no. El soporte da estabilidad a nano partículas, además de que les puede conferir propiedades específicas.

Existen varios métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», los más representativos son:

A) La Evaporación Térmica

Consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

B) El Depósito Químico en Fase Vapor (CVD)

Consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nano partículas.

C) La Preparación de Clusters Gaseosos

Utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido mono cristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío.

D) La Implantación de Iones

Consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada. El equipamiento necesario para la implantación de iones suele consistir en una fuente de iones que produce los iones del elemento deseado, un acelerador donde dichos iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía, y una cámara donde los iones impactan contra el objetivo. Cada ion suele ser

un átomo aislado, y de esta manera la cantidad de material que se implanta en el objetivo es en realidad la integral respecto del tiempo de la corriente de ion.^[6]

Esta cantidad es conocida como dosis. Las corrientes suministradas suelen ser muy pequeñas (microamperios), y por esto la dosis que puede ser implantada en un tiempo razonable es también pequeña. Por todo esto, la implantación de iones encuentra aplicación en los casos en que el cambio químico necesario es pequeño. Las energías típicas de ion se encuentran en el rango de 10 a 500 keV. La energía de los iones junto con la especie de ion y la composición del objetivo determinan la profundidad de penetración de los iones en el sólido. e) La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. Dado que la molienda enérgica y continua de los materiales iniciales puede inferir cambios energéticos en los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo que puede causar una disminución de las energías de activación, activando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido. La activación mecanoquímica de sólidos cristalinos puede producir también alteraciones y cambios tanto texturales como estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales.^[6]

La mecano síntesis por reacción entre metales y óxidos ha sido estudiada en algunos sistemas con el objeto de obtener materiales compuestos nanoestructurados . En la **Figura 1.5**, se presentan imágenes HRTEM de nanopartículas de Fe_3O_4 y de nano partículas de ZnO Fe_3O_4 sintetizadas por mecano síntesis.

Como puede constatarse en lo aquí descrito, varios de los métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», salvo la molienda, requieren de instrumentación compleja y complicada, lo cual los hace costosos, por tanto, muchas veces se prefieren los métodos que utilizan la aproximación «de abajo hacia arriba».

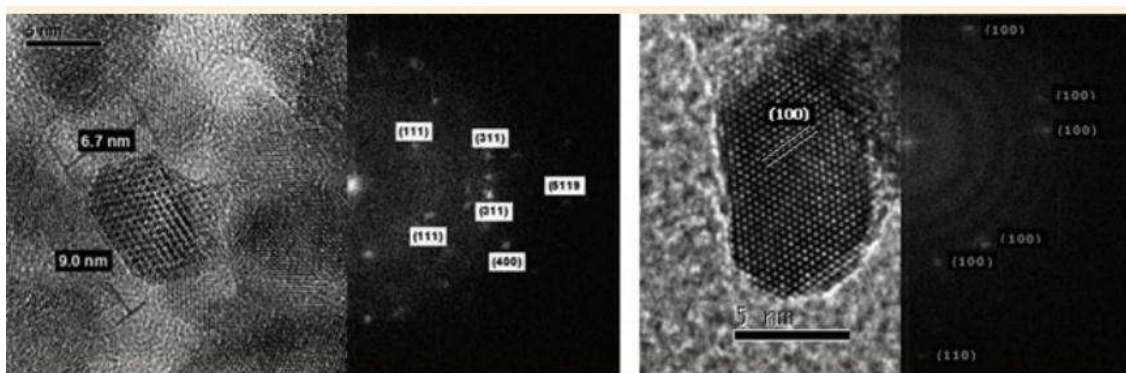


Figura 1.5. Micrografías obtenidas por HR-TEM de nano partículas de Fe_3O_4 (izquierda) y de nano partículas de ZnO , Fe_3O_4 ^[6]

Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nano partículas, los más empleados son aquellos que utilizan

procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos.

El método químico es el más conveniente para la obtención de nano partículas uniformes y pequeñas.^[6] Los métodos más representativos de esta aproximación son:

E) El Método Coloidal

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas.

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos, por ejemplo, Michel Faraday, en 1857, creó dispersiones coloidales de oro, que hoy en día aún permanecen estables.^[6]

A principios de los años cincuenta del siglo pasado, Turkevitch reportó el primer método estándar y reproducible para la preparación de coloides metálicos (partículas de oro de 20 nm por medio de la reducción de $[\text{Au Cl}_4^-]$ con citrato de sodio). Adicionalmente fue el primero en proponer un mecanismo paso a paso de la formación de nanoclusters basado en la nucleación y crecimiento.

En la **Figura 1.6**, se muestran micrografías obtenidas por TEM y HR-TEM de nanovaras de Mn_3O_4 sintetizadas por el método coloidal, obtenidas en el Grupo de Materiales y Nanotecnología del CCADET-UNAM. El depósito de coloides sobre soportes (por ejemplo, sobre óxidos) es posible, aunque la mayoría de las veces hay incremento del tamaño de las partículas cuando es necesario remover el estabilizante por medio de un tratamiento térmico.

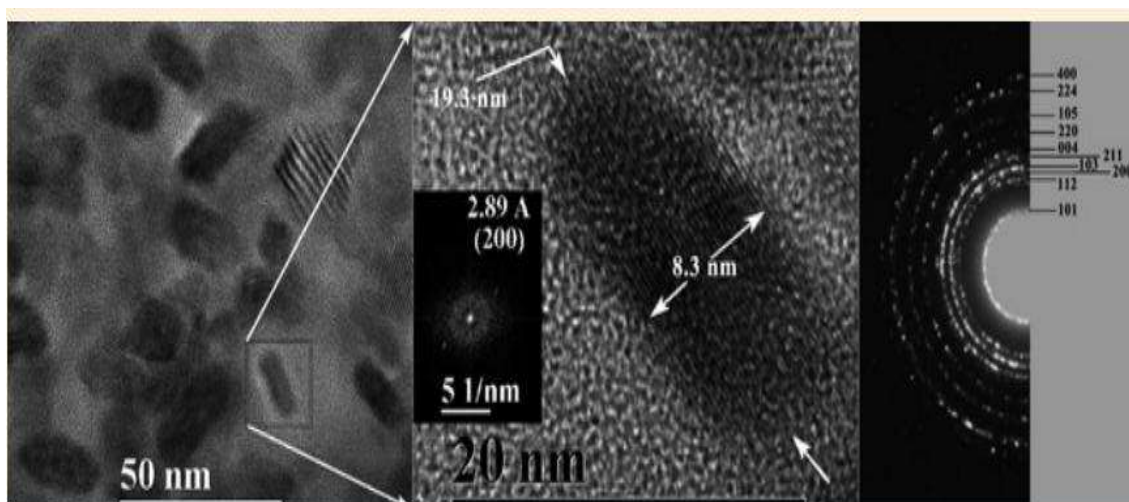


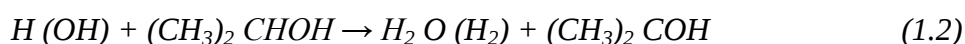
Figura 1.6. Micrografías obtenidas por TEM y HR-TEM de nanovaras de Mn_3O_4 obtenidas por el método coloidal. En el extremo derecho se presenta su correspondiente patrón de difracción de electrones. ^[6]

F) Reducción Fotoquímica y Radioquímica

La síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radiación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen la ventajas sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas. La reducción fotoquímica en solución se emplea frecuentemente para sinterizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos. En estos medios, bajo la acción de la luz, se forman las siguientes especies activas:



En el caso de reacción con alcoholes, un átomo de hidrógeno y un radical hidroxilo producen un radical alcohol:



Un electrón solvatado interacciona con, por ejemplo, un átomo de plata, reduciendo el metal



Se ha descrito también la síntesis de nanopartículas de plata en nano emulsiones por reducción utilizando radiólisis, obteniéndose distribuciones de partícula muy estrechas. Debido a su disponibilidad y reproducibilidad, la reducción por radiación-química para sintetizar nano partículas está teniendo una gran aceptación. En la fase líquida, las etapas asociadas con la distribución espacial de los productos intermediarios juegan un papel esencial en la producción de nano partículas metálicas. En contraste con la fotólisis, la distribución de los intermediarios generados durante el proceso de síntesis es más uniforme, lo que permite obtener partículas con distribuciones de tamaño más estrechas.

El método de radiólisis pulsada permite la síntesis de partículas metálicas activas con estados de oxidación inusuales. La reacción con un electrón hidratado e_{aq}^- que tiene un alto potencial de reducción, procede de la siguiente manera:



La presencia de un electrón unitario en el orbital exterior de un átomo o de un ion metálico determina su alta reactividad química. En el transcurso de la reducción por radiación-química, inicialmente se forman átomos o pequeños clusters metálicos, los cuales son transformados en nano partículas, para estabilizarlos se pueden agregar aditivos similares a los usados en la reducción química para formar coloides.^[6]

G) Irradiación con Microondas

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material. En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Nanopartículas coloidales de Pt, Ru, Ag y Pd estabilizados por polímeros han sido preparadas por calentamiento con microondas, a partir de las sales precursoras del metal disueltas en soluciones de etilenglicol.^[6]

Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas.

H) Utilización de Dendrímeros

La síntesis de nano partículas también se ha llevado a cabo usando micelas, emulsiones y dendrímeros como nanorreactores que permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos. Esto se logra alterando la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas, las que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales.

Los dendrímeros representan nuevos tipos de macromoléculas que combinan el alto peso molecular y baja viscosidad de sus soluciones con su forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. El tamaño de los dendrímeros varía de 2 a 15 nm y representan nanorreactores naturales. Los dendrímeros con un número pequeño de unidades intermediarias existen en forma “abierta” mientras que los que involucran muchas unidades forman estructuras esféricas tridimensionales. Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados con grupos hidróxidos, carboxilos, hidroxycarboxilos, entre otros. Los dendrímeros de diferentes generaciones con varios grupos funcionales terminales han probado ser plantillas adecuadas para la síntesis de nano partículas monometálicas y bimetálicas. Diferentes polímeros (amidoaminas) han sido muy populares como dendrímeros para la síntesis de nano partículas. Con estos dendrímeros se han sinterizado nanopartículas de oro de 1-3 nm. Otros trabajos, por ejemplo, han informado que este método es útil para la síntesis de nano partículas de platino y paladio con tamaños de partícula entre 1 y 2 nm incorporadas en dendrímeros polímeros (amidoaminas) funcionalizadas con grupos amino. Los dendrímeros han también sido activamente utilizados para la síntesis de nano partículas bimetálicas.^[6]

I) Síntesis Solvotérmica

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotérmica”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos.

J) Síntesis Hidrotérmica

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales

En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: llega a ser de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” y, en este sentido, cationes orgánicos, con geometría definidas como el terametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados con gran éxito en la síntesis de nuevas especies nano métricas.

Hasta el momento hemos tocado algunas técnicas existentes para el tratamiento de pequeñas partículas. A continuación explicare uno de los dos métodos que fue utilizado en el trabajo, que es el llamado método Sol – Gel que es el de nuestro interés.

[6]

K) Método sol-gel

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad, es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado

cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nano estructurado final.^[6]

El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multi-componente. **La Figura 1.7** muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de pequeñas esferas de óxido de silicio sintetizadas por el método sol-gel.^[5]

Las dispersiones de nano partículas son termodinámicamente metaestables, debido a su muy alta área superficial, lo que representa una contribución positiva a la entalpía libre del sistema. Si las energías de activación no son lo suficientemente altas, se produce una evolución de la dispersión de nanopartículas causando un aumento en el tamaño de las nano partículas por un proceso de maduración de Ostwald.

La maduración de Ostwald es un fenómeno observado en soluciones sólidas o líquidas de sales que describe el cambio de una estructura homogénea con el tiempo. Con el tiempo, los cristales pequeños o partículas de sol se disuelven, y vuelven a depositar en grandes cristales o partículas de sol.

La disolución de cristales pequeños o partículas de sol y la red de posición de las especies disueltas en las superficies de los cristales más grandes o partículas de sol fue descrita por primera vez por Wilhelm Ostwald en 1896. La maduración de Ostwald se encuentra generalmente en agua en aceite emulsiones, mientras que la floculación se encuentra en emulsiones de aceite en agua. Por lo tanto, las nanopartículas altamente dispersas están estabilizadas sólo cinéticamente y no pueden producirse en condiciones que superen un cierto umbral, por lo que se prefieren los métodos de la llamada «química suave». Un método que se utiliza comúnmente para estabilizar las nanopartículas es depositarlas en un soporte, generalmente un óxido metálico, para impedir su sinterización, re-cristalización y agregación. Este tipo de materiales nano estructurados soportados son de gran utilidad en áreas como la catálisis, aplicaciones ópticas, médicas, entre otras.^[6]

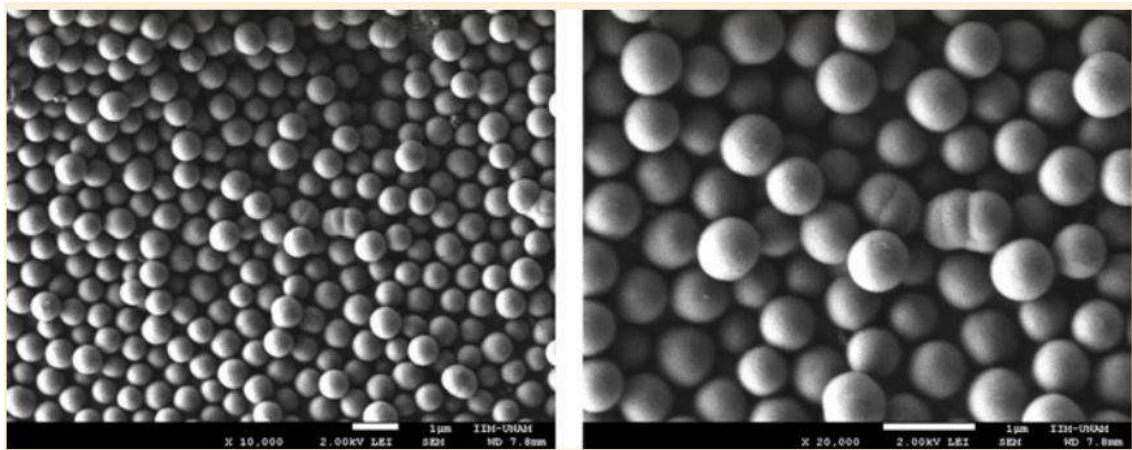


Figura 1.7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pequeñas esferas de óxido de silicio sintetizadas por el método sol-gel ^[6]

A continuación muestro el otro método con el cual se trabajó que es “tratamiento térmico de los materiales cerámicos” que es un proceso independiente al método de síntesis, mas sin embargo en mi trabajo es necesario mencionarlo dado que aplique una combinación de ambas técnicas.

Para comprender un poco más tenemos entonces que el concepto sol gel se entiende de la siguiente manera:

Sol: Suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido

(2-200 nm; 10³-10⁹ átomos por partícula)

- ✓ Disolvente: Agua, acuoso, alcohol
- ✓ Macromoléculas (proteínas) coloides reales
- ✓ Subdivididos en partículas menores, por ejemplo pequeñas partículas de zinc.

