UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

Título:

"Procesamiento y funcionalización de pseudoboehmita para su utilización en la fabricación de materiales multifuncionales"

Tesis para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:

M.C. Fernando Daniel Cortés Vega

Asesor: Dr. Juan Zárate Medina

Co-asesor: Dr. Francisco C. Robles Hernández

Morelia, Mich., Marzo de 2018

Resumen

En este trabajo se estudiaron los efectos del procesamiento por molienda mecánica de la fase pseudoboehmita, tanto en su forma pura como en su mezcla con Cr_2O_3. Al mismo tiempo, la pseudoboehmita fue utilizada como material precursor para la obtención de compósitos de α-Al_2O_3 dopados con Cr^{3+} y reforzados con cenizas de fulereno, los cuales fueron densificados por la técnica de sinterización CAPAD. Por otro lado, la pseudoboehmita fue funcionalizada mediante la adsorción de nanopartículas de oro cubiertas con citrato para la fabricación de sustratos con actividad SERS.

Inicialmente se estudió el efecto de la molienda mecánica de alta energía en polvos de pseudoboehmita, con lo cual se demostró la efectividad de la molienda no solo en la homogenización de tamaño de aglomerado de los polvos, sino también en promover la reacción en estado sólido pseudoboehmita → χ-Al_2O_3. Esta transición en particular, ocurre únicamente por molienda mecánica, ya que cuando la energía de transformación es suministrada mediante un tratamiento térmico la fase inmediata siguiente obtenida es la γ-Al_2O_3. Los análisis térmicos realizados mostraron que la temperatura de transición a la fase α-Al_2O_3 disminuye de forma substancial en la muestra con molienda, lo cual sugiere que la energía de activación para esta transformación también ha disminuido. Para comprobar esta premisa, se calculó la energía de activación para la fase α-Al_2O_3 mediante el método de Kissinger.

De forma similar, la influencia de la molienda mecánica en la mezcla de polvos pseudoboehmita-Cr_2O_3 también fue estudiada a detalle. En este trabajo se muestra por primera vez la formación de la solución sólida entre las fases α-Al_2O_3 y Cr_2O_3 a temperatura ambiente por medios puramente mecánicos. Esta solución solida también conocida como rubí, fue identificada de manera inequívoca mediante espectroscopía Raman y la detección de las bandas características R_1 y R_2. Este resultado fue confirmado con los análisis HRTEM donde se identificó claramente la presencia de la fase α-Al_2O_3. Adicionalmente, se calcularon los

esfuerzos residuales acumulados durante el procesamiento mecánico mediante la técnica de piezoespectroscopía de luminiscencia.

Por otro lado, se prepararon compósitos de α*-*Al_2O_3 *dopados con* Cr^{3+}*y reforzados con cenizas de fulereno densificados mediante la técnica CAPAD. Los materiales ya consolidados presentan características funcionales como conductividad eléctrica y luminiscencia, además de mantener la dureza característica de la alúmina, resultando en un material multifuncional que puede ser utilizado tanto en aplicaciones estructurales, como funcionales.*

Otra vertiente que se estudió en este trabajo fue la funcionalización de pseudoboehmita para la fabricación de sustratos con actividad SERS. El proceso de funcionalización se basa en la adsorción de nanopartículas de oro sobre la superficie de la pseudoboehmita. La adsorción está determinada por la afinidad de la pseudoboehmita hacia las moléculas de citrato, las cuales se encuentran sobre la superficie de las nanopartículas de oro en forma de una monocapa. Esta técnica permite depositar de forma homogénea nanopartículas de oro en un sustrato de pseudoboehmita, y posteriormente obtener las fases con mayor estabilidad térmica (γ*-*Al_2O_3 *y* θ*-*Al_2O_3*) mediante la aplicación de tratamientos térmicos. Los sustratos producidos fueron evaluados en cuanto su actividad SERS utilizando Rodamina 6G como molécula de detección.*

Palabras Clave: *Pseudoboehmita, Molienda mecánica, transformación de fase, rubí, sustratos SERS*

Abstract

In this work we studied the effects of processing by mechanical milling of pseudoboehmite, not only in its pure form, but also in combination with Cr_2O_3. Furthermore, the pseudoboehmite powder was used as precursor material for the preparation of α-Al_2O_3 doped with Cr^{3+} and reinforced with fullerene soot. In addition, colloidal pseudoboehmite was functionalized by the adsorption of gold nanoparticles capped with citrate for the preparation of SERS active substrates.

Initially, the effect of high-energy mechanical milling on pseudoboehmite powders was studied. It was demonstrated that milling is highly effective not only in the homogenization of the agglomerate size of the powders, but also in promoting the solid state reaction from pseudoboehmite to χ-Al_2O_3. This particular transition occurs only by means of mechanical milling. Contrary, when the energy is supplied by conventional heating the immediate next phase obtained is γ-Al_2O_3. The thermal analyzes showed that the transition temperature of α-Al_2O_3 decreases substantially for the milled sample, which suggests that the activation energy for this transformation has also decreased. To verify this premise, the activation energy was calculated using the Kissinger method.

Similarly, we have studied the influence of mechanical milling on the powder mixture pseudoboehmite-Cr_2O_3. In this work we report a unique method for the synthesis of a solid solution between α-Al_2O_3 and Cr_2O_3 achieved purely by means of mechanical milling at room temperature. This solid solution, also known as ruby, was unequivocally identified by the Raman technique through the detection of the resonant bands R_1 and R_2. This result was confirmed with HRTEM analyzes by identifying the presence of the characteristic interplanar distance of α-Al_2O_3. Additionally, the residual stresses accumulated during mechanical processing were calculated using the luminescence piezo-spectroscopy technique.

On the other hand, the processing and characterization of α-Al_2O_3 doped with Cr^{3+} and reinforced with fullerene soot was also investigated. The solid materials were consolidated by CAPAD. Consolidated materials present novel features such as electrical conductivity and

luminescence, in addition to maintaining their good mechanical properties, which results in a multifunctional material that can be used in both, structural and functional applications.

Another aspect that was studied in this work was the functionalization of pseudoboehmite for the preparation of SERS active substrates. The functionalization process is based on the adsorption of gold nanoparticles on the surface of the pseudoboehmite. The adsorption is determined by the affinity of the pseudoboehmite towards the citrate molecules. The citrate is located on the surface of the gold nanoparticles in the form of a monolayer. This technique allows homogeneously depositing the gold nanoparticles on a pseudoboehmite substrate, and then, obtaining the phases with greater thermal stability (γ-Al_2O_3 and θ-Al_2O_3) by heating. The substrates produced were evaluated for their SERS activity using Rhodamine 6G as the labeling molecule.

Introducción

La pseudoboehmita es un oxihidróxido de aluminio de fórmula $AlO(OH)\cdot xH_2O$ el cual ha sido utilizado desde hace décadas como materia prima de bajo costo para la producción de la fase térmicamente estable α-Al_2O_3. Esta fase exhibe propiedades singulares, como una alta dureza y un carácter químico prácticamente inerte que permite su utilización bajo condiciones extremas. La dureza característica de la alúmina la ha hecho una opción ideal para su utilización en aplicaciones estructurales. Por otro lado, esta fase tiene la capacidad de formar soluciones sólidas cuando es combinada con elementos como Mn, Mg, Ce y Cr mediante la aplicación de tratamientos térmicos. Particularmente, el Cr puede formar una solución sólida total de tipo sustitucional con la α-Al_2O_3, la cual se distingue por su efecto luminiscente de larga emisión. Esta luminiscencia es fácilmente identificada mediante espectroscopía Raman, asociándose a la presencia de las bandas vibracionales R_1 y R_2, las cuales son altamente sensibles a cambios de presión y temperatura. Sin embargo, la obtención de la fase α-Al_2O_3 es un proceso que involucra temperaturas extremas de hasta 1200 ºC. Por lo tanto, la obtención de estos materiales es un proceso costoso, que involucra un alto consumo de energía, así como el uso de equipos sofisticados.

La molienda mecánica de alta energía es una técnica simple y de bajo costo que ha sido ampliamente utilizada en un sin número de aplicaciones, desde realizar un mezclado de materiales para su homogenización y reducción de tamaño de partícula, hasta la producción de materiales nanoestructurados, formación de soluciones solidas e inducción de reacciones en estado sólido, todo esto con un bajo costo de procesamiento. Además, La molienda mecánica ha demostrado ser una técnica efectiva para el procesamiento de altos volúmenes de material a temperatura ambiente, lo que reduce considerablemente el consumo energético en comparación con los tratamientos térmicos convencionales.

Por otro lado, la pseudoboehmita se ha utilizado también como una fuente importante para la producción de aluminas de transición, principalmente la fase γ-Al_2O_3, que tiene aplicaciones en el campo de la catálisis y amplificación de la señal Raman, fungiendo como

material de soporte para distintos tipos de nanoestructuras metálicas. El alcance de las propiedades catalíticas de la γ-Al_2O_3 ha llevado a esta fase a ser ampliamente utilizada en campos de la industria automotriz y petrolera, además de ser utilizada como catalizador de muchas otras reacciones, como la producción productos derivados del etanol y metanol.

Otra de las aplicaciones que se ha encontrado de interés para la pseudoboehmita es su funcionalización con diferentes tipos de moléculas de carácter orgánico. Particularmente, el citrato de sodio ha demostrado tener una gran afinidad con la superficie hidroxilada de la pseudoboehmita, sin embargo, la explotación de esta característica ha sido prácticamente nula.

El objetivo de esta tesis se encuentra enfocado al estudio del procesamiento y funcionalización de la pseudoboehmita para la fabricación de materiales multifuncionales, así como su caracterización física y estructural.

El contenido que se presenta en esta tesis se encuentra estructurado de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se presentan algunos conceptos generales donde se discuten los fundamentos teóricos para el entendimiento de la estructura y características de la fase pseudoboehmita. Además, se presenta una explicación breve de las técnicas empleadas para su procesamiento; en específico la molienda mecánica de alta energía y la sinterización de polvos mediante la técnica CAPAD. Finalmente, se explican algunos fenómenos ópticos de interés que surgen durante la caracterización de los materiales producidos como el efecto SERS y la resonancia plasmonica.

El Capítulo 2 contiene la descripción detallada de la metodología que se siguió en cada uno de los capítulos 3, 4, 5 y 6.

En el Capítulo 3 se analiza la influencia de la molienda mecánica en la fase pseudoboehmita. Los polvos resultantes después de ser sometidos a diferentes tiempos de molienda mecánica son caracterizados estructural y térmicamente mediante las técnicas de MEB, MET, BET, DRX, y DSC.

En el Capítulo 4 se presenta el estudio de la mezcla de polvos pseudoboehmita-Cr_2O_3 procesados por molienda mecánica para la formación de la solución solida entre α-Al_2O_3 y Cr_2O_3. La caracterización de los materiales obtenidos después del procesamiento consistió en análisis de DRX, espectroscopía Raman, MET y análisis térmicos DTA.

El Capítulo 5 está enfocado a la síntesis y caracterización de compósitos de α-Al_2O_3 dopada con iones Cr^{3+} reforzados con cenizas de fulereno comerciales. La densificación de los polvos se llevó a cabo mediante la técnica CAPAD. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales consolidados. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron DRX, análisis de flujo de corriente, microdureza, espectroscopia Raman y espectroscopía de fluorescencia.

En el Capítulo 6 está dirigido a la funcionalización de la pseudoboehmita mediante la adsorción de nanopartículas esféricas de oro para la fabricación de sustratos con actividad SERS. La caracterización estructural y óptica, así como la evaluación de la actividad SERS en la detección de la molécula orgánica R6G son presentadas a detalle en este capítulo.

Objetivos

Objetivo general

- *Realizar el procesamiento, funcionalización y caracterización de la fase pseudoboehmita para su utilización en la fabricación de materiales multifuncionales.*

Objetivos particulares

Capítulo 3

- *Procesar por molienda mecánica de alta energía tipo SPEX polvos de pseudoboehmita pura.*
- *Caracterizar estructural y térmicamente los productos obtenidos después del procesamiento mecánico.*

Capítulo 4

- *Efectuar el procesamiento por molienda mecánica del sistema de polvos pseudoboehmita-Cr_2O_3.*
- *Caracterizar estructural y ópticamente de los productos resultantes de la molienda mecánica.*

Capítulo 5

- *Sintetizar compósitos de matriz α-Al_2O_3 dopados con Cr^{3+} reforzados con cenizas de fulereno.*
- *Evaluar las características estructurales y funcionales de los materiales consolidados.*

Capítulo 6

- *Funcionalizar pseudoboehmita con nanopartículas de oro para la preparación de sustratos con actividad SERS sostenibles a temperaturas extremas.*
- *Realizar la caracterización estructural y óptica de los sustratos SERS.*
- *Evaluar el efecto SERS de los sustratos mediante la detección de la molécula Rodamina 6G.*

Índice General

Resumen **I**

Abstract **III**

Introducción **V**

Objetivos **VIII**

CAPITULO 1 1

1.1 Hidróxidos de aluminio 1

1.1.1 Pseudoboehmita 2

1.2 Mecanoquímica de sólidos 3

1.2.1 Molienda Mecánica 3

1.2.2 Tipos de molinos 4

1.2.3 Molienda SPEX 5

1.2.4 Activación de polvos por molienda mecánica 5

1.2.5 Energía de activación (Ecuación de Kissinger) 6

1.3 Materiales Compositos 8

1.3.1 Alfa Alúmina (α-Al_2O_3) 9

1.3.2 Cenizas de fulereno 11

1.4 Solución sólida $Al_{(2-X)}O_3$-Cr_X (Rubí) 12

1.4.1 Luminiscencia de la solución sólida $Al_{(2-X)}O_3$-Cr_X 12

1.4.2 Estimación de esfuerzos residuales en una solución solida $Al_{(2-X)}O_3$-Cr_X 13

1.5 Sinterización 15

1.5.1 Etapas de la sinterización 15

1.5.2 Técnica CAPAD 16

1.5.3 Configuración de la maquina CAPAD 17

1.6 Nanopartículas de oro 18

1.7 Fenómeno Raman 19

1.7.1 Efecto SERS (Surface Enhancement Raman Spectroscopy) 19

1.7.2 Resonancia plasmonica de superficie localizada 20

CAPITULO 2 23

2.1 Influencia de la molienda mecánica en la activación y transición de fase de pseudoboehmita 24

2.2 Síntesis y caracterización de rubí mediante molienda mecánica a temperatura ambiente 25

2.3 Síntesis y caracterización de compósitos de α-Al_2O_3 dopada con Cr^{3+} y reforzado con cenizas de fulereno densificados por la técnica CAPAD 26

2.4 Fabricación de sustratos con actividad SERS sostenibles a temperaturas extremas 27

CAPITULO 3 30

3.1 Introducción 30

3.2 Resultados y discusión 31

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido 31

3.2.2 Mediciones de área superficial 32

3.2.3 Evolución de la estructura cristalina 33

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión 35

3.2.5 Análisis térmicos 35

3.2.6 Calculo de la energía de activación 38

3.3 Conclusiones 40

CAPITULO 4 42

4.1 Introducción 42

4.2 Discusión de resultados 43

4.2.1 Análisis estructural por DRX 43

4.2.2 Espectroscopía Raman y tamaño de cristalita 45

4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión 48

4.2.4 Análisis Térmicos (DTA) 49

4.2.5 Cálculo de esfuerzos residuales 52

4.3 Conclusiones 54

CAPITULO 5 55

5.1 Introducción 55

5.2 Resultados y discusión 56

5.2.1 Caracterización estructural por DRX 56

5.2.2 Refinamiento Rietveld 59
5.2.3 Espectroscopía Raman para la detección de esfuerzos residuales 60
5.2.4 Mediciones de flujo de corriente y Microdureza Vickers 61
5.2.5 Análisis de fluorescencia 62
5.3 Conclusiones 63
CAPITULO 6 64
6.1 Introducción 64
6.2 Resultados y discusión 66
6.2.1 Caracterización estructural 66
6.2.2 Caracterización óptica por UV-vis 67
6.2.3 Análisis de Microscopia Electrónica de transmisión 68
6.2.4 Espectroscopía FTIR y Raman 70
6.2.5 Evaluación de la actividad SERS 74
6.3 Conclusiones 77
REFERENCIAS 79