Gel: Red (porosa) tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido

- ✓ Su crecimiento lo limita el recipiente.
- ✓ Macromoléculas (proteínas) coloides reales
- ✓ Gel coloidal
- ✓ Subdivididos en partículas menores
- ✓ Gel polimérico
- ✓ Disolvente: Hidrogel/alcogel.
- ✓ Geles secos: Xerogel/aerogel

1.3 Caracterización de Materiales Cerámicos

1.3.1 Clasificación de los Métodos de Caracterización de Materiales

El estudio de los materiales tiene sentido desde el momento en el que se piensa que van a tener una función útil en nuestra vida. Atendiendo a la función que va a tener un material, es necesario que éste posea una serie de propiedades que le van a ser útiles para poder desempeñar dicha función de manera adecuada y duradera. Antiguamente la selección de materiales se hacía mediante ensayos de prueba y error. Se tomaban objetos directamente de la naturaleza y posteriormente se probaba su utilidad. Hoy en día es necesario conocer con antelación las propiedades de un determinado material con objeto de predecir si podrá ser útil o no para una determinada aplicación. Si, por ejemplo, se pretende obtener un material cuya peculiaridad o propiedad sea tener color rojo pero, no un rojo cualquiera, sino un color rojo especial, aquél asociado a una reflexión de luz de una determinada longitud de onda, será necesario realizar espectros de absorción en el visible con objeto de comprobar que efectivamente esa y sólo esa es la radiación que el material refleja puesto que las demás longitudes de onda las absorbe. Por otro lado, si se desea un material muy resistente cuando esté sometido a esfuerzos unidireccionales, será necesario medir a partir de ensayos de tracción la tensión máxima que dicho material es capaz de soportar.^[7]

A continuación en la página siguiente en la **Tabla 1** mencionaremos algunas técnicas de caracterización de manera resumida y destacar que para nuestro interés trabajamos con SEM y XRD que se retomaran de manera más amplia enseguida como parte de nuestro estudio.^[7]

TECNICA	ACRONIMOS EN INGLES	INFORMACION OBTENIDA
Fisisorción de gases (área superficial especificada BET análisis BJH)	BET, BJH	Área superficial especificada, tipo poro, volumen y distribución de tamaño de poro.
Quimisorción de gases.	-	Dispersión metálica , área metálica y sitios activos
Desorción a Temperatura Programada DTP	TPD	Fuerza de sitios activos
Reproducción a Temperatura Programada RTP	TPR	Sitios reducibles
Oxidación a Temperatura Programada OTP	TPO	Sitios oxidables
Difracción de Rayos X, en polvo	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de partícula
Resonancia Magnética Nuclear con giro de Angulo Mágico (RMN – GAM)	MAS – NMR	Ambiente químico para átomos con spin ($1/2$, $3/2$, y $5/2$). Estructura y dinámica de materiales
Espectroscopia Infrarroja por Transmisión de Furier (IRTF)	FTIR	Identificación de enlaces átomo – átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares
Espectroscopia Raman	RAMAN	Determinación de estructuras moleculares y composición de materiales.
Microscopia Electrónica de Barrido MEB	SEM	Morfología de la superficie, simulación, 3D, cristografía superficial y composición de elementos.
Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	TEM	Morfología, tamaño y distribución de nanopartículas. Cristalinidad por difracción de electrones. Nano análisis de composición. Resolución atómica. Tomografía
Microscopia de Fuerza Atómica	ATM	Imagen de Superficie a Escala molecular y atómica.
Termo gravimetría (TG o ATG) y Termo gravimetría Derivada (TGD)	TGA, DTG	Temperatura de transmisión de fases
Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	EPR, ESR, EMR	Identificación de átomos asociados con electrones desapareados
Análisis Térmico Diferencial de Barrido (ATDB)	DSC	Capacidad calorífica, entalpia, entropía y energía de Gibbs de transmisión de fases.

Tabla 1 Diferentes tipos de técnicas de caracterización. ^[7]

1.3.2 Difracción de Rayos x

Entre los microscopios existentes se encuentra uno de los más modernos llamados microscopios electrónicos de barrido (SEM) que están equipados con detectores de energía dispersiva de rayos X que facilitan el análisis químico de las muestras. Este análisis por rayos X es una extensión natural de la capacidad del SEM debido a los electrones que se emplean para formar la imagen y que son también capaces de crear rayos X característicos de la muestra. Cuando un haz de electrones incide sobre la muestra, se generan rayos X específicos de los elementos de la misma. Éstos pueden detectarse y emplearse para deducir la composición de la muestra o la estructura cristalina del material a partir de las longitudes de onda bien conocidas de los rayos X característicos de los elementos. ^[8]

El conocimiento actual de las estructuras cristalinas se ha obtenido principalmente por la técnica de difracción de rayos X que utiliza radiación de aproximadamente la misma longitud de onda que la distancia entre los planos de la red cristalina.

Los rayos X se describen matemáticamente como una onda sinusoidal propagándose a través del espacio. Tomando un punto arbitrario como origen, el valor del campo eléctrico E en función del tiempo t se puede escribir como:

$$E(t) = Ae^{-2\pi i c t / \lambda} \quad (1.5)$$

A es la amplitud de oscilación, λ la longitud de onda y c la velocidad de la luz. A consecuencia de la interacción con los electrones de los átomos en la muestra, la onda sufre un desfase α con respecto a la onda en el punto de origen.

$$E(t) = Ae^{-2\pi i c t / \lambda} e^{-2\pi i \alpha} \quad (1.6)$$

La diferencia de fase depende de la distancia entre el punto de origen y los átomos del material; esto implica que la estructura atómica, es decir, las posiciones que ocupan los átomos, se pueden derivar de la fase de los rayos X que han atravesado el material. ^[8]

Los rayos X utilizados en la difracción son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). Para poder comparar, la longitud de onda de la luz visible es del orden de 600 nm (6 000 Å). Para producir rayos X para fines de difracción, se debe aplicar un voltaje de unos 35 kV entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando el filamento del cátodo de wolframio se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo aumentando su energía cinética. Cuando los electrones golpean al metal blanco (por ejemplo, molibdeno) se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (aproximadamente 98%) se convierte en calor, por lo que el metal blanco debe refrigerarse externamente.

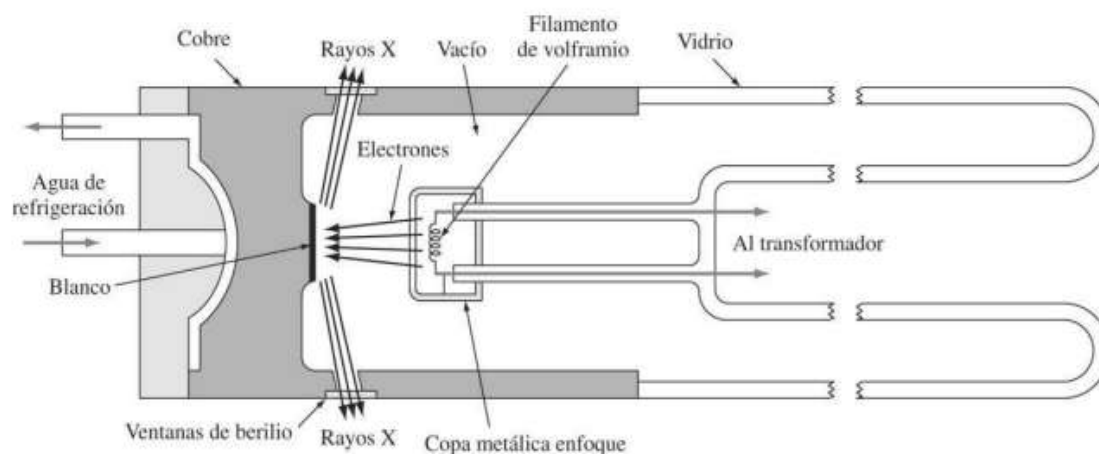


Figura 1.8. Diagrama esquemático de la sección transversal de un tubo de rayos X de filamento sellado.

Dado que las longitudes de onda de algunos rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable que pueden producirse cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino.^[8]

Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciado atómico del material los golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg,

$$\text{Sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (1.7)$$

Donde θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz.^[8]

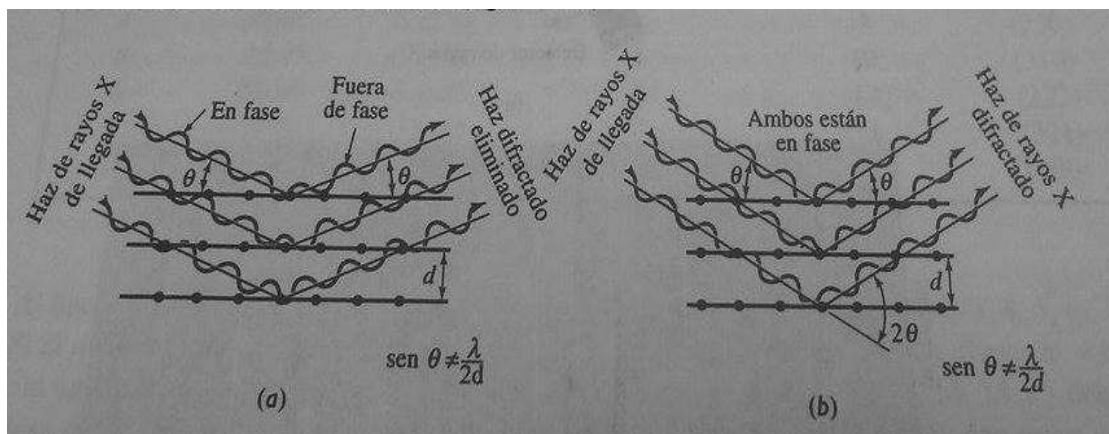


Figura 1.9. Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos x y la estructura cristalina de un Material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

La técnica más comúnmente utilizada en difracción de rayos X es el *método de polvo*. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ . De esta forma, los ángulos de los haces difractados y sus intensidades pueden ser registrados simultáneamente. Algunas veces se utiliza una cámara de polvo con un rollo de película incorporado en vez del difractómetro, pero este método es mucho más lento y en la mayoría de los casos, menos conveniente.^[8]

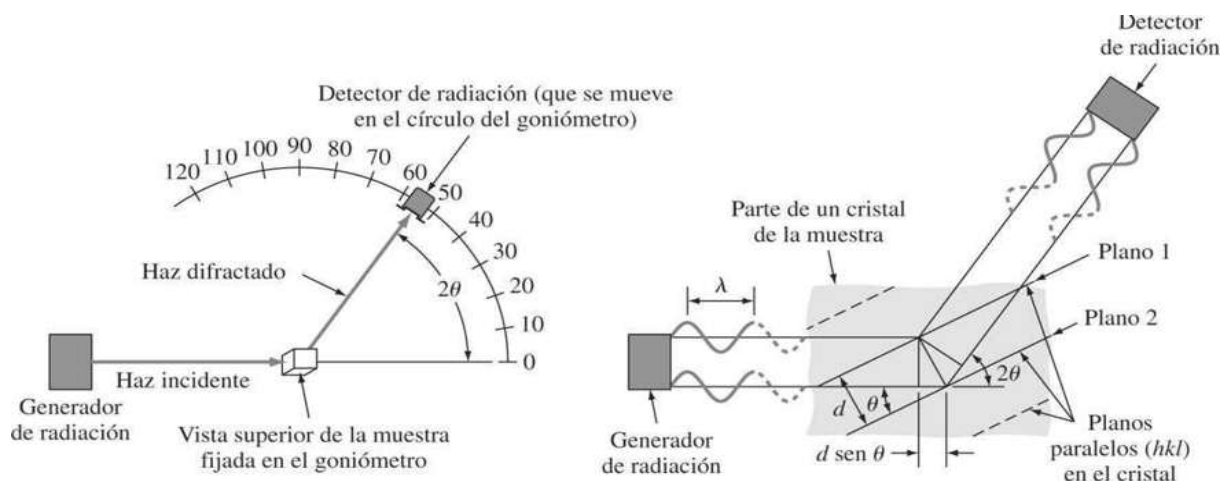


Figura 1.10. Esquema del método difractométrico del análisis de los cristales y de las condiciones necesarias para la difracción.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En el difractómetro, el detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción.

Si se conocen la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción.

Para identificar la estructura cristalina de un material cúbico, se anota el patrón de las líneas de difracción, típicamente, mediante la creación de una tabla de valores del $\text{sen}^2\theta$.^[8]

Al combinar la ecuación de la distancia interplanar, (que es la distancia interplanar entre dos planos de átomos paralelos adyacentes con los mismos índices de Miller conocida como distancia interplanar d_{hkl} , dicha distancia interplanar en materiales cúbicos está dada por la ecuación general $d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$) con la ecuación (1.7) para la distancia interplanar, se obtiene:

$$\text{Sen } \theta = \frac{\lambda^2}{4 a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1.8)$$

Se pueden emplear los resultados experimentales de difracción de rayos X para determinar estructuras cristalinas, esto se hace calculando los valores de $\text{sen}^2\theta$ y a continuación encontrando el patrón apropiado. Un caso sencillo que permite ilustrar cómo se puede emplear este análisis es diferenciar entre las estructuras cristalinas BCC y FCC de un metal cúbico.

En metales cúbicos simples, todos los planos posibles producirán difracciones, dando un patrón $h^2 + k^2 + l^2$ de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8.... En metales cúbicos centrados en el cuerpo, la difracción proviene únicamente de aquellos planos que tengan una suma entera par $h^2 + k^2 + l^2$ de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16,... por lo que se refiere a metales cúbicos centrados en las caras existe más interferencia destructora y los planos que se difractarán son los que tengan una suma $h^2 + k^2 + l^2$ de 3, 4, 8, 11, 12, 16,....

A partir de los resultados experimentales de difracción de rayos X se pueden obtener los valores de 2θ para una serie de planos principales de difracción {h,k,l}. Dado que la longitud de onda de la radiación incidente y la constante de red a son constantes, se pueden eliminar estos valores a partir de la relación de dos valores de $\text{sen}^2\theta$

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2} \quad (1.9)$$

Aplicando la ecuación (3) y los índices de Miller en las series de planos enumerados para las estructuras BCC y FCC, se pueden determinar los valores de $\text{sen}^2\theta$ para ambas estructuras.

Para la estructura cristalina BCC las dos primeras series de los planos principales $\{110\}$ y $\{200\}$. Sustituyendo los índices de Miller $\{h,k,l\}$ de estos plano en la ecuación 3 se obtiene

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.5$$

Así, si la estructura cristalina de un metal cúbico desconocido es BCC, la relación de los valores de $\text{sen } 2\theta$ que corresponden a los primeros planos de difracción será 0.5.

Para la estructura cristalina FCC las dos primeras series de planos de difracción son planos $\{111\}$ y $\{200\}$. Sustituyendo los índices de Miller $\{hkl\}$ de estos planos en la ecuación 3, se obtiene

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.75$$

Así, si la estructura cristalina de un metal cúbico desconocido es FCC, la relación de los valores de $\text{sen}^2\theta$ que corresponden a los dos primeros planos de difracción, será 0.75.

El análisis de difracción de rayos X, tanto teórico como experimental, ha sido y es utilizado para la determinación de las estructuras cristalinas de los materiales.^[8]

1.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. El objeto de este conjunto de técnicas es la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. La resolución nominal del equipo es de 3 nm lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña. Este microscopio cuenta con la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que sólo en casos especiales se puede tornar laboriosa.^[8]

Un microscopio electrónico es aquel que utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar ampliaciones hasta 5100 veces más potentes que los mejores microscopios ópticos, debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones “visibles”.

Un microscopio electrónico, funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas (todo ello al alto vacío ya que los electrones son absorbidos por el aire). Un rayo de electrones atraviesa la muestra (debidamente deshidratada y en algunos casos recubierta de una fina capa metálica para resaltar su textura) y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador. Los microscopios electrónicos producen imágenes sin ninguna clase de información de color, puesto que este es una propiedad de la luz y no hay una forma posible de reproducir este fenómeno mediante los electrones; sin embargo, es posible colorear las imágenes posteriormente, aplicando técnicas de retoque digital a través del ordenador.^[8]

Existen varios tipos de Microscopios electrónicos como lo son el Microscopio electrónico de transmisión, el de escaneo, el de barrido, etc. Aquí nos centraremos en estudiar este último.

1.3.4 Microscopio Electrónico de Barrido

En el microscopio electrónico de barrido (MEB), como el mostrado en *la Figura 1.11y 1.12*, Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen. La muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.



Figura 1.11 y 1.12 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Los electrones en el SEM se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es $0.037 \text{ \AA}$ ($0.01 \text{ \AA}$ para 1 MV). Los electrones interaccionan mucho con la materia, por lo que es posible la difracción de electrones de muestras gaseosas.^[8]

El bombardeo del espécimen con electrones produce la emisión de Rayos X característicos cuya energía depende del elemento presente. Estos Rayos X se pueden detectar y ordenar en función de sus energías mediante el uso de cristales monocromadores o de un detector de estado sólido de dispersión en energía.

Los electrones secundarios de baja energía ($<50 \text{ eV}$) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra que es recubirla de una pequeña capa de un metal conductor como el Au.

El haz de e^- se puede concentrar en una zona diminuta ($\sim 20 \text{ \AA}$) que puede barrer la superficie del espécimen al ser deflactado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra.^[8]

1.4 Planteamiento del Problema

A partir de la técnica Sol – Gel combinada con tratamiento Hidrotérmico estudiaremos el Óxido de Zinc, aplicando cierta variación de parámetros como lo es cantidad de material alcalino, precursor y disolvente, con el objetivo de encontrar nuevas morfologías de grano en la síntesis no reportadas con anterioridad, buscando también que nuestro proceso sea aún más simple.

1.5 Justificación

Hay mucha literatura de la síntesis del óxido de zinc y morfologías. Sin embargo, no hay un estudio muy concreto del efecto de la variación de los parámetros de síntesis. Por otro lado, se sigue el criterio, de que al realizar un estudio sobre la variación de parámetros en la síntesis del óxido podríamos encontrar nuevas morfologías de grano no reportadas en la literatura y por lo tanto, nuevos procedimientos de síntesis no reportadas.

También, cabe mencionar, que los métodos de síntesis son en su mayoría complejos por lo cual se pretende desarrollar un procedimiento más sencillo de síntesis del óxido de zinc con un tamaño y distribución de partículas más uniforme.

1.6 Objetivos General y Específicos

1.6.1 Objetivo general:

Desarrollar un nuevo procedimiento sencillo para la síntesis del óxido de zinc.

1.6.2 Objetivos Específicos

- ✓ Realizar un estudio para conocer el efecto de parámetros en la síntesis del óxido de zinc.
- ✓ Aplicar la técnica de sol – Gel y el tratamiento térmico para la síntesis del óxido de zinc.
- ✓ Estudiar aspectos de morfología, cristalinidad y tamaño de grano en la síntesis del óxido de zinc.

Capítulo 2: Desarrollo Experimental

Las síntesis de óxido de Zinc fueron realizadas en el Laboratorio de Radiación del Instituto de Física y Matemáticas (IFM), y las muestras obtenidas fueron caracterizadas en el laboratorio del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

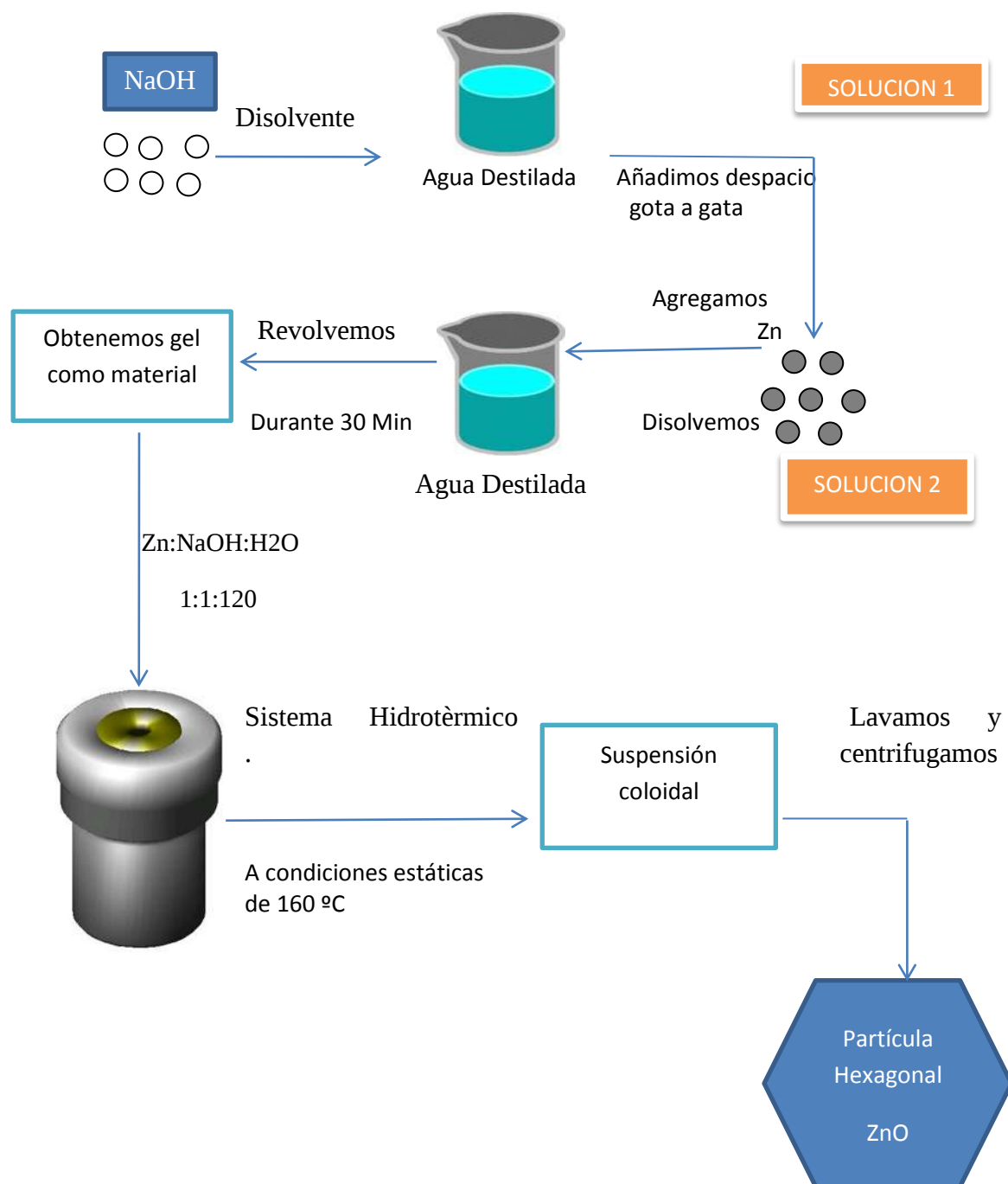
El procedimiento que se siguió para estas síntesis fue a través del método sol – gel combinado con el método de tratamiento hidrotérmico.

El material utilizado agua como solvente, como precursor se utilizó acetato de zinc y nitrato de zinc en algunas variaciones. Finalmente, se utilizó como material alcalino el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio.

2.1 Procedimiento de Síntesis

1. Disolver 0.02 moles del precursor en 1.2 moles de agua destilada en un vaso de precipitado de vidrio de 100 mls.
0.02 moles de acetato de zinc dihidratado = 4.3902 grs
1.2 mol de agua destilada = 21.618 grs
2. Disolver 0.02 moles del de hidróxido de sodio en 1.2 moles de agua destilada en un vaso de precipitado de vidrio de 100 mls.
0.02 moles de hidróxido de sodio = 0.7999 grs
1.2 mol de agua destilada = 21.618 grs
3. Agregar la solución alcalina a la solución de zn gota a gota lentamente a temperatura ambiente. Durante este proceso agita en forma vigorosa.
4. Después de que la solución alcalina fue agregada, agitar la muestra por 30 min a temperatura ambiente.
5. Envejecer la muestra a temperatura y tiempo correspondiente.
6. Agregar 100 mls de agua destilada y centrifugar a 12 000 rpm por 10 min.
7. Secar el material obtenido a temperatura ambiente por un día o más.
8. Pesar la muestra obtenida.
9. Modificar parámetros de síntesis que más adelante en la sección 2.2 se mencionaran con detalle junto la tabla de la relación de muestras.

A continuación en la siguiente página mostramos el **Esquema 2.1** el cual muestra el procedimiento sol gel con tratamiento térmico para obtener los polvos sintetizados del Óxido de Zinc.



Esquema 2.1 El procedimiento a seguir para la síntesis de Óxido de Zinc

2.2 Parámetros de Síntesis

Para la preparación de las muestras se tomaron en cuenta los siguientes parámetros con las siguientes variaciones:

- Temperatura de envejecido por un día: 25, 60, 80, 100, 120, 140, 160 y 180°C.
- Precursor del Zn: Acetato de zinc dihidratado y nitrato de zinc hidratado.
- Tiempo de envejecido: 0, 3, 6, 12, 24, 72, 168 H
- Relación molar de material alcalino/Zn : 0.5, 1, 2, 4, 8, 10
- Material alcalino: NaOH, KOH.
- Relación molar de H₂O/Zn: 60, 120, 180, 240, 300, 360
- Relación molar Zn/KOH : 10

A continuación en La **Tabla 2** podemos apreciar con detalle las características de las muestras preparadas en el laboratorio.

Nombre de la muestra	Relación Molar	Material Alcalino	Precursor	Temperatura	Tiempo de envejecido
Zinc 0	Zn:NaOH:H ₂ O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	Sin Temperatura	24 Hrs
Zinc 1	Zn:NaOH:H ₂ O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	25°C	24 Hrs
Zinc 2	Zn:NaOH:H ₂ O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	60°C	24 Hrs
Zinc 3	Zn:NaOH:H ₂ O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	80°C	24 Hrs
Zinc 4	Zn:NaOH:H ₂ O 1:1:120	NaOH	acetato de zinc hexahidratado	100°C	24 Hrs
Zinc 5	Zn:NaOH:H ₂ O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc Hexahidratado	120°C	24 Hrs
Zinc 6	Zn:NaOH:H ₂ O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	140°C	24 Hrs

Zinc 7	Zn:NaOH:H2O 1:1:120	NaOH	acetato de zinc hexahidratado	160°C	24 Hrs
Zinc 8	Zn:NaOH:H2O 1:1:120	NaOH	Nitrato de Zinc	160°C	24Hrs
Zinc 9.1	Zn:NaOH:H2O 1:0.05:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 9.2	Zn:NaOH:H2O 1:2:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 9.3	Zn:NaOH:120 1:4:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 9.4	Zn:NaOH:H2O 1:8:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 10	Zn:NaOH:H2O 1:1:60	NaOH	Nitrato de zinc	160°C	24Hrs
Zinc 11	Zn:NaOH:H2O 1:1:180	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 12	Zn:NaOH:H2O 1:1:240	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 13	Zn:NaO:H2O 1:1:300	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 14	Zn:NaOH:H2O 1:1:360	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 15	Zn:KOH:H2O 1:10:120	KOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	24Hrs
Zinc 16	Zn:NaOH:H2O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc	160°C	3Hrs

			hexahidratado		
Zinc 17	Zn:NaOH:H2O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	6Hrs
Zinc 18	Zn:NaOH:H2O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	12Hrs
Zinc 19	Zn:NaOH:H2O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	72Hrs 3 días
Zinc 20	Zn:NaOH:H2O 1:1:120	NaOH	Acetato de zinc hexahidratado	160°C	168Hrs 7 días
Zinc 21	Zn:NaOH:H2O 1:1:120	NaOH	Nitrato de Zn	180°C	24Hrs

Tabla 2. Condiciones de síntesis para la obtención de muestras de óxido de zinc.

I. XRD

Mediante esta técnica de difracción de Rayos X, podemos obtener el estudio y análisis de las muestras sintetizadas, conociendo así su estructura. Esta técnica nos permitirá identificar si al final de la síntesis hemos obtenido Óxido de Zinc. Las muestras fueron analizadas en un rango de ángulo de 2θ desde un ángulo de 30° hasta 80° donde según la metodología consultada debe de aparecer los picos característicos al existir presencia del Óxido de Zinc.

El haz de rayos x entra en la cámara por un lateral y la muestra se coloca llenando un capilar de vidrio. Los conos de difracción cortan la película a diferentes ángulos 2θ , cuando se saca la película presenta un aspecto como el de la figura. Cada línea en la película representa un espaciado de la estructura, a bajos ángulos las líneas tienen una curvatura apreciable ya que el ángulo de difracción del cono es pequeño y gran parte del cono es intersectado por la película, a ángulos cerca de 90° sólo una pequeña sección del cono corta la película: la curvatura de la línea es menos marcada. Mediante el radio de la cámara y la distancia en la película respecto al camino seguido por el haz no difractado se pueden determinar los valores de 2θ para cada línea.^[8] Para realizar los análisis de los polvos sintetizados y encontrar estructura cristalina utilizamos un difractómetro de rayos X modelo D5000, marca Siemens.

II. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Mediante esta técnica podemos obtener imágenes relacionadas a la morfología y tamaño de grano de nuestras muestras. En cuanto al estudio de la morfología del grano utilizamos un microscopio electrónico de barrido de alta resolución modelo JSM7600F, marca JEOL.

Capítulo 3: Resultados y Discusión

La formación de la morfología y la estructura de los materiales dependen predominantemente de las condiciones de síntesis, debiéndose considerar varios factores a la hora de obtener dichos materiales específicos. Por ejemplo, el tipo de precursor, la concentración del surfactante, el pH (ácido o alcalino), la temperatura (baja temperatura o hidrotérmica) y el tiempo de síntesis; los aditivos (sales inorgánicas y moléculas orgánicas); el orden de mezclado; el solvente (acuoso o no acuoso) y la composición del solvente; los métodos de síntesis. Por otro lado, si se requiere una forma física final del producto (monolito, película, fibras o polvo), las condiciones de síntesis deben ser ajustadas con más precisión.

Para nuestro trabajo de tesis tomamos en cuenta las siguientes variaciones:

- 1.- La relación molar NaOH/Zinc.
- 2.- El material alcalino.
- 3.- La relación molar de precursor y material alcalino.
- 4.- La variación de temperatura.