Índice de Figuras

Figura 1.1 *Rutas de transformación de diferentes hidróxidos de aluminio[1].* *2*

Figura 1.2 *Simulación de la celda unitaria de la boehmita mediante el software VESTA*... *2*

Figura 1.3 *Secuencia de transformación de la pseudoboehmita.* *3*

Figura 1.4 *Tipos de molinos comerciales.* *5*

Figura 1.5 *Representación de las energías de activación de una muestra de polvo activada en comparación a una sin activar.* *6*

Figura 1.6 *Gráfico de Kissinger donde se muestra el cálculo de la energía de activación.* *7*

Figura 1.7 *Simulación de la celda unitaria de la fase α-Al_2O_3 mediante la utilización del programa VESTA.* *10*

Figura 1.8 *Estructuras 3D de Fulereno (C_{60}) y grafito. Estructuras simuladas en programa VESTA.* *12*

Figura 1.9 *Mecanismo de luminiscencia de rubí bajo una excitación con fuentes de radiación de 532 nm y 638 nm.* *13*

Figura 1.10 *Etapas de sinterización en estado sólido[34].* *16*

Figura 1.11 *Configuración básica del sistema de sinterización CAPAD[45].* *18*

Figura 1.12 *Mecanismo de dispersión de luz donde se generan las dispersiones Stokes y anti-Stokes conocidas como dispersión Raman.* *19*

Figura 1.13 *Efecto de resonancia plasmonica generado en partículas de carácter metálico.* *21*

Figura 1.14 *Nanopartículas de oro con diferente morfología[48,57,63,64]. (a) nanoesferas, (b) nanopartículas octaédricas y (c) nanocubos.* *22*

Figura 2.1 32

Figura 2.2 33

Figura 2.3 Análisis DRX de los polvos de pseudoboehmita procesados por molienda mecánica por tiempos de 0, 5, 10, 20 y 30 hr. 34

FIGURA 2.4 IMÁGENES DE ALTA RESOLUCIÓN DE LA MUESTRA MOLIDA POR 30 HR. 35

FIGURA 2.5 ANÁLISIS DSC DONDE SE MUESTRA LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA LAS TRANSFORMACIONES ASOCIADAS DE LOS POLVOS PROCESADOS A 0 Y 30 HR DE MOLIENDA. 37

FIGURA 2. 6 ANÁLISIS TGA DE LOS POLVOS PROCESADOS A 0 Y 30 HR DE MOLIENDA. 38

FIGURA 2.7 ANÁLISIS DSC Y GRÁFICOS PARA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN MEDIANTE EL MÉTODO DE KISSINGER. (A, B) 0 HR Y (C, D) 30 HR. 40

FIGURA 3.1 ANÁLISIS DE DRX DE LOS POLVOS DE PSEUDOBOEHMITA EN VERDE Y MOLIDOS POR 5, 10, 15, 20 Y 30 HR. 45

FIGURA 3.2 ESPECTROS RAMAN DE LOS POLVOS DE PSEUDOBOEHMITA-Cr_2O_3 A TIEMPOS DE MOLIENDA DE 0 HR, 5 HR, 10 HR, 20 HR Y 30 HR. LAS MEDICIONES SE REALIZARON EN UN RANGO EL RANGO DE 200 CM^{-1} - 800 CM^{-1} CON UNA FUENTE LASER DE 532 NM. 46

FIGURA 3.3 ESPECTROS RAMAN DE LOS POLVOS DE PSEUDOBOEHMITA-Cr_2O_3 A TIEMPOS DE MOLIENDA DE 0 HR, 5 HR, 10 HR, 20 HR Y 30 HR. LAS MEDICIONES SE REALIZARON EN UN RANGO EL RANGO DE 4300 CM^{-1}- 4500 CM^{-1} CON UNA FUENTE LASER DE 532 NM. 47

FIGURA 3.4 CAMBIO DE INTENSIDAD DE LAS BANDAS RAMAN (R_1 Y R_2) Y TAMAÑO DEL GRANO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE MOLIENDA. OBSÉRVESE LA DIFERENCIA DE INTENSIDAD PARA LOS ESPECTROS OBTENIDOS EN LAS MUESTRAS MOLIDAS DURANTE 20 Y 30 HR. 48

FIGURA 3.5 IMÁGENES DE ALTA RESOLUCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE DISTANCIAS INTERPLANARES EN LOS POLVOS PROCESADOS POR 30 HR DE MOLIENDA. 49

FIGURA 3.6 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA) DE LOS POLVOS EN VERDE (0 HR) Y PROCESADOS POR 30 HR DE MOLIENDA. 50

FIGURA 3.7 ESPECTROS RAMAN DE LAS FASES PSEUDOBOEHMITA Y α-AL_2O_3 OBTENIDOS CON UNA FUENTE LASER DE 532 NM. 51

FIGURA 3.8 ESPECTROS RAMAN DE LA SOLUCIÓN SOLIDA FORMADA POR MOLIENDA MECÁNICA Y POR TRATAMIENTO TÉRMICO CONVENCIONAL. 52

FIGURA 3.9 ESPECTROS RAMAN DONDE SE MUESTRAN LAS BANDAS R_1 Y R_2 DE LOS POLVOS EN VERDE EN COMPARACIÓN A LOS POLVOS DE 20 Y 30 HR DE MOLIENDA. 53

FIGURA 4.1 ESPECTROS DE DRX. A) GAMMA ALÚMINA (γ-AL_2O_3), B) γ-AL_2O_3-CR_2O_3-1%CF, C) γ-AL_2O_3-CR_2O_3-2%CF, D) γ-AL_2O_3-CR_2O_3-3%CF Y E) CENIZAS DE FULERENO (CF). 57

FIGURA 4.2 ESTRUCTURAS 3D DE LAS ALUMINAS DE TRANSICIÓN γ Y θ Y LA FASE ESTABLE TÉRMICAMENTE A-AL_2O_3 SIMULADAS CON EL PROGRAMA VESTA. 58

FIGURA 4.3 ESPECTROS DE DRX DE MUESTRAS DENSIFICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE SINTERIZACIÓN CAPAD. A) α-AL_2O_3, B) α-$AL_{(2-X)}O_3$-CR_X-1%CF, C) α-$AL_{(2-X)}O_3$-CR_X-2%CF Y D) α-$AL_{(2-X)}O_3$-CR_X-3%CF..... 58

FIGURA 4.4 ESPECTRO RAMAN DE LA MUESTRA A-AL_2O_3-3%CF EN UNA ZONA LIBRE DE ESFUERZOS Y UNA ZONA CON ESFUERZOS RESIDUALES GENERADOS POR UNA INDENTACIÓN TIPO VICKERS. 61

FIGURA 4.5 MEDICIONES DE FLUJO DE CORRIENTE..... 62

FIGURA 5.1 PATRONES DE DRX DE PSEUDOBOEHMITA, PB/GNPS (100 C), Γ-AL_2O_3/GNPS (500 °C), Θ-AL_2O_3/GNPS (1000 °C). PB, Γ, Θ Y AU REPRESENTAN LAS REFLEXIONES DE LAS FASES PSEUDOBOEHMITA, Γ-AL_2O_3, Θ-AL_2O_3 Y ORO, RESPECTIVAMENTE. 67

FIGURA 5.2 ESPECTROS DE ABSORBANCIA UV-VIS DE (A) PB/GNPS, (B) Γ-AL_2O_3/GNPS, (C) Θ-AL_2O_3/GNPS COMO POLVOS, Y (D) NANOPARTÍCULAS DE ORO DISPERSAS EN AGUA.. 68

FIGURA 5.3 IMÁGENES DE LAS PARTÍCULAS DE AL_2O_3-AU EN (A) PB/GNPS (TEM ESPACIAMIENTO D CARACTERÍSTICO DEL ORO SE OBSERVA PARA LA PARTÍCULA QUE SE MUESTRA EN LA FIG.C. 69

FIGURA 5.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA FTIR DE (A) PSEUDOBOEHMITA PURA, CITRATO DE SODIO PURO, PB/SC1 Y PB/SC2, (B) PSEUDOBOEHMITA PURA Y PB+GNPS, Y (C) PB, Γ-AL_2O_3 Y Θ-AL_2O_3..... 71

FIGURA 5.5 ESPECTROS RAMAN DE CITRATO DE SODIO PURO Y PB/SC2 DONDE SE OBSERVA EL DESPLAZAMIENTO DE LAS BANDAS VIBRATORIAS PRINCIPALES DEBIDO A LA ADSORCIÓN DEL CITRATO EN LA PSEUDOBOEHMITA. 73

FIGURA 5.6 PROCESO DE ADSORCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN LA SUPERFICIE DE PSEUDOBOEHMITA COLOIDAL DONDE SE MUESTRAN LOS DOS MODOS PRINCIPALES DE UNIÓN GENERADOS DURANTE LA ADSORCIÓN DE CITRATO. 74

FIGURA 5.7 ESPECTROS SERS UTILIZANDO R6G COMO MOLÉCULA DE DETECCIÓN. (A) PB/GNPS, (B) Γ-AL_2O_3/GNPS Y (C) Θ-AL_2O_3/GNPS. TODAS LAS MEDICIONES SE LLEVARON A CABO PARA EL MISMO TIEMPO DE INTEGRACIÓN Y POTENCIA CON UNA FUENTE LASER DE EXCITACIÓN DE 638 NM. 75

FIGURA 5. 8 ESPECTROS RAMAN PARA EL SUSTRATO Θ-AL_2O_3/GNPS DONDE SE DEMUESTRA LA REUSABILIDAD Y RETENCIÓN DE LA ACTIVIDAD SERS DEL SUSTRATO DESPUÉS DE SER SOMETIDO A UN TRATAMIENTO TÉRMICO A 1000 °C. (A) MUESTRA EN VERDE (Θ-AL_2O_3), (B) Θ-AL_2O_3/GNPS CARGADO CON R6G (CON ACTIVIDAD SERS), (C) Θ-AL_2O_3/GNPS TRATADO TÉRMICAMENTE A 1000 °C (SIN ACTIVIDAD SERS) Y (D) Θ-AL_2O_3/GNPS TRATADO TÉRMICAMENTE Y VUELTO A CARGAR CON R6G (CON ACTIVIDAD SERS). TODAS LAS MEDICIONES SE LLEVARON A CABO EN EL MISMO TIEMPO DE INTEGRACIÓN Y UNA FUENTE LASER DE EXCITACIÓN DE 785 NM. 77

Índice de Tablas

TABLA 1.1 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FASE A-AL_2O_3. 10
TABLA 1.2 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA FASE A-AL_2O_3 11

TABLA 4.1 PARÁMETROS DE RED TEÓRICOS Y CALCULADOS CON EL REFINAMIENTO RIETVELD.... 60
TABLA 4.2 RESIDUALES Y FACTOR DE CORRELACIÓN DEL REFINAMIENTO RIETVELD..... 60

CAPITULO 1

Antecedentes y estado del arte

1.1 Hidróxidos de aluminio

Los hidróxidos de aluminio son los precursores hidratados de las aluminas de transición. El proceso de deshidratación se determina mayormente por el tipo de estructura del precursor del que proviene. Por ejemplo, utilizando boehmita como agente precursor, el proceso de deshidratación y acomodo estructural atraviesa por distintas aluminas metaestables: γ-Al_2O_3, δ- Al_2O_3 y θ-Al_2O_3. En cambio, partiendo de los precursores bayerita o gibbsita se observa la presencia de otras estructuras metaestables en la ruta de transformación hacia la α-Al_2O_3, también conocido por su nombre mineralógico corindón. En el caso específico cuando se utiliza el diásporo como hidróxido precursor, el proceso de transformación conduce directamente a la formación de la fase α-Al_2O_3, sin la formación de las fases metaestables que se observan con otros precursores. Por lo tanto, la formación de las aluminas d transición, así como parte de sus propiedades estructurales, dependen estrictamente de las características del material precursor utilizado. La fórmula genérica con la cual se pueden identificar los hidróxidos de aluminio es $Al_2O_3 \cdot \mathbf{x}H_2O$, donde x representa el grado de hidratación del hidróxido.

Bajo condiciones de laboratorio, han sido identificados al menos cinco tipos diferentes de hidróxidos de aluminio:

- *Tri-hidróxidos $Al(OH)_3$: Gibbsita (γ-$Al(OH)_3$), Bayerita (α-Al_2O_3) y Nostrandita.*
- *Mono-hidróxidos AlO(OH): Boehmita (γ-Al_2O_3) y Diásporo (α-Al_2O_3).*

Las fases gibbsita, bayerita, diásporo y boehmita son de ocurrencia natural, aunque también pueden ser sintetizados a nivel laboratorio a través de diferentes métodos. Dependiendo de las condiciones de síntesis se pueden fabricar cuatro de estos hidróxidos (gibbsita, bayerita, nostrandita y boehmita) por reacciones de precipitación de sales de

aluminio. En la Figura 1.1 se muestran las rutas de transformación y temperaturas iniciales de transición de los diferentes hidróxidos de aluminio.

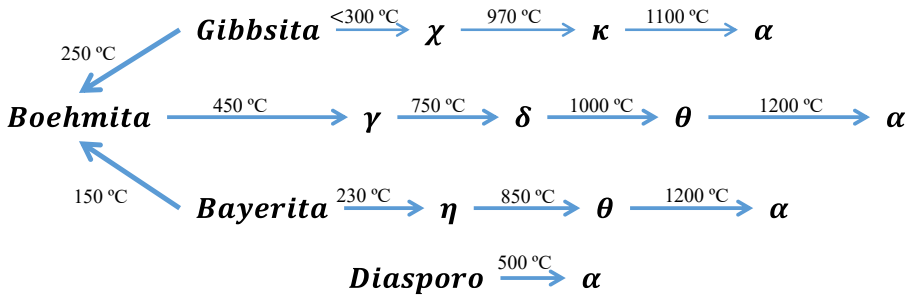


Figura 1.1 *Rutas de transformación de diferentes hidróxidos de aluminio*[1].