Parámetros ya mencionados y especificados en la **Tabla 2**.

A continuación presentamos una comparación de patrones con difracción de rayos X (XRD), los cuales corresponden a muestras obtenidas sin y con tratamiento hidrotérmico a diferentes temperaturas desde temperatura ambiente hasta 160 °C con un tiempo de envejecido de 24 hrs.

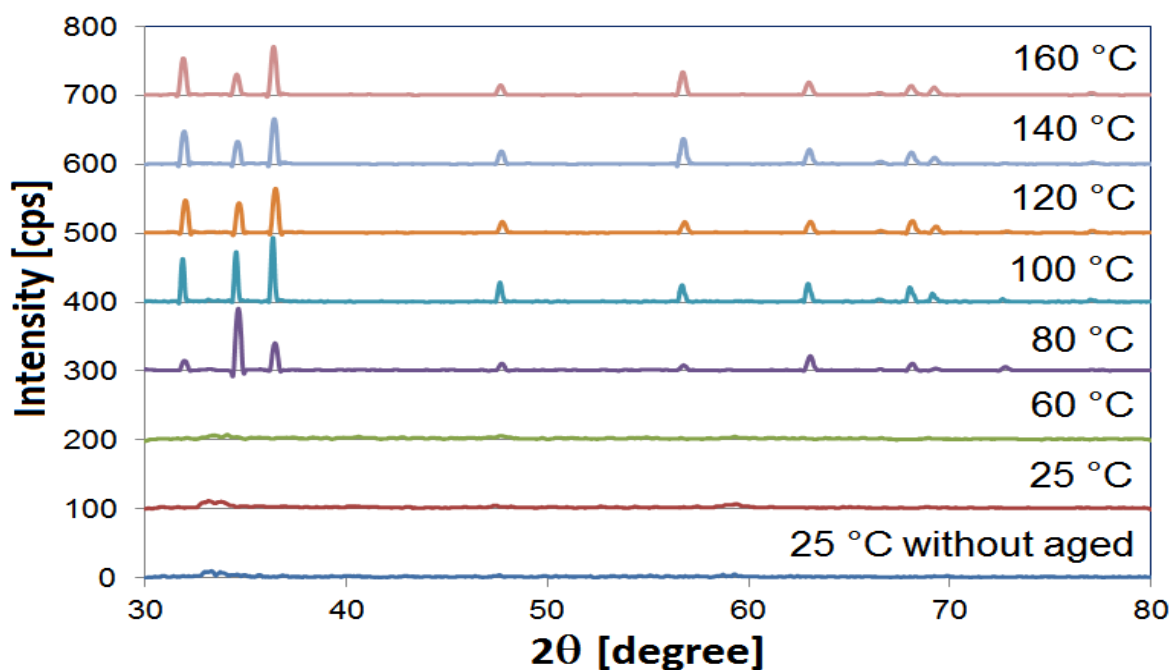


Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos x de muestras tratadas a diferentes temperaturas

Podemos apreciar los resultados arrojados por difracción de rayos X en donde se grafica 2θ contra intensidad. Según la literatura consultada, el difractograma de Rayos X es la huella dactilar del compuesto, y obtenemos un registro que indica los ángulos de difracción (en términos de θ y 2θ) que nos indican el espaciado entre los planos, es decir las distancias interplanares ó índices de Miller, y las intensidades de la radiación difractada, que nos muestra el número de planos de cada familia. Para la difracción de nuestras muestras utilizamos un ángulo de 2θ .^[8]

Existen diferentes formas de presentación de difracción que pueden clasificarse en función del tipo de muestra y del sistema de detención empleado en nuestro caso como utilizamos la técnica de polvos, el registro que obtenemos es en forma de picos.

Además, si existe presencia de óxido de Zinc este deberá aparecer entre los valores 2θ de 30 a 80 que es la región en donde aparecen tres picos principales característicos.^[9,10]

Como se puede observar en la **Figura 3.1**, los picos que aparecen en los patrones de difracción de rayos x corresponden a la presencia de óxido de zinc cuya fase presente es la Wurtzite. Todo esto, de acuerdo a los valores de estándares de PDF (JCPDS # 03-065-3411).^[10]

En la **Figura 3.1** los patrones de difracción de rayos X a distintas temperaturas a las que fueron sometidas las muestras, las primeras dos curvas contando de abajo hacia arriba que fueran las que se trataron a una temperatura ambiente alrededor de los 25° no aprecia rastros de formación de alguna morfología característica del Óxido de Zinc. (Zinc 0 y Zinc 1)

En la tercera curva aplicamos una temperatura a 60°C que es la muestra Zinc 2, como podemos apreciar tampoco la temperatura es favorable para la aparición del material esperado por lo que hasta el momento tal parece que a dicha temperatura no es favorable para su formación.

A 80° que es la cuarta curva de la muestra Zinc 3, aparecen los primeros indicios de la formación de morfología distintiva del material buscado, no podemos afirmar que sea Óxido de Zinc puesto que únicamente predomina un pico y además ligeramente podemos apreciar la ligera formación de dos más a su costado, justo en el rango en donde la literatura menciona que predomina su huella dactilar única y distintiva.^[11]

En la quinta curva justo en la muestra Zinc 4 a una temperatura de 100°C aparecen por primera vez los tres picos característicos de nuestro material por lo que cotejamos con la literatura y efectivamente teníamos aparición clara del Óxido de Zinc, por lo que la variación del parámetro temperatura era un factor determinante para su obtención, cabe mencionar que desde la Zinc 0 hasta la Zinc 7 la relación de concentrados permaneció constante es decir la relación molar salvo la variación de temperatura que era lo que variábamos por el momento. Aparentemente, podíamos pensar que a mayor temperatura mejor será la manifestación de material.

Desde la muestra zinc 5 a Zinc 7 a temperaturas desde los 120°C hasta los 160°C podemos apreciar la aparición de morfología clara y distintiva del Óxido de Zinc, por lo que podemos decir que este material con nuestro método propuesto se puede obtener a partir de temperaturas mayores a los 100°C de envejecimiento.

Para la muestra Zinc 8 se realizó un distinto cambio de parámetro, en este caso cambiamos el precursor en lugar de utilizar el acetato de Zinc se utilizó el nitrato de zinc con la misma relación molar especificado en la **Tabla 2**, cabe destacar que a pesar de la variación del precursor se aprecia la misma curva en el difractómetro mucho muy similar a la obtenida en la Zinc 7, por lo que variar ese parámetro sometida también a la misma temperatura es decir 160°C nos arrojaba la presencia de Óxido de Zinc. Se puede apreciar en el **Figura 3.1** la similitud mencionada de aparición de la morfología del material.^[10]

Cabe destacar que la única diferencia entre la muestra Zinc 7 y Zinc 8 es que a pesar que en ambos casos parece el material buscado con respectiva variación de parámetro fue la calidad de la formación del grano dado que al aplicar MEB el nitrato de Zinc se puede apreciar un grano geométricamente más definido de forma hexagonal en su cara y con cierta longitud, pegados de dos en dos. En zinc 7 podemos apreciar algo similar pero no muy claramente definidos como lo expone la muestra Zinc 8.^[11]

Lo mismo sucede con el resto de las muestras y sus respectivas variaciones de parámetros mencionadas en la **Tabla 2** al ser sometidas a la misma temperatura al aplicarles XRD obteníamos la misma curva como aparece en la comparación de Zinc 7 y Zinc 8, pero cambia la definición de formación del grano, que se analizara un poco más adelante en la variación de parámetros cuando aplicamos SEM.

3.1 Efecto de Temperatura de Envejecimiento

Para iniciar el trabajo experimental, se prepararon muestras a diferentes temperaturas para estudiar su efecto en la forma, tamaño y estructura del óxido de zinc obtenido. En la **Figura 3.1** Muestra que a temperaturas menores de 80°C de envejecimiento, el material de zinc obtenido es amorfo. Sin embargo, conforme aumentamos la temperatura de envejecimiento obtenemos que se va formando una estructura cristalina en la muestra de zinc. De acuerdo al patrón de difracción, la estructura cristalina obtenida por Microscopia electrónica de barrido partícula con dos tipos de formación en la obtención del grano del óxido de Zinc, de los cuales el primero no presenta una estructura definida de grano, desde la primera muestra, la cual no fue expuesta a envejecimiento. Es decir, que después de formar el gel, se lavó y secó a temperatura ambiente. Esta muestra presentaba una formación de hojuela en forma de cáscara no muy bien definida. Posteriormente, al aplicar temperatura ambiente en el polvo obtenido tampoco hay patrones de formaciones de estructura granular con una temperatura de 25°C; sin embargo, es notable que parece un pequeño cumulo de cascaras similar a la muestra que no fue tratada a temperatura pero en este caso con aglomeración.

En la siguiente parte, aplicamos temperatura desde los 60°C hasta los 160°C, gracias a la variación de la temperatura desde los 60°C en adelante comenzamos a obtener ciertas formaciones en el grano definidas. Al envejecer durante 24 hrs, se notó la formación de granos en forma de pequeñas pastillas con una cara hexagonal con apenas cierta longitud, en cuanto al polvo obtenido de la preparación, cabe señalar que a razón del aumento de temperatura su extracción era un polvo cada vez más fino, es decir la finura del polvo era proporcional al aumento de la temperatura, por lo que podemos decir que el efecto de la temperatura en la síntesis tiene un efecto considerable en la formación del grano, tomando en cuenta que los demás parámetros y concentrados de materiales como el agua el hidróxido de sodio y el acetato de Zinc permanecieron constantes. ^[12]

A continuación podemos apreciar desde la **Figura 3.2** hasta la **Figura 3.9** la evolución del polvo sintetizado y envejecido durante un periodo (preciso) como fue evolucionando en función del aumento de la temperatura, al igual que la variedad del tamaño del grano.

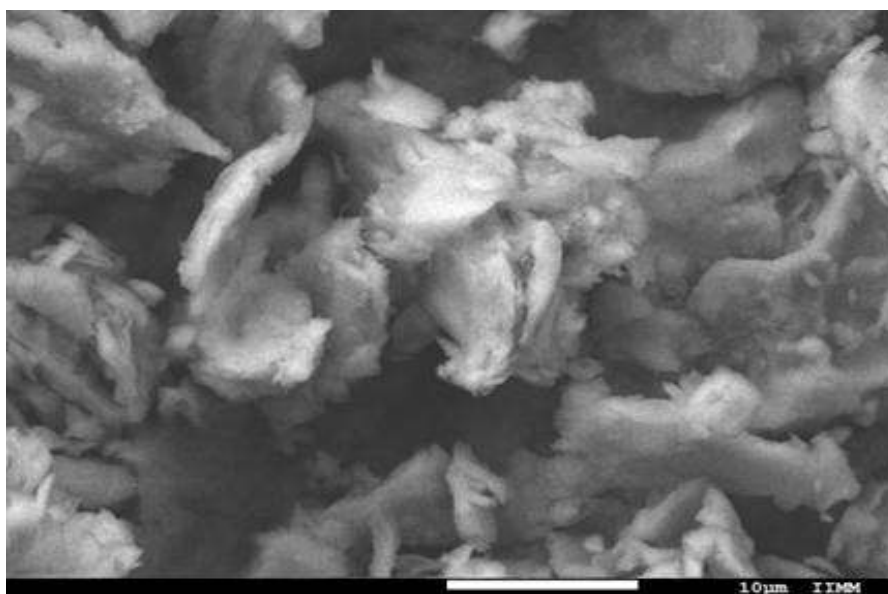


Figura 3.2. Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120, sin tratamiento hidrotérmico (Muestra Zinc 0, 2500x)

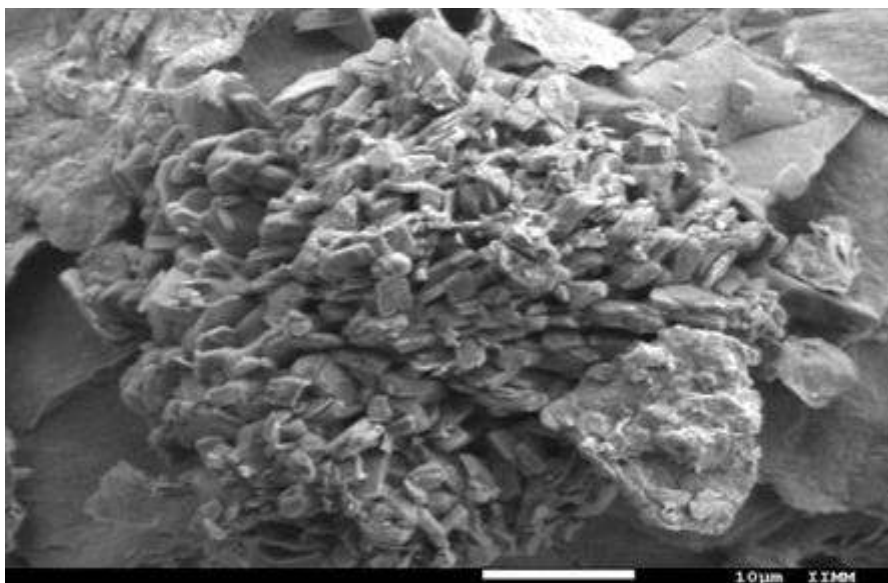


Figura 3.3. Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120 A temperatura ambiente (Muestra Zinc 1, 2000x)

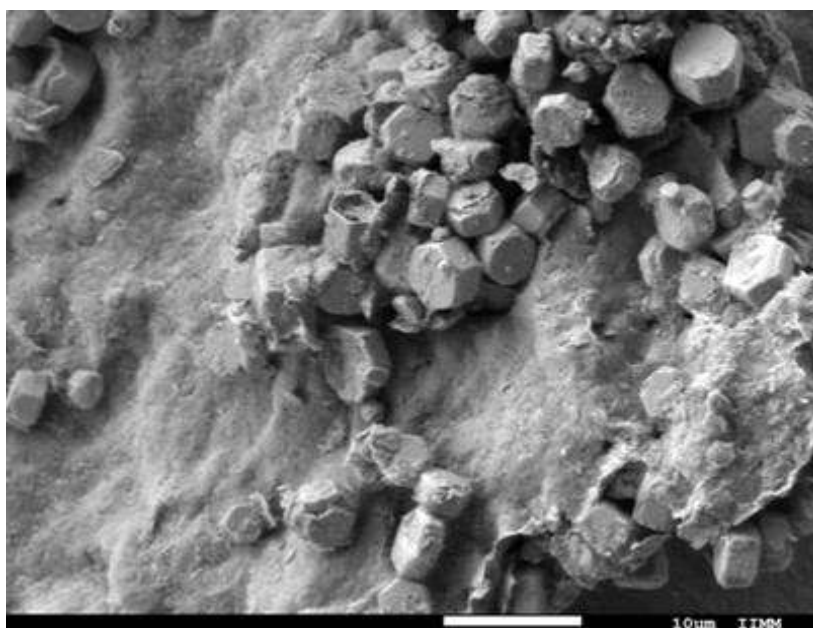


Figura 3.4 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 60°C (Muestra Zinc 2, 2000x)