1.1.1 Pseudoboehmita

La pseudoboehmita (PB) de formula $AlO(OH)\cdot XH_2O$ puede ser considerada como una fase pseudocristalina con un contenido de agua mayor que la boehmita bien cristalizada. La baja cristalinidad de esta fase se ve reflejada en un ensanchamiento evidente de las reflexiones de DRX, así como un desplazamiento de la reflexión de mayor intensidad asociada a los planos (020) hacia ángulos inferiores[2]*. Este desplazamiento está asociado a la presencia de capas intermedias de agua que modifican las distancias interplanares dentro de la estructura cristalina.*

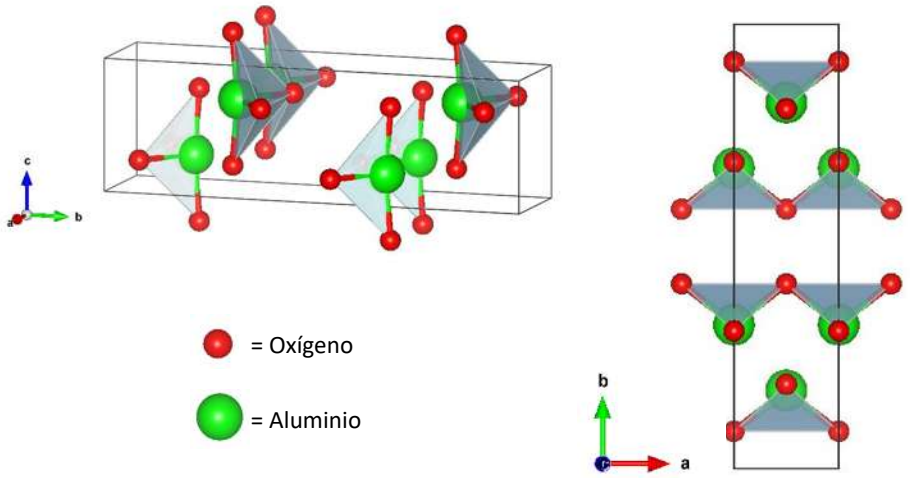


Figura 1.2 *Simulación de la celda unitaria de la boehmita mediante el software VESTA.*

La pseudoboehmita, al igual que la boehmita, cristaliza en una estructura de tipo ortorrómbica (ver Fig. 1.2), y experimenta una serie de transiciones de fase cuando es sometida a temperaturas por encima de los 500 ºC, transformándose en las fases metaestables γ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3 y finalmente su fase térmicamente estable α-Al_2O_3 [3,4]*, como se muestra en la Fig.1.3.*

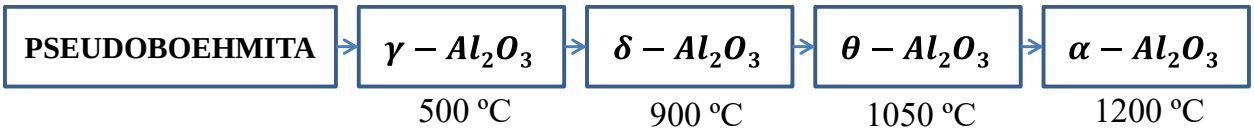


Figura 1.3 *Secuencia de transformación de la pseudoboehmita.*

La pseudoboehmita se obtiene comúnmente mediante la hidrolisis de sales como sulfato de aluminio y nitrato de aluminio a través de reacciones de precipitación con agentes productores de iones OH^- como NaOH y NH_4OH. Además, se han desarrollado muchas otras técnicas para su preparación, como deposición en fase gaseosa y otras técnicas hidrotérmicas para la preparación de estos compuestos hidroxilados. Entre estos métodos, la precipitación es el más utilizado, no sólo porque puede producir polvos de alta calidad, sino también por su accesibilidad debido a su bajo costo [5].

1.2 Mecanoquímica de sólidos

La mecanoquímica es una rama de la química que se dedica al estudio de los cambios químicos y fisicoquímicos de las sustancias en todos los estados de agregación debido a la influencia de la energía mecánica.

1.2.1 Molienda Mecánica

El procesamiento por molienda mecánica comienza con el mezclado de los polvos en cierta proporción, para después ser depositados en contenedores, los cuales pueden ser de diferentes tamaños y materiales según la cantidad y la naturaleza del material que se desee procesar. Los medios de molienda son generalmente bolas de acero, aunque también pueden ser utilizados bolas de materiales cerámicos, tales como zirconia (ZrO_2) y alúmina (Al_2O_3). La mezcla de polvos es sometida a molienda por el tiempo deseado hasta alcanzar un estado de equilibrio, el cual se obtiene cuando la composición de cada partícula de polvo es igual a la de la proporción

de los componentes en la mezcla inicial. La molienda mecánica ha sido reportada como un método sencillo y de bajo costo para llevar a cabo reacciones en estado sólido, como transformaciones de fase que requieren de tratamientos térmicos prolongados y a temperaturas extremas, que a su vez involucran costos elevados por su alto consumo energético. En la literatura se encuentran reportadas transformaciones de fase inducidas por molienda mecánica, además de otras reacciones químicas que resultan en la formación de nuevos compuestos. Christopher Wehrenberg et. al.[6] *Reportó los resultados obtenidos de su estudio del efecto de la molienda mecánica en* Fe_4N*. Después de 50 h de molienda mecánica se observó la transición de* $Fe_4N \rightarrow Fe_3N$*. De forma similar, otros investigadores han reportado transformaciones de fase y la síntesis mecanoquímica de diferentes tipos de materiales*[6–10].

Después de la molienda, los polvos son consolidados en preformas de volumen definido y tratadas térmicamente para desarrollar la microestructura y propiedades deseadas. Los componentes involucrados en el proceso de molienda mecánica pueden ser enlistados de la siguiente manera:

- *Materiales en verde*
- *Molino*
- *Variables de proceso*

1.2.2 Tipos de molinos

Diferentes tipos de molinos son usados para el procesamiento de polvos tanto de sistemas metálicos como de naturaleza cerámica. Estos, a su vez, difieren en su capacidad, eficiencia de molienda, distintos arreglos de sistemas de enfriamiento, calentamiento, movimiento, etc. Algunas de las técnicas de molienda más comúnmente utilizadas, tanto en la industria como en la investigación se muestran en la Fig. 1.4.

Molinos SPEX		Capacidad: 10 gr – 20 gr de polvo por molienda. Utilizados mayormente con propósitos de investigación. Movimientos de ida y vuelta combinados con movimientos laterales. Velocidad de los medios de molienda: 5 m/s.
Molinos planetarios		Capacidad: Depende del tamaño de recipiente. Movimiento de rotación al rededor en su propio eje. Velocidad lineal de los medios de molienda mayor que en los molinos SPEX. Frecuencia de colisión menor que en molienda SPEX.
Molinos de atrición		Capacidad: 0.5 kg – 40 kg de polvo por molienda. Velocidad del medio de molienda de 0.5 m/s. Molienda de baja energía.
Molinos comerciales		Capacidad: Hasta 1250 kg. Molienda de baja energia. Utilizada en procesos industriales de gran magnitud.

Figura 1.4 *Tipos de molinos comerciales.*

1.2.3 Molienda SPEX

La molienda SPEX es una técnica que consiste en el uso de molinos de tamaño relativamente pequeño, capaces de procesar cantidades de aproximadamente 10 gr por carga. Estos molinos de alta energía funcionan bajo un movimiento de ida y vuelta, combinado con movimientos simultáneos laterales que describen una trayectoria en forma de ocho. La frecuencia de este movimiento es de 1080 ciclos por minuto. Durante cada ciclo de movimiento los medios de molienda (bolas de acero) impactan con las paredes del contenedor y entre ellas mismas, pulverizando y mezclando el polvo. Debido a las elevadas fuerzas de gravedad generadas durante los movimientos oscilatorios, este tipo de molienda es capaz de pulverizar materiales de elevada dureza, tales como minerales, metales y cerámicos, etc. En la literatura se pueden encontrar diversos estudios enfocados al procesamiento de polvos mediante la utilización de molinos SPEX para la fabricación de materiales nanoestructurados, síntesis de nuevos compuestos y preparación de nanocompósitos [11,12].

1.2.4 Activación de polvos por molienda mecánica

El proceso de activación por molienda mecánica consiste en el incremento de la energía superficial de un material el cual se encuentra comúnmente en forma de polvo. Durante el

procesamiento por molienda mecánica se generan un gran número de nuevas superficies altamente reactivas que aumentan el estado energético del material y aumentan la capacidad de reacción. Además, otros factores como la generación enlaces insatisfechos (dangling bonds), acumulación de esfuerzos residuales y otros defectos cristalinos contribuyen de manera importante al incremento de la reactividad del material.

Este proceso ha demostrado ser de gran utilidad en la reducción de temperaturas de transformación de fase[13]*, reacciones en estado sólido*[14] *y formación de soluciones solidas* [15,16]*. En la Figura 1.5 se muestra gráficamente la reducción en la energía de activación de un polvo que se encuentra en un estado activado.*

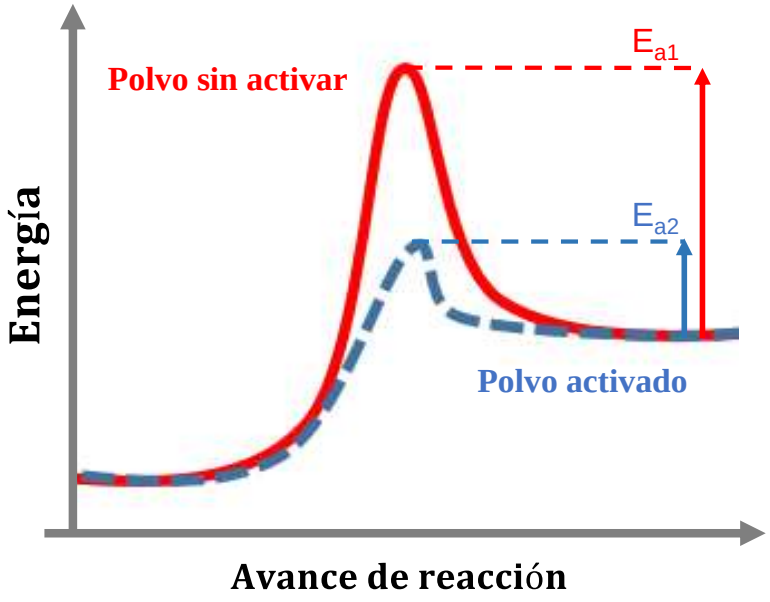


Figura 1.5 *Representación de las energías de activación de una muestra de polvo activada en comparación a una sin activar.*

1.2.5 Energía de activación (Ecuación de Kissinger)

El método de Kissinger está basado en una serie de experimentos en los cuales pequeñas cantidades de material, en el orden de miligramos, son tratados térmicamente a diferentes velocidades de calentamiento. Durante el tratamiento térmico se monitorea el flujo de calor mediante el uso de equipos especializados como DSC (Diferential Scanning calorimeter) y DTA

(Differential thermal analysis), con la finalidad de detectar la temperatura donde aparecen los picos exotérmicos asociados con transiciones de fase. Los picos exotérmicos corresponden a un punto de conversión constante y son medidos para cada una de las velocidades de calentamiento. La temperatura de los picos exotérmicos es utilizada para la estimación de la energía de activación según la ecuación de Kissinger [17]*:*

$$ln\left(\frac{C}{T_p^2}\right) = \left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) + A$$

donde C es la velocidad de calentamiento, T_p es la temperatura a la que se detecta el máximo de la transformación exotérmica, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y A es una constante. Usualmente se supone una cinética de reacción de orden 1 para la mayoría de los casos. El cálculo de la energía de activación se lleva a cabo mediante un gráfico de $ln\left(\frac{C}{T_p^2}\right)$ *(eje y) contra* $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ *(eje x) descrito por una línea recta, donde la pendiente resultante corresponde al valor estimado de la energía de activación (E_a). En la Figura 1.6 se presenta la representación gráfica del cálculo de la energía de activación por medio de los términos de la ecuación de Kissinger.*

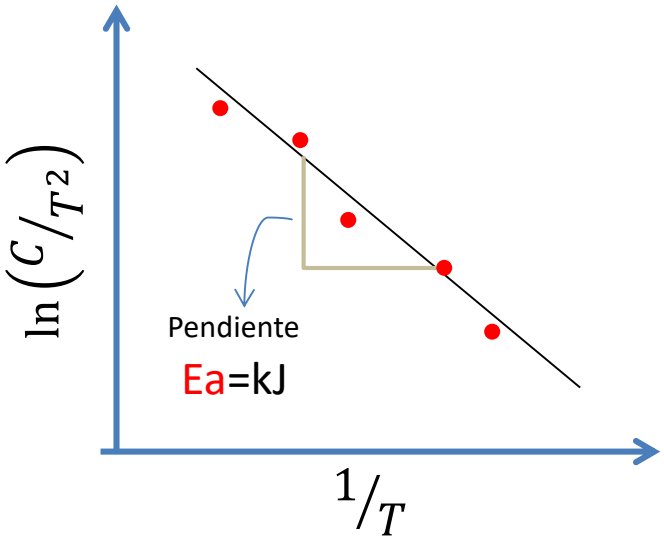


Figura 1.6. *Gráfico de Kissinger donde se muestra el cálculo de la energía de activación.*

1.3 Materiales compósitos

Un material compósito, también llamado con frecuencia material compuesto puede definirse como la unión de dos o más materiales con propiedades físicas y/o químicas significativamente diferentes que, cuando se combinan, dan como resultado un material con propiedades mejoradas, nuevas o simplemente diferentes de los componentes individuales. Los componentes individuales del material resultante permanecen separados, sin interacción química entre ellos.

Hoy en día los materiales compuestos han cambiado toda la ingeniería de materiales. La evolución de los materiales compuestos ha dado la oportunidad de utilizar nuevos materiales y con mejores propiedades, lo que se traduce en una reducción de costos, así como un aumento de la eficiencia y una mejor utilización de los recursos disponibles. Los materiales compuestos han encontrado aplicaciones casi en cualquier área de la industria, ya sea la aeroespacial, automotriz, metalúrgica, química, etc.

Actualmente, existen una infinidad de materiales compuestos que han sido la solución para diferentes problemáticas de la industria mundial. La fabricación de materiales compósitos para mejorar sus características estructurales y funcionales ha si do un área de oportunidad para aquellos grupos de investigación dedicados al desarrollo de materiales multifuncionales. Los materiales multifuncionales a menudo surgen como resultado de la adición de materiales de refuerzo que están dirigidos al incremento de las propiedades mecánicas. Kaleem Ahmad et. al.[18] *reportó la fabricación y caracterización de alúmina reforzada con nanotubos de carbón y partículas de carburo de silicio densificado mediante Spark Plasma Sintering. Los materiales resultantes mostraron incrementos sustanciales en la tenacidad a la fractura, resistencia a la flexión y conductividad eléctrica. La fabricación de materiales con base alúmina ha demostrado aumentos significativos en sus propiedades mecánicas, principalmente la tenacidad a la fractura y la resistencia a la flexión cuando son combinados con pequeñas cantidades de estructuras de carbono como nanotubos, grafenos, fulerenos, y cenizas, provenientes de los procesos de síntesis de dichas estructuras. Comúnmente, la adición de nanoestructuras de carbono produce materiales no solo con mejor desempeño estructural, sino que también disminuye significativamente la resistividad al flujo de corriente eléctrica. Andres E. Fals et. al.*[11] *investigó*

el efecto de la adición de cenizas de fulereno en alúmina para la fabricación de compósitos multifuncionales. La caracterización de los compósitos producidos demostró un incremento significativo en los valores de conductividad eléctrica y tenacidad a la fractura. Además, se observó un efecto luminiscente generado por la presencia de trazas de cromo que se difundieron en la estructura de la alúmina durante el proceso de sinterización.

1.3.1 Alfa Alúmina (α-Al_2O_3)

La fase α-Al_2O_3 es uno de los compuestos inorgánicos más ampliamente utilizados en la industria mundial, teniendo aplicaciones que van desde su utilización con fines estructurales como medios de molienda, recubrimientos a alta temperatura y fabricación de herramientas de corte, hasta su uso como material de soporte catalítico, además de ser utilizado con frecuencia en los campos de la electrónica, medicina, óptica e industria aeroespacial [19–23].

El óxido de aluminio (Al_2O_3) se denomina generalmente como alúmina, aunque también es conocido como corindón, que es su nombre mineralógico. De la gran variedad de aluminas que existen, las cuales han sido denominadas como aluminas de transición (γ, θ, χ, κ, δ), la fase termodinámicamente estable en condiciones ambientales es la α-Al_2O_3. Además, esta fase se caracteriza por exhibir un mejor desempeño en cuanto a propiedades mecánicas se refiere, particularmente su dureza (sólo después del diamante) y resistencia a la compresión son excepcionales, además de ser prácticamente inerte, lo que hace de este material una excelente opción para su aplicación en ambientes inhóspitos.

La estructura cristalina de α-Al_2O_3 consiste en planos compactos de oxígeno apilados en forma de capas como se muestra en la Figura 1.7. Los cationes de aluminio (radio 0.053 nm) tienen una valencia de 3+, mientras los aniones de oxígeno presentan una valencia de 2+, esto significa que para mantener la neutralidad eléctrica se necesita de la combinación de dos cationes de Al^{3+} por cada tres aniones de O^{2-}. La red aniónica formada por el oxígeno genera huecos octaédricos los cuales están ocupados por átomos de Al^{3+} a una relación de 2/3. Por lo tanto, los cationes ocupan sólo dos tercios de los sitios octaédricos disponibles (ver Fig.1.7).

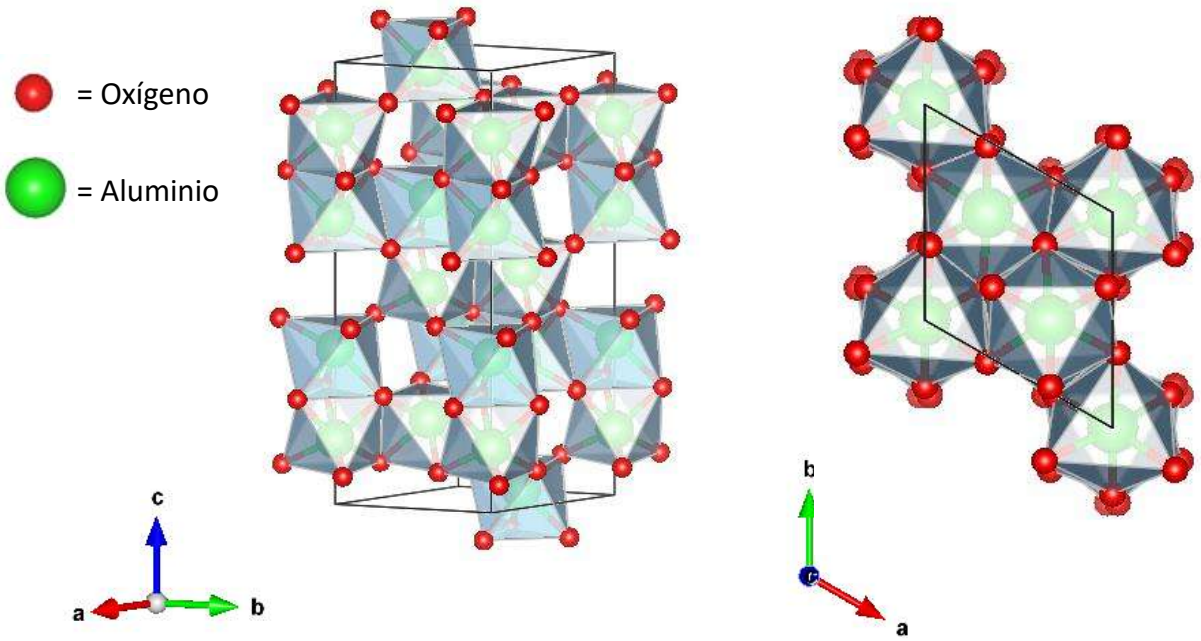


Figura 1.7 *Simulación de la celda unitaria de la fase α-Al_2O_3 mediante la utilización del programa VESTA.*

En la tabla 1 y 2 se enlistan los valores promedio de algunas de las propiedades mecánicas y térmicas características de la fase α-Al_2O_3.

Tabla 1.1 *Propiedades mecánicas de la fase α-Al_2O_3.*

Propiedades Mecánicas		
Densidad	*g/cc*	*3.69*
Resistencia a la flexión	*MPa*	*330*
Módulo de elasticidad	*GPa*	*300*
Módulo de corte	*GPa*	*124*
Resistencia a la compresión	*MPa*	*2100*
Dureza	*Kg/mm^2*	*1175*
Tenacidad a la fractura K_{IC}	*$MPam^{1/2}$*	*3.5*
Temperatura maxima de uso	*°C*	*1700*

Tabla 1.2 *Propiedades térmicas de la fase α-Al_2O_3*

Propiedades Térmicas		
Conductividad térmica	*W/mK*	*18*
Coef. de expansión térmica	10^{-6} / ºC	*8.1*
Capacidad calorífica	*J/KgK*	*880*

1.3.2 Cenizas de fulereno

Las cenizas son el subproducto obtenido de diferentes procesos de combustión, estas pueden ser encontradas en el escape de los motores diesel o en cualquier otra combustión incompleta de hidrocarburos. Conformadas principalmente por carbono (≥80%), las cenizas están compuestas por partículas aglomeradas que contienen tanto dominios amorfos como cristalinos. Las cenizas de fulereno se obtienen como un subproducto durante la síntesis de fulerenos, donde cada gramo de C_{60} genera aproximadamente 14.5 gramos de cenizas, para las cuales no existe una aplicación específica a la cual estén dirigidas. Además, el costo de las cenizas de fulereno puede ser de hasta 200 veces menor que algunas nanoestructuras como los nanotubos de carbono puros o láminas de grafeno.

Diversos reportes han mostrado la utilización de cenizas de fulereno no solo como material de refuerzo, sino también, para la producción de otras nanoestructuras de carbono como el diamante o carburos de diferente naturaleza a través de técnicas de procesamiento de polvos como la molienda mecánica. Andres E. Fals [11] *reportó la utilización de cenizas de fulereno como un refuerzo efectivo para compósitos de base alúmina, demostrando incrementos substanciales en la tenacidad a la fractura de hasta 16.5 $MPam^{1/2}$, así como una disminución en la resistividad eléctrica de los materiales resultantes entre 13 y 15 órdenes de magnitud con respecto a la alúmina pura. En la Figura 1.8 se visualizan las estructuras en tres dimensiones del fulereno (C_{60})* y el grafito.

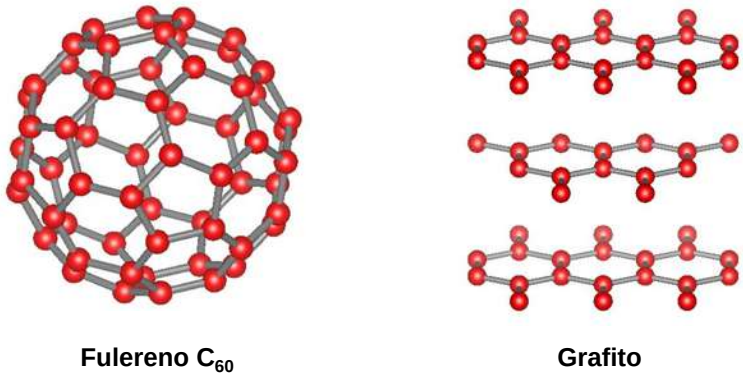


Figura 1.8 *Estructuras 3D de Fulereno (C_{60}) y grafito. Estructuras simuladas en programa VESTA.*

1.4 Solución sólida $Al_{(2-x)}O_3$-Cr_x (rubí)

Se le conoce como rubí, a la solución sólida de tipo sustitucional que se forma entre el mineral corindón y el ion Cr^{3+}, cuando los iones de aluminio Al^{+3} son reemplazados por los iones de Cr^{+3}, ocupando los intersticios octaédricos formados por la red aniónica de oxígeno. Esta sustitución produce una expansión en la estructura cristalina anfitriona debido a una ligera diferencia entre los radios iónicos del aluminio y el cromo. El Cr^{3+} presenta una solubilidad total con la Al_2O_3 a temperaturas relativamente altas (>1200 ºC). Una de las características más sobresalientes del rubí es su luminiscencia de larga emisión, que se encuentra en el orden de milisegundos, los cual ha hecho de este material una alternativa atractiva para su uso como biomarcador (partículas nanométricas) y como material de calibración para la determinación de presión[24–29].

1.4.1 Luminiscencia de rubí

En la luminiscencia, una fuente de energía golpea un electrón de un átomo, lo cual genera que este salga fuera de su estado o nivel base (estado de menor energía) para llegar a un estado excitado (mayor energía); entonces, para que el electrón vuelva a su estado de menor energía, se librera energía en forma de luz en la región visible.

En la Figura 1.9 se muestra el mecanismo de luminiscencia generado en la estructura de la α-Al_2O_3 dopada con Cr^{+3} cuando esta es excitada por una fuente de radiación

electromagnética. La luminiscencia generada es una emisión óptica que involucra las transiciones electrónicas entre los estados $^4A_2$ (estado base), $^4T_2$ (estado de vida corta) y ^2E (estado metaestable).

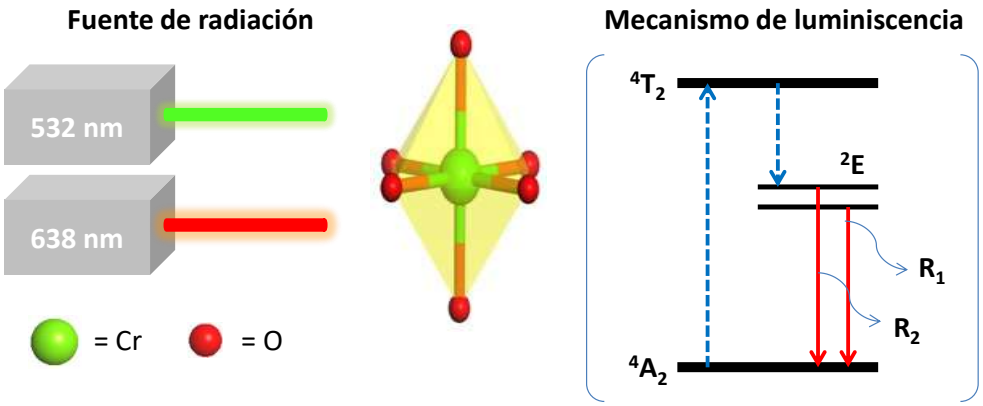


Figura 1.9 *Mecanismo de luminiscencia de rubí bajo una excitación con fuentes de radiación de 532 nm y 638 nm.*

1.4.2 Estimación de esfuerzos residuales en rubí

Los esfuerzos residuales juegan un papel importante en la degradación, y consecuentemente, en la falla de solidos frágiles, los cuales son ocasionados por diferentes causas, tales como: la aplicación de cargas sobre la superficie, contacto estático o dinámico con otras superficies, exposición prolongada a temperaturas elevadas, procesos de oxidación, etc [30–33]*. La alúmina en particular, presenta un coeficiente de expansión térmica cristalográficamente anisotrópico, lo cual conlleva inherentemente la generación de esfuerzos residuales durante la etapa de enfriamiento.*

Los esfuerzos residuales son de gran importancia por diferentes razones:

- *Si la concentración de los esfuerzos residuales es elevada, se puede generar la formación de microfracturas a través de las fronteras de grano, provocando eventualmente la falla de dicho material.*
- *Los esfuerzos residuales pueden dictar la dirección de propagación de una fractura a través de la microestructura del material.*

En años recientes, diversos estudios han sido enfocados a la determinación de los esfuerzos residuales generados en materiales policristalinos mediante la técnica de luminiscencia piezoespectroscópica [33]*, y con menos frecuencia al análisis de su distribución a lo largo de la microestructura.*

Esta técnica para la estimación de esfuerzos residuales se basa en el hecho de que hay un corrimiento sistemático en las bandas Raman R_1 *y* R_2 *debido a la presencia de esfuerzos. Estas bandas de carácter luminiscente, que aparecen en la región visible, son generadas cuando los iones* Al^{3+} *son sustituidos por* Cr^{3+}*, formando la solución sólida* $Al_{(2-X)}O_3$-Cr_X*. El corrimiento de las bandas luminiscentes* R_1 *y* R_2 *ocurre de forma lineal en función de los esfuerzos residuales acumulados, y puede ser descrito a través de las siguientes relaciones:*

$$\Delta\upsilon_{R1} = 7.590P - 1.5S$$

$$\Delta\upsilon_{R2} = 7.615P - 0.6S$$

donde $\Delta\upsilon_{R1}$ *y* $\Delta\upsilon_{R2}$ *son los corrimientos de las bandas* R_1 *y* R_2 *en* cm^{-1}*, P es el componente hidrostático, y S el componente no hidrostático de los esfuerzos residuales expresados en GPa. Si los esfuerzos acumulados en el material son meramente de carácter hidrostático (S=0), los desplazamientos producidos en ambas bandas se aproximan a valores de igual magnitud.*

Esta técnica para la estimación de los esfuerzos residuales ha sido reportada ampliamente como una herramienta adecuada para proporcionar una evaluación general del estado estructural de un material. G K Banini et. al. [31] *aplicaron esta técnica para la estimación de los esfuerzos residuales en alrededor de una indentación Vickers sobre un monocristal de rubí. Similarmente, Qing Ma et. al.* [30] *utilizaron la misma técnica para la determinación de los esfuerzos residuales en alúmina policristalina. Otros investigadores han reportado el crecimiento de* α-Al_2O_3 *mediante procesos de oxidación bajo diferentes condiciones para la protección del material base. Los esfuerzos residuales acumulados durante la formación de capas protectoras de* α-Al_2O_3 *han sido calculados exitosamente utilizando la técnica de luminiscencia espectroscópica*[33].

1.5 Sinterización

La sinterización es una técnica de procesamiento empleada para la producción de materiales densos ya sea de polvos de naturaleza metálica o cerámica mediante la aplicación de un tratamiento térmico. Durante el tratamiento térmico se genera la unión entre las partículas de una estructura predominantemente solida a través de distintos eventos de transporte de masa que ocurren a escala atómica. El enlazamiento producido conduce a un incremento de las propiedades mecánicas del material y una disminución de la energía del sistema.

Básicamente los tipos de sinterización, pueden dividirse en dos categorías: Sinterización en fase sólida y sinterización en fase liquida. La sinterización en fase solida se da cuando la preforma de polvo es densificada sin la aparición de una fase liquida durante el proceso. Por otro lado, la sinterización en fase liquida se caracteriza por la aparición de una fase liquida que ayuda a la sinterización y a la evolución de la microestructura.

1.5.1 Etapas de la sinterización (Fig.1.10)

- ***Etapa inicial***

En la etapa inicial de sinterización, los cuellos interparticulares crecen hasta un punto donde el tamaño del cuello es menor que un tercio del tamaño de la partícula. Frecuentemente se observa un mínimo cambio dimensional que se ve reflejado en un encogimiento lineal no mayor al 3%.

- ***Etapa intermedia***

La etapa de sinterización implica un crecimiento de los cuellos interparticulares hasta un tamaño mayor que un tercio del tamaño de la partícula. Para un sistema que se densifica, el rango de densidad va de 70% a 92%. Durante esta etapa, los poros adoptan una forma tubular y están conectados a la superficie externa (porosidad abierta). En este momento, el cuerpo sinterizado no es hermético, por lo tanto, puede haber paso de gas dentro y fuera durante el tratamiento térmico.

- ***Etapa final***

La etapa final de sinterización corresponde a la eliminación del 8% de porosidad remanente. En este momento, la porosidad ya no está abierta a la superficie externa. La porosidad residual, corresponde a poros aislados que son llenados con la atmosfera de procesamiento.