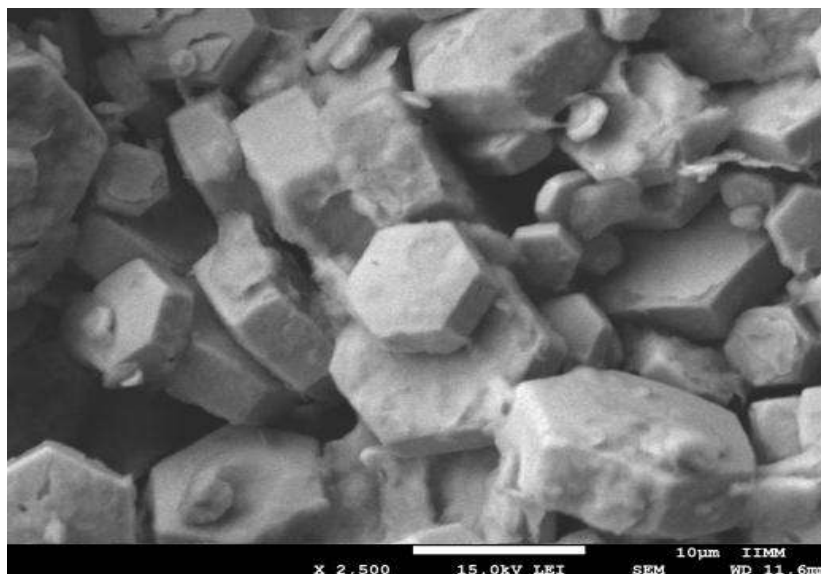


Figura 3.5 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 80°C (Muestra Zinc 3, 2500x)

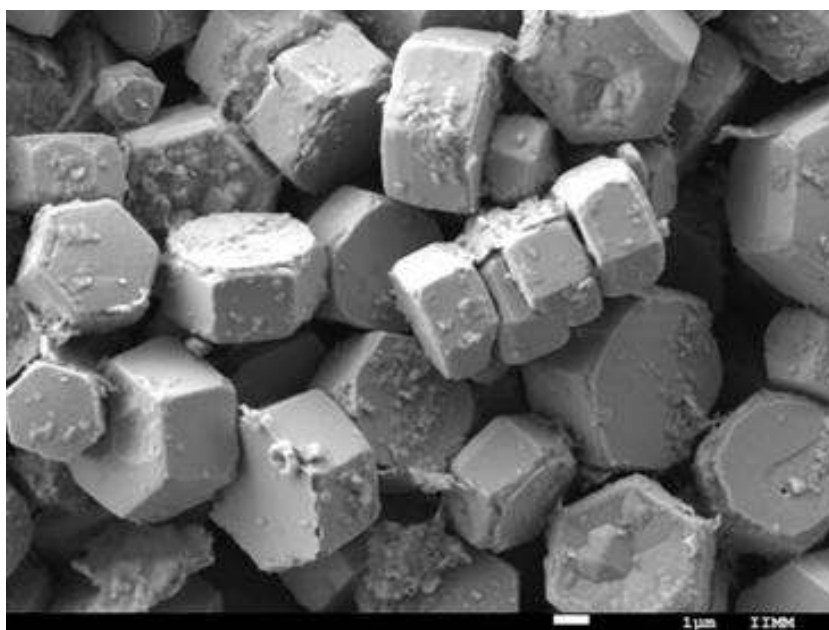


Figura 3.6 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 100°C (Muestra Zinc 4, 5000x)

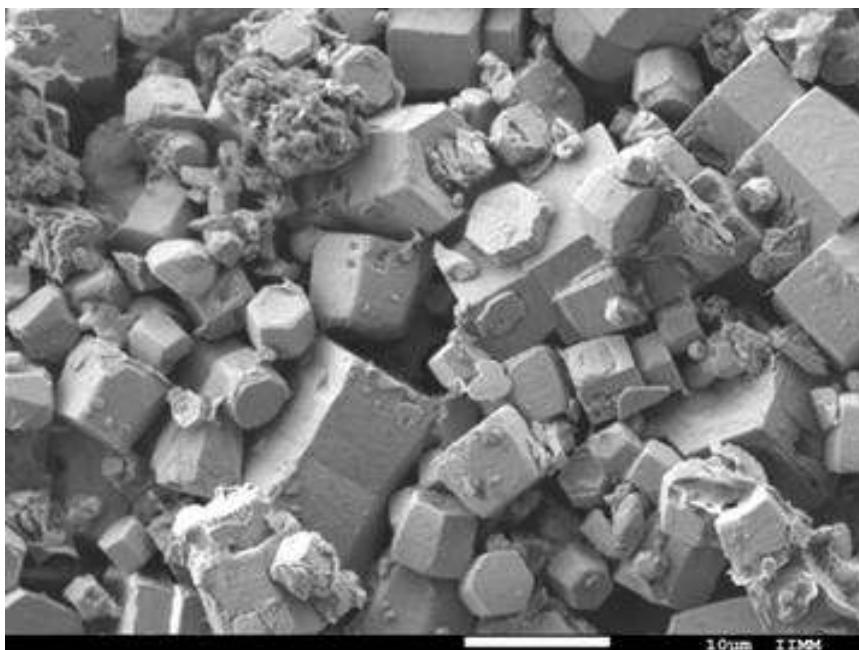


Figura 3.7 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 120°C (Muestra Zinc 5, 2000x)

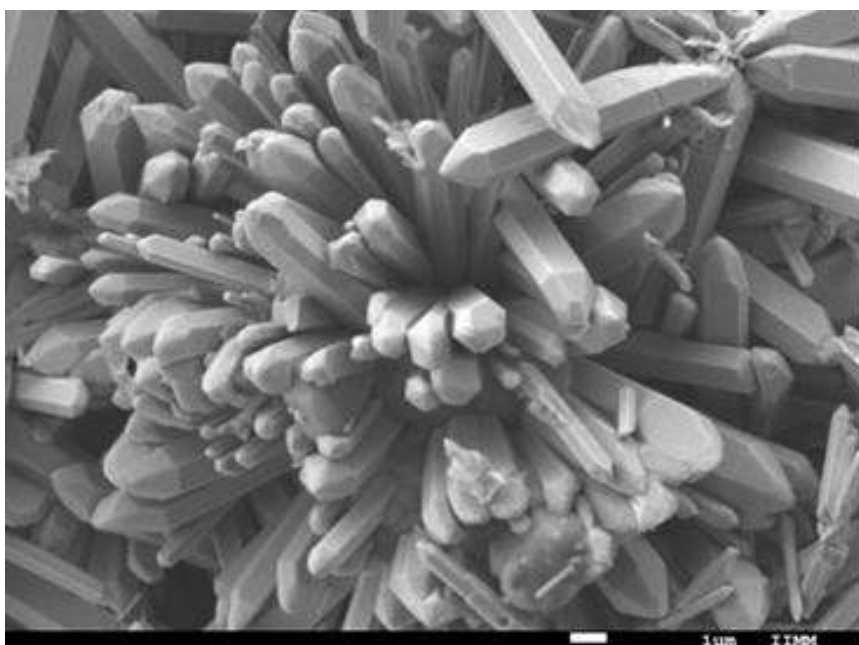


Figura 3.8 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 140°C (Muestra Zinc6, 5000x)

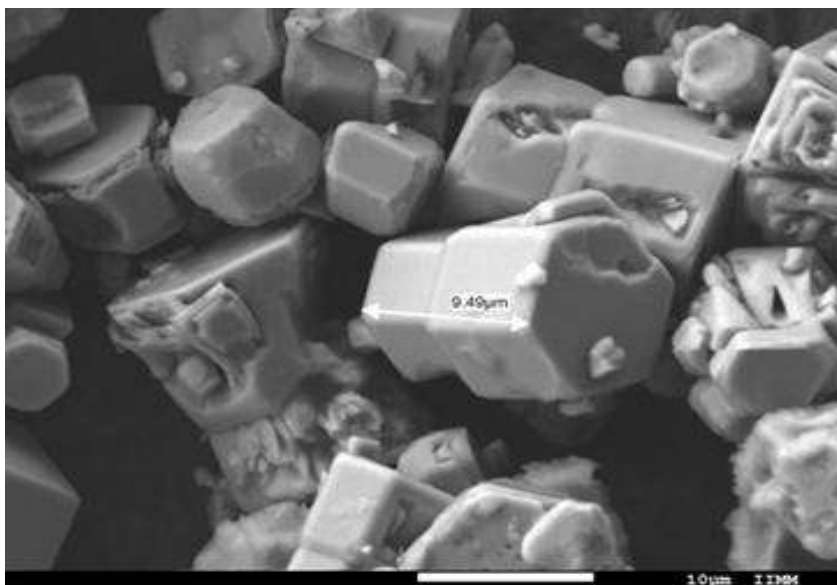


Figura 3.9 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 7, 2500x)

Podemos apreciar la formación del grano de una manera detallada al aumentar la temperatura en pastillas individuales y contiguas. También se puede apreciar como a los 140°C la formación cambia a pequeñas gemas hexagonales y no pastillas como se venía presentando.

3.2 Efecto de la Cantidad de Material Alcalino

En el caso del efecto del material alcalino, se manejó dos tipos de materiales, el primero fue el hidróxido de sodio (NaOH) y posteriormente el hidróxido de potasio (KOH) ambos con un pH mayor que el otro, es decir, el NaOH tiene una mayor acidéz que el KOH.

Para poder observar la variación del mismo sodio se cambió la relación molar en cuanto a los concentrados del sodio en las cantidades y posteriormente se aplicó la variación del NaOH por KOH. Otro punto a mencionar es que también en algunas muestras se varió la cantidad de precursor, es decir en lugar de acetato de zinc utilizamos nitrato de zinc.

Al obtener los resultados de los diferentes polvos sintetizados por medio del por Microscopia electrónica de barrido con base a la comparación de las muestras anteriores, nos percatamos que al aplicar la variación obteníamos formaciones de grano distinto y geometrías diferentes. Ahora, al revisar el análisis obteníamos pastillas de forma ovalada, hexagonal y barras.^[12]

Para el caso en que mantuvo el material alcalino (NaOH) con variación de relación molar y cambio de precursor por el nitrato de zinc obtuvimos esta vez dos formaciones nuevas una serie de cristales en forma de flores o rosetas y aglomeración

de pastillas de forma hexagonal en forma de circunferencia. En las siguientes imágenes podemos apreciar las diferentes formas obtenidas del material con los cambios ya mencionados. En la **Figura 3.10** a la **Figura 3.14** podemos apreciar la morfología del grano a detalle.

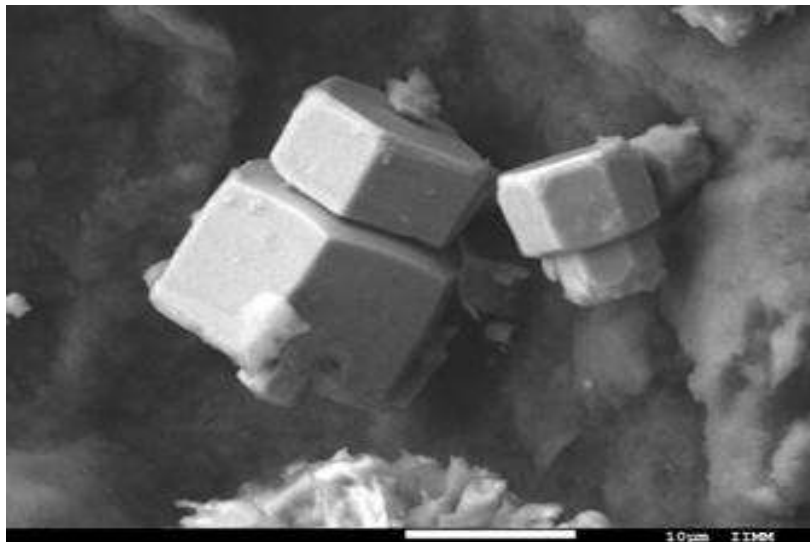


Figura 3.10 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar $\text{Zn}:\text{NaOH}=1:0.05$
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zin 9.1, 2500x)

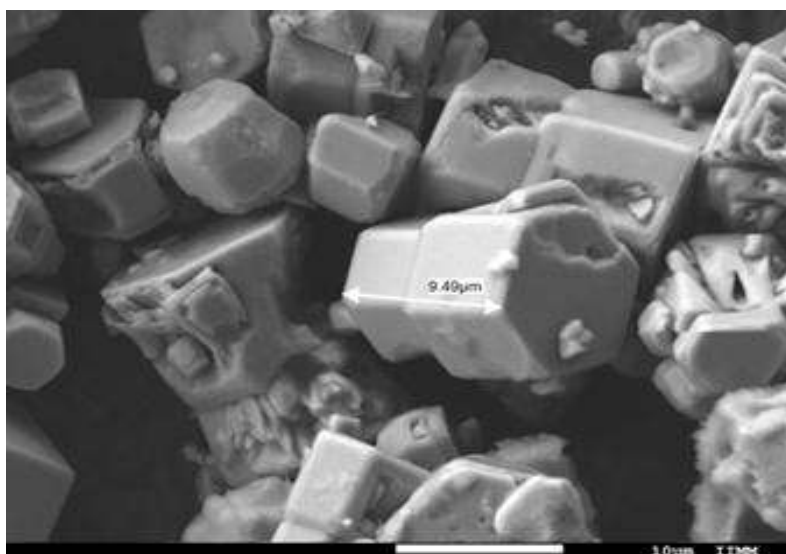


Figura 3.11 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar $\text{Zn}:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 7, 2500x)

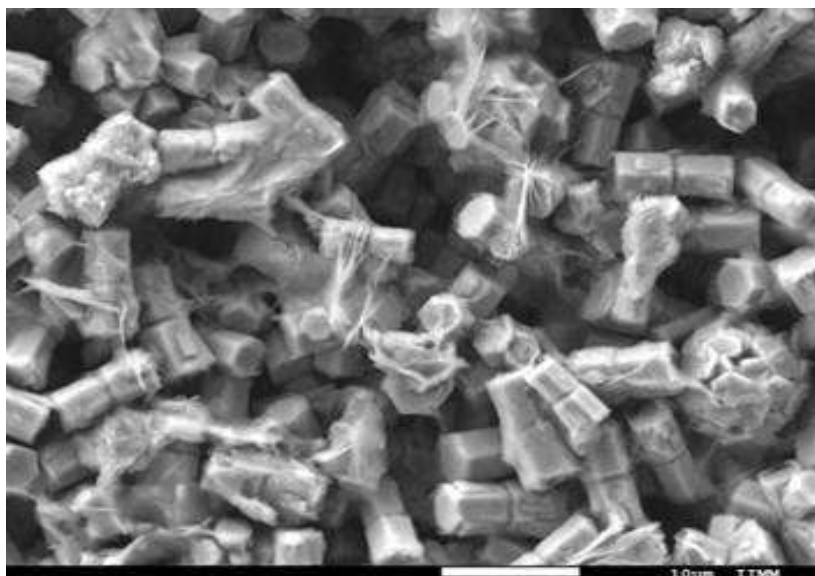


Figura 3.12 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O, 1:2:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 9.2, 2500x)