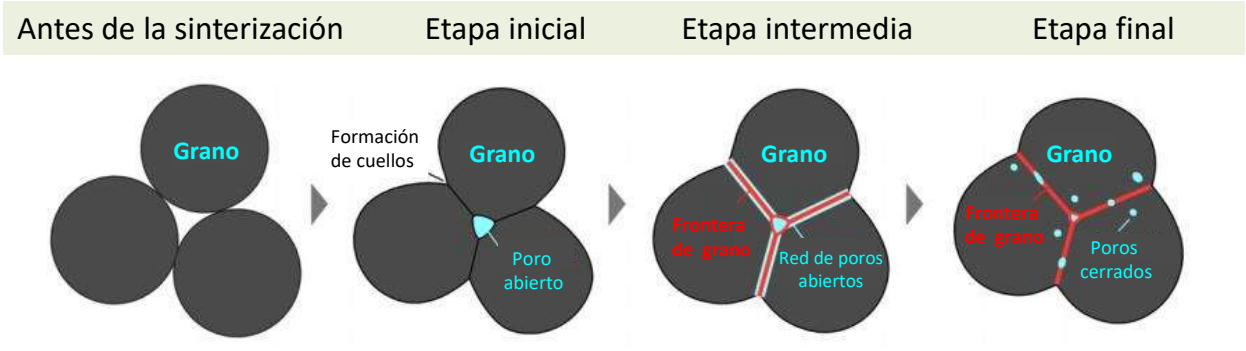


Figura 1.10 *Etapas de sinterización en estado sólido*[34].

1.5.2 Técnica CAPAD

El sinterizado por la técnica CAPAD (current activated pressure assisted densification), también conocida con el nombre de SPS (Spark Plasma Sintering) es una de las técnicas más avanzadas para la sinterización de materiales policristalinos de alta densidad y microestructura refinada. Esta técnica combina la aplicación de fuerza uniaxial y una corriente directa pulsada para ejecutar la sinterización rápida de polvo. El calentamiento directo por impulsos puede generar velocidades de calentamiento y enfriamiento muy altas, mejorar el mecanismo de difusión y, además, controlar el proceso de crecimiento de grano.

De manera frecuente, como en el caso de materiales en volumen (bulk materials), la técnica CAPAD es capaz de producir materiales que no pueden ser obtenidos por métodos de sinterización tradicionales. Las rápidas velocidades de calentamiento y los tiempos cortos de residencia del orden de minutos, permiten cierto grado de control de la microestructura, minimizando el crecimiento de grano y alcanzando densidades cercanas a la densidad teórica[35].

La capacidad inherente a esta técnica para fabricar materiales de alta densidad (>99%), con un carácter nanoestructurado ha sido la clave para la generación de nuevos

materiales que son difíciles e incluso imposibles de producir mediante las técnicas de sinterización convencional. La alúmina es un buen ejemplo de una material que es comúnmente sometido a un proceso de sinterización para producir materiales con altas densidades, tanto en su forma pura como en combinación con otros materiales. La alúmina ha sido objeto de un sin número de investigaciones dirigidas principalmente al incremento de sus propiedades mecánicas. La adición nanotubos de carbono, láminas de grafeno, carburo de tungsteno y óxidos metálicos como la zirconia ha sido reportado en múltiples estudios dirigidos al incremento de las propiedades estructurales de la alúmina[36–41]*. Adicionalmente, la fabricación de materiales con densidades prácticamente iguales a la densidad teórica es indispensable en el área de materiales ópticos. Algunos óxidos como la zirconia y la alúmina pueden llegar a ser transparentes cuando tienen una alta pureza y densidad, lo cual los hace útiles para su aplicación en aplicaciones no solo de carácter estructural sino también en dispositivos ópticos como ventanas, lentes y filtros de luz*[42–44]*.*

1.5.3 Configuración de la maquina CAPAD

La configuración básica de un sistema de sinterización CAPAD (ver Fig.1.11) incluye una cámara de vacío, electrodos para suministrar corriente eléctrica y cargas mecánicas, y una fuente de alimentación capaz de entregar altas corrientes eléctricas a voltajes relativamente bajos. Dentro de la cámara de vacío se utilizan dos electrodos de cobre unidos a un par de espaciadores de grafito que suministran tanto la corriente eléctrica como la carga (de hasta 150 kN). El dado y los émbolos de grafito donde se encuentran confinados los polvos a densificar son colocados en la superficie del espaciador de grafito inferior.

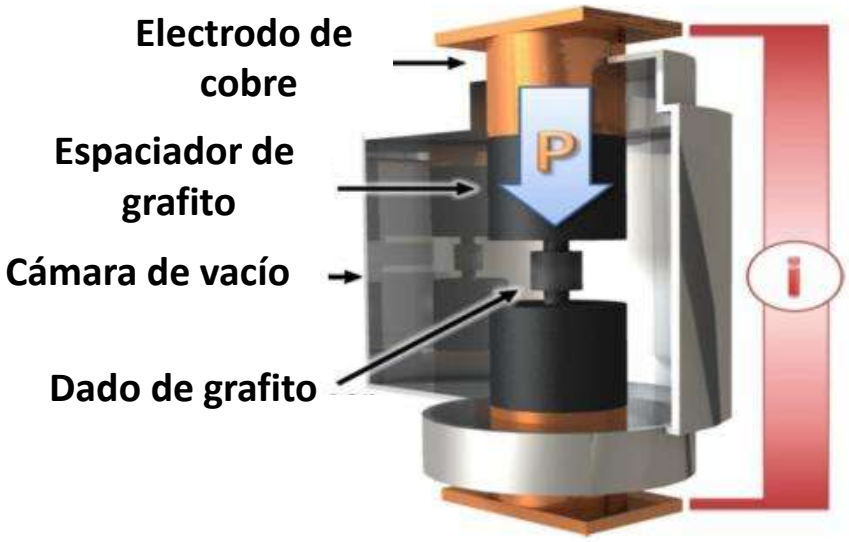


Figura 1.11 *Configuración básica del sistema de sinterización CAPAD*[45].

1.6 Nanopartículas de oro

En años recientes las nanopartículas de oro (GNPS) han atraído la atención de la comunidad científica debido a sus propiedades únicas en campos de investigación multidisciplinarios, como la catálisis, óptica, medicina, electrónica, etc. Sorprendentemente, las nuevas aplicaciones de las GNPS han generado un crecimiento exponencial en la demanda global de nanopartículas, no solo de oro, sino de otros metales como el platino, plata y el cobre. Algunos ejemplos de la utilización de las nanopartículas de oro son su uso como agentes catalíticos en la oxidación de CO[46]*, sensores de humedad*[47]*, biomarcadores*[48]*, vehículos de liberación de fármacos y aplicaciones de amplificación de la señal Raman*[49–51].

En los últimos años se han desarrollado diversas técnicas para la síntesis de nanopartículas con diferentes arquitecturas tales como: esferas, cubos, conos, estructuras octaédricas, etc. Las técnicas de síntesis son variadas, utilizando diferentes solventes y surfactantes tanto orgánicos como inorgánicos, así como diferentes condiciones de temperatura y presión, que son determinantes en el desarrollo de la arquitectura de las nanopartículas. Aun así, la técnica de síntesis que predomina es la reducción de citrato, debido a su bajo costo, baja toxicidad y cortos tiempos de reacción [48].

1.7 Fenómeno Raman

Al fenómeno óptico que ocurre cuando la luz es dispersada en forma inelástica se le conoce como dispersión Raman (ver Fig.1.12), que a su vez, se divide en dos categorías: i) la primera ocurre cundo la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes, ii) en el otra, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente.

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.

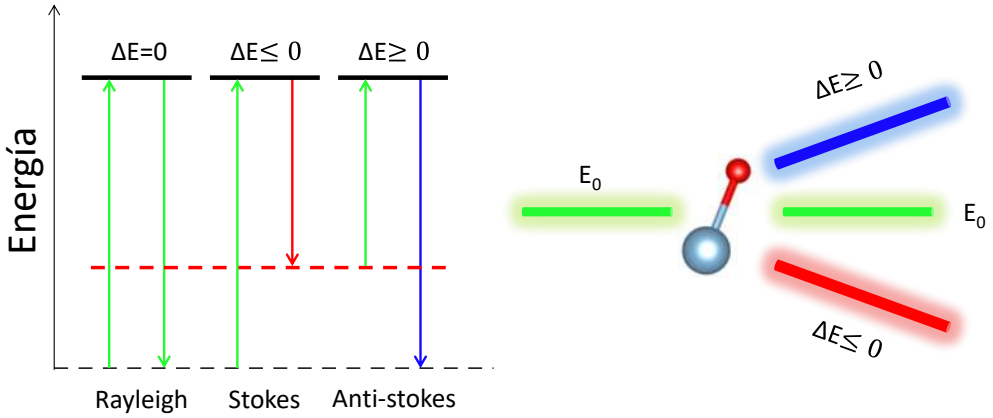


Figura 1.12 *Mecanismo de dispersión de luz donde se generan las dispersiones Stokes y anti-Stokes conocidas como dispersión Raman.*

1.7.1 Efecto SERS (Surface Enhancement Raman Spectroscopy)

La amplificación de la señal Raman en SERS surge principalmente a través de la interacción electromagnética de la luz con los metales, produciendo grandes amplificaciones del campo láser a través de excitaciones conocidas como resonancias del plasmón. Para que este fenómeno

ocurra las moléculas deben ser adsorbidas sobre la superficie metálica o estar relativamente cerca (≈10 nm máximo)[52].

Actualmente la técnica SERS se puede entender en términos de amplificaciones electromagnéticas y químicas, en las cuales el término anterior es responsable de la mayor parte de la amplificación SERS. La amplificación electromagnética es causada por la excitación de oscilaciones colectivas de los electrones de conducción en una nanopartícula metálica. La excitación del plasmón superficial da como resultado la amplificación del campo local experimentado por una molécula adsorbida en la superficie de la nanopartícula. Aunque el aumento en el campo eléctrico local suele ser modesto, la mejora en la intensidad de la luz dispersada inelásticamente se incrementa, causando un notable efecto SERS[53].

El efecto químico es otro mecanismo independiente que potencia la dispersión Raman del analito adsorbido en la superficie del metal. Comparativamente, se puede decir que este tipo de amplificación Raman es secundaria, ya que es relativamente más débil que la generada por el efecto electromagnético debido a su dependencia con la naturaleza química de la molécula o estructura del analito. Los estados electrónicos de la molécula del analito se desplazan o se amplían debido a la interacción con el metal o al origen de nuevos estados electrónicos, lo que da como resultado una mejora adicional a menudo denominada mejora química.

El efecto SERS ha sido estudiado profundamente por diferentes investigadores para la detección de moléculas orgánicas como la rodamina 6G, Benzenedithiol, triptófano, naftalenotiol, etc[50,51,54].

1.7.2 Resonancia plasmonica de superficie localizada

La resonancia plasmonica de superficie localizada ocurre cuando la oscilación colectiva de los electrones de valencia en una nanopartícula metálica está en resonancia con la frecuencia de la luz incidente como se muestra en la Figura 1.13 [55].

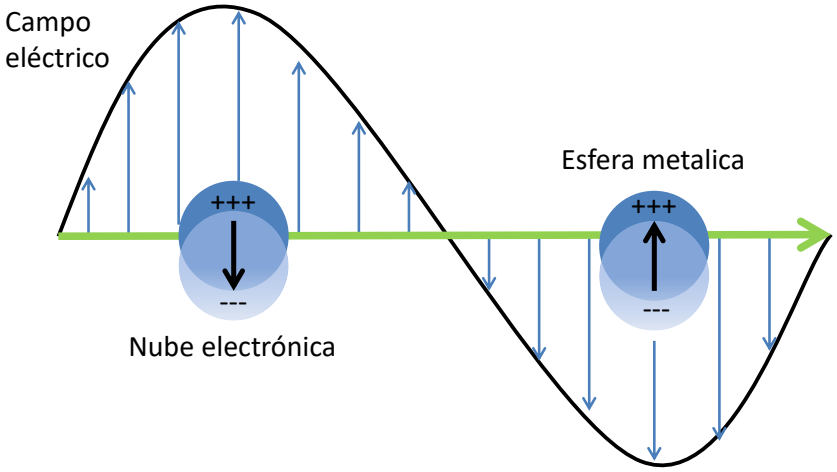


Figura 1.13 *Efecto de resonancia plasmonica generado en partículas de carácter metálico***.**

En la literatura se encuentran reportados diversos estudios referentes al efecto del plasmón en las propiedades de las nanopartículas de metales nobles. Particularmente, las nanopartículas de oro han sido objeto de estudio en variados campos de la ciencia y la tecnología. Diferentes arquitecturas y tamaños de las nanopartículas presentan variaciones importantes en la absorbancia del plasmón. Chia-Chien Chang et. al.[56] *sintetizaron nanopartículas de oro octaédricas con diferentes tamaños, reportando una modificación en la absorción óptica del plasmón de 543 a 635 nm para un rango de tamaño de partícula de 31 a 149 nm, respectivamente. Otros autores han reportado la síntesis y caracterización de nanoestructuras como nanocubos, octaedros y dodecaedros, obteniendo variaciones importantes en la absorbancia del plasmón. Como consecuencia de la variación de la morfología de las nanoestructuras la eficiencia en la amplificación de la señal Raman varía de manera significativa*[57]*. Sin embargo, las nanoestructuras de mayor uso para aplicaciones de catálisis y SERS son de carácter esférico*[42–46]*. Las nanopartículas esféricas son preparadas mayormente mediante el método de reducción de citrato, ya que es un método sencillo que puede ser llevado a cabo bajo condiciones atmosféricas y no requiere de equipos sofisticados. Además, las materias primas utilizadas presentan bajos niveles de toxicidad y costos accesibles. Chunfang Li et. al.*[48] *reportaron detalladamente el procedimiento de síntesis de nanopartículas esféricas de oro partiendo del método de reducción de citrato. En la Fig.1.14 se observan algunas de las diferentes morfologías de nanopartículas de oro que han sido reportadas en la literatura.*

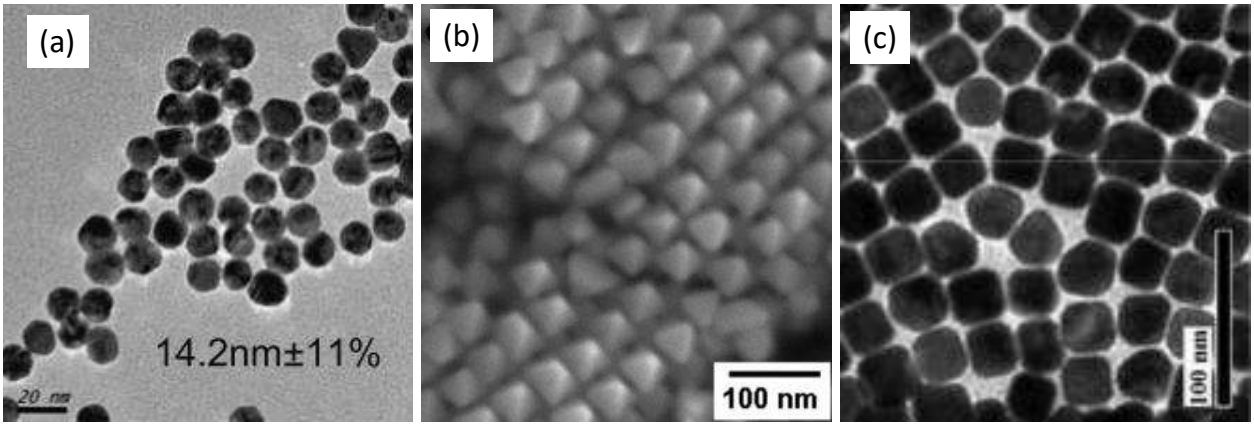
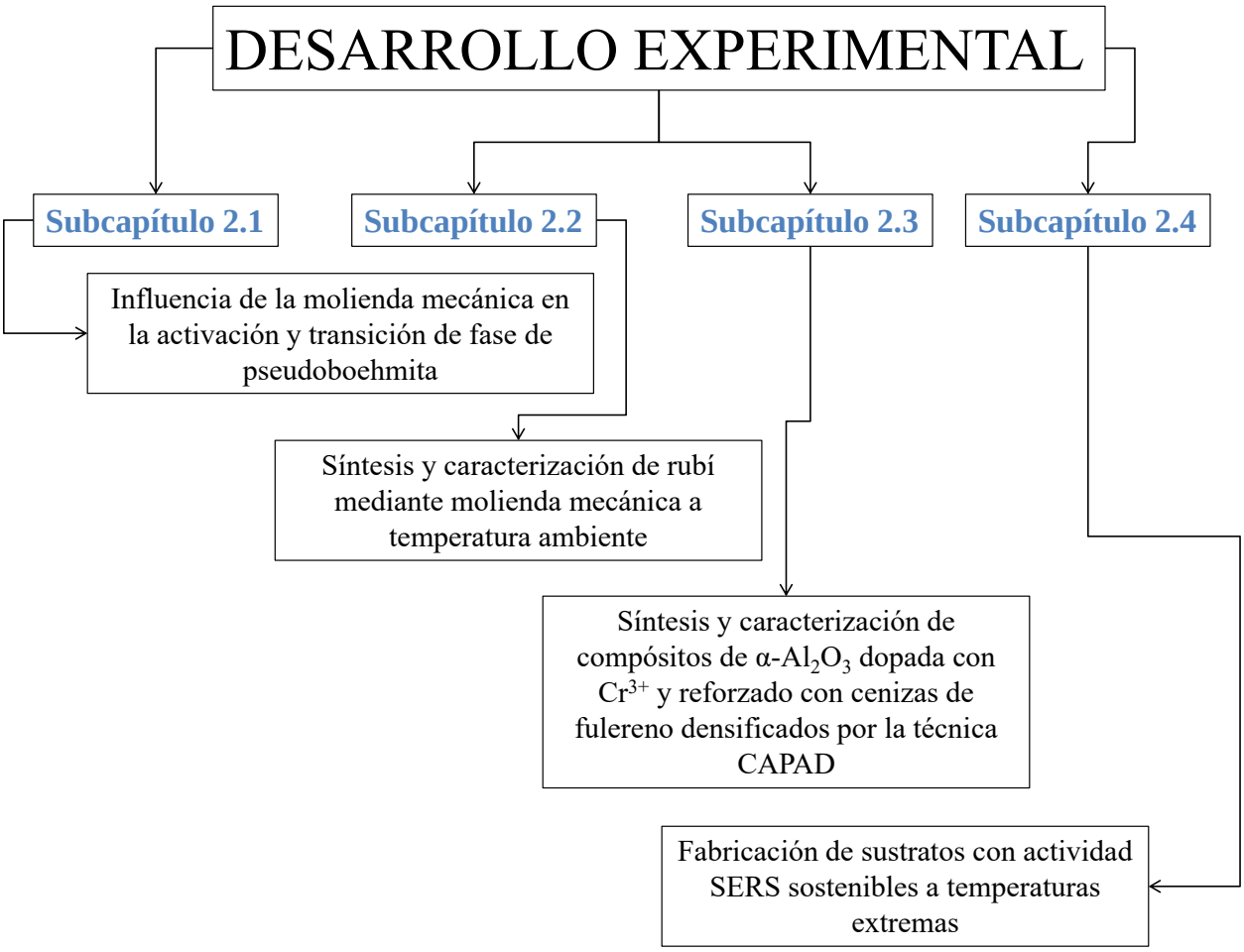


Figura 1.14 *Nanopartículas de oro con diferente morfología*[48,57,63,64]*. (a) nanoesferas, (b) nanopartículas octaédricas y (c) nanocubos.*

CAPITULO 2

Desarrollo experimental

Este capítulo se encuentra dividido en cuatro subcapítulos diferentes donde se presenta la metodología experimental divida en 4 subcapítulos.



2.1 Influencia de la molienda mecánica en la activación y transición de fase de pseudoboehmita

a) Síntesis de pseudoboehmita

La pseudoboehmita se sintetizó a partir de una solución acuosa 0.2 M de sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3.XH_2O$, pureza≥98%, Sigma Aldrich). La solución se calentó a 60 °C con agitación vigorosa. Una vez que se alcanzó la temperatura, el gas de amoniaco (NH_3) es bombeado en el interior de la solución de sulfato de aluminio hasta alcanzar un pH entre 9-10. La síntesis de pseudoboehmita engloba dos reacciones generales, las cuales se encuentran expresadas en las ecuaciones 2.1 y 2.2. Los productos obtenidos se filtran y lavan tres veces con agua destilada tibia, para después ser sometidos a una etapa de secado a 100 ° C durante 24 horas. Posteriormente los aglomerados solidos se trituran en un mortero para obtener un polvo blanco conocido como pseudoboehmita[65].

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad (2.1)$$

$$Al^{3+} + SO_4^{2-} + NH_4^+ + OH^- \rightarrow AlO(OH) + H_2O + (NH_4)_2SO_4 \qquad (2.1)$$

b) Mezclado por molienda mecánica

Los polvos de pseudoboehmita se mezclaron con óxido de cromo (Cr_2O_3, pureza de 98%, Sigma Aldrich) a una relación en peso de 99.8-0.2% (% en peso) para la pseudoboehmita y el Cr_2O_3, respectivamente. La molienda se realizó en lotes de 10 gramos en un molino SPEX 8000 de acero inoxidable. Las mezclas de polvos en la proporción especificada fueron sometidas a diferentes tiempos de molienda (5, 10, 20 y 30 hr) con intervalos de enfriamiento de 30 min después de cada hora para evitar el sobrecalentamiento del equipo. Durante el procesamiento mecánico no se utilizó ningún tipo de agente de control. Los medios de molienda utilizados fueron bolas de acero de diferentes diámetros.

c) Caracterización estructural

Las técnicas de caracterización utilizadas en esta sección consistieron en análisis de área superficial específica BET y espectroscopía de Difracción de Rayos, MEB y MET. Se

utilizó un difractómetro Siemens D5000 con una geometría de Bragg-Brentano y radiación Cu-Kα (λ = 1.5418 Å) para estudiar las fases presentes en los materiales producidos. Las condiciones de medición utilizadas fueron: paso = 0.02, t = 0.5 s, y 10≤2θ≥80. La morfología de los polvos antes y después del procesamiento se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 6400. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 Phillips en el modo de HRTEM para analizar las distancias interplanares de los polvos. Las mediciones del área superficial se realizaron por adsorción de nitrógeno en un rango de presión relativa (P/P0) de 0.12-0.20 usando un aparato Quantachrome TouchWin ™. Antes de cada medición, la muestra de polvo se desgasificó en vacío a 120 ºC.

d) Caracterización por DTA y análisis termogravimétrico TGA

Se utilizó un equipo de análisis térmico simultáneo TA Instruments para medir el flujo de calor y los perfiles de pérdida de peso de los polvos. Los polvos procesados por 0 hr y 30 hr de molienda mecánica se analizaron a diferentes velocidades de calentamiento en atmósfera de aire a una temperatura máxima de 1200 ºC. Los resultados obtenidos fueron utilizados para la estimación de la energía de activación para la transición a α-Al_2O_3.

2.2 Síntesis y caracterización de rubí mediante molienda mecánica a temperatura ambiente

a) Molienda mecánica

Los polvos de pseudoboehmita se mezclaron con óxido de cromo (Cr_2O_3, pureza ≥98% de Sigma Aldrich). Las relaciones en peso entre pseudoboehmita y Cr_2O_3 fueron 99.8:0.2% en peso, respectivamente. Se realizaron moliendas en lotes de 10 gramos de la mezcla de polvos en un molino SPEX de acero inoxidable por tiempos de 5, 10, 20, y 30 hr. La pseudoboehmita utilizada en esta sección fue sintetizada mediante la misma técnica descrita en el subcapítulo 2.1.

b) Análisis térmicos

Los análisis térmicos se realizaron en un equipo SETARAM DSC (Differential Scanning Calorimeter Analyzer). Los polvos en verde (sin molienda) y aquellos sometidos a 30 hr de

molienda se analizaron a una velocidad de calentamiento de 3 ºC/min hasta una temperatura máxima de 1200 ºC en atmósfera de argón.

c) Caracterización estructural

La caracterización estructural se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Siemens D5000 con geometría de Bragg-Brentano y radiación Cu-Kα (λ = 1.5418 Å). La espectroscopía Raman se realizó en un microscopio micro-Raman confocal XploraTM, Horiba JY. Se utilizó un láser de diodo de 532 nm para la excitación. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEM-2200FS JEOL operado a 200 kV. El análisis de las imágenes HRTEM se llevó a cabo utilizando el programa Digital Micrograph que es capaz de reproducir las transformadas de Fourier (FFT) y sus imágenes inversas (IFFT).

2.3 Síntesis y caracterización de compósitos de α-Al_2O_3 dopada con Cr^{3+} y reforzado con cenizas de fulereno densificados por la técnica CAPAD

a) Molienda mecánica

Los polvos utilizados en esta etapa fueron γ-Al_2O_3 (sintetizada en el laboratorio), Cr_2O_3 y cenizas de fulereno. Inicialmente, los polvos de γ-Al_2O_3 y Cr_2O_3 (γ-Al_2O_3) fueron mezclados en un molino SPEX durante un periodo de 10 hr, a una relación en peso de 99.8% γ-Al_2O_3 y 0.2% Cr_2O_3. Posteriormente, se adicionaron cenizas de fulereno a diferente concentración (1%, 2% y 3% en peso) a la mezcla de polvos resultante, y se procedió a mezclar durante 15 min. Los polvos de la fase γ-Al_2O_3 fueron obtenidos mediante el tratamiento térmico de la fase pseudoboehmita a una temperatura de 500 ºC.

b) Sinterización de polvos por la técnica CAPAD

El proceso de densificación se llevó a cabo en un aparato de laboratorio capaz de liberar 4800 Amp y 150 kN de carga. En este sistema CAPAD, la carga fue aplicada por una prensa Insitron 5584 y la corriente eléctrica fue provista por una fuente de poder programable

Xantrex. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en vacío (<4x10^{-4} Torr), en una cámara con un sistema de enfriamiento. En todos los casos los polvos fueron prensados previamente a 70 MPa por un minuto para crear el cuerpo en verde. Subsecuentemente, se aplicó una carga de compresión de 105 MPa, y se mantuvo constante hasta que la temperatura programada fue alcanzada (1500 ºC), posteriormente la presión es reducida a 70 MPa y mantenida por 10 minutos antes de liberar la carga y comenzar el enfriamiento.

c) Caracterización

La estructura cristalina de los materiales antes y después de ser densificados fue determinada con un difractómetro Siemens D5000 con geometría de Bragg-Brentano y radiación Cu-Kα (l = 1.5418 Å) en un rango de 10≤ 2θ ≥80 a un tamaño de paso de 0.021 y un tiempo de 0.5 s. Las mediciones de flujo de corriente en los materiales ya densificados se evaluaron utilizando una fuente de poder BK Precisión [9184]. Las propiedades mecánicas consistieron en mediciones de microdureza Vickers utilizando una carga de 1 Kg. La adquisición de los espectros Raman se obtuvo mediante el uso de un microscopio micro-Raman confocal Xplora, Horiba JY con un diodo láser de 532 nm. Los análisis de luminiscencia se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de fluorescencia Fluromax-3 Horiba. Adicionalmente, se realizó el refinamiento Rietveld del compósito densificado de composición Al_2O_3-3%CF.

2.4 Fabricación de sustratos con actividad SERS sostenibles a temperaturas extremas

a) Síntesis de pseudoboehmita coloidal

La pseudoboehmita coloidal se sintetizó siguiendo el proceso descrito en el subcapítulo 2.1, omitiendo únicamente la etapa de secado.

b) Síntesis de nanopartículas de oro (GNPS)

Las nanopartículas de oro se sintetizaron a partir de ácido cloroáurico según el método descrito en la ref. [48]. En un vaso de precipitado se añadieron 50 ml de agua desionizada y 50 mg de citrato de sodio que se calentaron hasta alcanzar la temperatura de ebullición

manteniendo una agitación vigorosa en todo momento. Una vez alcanzada la temperatura de ebullición se añadieron 150 ml de solución de HAuCl4 (0.25 M) manteniendo la temperatura y agitación constantes hasta observar un cambio de coloración en la solución a rojo rubí, lo cual indica que las nanopartículas han sido formadas.

c) Preparación de sustratos SERS

La pseudoboehmita coloidal recién sintetizada se mezcló con 120 ml de nanopartículas de oro coloidal en un vaso de precipitado. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 60 min, seguido de un proceso de secado a 100 ºC durante 24 hr. El producto obtenido fue dividido en tres lotes: el primero fue examinado en su fase de pseudoboehmita que se obtuvo inmediatamente después de la etapa de secado, posteriormente, los dos lotes faltantes fueron tratados térmicamente a temperaturas de 500 ºC y 1000 ºC durante 1hr. Las muestras etiquetadas como PB/SC1 y PB/SC2 se prepararon usando 1 gr de pseudoboehmita y soluciones acuosas de citrato de sodio a concentraciones de 0.034 M y 0.068 M, respectivamente. Para evaluar la actividad SERS se utilizó la molécula orgánica Rodamina 6G (R6G) como molécula de detección. Partiendo de una solución patrón de R6G $1x10^{-2}$ M se prepararon diluciones de concentración $1x10^{-3}$,$1x10^{-4}$,$1x10^{-5}$ y $1x10^{-6}$ M. Posteriormente, se mezcló una sola gota (10 µl) de cada concentración con 0.005 g de cada sustrato SERS en un tubo de ensayo, permitiendo secar a temperatura ambiente durante 24 h. También se preparó una serie de referencia de sustratos utilizando pseudoboehmita, γ-Al_2O_3 y θ-Al_2O_3 sin nanopartículas de oro.

d) Caracterización

Para monitorear las fases presentes en cada uno de los sustratos se utilizó un difractómetro Siemens D5000 con geometría de Bragg-Brentano y radiación Cu-Kα (l = 1.5418 Å) en un rango de $10 \leq 2\theta \geq 80$ a un tamaño de paso de 0.021 y un tiempo de 0.5 s. El espectro de absorción de las nanopartículas de oro suspendidas en agua se obtuvo utilizando un espectrómetro UV-vis StellarNet miniatura EPP^{2000} en el rango espectral de 350 a 800 nm. Los espectros de reflectancia difusa de los polvos tratados térmicamente se obtuvieron usando una fibra óptica bifurcada acoplada al mismo espectrómetro y una muestra de pseudoboehmita pura como referencia. Los espectros de absorbancia correspondientes se calcularon usando una

muestra de pseudoboehmita como referencia. La morfología, el tamaño y la distribución de las nanopartículas de oro depositadas en el sustrato de pseudoboehmita se analizaron con un microscopio electrónico de transmisión (TEM, Tecnai F20 Phillips). La medición de los espectros FTIR se realizó en un espectrómetro TENSOR II Bruker, y la caracterización Raman se realizó en un microscopio micro-Raman confocal Xplora, Horiba JY con diodos láser de 532, 638 y 785 nm.

CAPITULO 3

Influencia de la molienda mecánica en la activación y transición de fase de pseudoboehmita

En el presente trabajo se encuentran reportados los resultados obtenidos de la caracterización estructural y térmica de los polvos de pseudoboehmita antes y después de su procesamiento por molienda mecánica de alta energía. Los polvos de pseudoboehmita se procesaron a diferentes tiempos de molienda hasta un tiempo máximo de 30 hr. La caracterización se llevó a cabo mediante SEM, BET, XRD, TEM y análisis térmicos. La molienda mecánica demostró ser eficaz no solo en la activación y homogeneización de polvos, sino también en la transición de estado sólido: pseudoboehmita → χ-Al_2O_3. La energía de activación de la transición α-Al_2O_3 se calculó mediante el método de Kissinger, dando como resultado valores de 526 kJ/mol y 347 kJ/mol para los polvos procesados por 0 hr 30 hr de molienda, respectivamente.