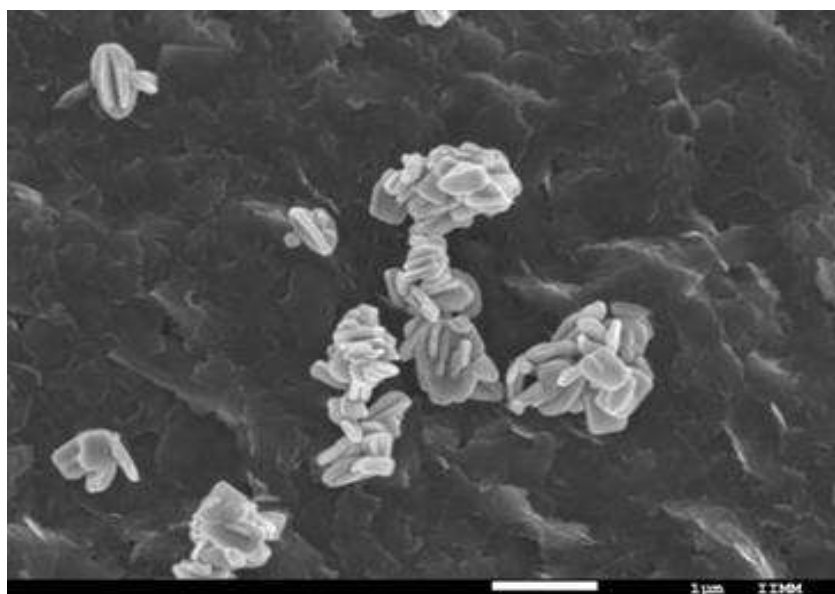


Figura 3. 12 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O, 1:4:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 9.3, 15000x)

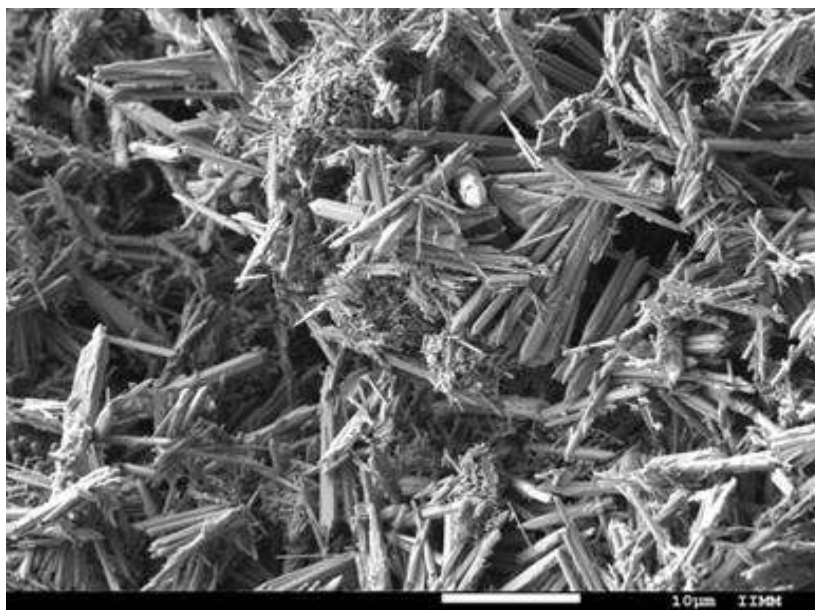


Figura 3.14 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O, 1:8:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 9.4, 2000x)

3.3 Efecto del Tipo de Material Alcalino

De acuerdo a la **Figura 3.16 y 3.17**, utilizando acetato de zinc o nitrato de zinc con hidróxido de potasio se obtienen barras hexagonales, sin embargo al utilizar acetato de zinc como precursor con una relación de zinc con el potasio de 1:10 se obtienen aglomerados de barras hexagonales formando cúmulos de esferas (**Figura 3.16**). Un efecto parecido se obtiene utilizando nitrato de zinc con una relación molar con el sodio de 1:10 formando barras hexagonales, esféricas (**Figura 3.17**) así como pastillas y barras como se observa también en la **Figura 3.15 y Figura 3.18**.^[12]

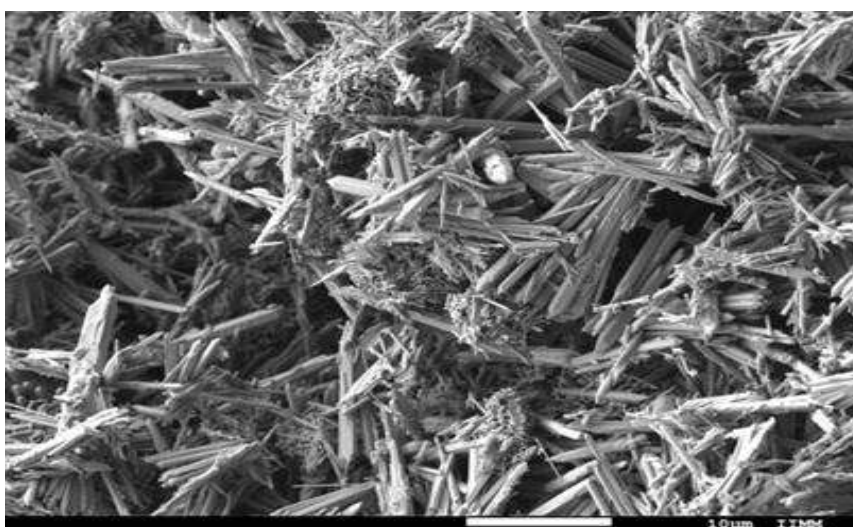


Figura 3.15 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O, 1:8:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 9.4, 2000x)

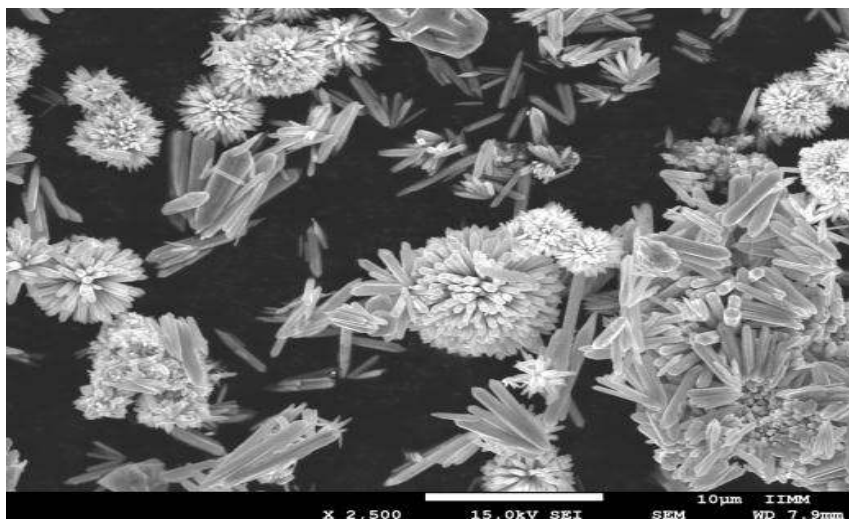


Figura 3.16 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:KOH:H₂O, 1:10:120 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 15, 2500x)

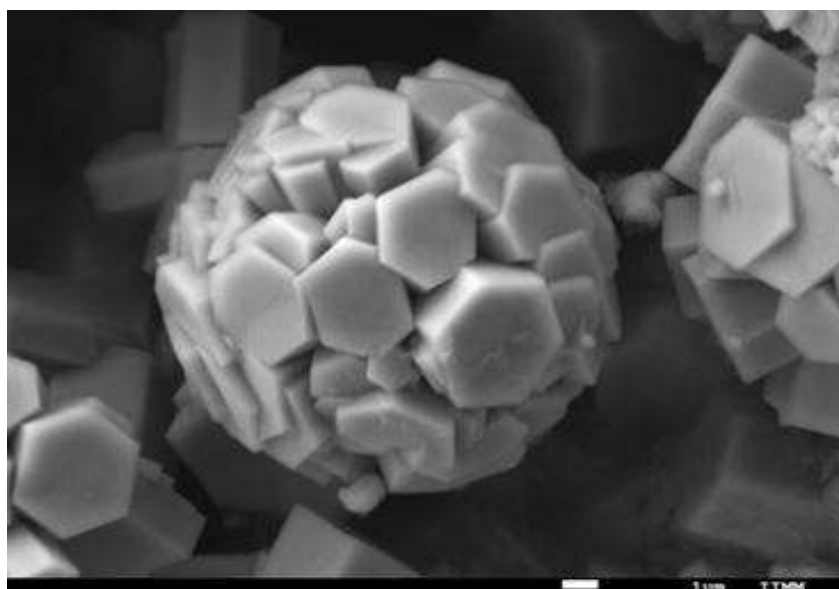


Figura 3.17 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O, 1:10:120 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 23, 5000x)

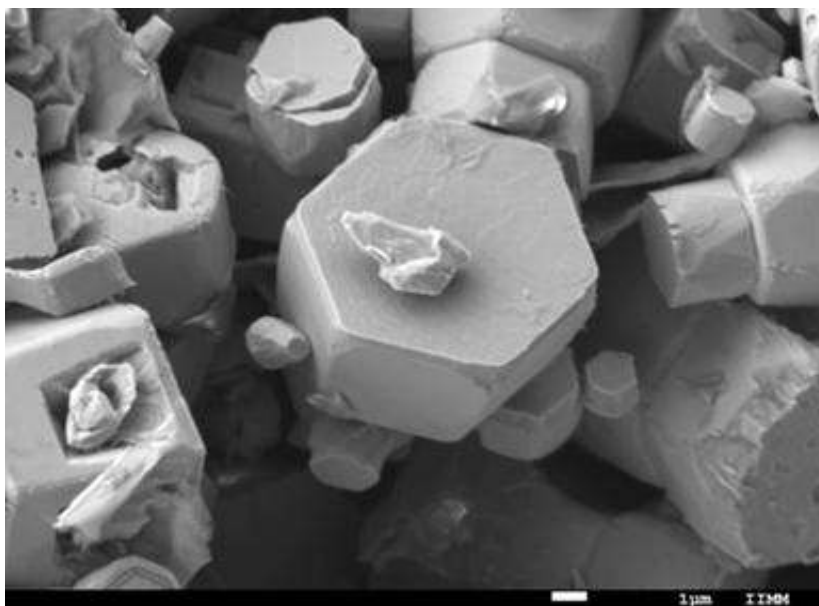


Figura 3.18 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O, 1:10:120 (Nitrato de Zinc) Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 22, 5000x)

3.4 Efecto del Material Precursor

Otra parámetro más a variar en las muestras preparadas fue el tipo de precursor, para nuestro trabajo utilizamos dos tipos de precursores, el primero con el que se preparó la mayoría de las muestras es el acetato de zinc y en segunda opción es nitrato de zinc, esto con la finalidad de buscar una mayor afinidad del grano en los polvos sintetizados, las cantidades de agua como el hidróxido sodio permanecieron constantes y se calculó la cantidad de nitrato de zinc.

Al realizar el mismo proceso de preparado (técnica sol gel) y tratamiento térmico después de obtener el material al terminar el envejecido y secado de 24 Hrs también se le aplicó microscopia de barrido con el cual ahora tuvimos una nueva variedad de grano.

Al obtener el resultado, la diferencia que a continuación se podrá observar en las imágenes es que obtuvimos el mismo material tipo pastilla con la diferencia que en sus caras y longitudes en su superficie no presentaba señas de despostilladas como aparecía en el potasio, es decir aparentemente tenemos un grano más detallado en cuanto a la formación que venía presentando en forma hexagonal.

Otro punto a destacar es que la longitud del grano aumentó y presentaba un patrón de dos pastillas contiguas o pegadas unas de otras, dos pastillas, más chica pegada de una más grande, formación que se venía presentando desde el acetato de zinc pero no era un patrón a seguir en todo el grano, caso contrario utilizando nitrato de zinc donde ahí sí se repetía en cada grano formado. Observemos los efectos desde a **Figura 3.19** a la **Figura 3.23**.

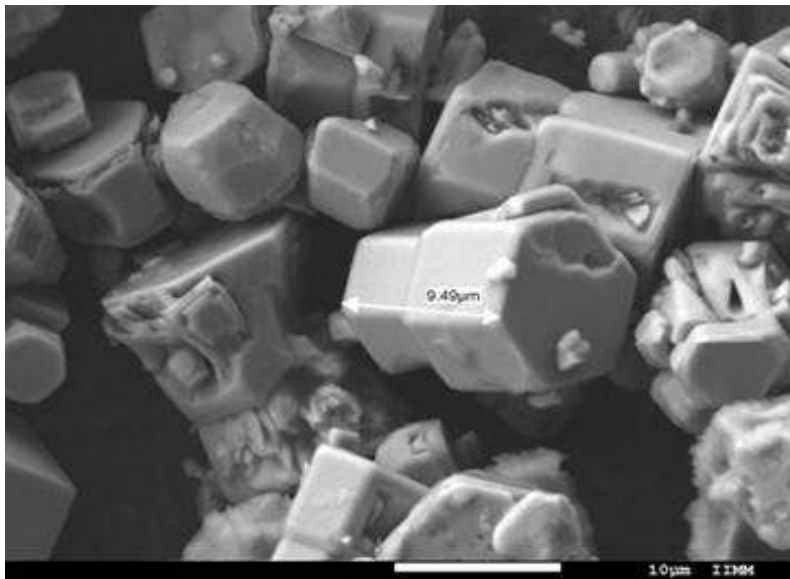


Figura 3.19 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc7, 2500x)

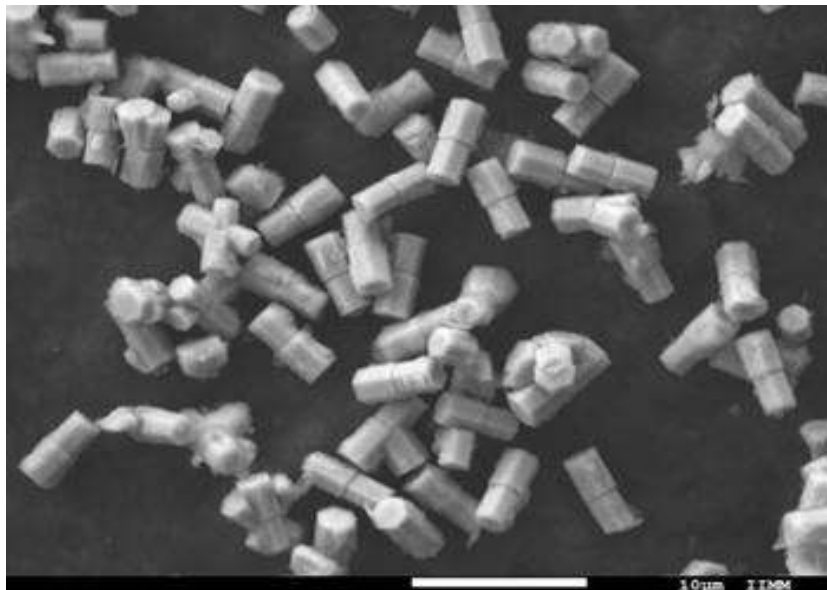


Figura 3.20 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O, 1:1:120 (Nitrato de Zinc) Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 8, 2500x)