(El desarrollo experimental correspondiente a este capítulo se encuentra descrito en la sección 2.1 del Capítulo 2.)

3.1 Introducción

La molienda mecánica es una tecnología simple y de bajo costo que se ha utilizado ampliamente en el procesamiento de polvos. Esta técnica ha demostrado ser efectiva en la formación de soluciones sólidas y nuevas fases, producción de materiales nanoestructurados y activación de polvos [666768]*. La activación de polvos se ha estudiado extensamente para un sin número de sistemas, tanto de materiales puros como de mezclas, abarcando sistemas no solo metálicos sino de composición cerámica también* [6869]*.*

La activación mecánica es un proceso que modifica las propiedades físico-químicas del polvo y disminuye la barrera de energía libre necesaria para llevar a cabo una reacción química mediante la aplicación de energía mecánica. Algunos ejemplos sobresalientes de estas

reacciones pueden ser las transiciones de fase en estado sólido, así como la formación de soluciones sólidas a temperatura ambiente [1570]*. Típicamente, este tipo de reacciones requieren temperaturas extremadamente altas, superiores a los 1000 ºC, lo que genera un alto consumo de energía. Por lo tanto, el proceso de activación se puede traducir en un importante ahorro de energía, y en consecuencia, una disminución en el costo de procesamiento.*

Recientemente, la reacción en estado sólido de boehmita a χ-Al_2O_3 y κ-Al_2O_3 mediante el uso de un molino de tipo planetario y medios de molienda de zirconia ha sido investigada por Kozawa y Naito [71]*. Este estudio se centró en la elucidación del mecanismo de transformación logrado por la molienda mecánica, el cual sigue una ruta de transformación distinta a la obtenida mediante la aplicación de tratamientos térmicos.*

En este trabajo se estudió la influencia de la molienda mecánica en las propiedades estructurales de la pseudoboehmita mediante la utilización de un molino tipo SPEX y medios de molienda de acero inoxidable. Los resultados detallados de la caracterización estructural y térmica, así como el cálculo de la energía de activación para la transformación de la fase α-Al_2O_3 se están reportados en esta sección.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.1 se muestran las micrografías de los polvos correspondientes a las diferentes etapas de molienda mecánica desde 0 hasta 30 hr. El polvo de 0 hr está compuesto de grandes aglomerados con diferentes tamaños y formas irregulares. Por el contrario, después de 5 h de molienda, la morfología del polvo es fuertemente afectada después de la primera etapa de molienda (5 hr). Los enormes aglomerados que conforman el polvo de 0 hr se rompen debido a la gran cantidad de esfuerzos acumulados durante el molienda, generando partículas de menor tamaño. Estas partículas presentan un elevado nivel energético y tienden a formar aglomerados en búsqueda de una configuración más estable. Las etapas posteriores de molienda muestran una morfología y tamaño de aglomerado similar a los obtenidos después de 5 hr, sin embargo, no se observa evidencia de algún cambio significativo entre las diferentes etapas de molienda.

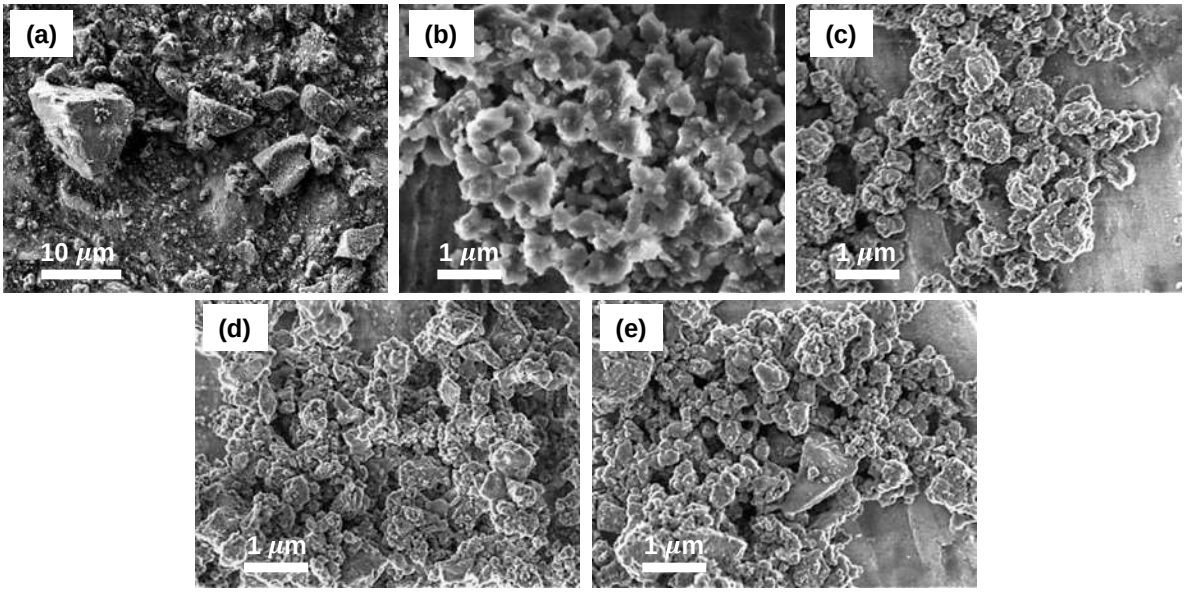


Figura 3.1 *Micrografías de los polvos de pseudoboehmita después de ser sometidos a diferentes etapas de molienda. a) 0 hr, b) 5 hr, c) 10 hr, 20 hr and e) 30 hr.*

3.2.2 Mediciones de área superficial

Los análisis de área superficial se presentan en la Figura 3.2. Los resultados muestran una reducción abrupta del área superficial durante las primeras 5 h de molienda de 114 m^2/gr (0 hr) a 11.6 m^2/gramo. Esta reducción de área superficial está asociada al colapso de la red porosa interna de la pseudoboehmita, la cual se formó durante la etapa de secado después de la síntesis. Posteriormente, se observa una tendencia lineal que incrementa el área superficial de 11.6 m^2/gr (5 hr) a 15.6 m^2/gr (30 hr). Este incremento es el resultado de un proceso de relajación de energía que conlleva a la formación de aglomerados de mayor tamaño debido a la alta reactividad de las nuevas superficies creadas durante el procesamiento mecánico (ver Figura 3.1). Por lo tanto, la creación de nuevas superficies, y en consecuencia, el incremento del área superficial está limitado por este proceso de relajación-aglomeración.

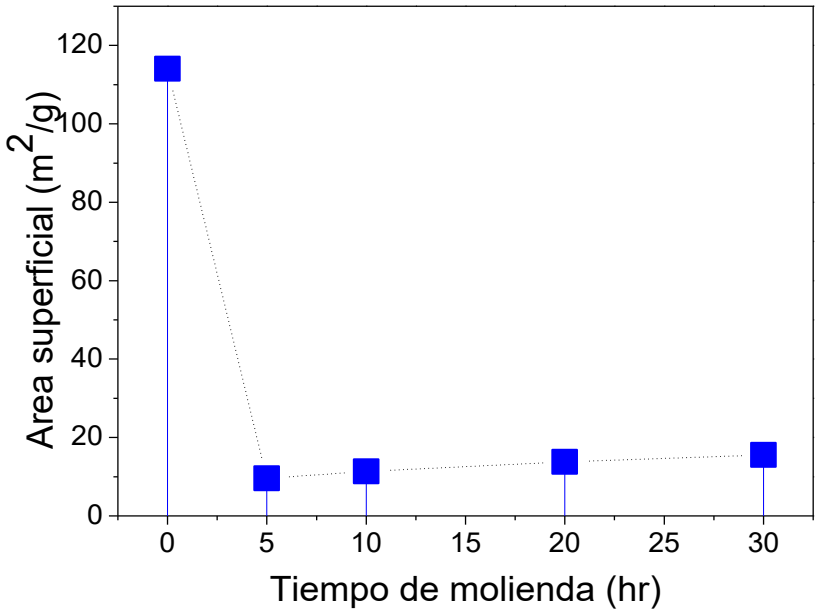


Figura 3.2 *Mediciones de área superficial de los polvos de pseudoboehmita antes y después del procesado por molienda mecánica.*

3.2.3 Evolución de la estructura cristalina

En la Figura 3.3 se muestra la evolución estructural de la pseudoboehmita en su transformación a χ-Al_2O_3 por efecto de molienda mecánica. Inicialmente, la fase pseudoboehmita presenta seis reflexiones características asociadas a los planos cristalinos (020), (120), (031), (200), (151), (002) y (251) según la ficha cristalográfica JCPDS 21-1307 [72]*. La primera evidencia de la presencia de la fase χ-Al_2O_3 es detectada a 5 hr de molienda, sin embargo, esta se aprecia con claridad hasta después de 10 hr de molienda. Tiempos de molienda de 20 y 30 hr retienen la misma fase cristalina, aunque la definición e intensidad de las reflexiones incrementa, lo cual indica una mejora en la calidad de la estructura cristalina. Las reflexiones características de esta fase se encuentran en similar aproximación a las mostradas en el patrón de referencia 13-0373 JCPDS* [73]*.*

En contraste a la transición que la pseudoboehmita atraviesa cuando es sometida a un tratamiento térmico (PB→γ→θ→α), la energía suministrada durante la molienda mecánica promueve la formación de la fase χ-Al_2O_3, en vez de la fase γ-Al_2O_3. Este fenómeno se ha sido

reportado anteriormente y se atribuye principalmente a la deformación de los planos cristalinos de la boehmita durante el procesamiento por molienda mecánica. Takahiro y Makio [74] *reportaron los resultados obtenidos del estudio de la transición boehmita → χ-Al_2O_3 por medio de molienda mecánica, usando un molino planetario y bolas de zirconia. Este estudio proponía que la estructura de la boehmita sufría un cambio de fase de boehmita→Gibbsita durante el procesamiento, por lo tanto, la formación de la fase χ-Al_2O_3 no es inesperada.*

A diferencia de la boehmita cristalina, la pseudoboehmita exhibe una cristalinidad de corto alcance, así como una cantidad de agua estructural adicional en su estructura, la cual actúa como un excelente agente de lubricación durante la molienda mecánica y reduce los niveles de contaminación por desgaste de los medios de molienda. Esto se confirma en los análisis de DRX donde no se detecta la presencia de ninguna reflexión diferente a aquellas asociadas a las fases pseudoboehmita y χ-Al_2O_3.

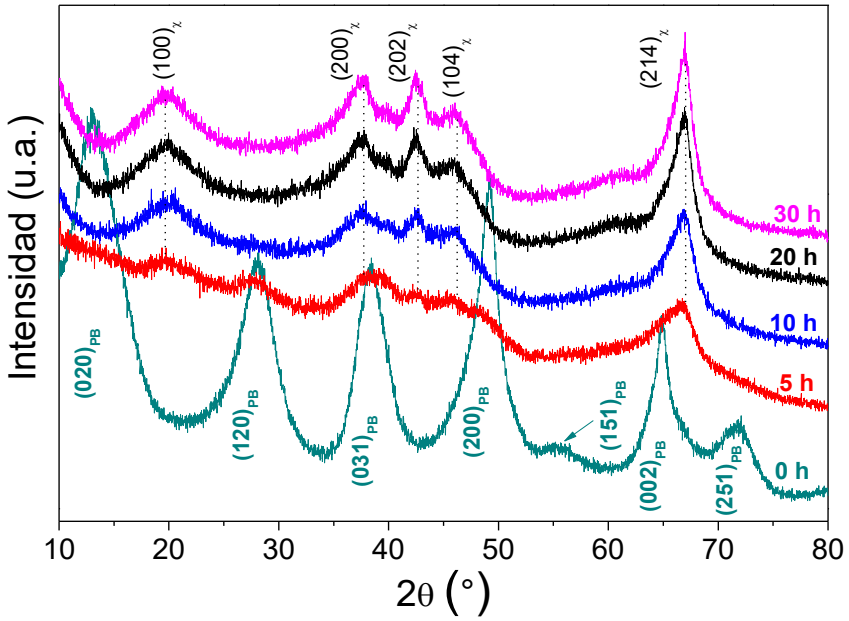


Figura 3.3 *Análisis DRX de los polvos de pseudoboehmita procesados por molienda mecánica por tiempos de 0 (pseudoboehmita en verde), 5, 10, 20 y 30 hr.*

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 3.4 se presentan las imágenes de la caracterización por microscopia de transmisión. La muestra analizada fue únicamente la de 30 hr de molienda debido a que exhibe una calidad cristalina mayor según los análisis de difracción de rayos X. Las imágenes de alta resolución que se observan en las figuras 3.4a y 3.4b muestran diferentes zonas donde se realizó la identificación de las distancias interplanares mediante el uso de software especializado. Con la medición de las distancias interplanares se determinó la presencia única de la fase χ-Al_2O_3, lo cual sugiere y confirma la transformación completa de la pseudoboehmita por molienda mecánica. Las distancias interplanares de la fase χ-Al_2O_3 que fueron identificadas de acuerdo a la carta cristalográfica 13-0373 JCPDS se observan en la en la Fig. 3.4 y han sido asignadas a los planos cristalinos (214) y (200).

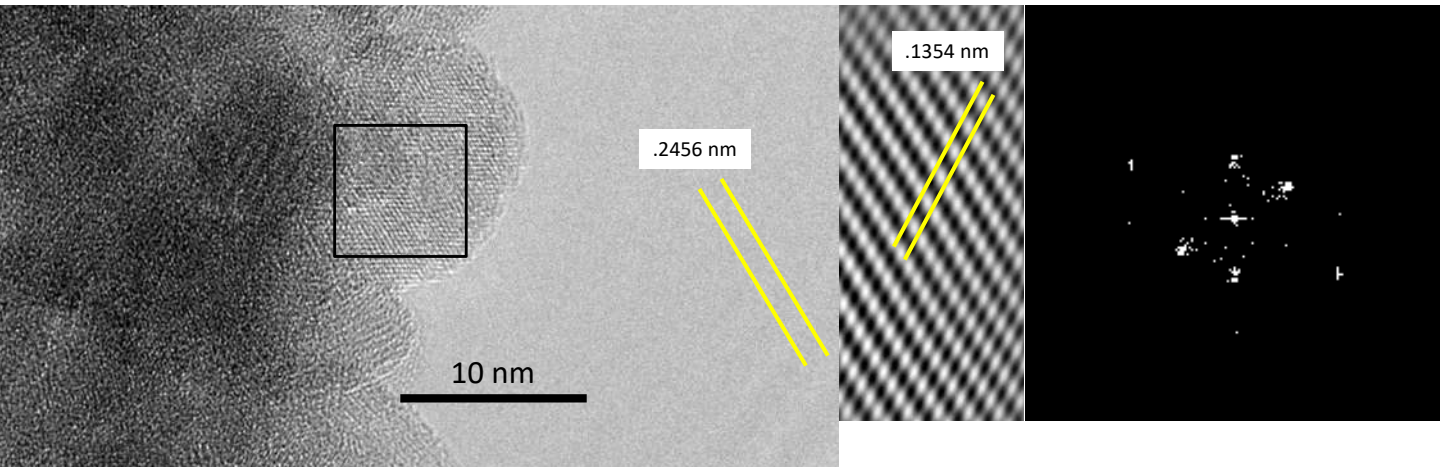


Figura 3.4 *Imágenes de HRTEM de la muestra molida por 30 hr.*

3.2.5 Análisis térmicos

En la Figura 3.5 se presentan los análisis DSC del polvo de pseudoboehmita procesado por 0 hr y 30 hr de molienda. El polvo de 0 hr nos permite identificar las principales transiciones de fase que ocurren durante un tratamiento térmico convencional de pseudoboehmita [75]. De manera similar a la boehmita, la pseudoboehmita atraviesa por diferentes transformaciones de fase cuando se aplica un tratamiento térmico: PB→γ→θ→δ y finalmente alcanza su fase térmicamente estable α-Al_2O_3 [476]. El perfil de flujo de calor de la muestra de 0 hr exhibe fluctuaciones endotérmicas y exotérmicas durante el calentamiento, que están asociadas a las transiciones de fase γ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3 y α-Al_2O_3. Estas transformaciones de

fase se detectan a ~400 ºC para γ-Al_2O_3, ~800 ºC para la fase δ-Al_2O_3 y ~1110 ºC para la fase α-Al_2O_3. Adicionalmente se puede observar la formación de una endoterma asociada al agua adsorbida físicamente alrededor de los 100 ºC. Eventos térmicos similares se encuentran reportados en la literatura para la boehmita y pseudoboehmita [757778]*. La transición asociada a la fase θ no fue detectada, probablemente debido a que se encuentra convolucionada con el pico exotérmico de la α-Al_2O_3. En contraste, la transición endotérmica observada para la muestra de 0 hr ya no se detecta en la trayectoria de flujo de calor de la muestra molida. La ausencia de esta endoterma puede explicarse en términos de la transición previa pseudoboehmita $\rightarrow$ χ-Al_2O_3 (ocurre durante la molienda mecánica), que de forma similar a la transición pseudoboehmita $\rightarrow$ γ-Al_2O_3, implica una pérdida de grupos hidroxilo o deshidroxilación. Por lo tanto, se puede concluir que el polvo molido por 30 hr pasó por un proceso de deshidroxilación mediante molienda mecánica.*