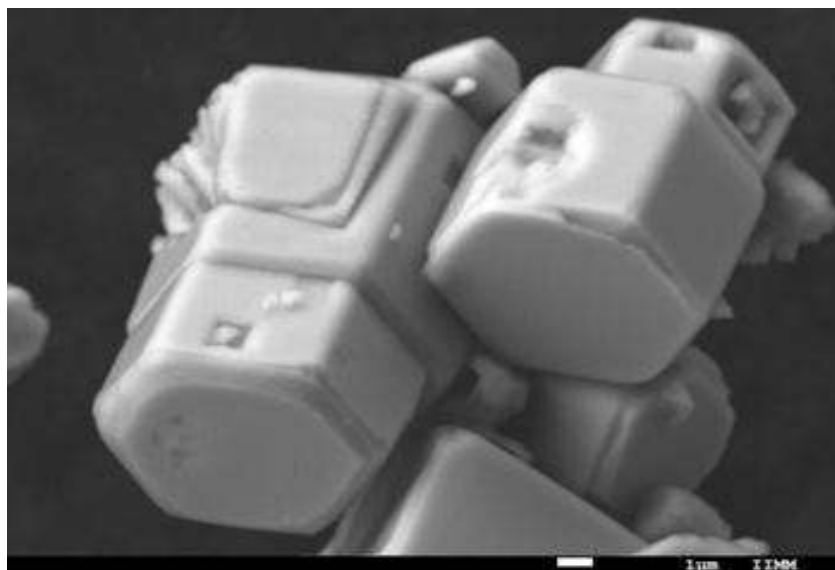


Figura 3.21 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 7, 2500x)

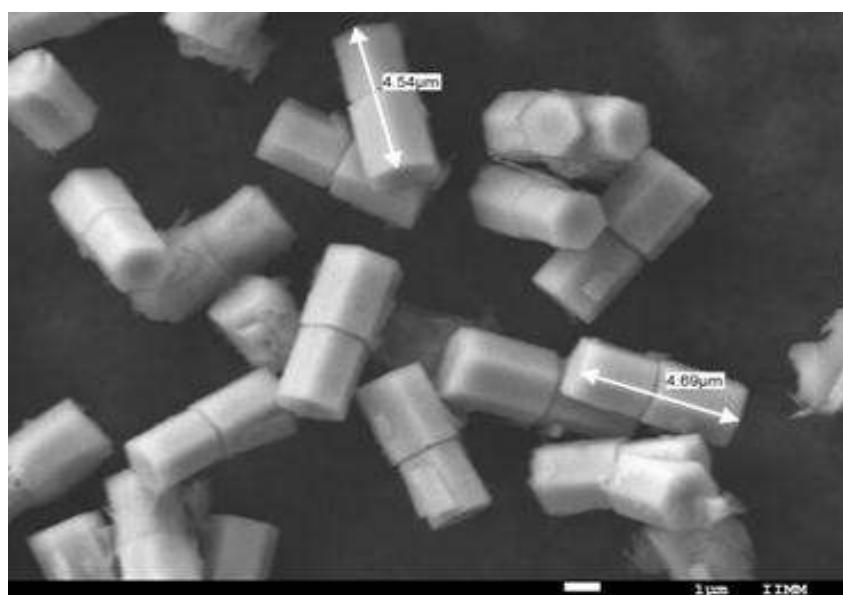


Figura 3.22 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O, 1:1:120 (Nitrato de Zinc) Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 8, 5000x)

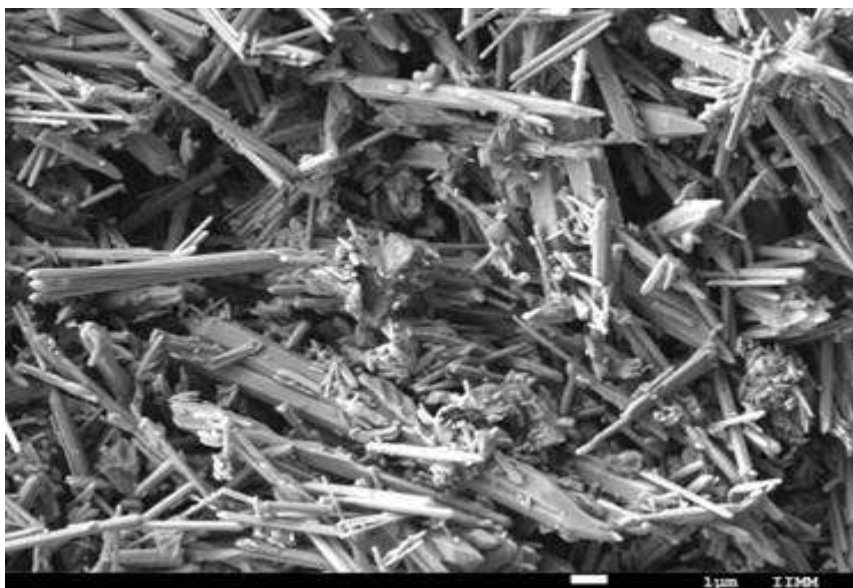


Figura 3.23 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar $\text{Zn}:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}$, 1:1:120 (Nitrato de Zinc) Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 180°C (Muestra Zinc 21, 5000x)

Claramente se observa que afectamente el grano tiene un aspecto físico mucho más fino, incluso se puede apreciar en la imagen el mismo patrón de formación de tuerca hexagonal con longitud ya mencionado antes, pero con la diferencia que esta no presenta fracturas o apostilladoras en sus caras. Por lo que podemos decir que con el Nitrato de zinc obtuvimos una mejor formación del grano bajo las mismas condiciones de temperatura que para este caso fue de 160°C .

3.5 Efecto del Tiempo de Envejecimiento

Un parámetro más a variar fue el siguiente, ahora mantenemos los concentrados con respectivos precursor, material alcalino, agua contantes. Pero con la variación del tiempo de envejecido, comúnmente las muestras anteriores se les dejó un tiempo de 24 hrs de las cuales obteníamos un grano uniforme y con cierto patrón de tamaño, es decir, dos granos en forma de tuerca hexagonal pegados uno más chico que otro contiguos, patrón que notoriamente se perdió al hacer la siguiente variaciones de tiempo desde 3, 6, 12 Hrs, 3 y 7 días. (**Figura 3.24 a Figura 3.29**)^[13]

La diferencia fue que la formación del grano variaba de tamaño de manera general, es decir, ya no obteníamos grano contiguo ni pegados en la parte de su cara sino más bien un grano separado con infinidad de tamaño observado mediante el microscopio de barrido electrónico.

A continuación podemos observar unas imágenes de la comparación del grano.

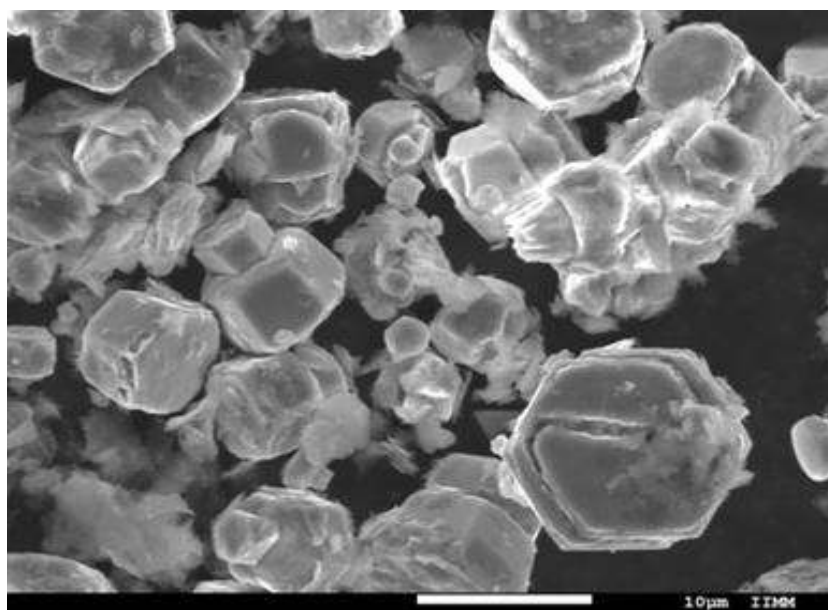


Figura 3.24 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 16, 3Hrs, 2500x)

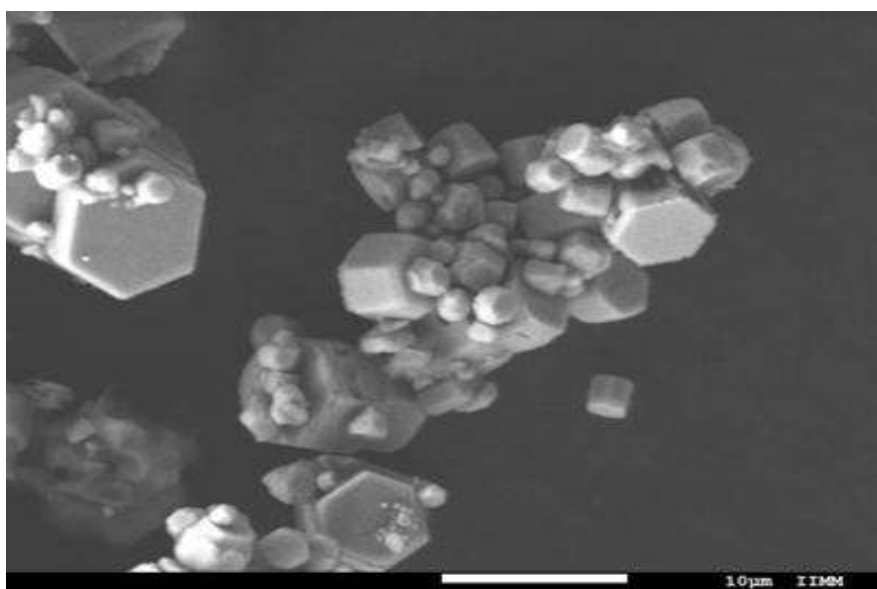


Figura 3.25 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 17, 6 Hrs, 2500x)

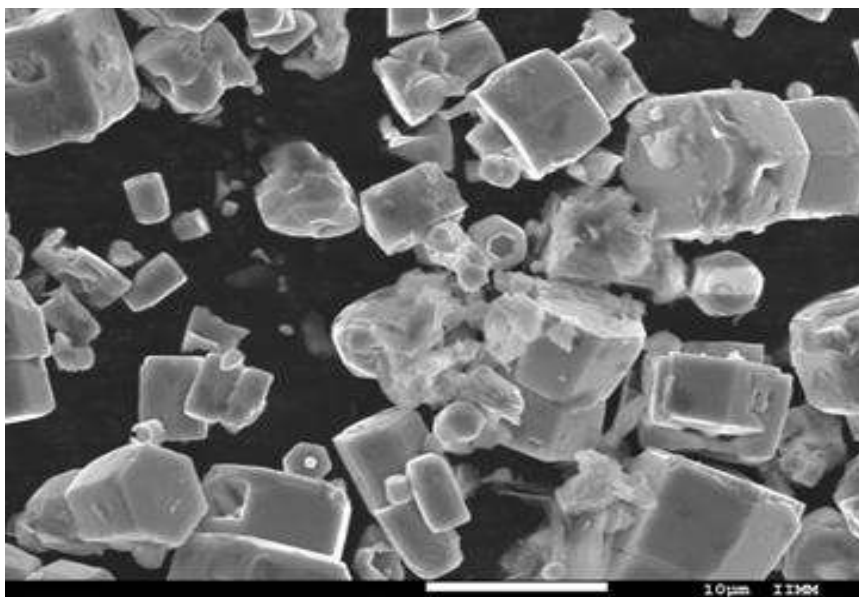


Figura 3.26 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 18, 12Hrs, 2500x)

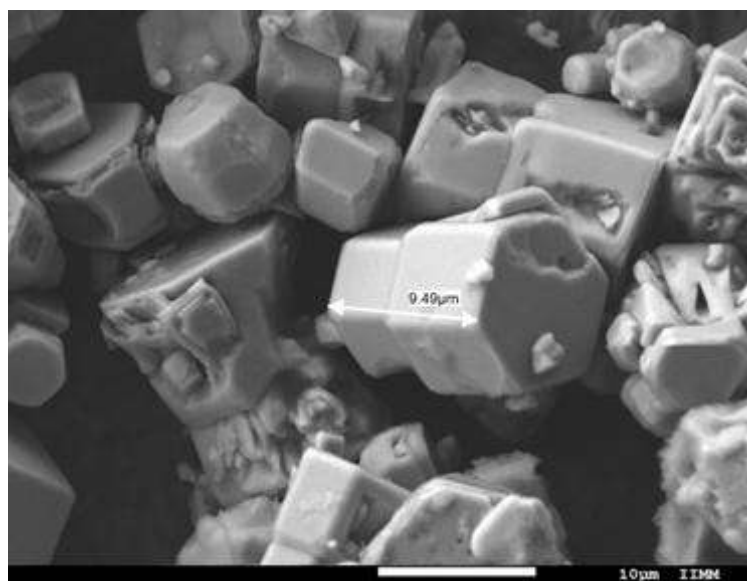


Figura 3.27 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 7, 24 Hrs, 2500x)

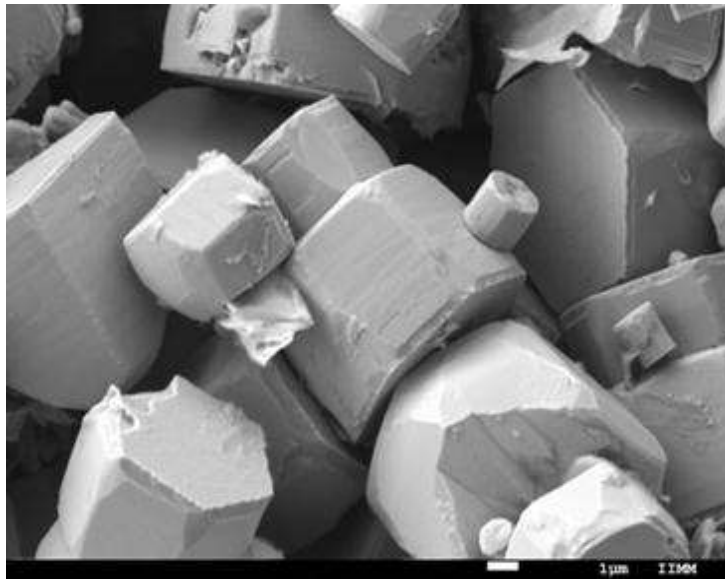


Figura 3.28 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 19, 72Hrs, 2500x)

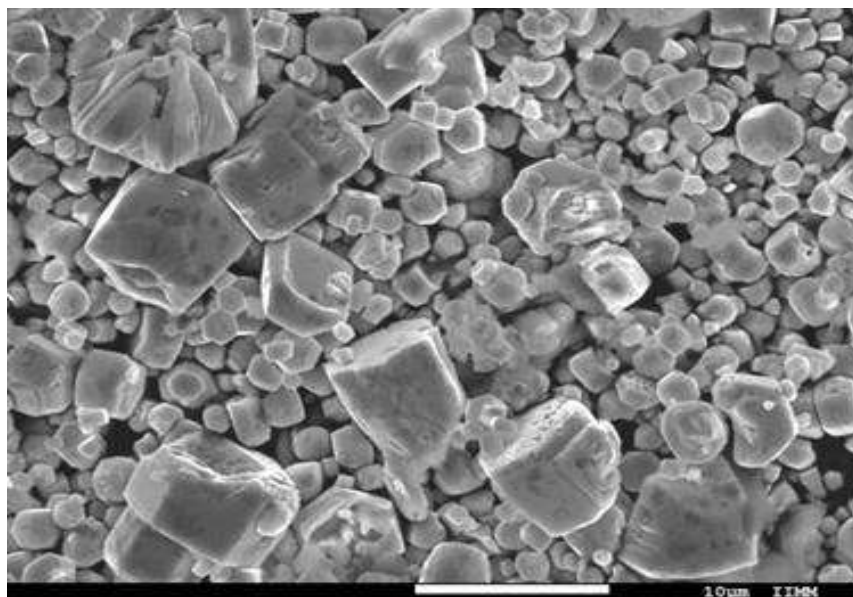


Figura 3.29 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 20, 168 Hrs, 2500x)

Observamos en las imágenes la irregularidad del tamaño y volvemos a ver también las caras del grano despostilladas.

3.6 Efecto de la Cantidad de Agua

Ahora para este apartado, variamos la cantidad de relación de agua, con la finalidad de observar cómo se formaba el grano, en comparación de sus muestras antecesoras esta arrojó una gran variedad de tamaños y patrones desde la formación nano estructurada que es un mismo formación del grano de manera uniforme aglomerada y formaciones

sin ningún patrón hasta el grano hexagonal ya mencionado contiguo uno de otro. Una diferencia a resaltar es que al variar el agua en la muestra Zinc13 (**Figura 3.34**) una formación de granos uniforme pero separados. Esta situación que no había antes en nuestros parámetros que habíamos cambiado o variado con anterioridad. Otro punto importante a destacar es que a mayor cantidad de agua, se deja de formar unos pequeños cúmulos y tiene una formación más uniforme en los alrededores del espacio barrido.

En las siguientes imágenes, **Figura 3.30** a **Figura 3.35** se muestra la variación que obtuvimos con diferente concentración de agua y la formación del grano.

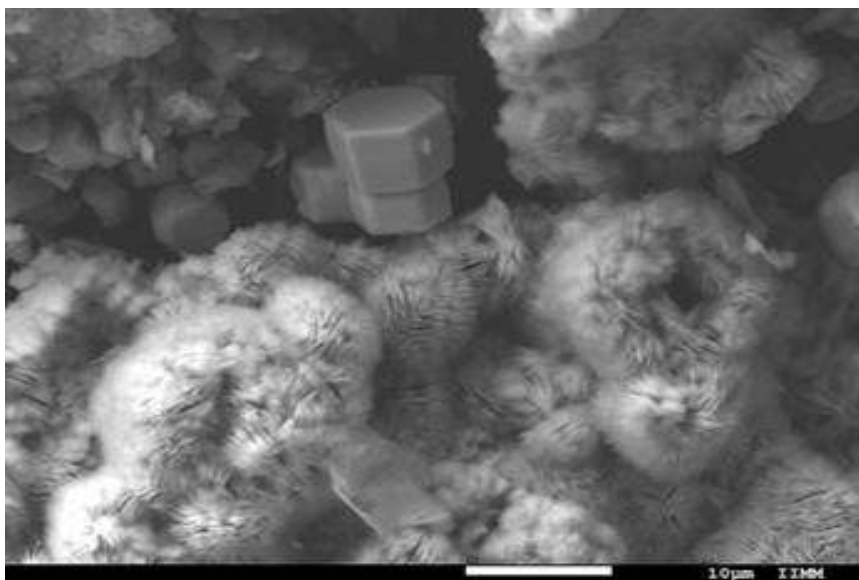


Figura 3.30 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:60 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 10, 2000x)

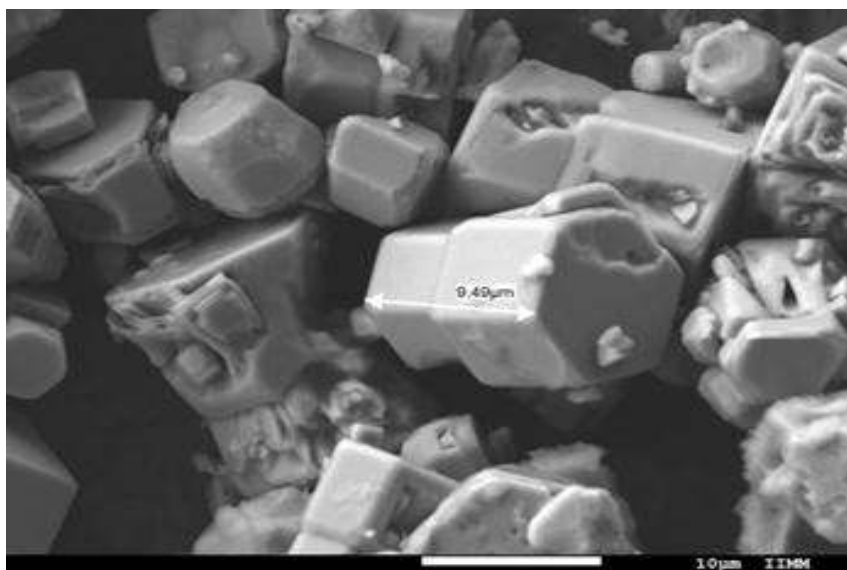


Figura 3.31 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:120 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 7, 2500x)

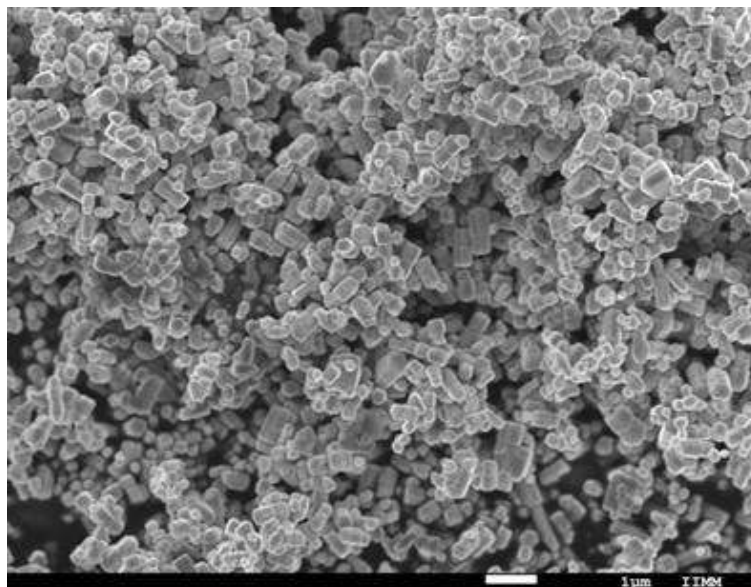


Figura 3.32 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:180 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 11, 8000x, nanoestructurado)

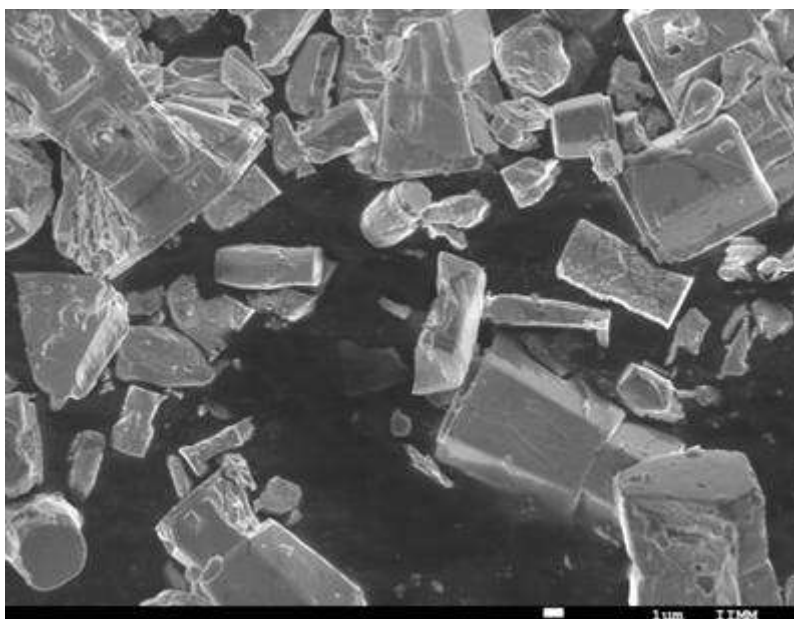


Figura 3.33 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:240 Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 12, 3000x)

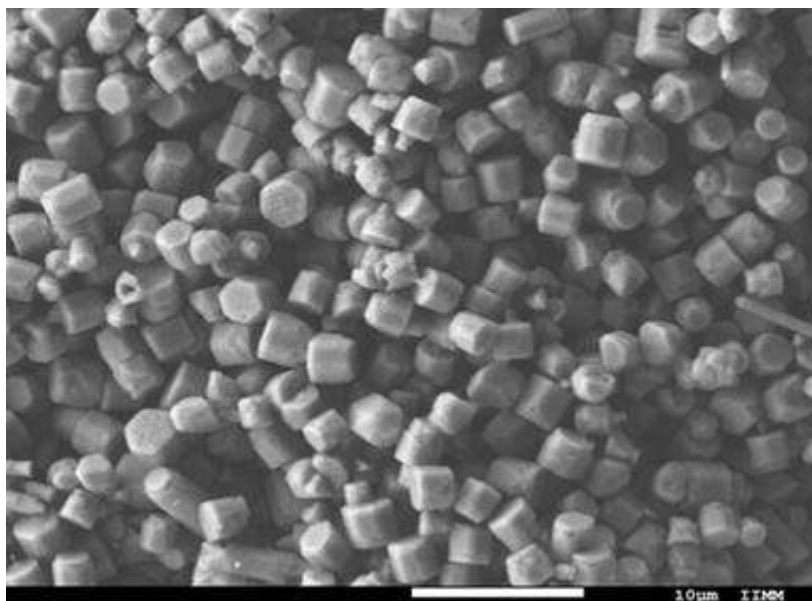


Figura 3.34 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:300
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc13, 2500x)

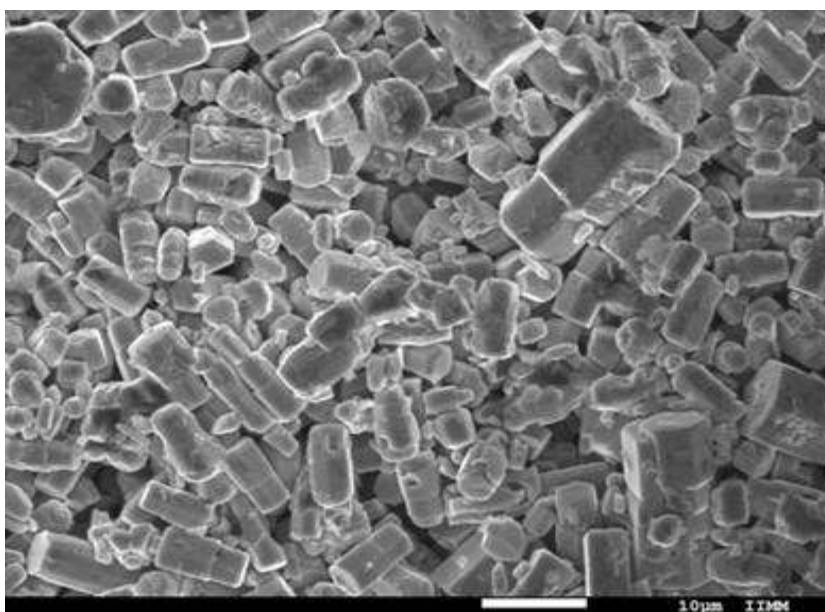


Figura 3.35 Imagen de SEM de la muestra obtenida con una relación molar Zn:NaOH:H₂O 1:1:360
Con tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 160°C (Muestra Zinc 14, 1500x)

Conclusiones

En este trabajo de investigación, se realizó un estudio de morfología, tamaño y estructura cristalina del óxido de zinc. De este estudio se concluyó a lo siguiente:

1. La variación tanto del material alcalino, precursor y disolvente arrojan el mismo resultado en la aparición de material con estructura cristalina a temperaturas desde 80°C a 160°C en un rango 2θ de medición por XRD de 30 a 80 grados.
2. Con nuestro método obtenemos óxido de zinc con temperaturas relativamente bajas.
3. El método de síntesis es simple, eficaz y ofrece una ruta fácil y de bajo costo para la producción de ZnO.
4. Con la variación de Nitrato de Zinc como precursor logramos una formación muy definida de grano de forma cilíndrica hexagonal.
5. Con la variación del H₂O logramos obtener nano partículas de Óxido de Zinc desde pequeños cúmulos esféricos hasta formaciones hexagonales aglomeradas formando nuevamente esferas con pastillas hexagonales adheridas.

Bibliografía:

- [1]<http://www.azsa.es/ES/CALIDADYPRODUCTOS/Paginas/PrincipalesAplicacionesdelZinc.aspx>
- [2] http://www.zinc.org/general/zinc_sustainable_material_spanish.pdf
- [3] Innocent Udom, Manoj K. Ram, Elias K. Stefanakos, Aloysius F. Hepp, D. Yogi Goswami. "One dimensional-ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications." *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 2070-2083.
- [4] C. Barry Carter, M. Grand Norton. *Ceramic Materials, Science and Engineering*. Springer. Second Edition 2013.
- [5] ARRY L. HENCH' and JON K. WEST. The Sol-Gel Process *Chem.Rev.* (1990), 90. 33-72
- [6] Rodolfo Zanella. *Revistas. |Articulos |Mundo Nano. Metodologías para la síntesis de nano partículas: controlando forma y tamaño. UNAM. Vol 5. N° , enero – junio 2012.*
- [7] Yolanda Vargas, Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, José Alvaro Chávez Carvayar, Arturo García Bórquez. *Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. Revista Digital Universitaria ISSN: 1607 - 6079 | Publicación mensual.*
- [8] *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. William F. 4ª.Edition.*
- [9] Chávez Aguirre M., Hernández Ramirez A. Síntesis del ZnO por la ruta sol - gel, caracterización y propiedades texturales. *Salus cum propositum vitae*. Edición Especial No. 10-2004.
- [10] A. Medina, L. Béjar, S.E. Borjas, J. Zarate, R. Vargas, G. Herrera, A. Ruiz. Characterization of ZnO nanoparticles with short-bar shape produced by chemical precipitation. *Materials Letters* 71 (2012) 81–83
- [11] A. Moulahi, F. Sediri. ZnO nanoswords and nanopills: Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties. *Ceramics International*: 40 (2014) 243 – 250.
- [12] L.Z. Pei, H.S. Zhao, W. Tan, H.Y. Yu, Y.W. Chen, Qian-Feng Zhang. Single crystalline ZnO nanorods grown by a simple hydrothermal process. *Materials Characterization* 60 (2009) 1063-1067.
- [13] J. Lee, A.J. Easteal, U. Pal, D. Bhattacharyya. Evolution of ZnO nanostructures in sol–gel synthesis. *Current Applied Physics* 9 (2009) 792–7966.