Por otro lado, se detectó una disminución significativa en la temperatura de transformación de la fase α-Al_2O_3 para el polvo molido por 30 hr, de ~1150 ºC a ~1050 ºC, que es aproximadamente ~100 ºC menos que la temperatura de transformación del polvo en verde. Este cambio en la temperatura de transformación puede explicarse en términos del tamaño de cristalita. Los cristales más grandes sugieren longitudes de enlace más cortas de Al-O y O-O, y por lo tanto, una unión más fuerte. Al mismo tiempo, los enlaces más fuertes dificultan la transición de una estructura a otra, lo que da como resultado el aumento de la temperatura de transformación. Como el tamaño de cristalita se reduce con el tratamiento de molienda, la energía de unión es menor y, por consiguiente, la transición de fase es más fácil. La disminución de la temperatura de transición para diferentes sistemas de polvos también ha sido reportada por otros investigadores [798013]*.*

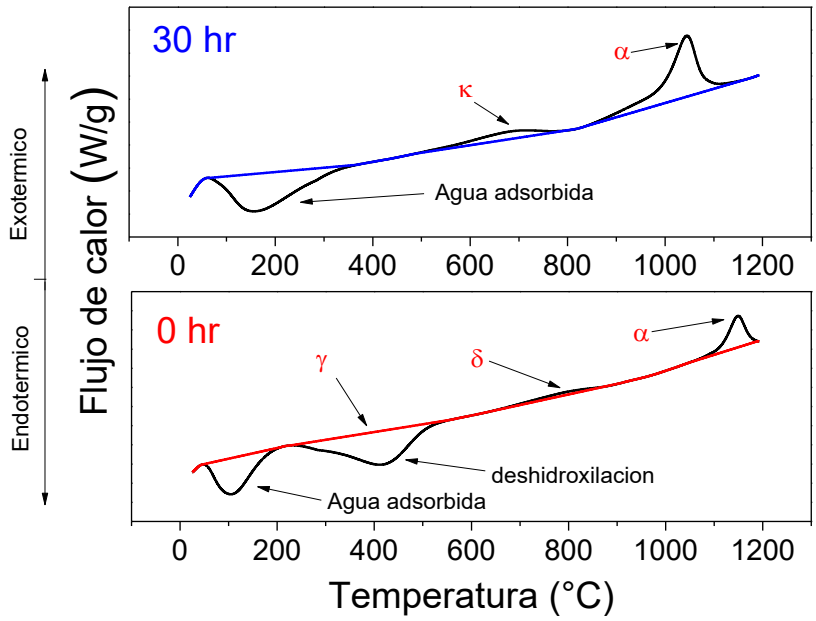


Figura 3.5 *Análisis DSC donde se muestra la descomposición térmica las transformaciones asociadas de los polvos procesados a 0 y 30 hr de molienda.*

La endoterma asociada al agua adsorbida encontrada a baja temperatura (50 ºC-300 ºC) se vuelve más amplia y se desplaza ligeramente a temperaturas más altas. Aquí, la ruptura de los enlaces Al-OH durante la molienda mecánica da como resultado agua molecular que se adsorbe de forma rápida y más fuerte sobre la superficie activada.

Los perfiles TGA registrados para polvos de 0 y 30 hr de molienda se muestran en la Figura 3.6. Comparativamente, las trayectorias de pérdida de peso registradas muestran cambios significativos tales como la diferencia en la pérdida de peso total y los desfasamientos en las temperaturas de pérdida de peso. Se encontró que la diferencia de pérdida de peso total entre los polvos de 0 y 30 hr de molienda era del 5% en peso. Esta diferencia en la pérdida de peso es congruente con la deshidroxilación previa, que se produjo durante la molienda mecánica.

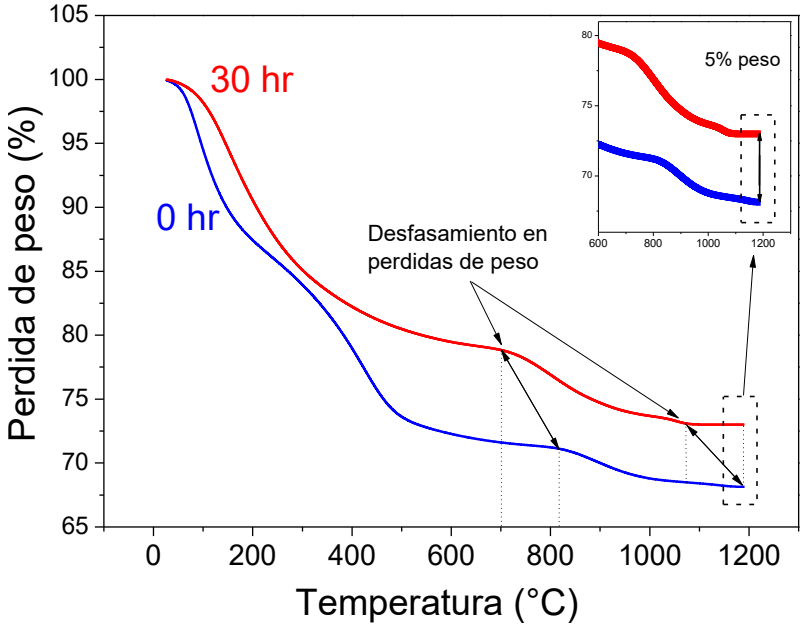


Figura 3.6 *Análisis TGA de los polvos procesados a 0 y 30 hr de molienda.*

La pérdida de peso total de los polvos fue de 27% y 32% para las muestras de 0 y 30 hr, respectivamente. Además, el polvo de 0 hr muestra retrasos importantes en las etapas de pérdida de peso después de los 600 ºC en comparación con la muestra 30 hr. La disminución de las cinéticas de pérdida de peso está directamente asociada a la liberación de los grupos hidroxilo y al tamaño de cristalita. Como el tamaño del cristalita es mayor para la muestra de 0 hr, los grupos hidroxilo ubicados en las capas internas están obligados a tomar un camino más largo para abandonar la estructura y, por lo tanto, el proceso de deshidroxilación se retrasa.

3.2.6 Calculo de la energía de activación

Para determinar el estado de activación de las muestras de polvo antes y después del procesamiento, se han realizado cálculos de la energía de activación mediante la aplicación del método de Kissinger. Los cálculos de la energía de activación para la transición de α-Al_2O_3 se llevaron a cabo para las muestras de 0 y 30 hr mediante la aplicación de la ecuación de Kissinger (ver ec.3.1) [17]*:*

$$ln\left(\frac{C}{T_p^2}\right) = \left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) + A \quad ec.\ 3.1$$

donde C es la velocidad de calentamiento, T_p es la temperatura de transformación, E_a es la energía de activación, R es la constante de gas y A es una constante. Para la estimación de la energía de activación, se utilizaron diferentes velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 ºC por minuto, las cuales se utilizaron para determinar la temperatura de transformación del pico exotérmico asociado a la transición de α-Al_2O_3. El cálculo de E_a se logra mediante la estimación de la pendiente de la gráfica $\left(\frac{C}{T_p^2}\right)$ vs $\left(\frac{1}{T_p}\right)$. La energía de activación estimada fue de 526 kJ/mol para el polvo de 0 hr y 347 kJ/mol para el polvo de 30 hr. La disminución en la energía de activación se atribuye a factores como la gran cantidad de defectos cristalinos presentes, la creación de nuevas superficies altamente energéticas y enlaces insatisfechos (dangling bonds), que pueden entenderse como fuentes de energía almacenada.

En la Figura3.7 se muestran comparativamente las trayectorias del flujo de calor junto con las representaciones de las energías de activación calculadas mediante el método de Kissinger.

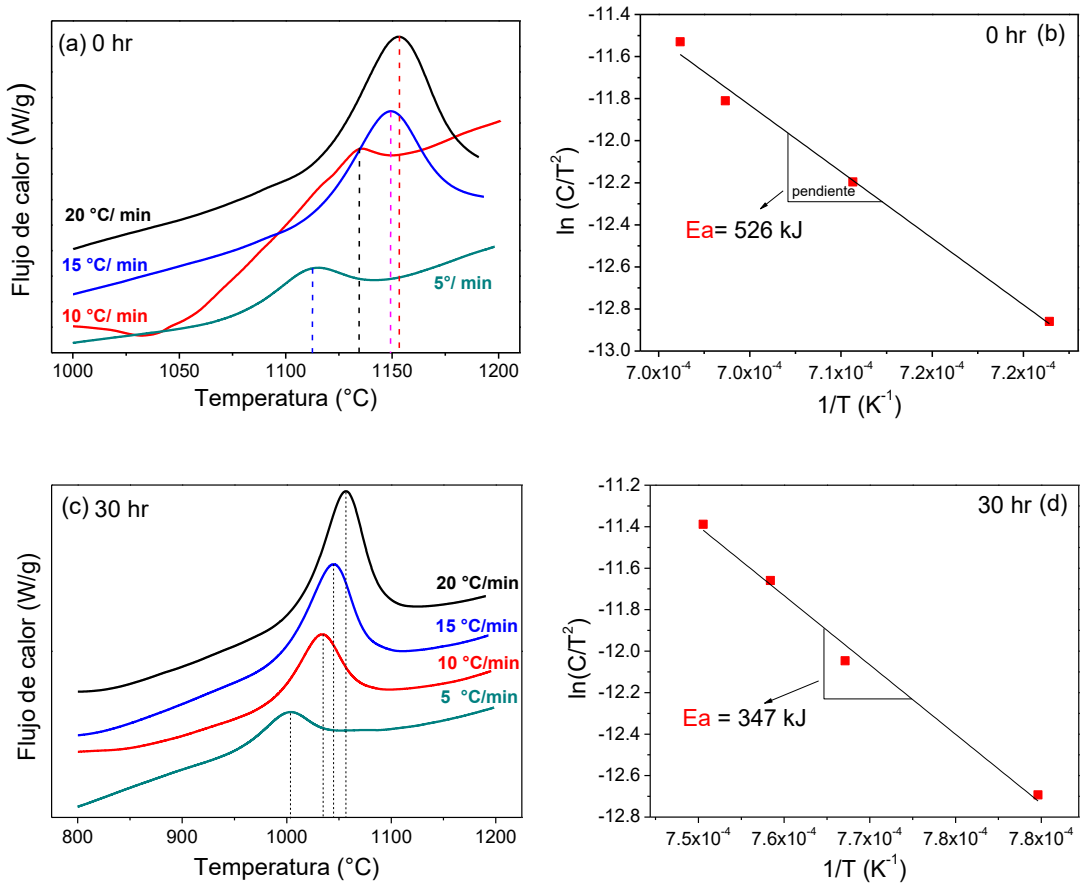


Figura 3.7 *Análisis DSC y gráficos para el cálculo de la energía de activación mediante el método de Kissinger. (a, b) 0 hr y (c, d) 30 hr.*

3.3 Conclusiones

En este trabajo, se ha estudiado la influencia de la molienda mecánica en la activación y transición de fase de pseudoboehmita mediante molienda mecánica de alta energía. La transformación de pseudoboehmita → χ-Al_2O_3 se produce gradualmente a partir de 5 hr de molienda. Las etapas de molienda posteriores hasta 30 hr promueven un incremento en la calidad de la estructura cristalina. Sorprendentemente, no se detectaron evidencias de contaminación después de la molienda, lo que hace de esta metodología una excelente opción para la producción de la alúmina de transición χ-Al_2O_3. Además, se demostró que después de la transformación de χ-Al_2O_3 el polvo permanece en un estado energético activado. La energía de

activación calculada para la transición α-Al_2O_3 fue de 526 kJ/mol para la muestra de 0 hr y de 347 kJ/mol después de 30 hr de molienda.

CAPITULO 4

Síntesis y caracterización de rubí mediante molienda mecánica a temperatura ambiente

En este trabajo se presenta un método único para sintetizar α-Al_2O_3 dopada con Cr^{+3} (rubí) a temperatura ambiente mediante molienda mecánica de pseudoboehmita y Cr_2O_3. El procesamiento por molienda promueve la transformación de pseudoboehmita en χ-Al_2O_3 y, posteriormente, la formación de fracciones de α-Al_2O_3 dopado con Cr^{+3}, que son identificadas mediante espectroscopía Raman. La presencia de α-Al_2O_3 se logra mediante la detección de las bandas Raman R_1 y R_2, que son inherentes al rubí. La formación de rubí se observa desde las primeras 5 hr de molienda, subsecuentemente conforme se incrementa el tiempo de molienda hasta un tiempo máximo de 30 hr se observa un aumento exponencial en la concentración de rubí en aproximadamente 13 órdenes de magnitud. La presencia de rubí también se confirma con HRTEM. Las tensiones residuales generadas en el rubí sintetizado después de 20 y 30 hr de molienda fueron -0.37 GPa y -0.55 GPa, respectivamente.

(El desarrollo experimental correspondiente a este capítulo se encuentra descrito en la sección 2.2 del Capítulo 2.)

4.1 Introducción

La alúmina es uno de los materiales cerámicos más abundantes y ampliamente utilizados en distintos campos de la industria, ciencia y tecnología, teniendo un gran número de aplicaciones, que van desde utensilios de cocina hasta su uso en catálisis, electrónica, medicina, óptica, aeroespacial, entre otras aplicaciones [81–83]*. La sobresaliente dureza, así como su alta estabilidad química y térmica hacen de la alúmina un excelente material para ser utilizado en condiciones extremas, tales como altas temperaturas, ambientes altamente corrosivos, tensiones de compresión, etc. Esto hace que la alúmina (Al_2O_3) sea una opción atractiva para usos diversos donde la palabra nano es un prefijo común* [84]*. Además de las notables características*

de la alúmina en el campo estructural, este óxido también puede formar una solución sólida de tipo sustitucional con el óxido de cromo (Cr_2O_3) [85,86]*, la cual es conocida como rubí cuando es de ocurrencia natural. La formación de esta solución sólida se da mediante la sustitución de los iones Al^{3+} por Cr^{3+} en los sitios octaédricos formados por la red de oxígeno* [87,88]*. La formación de la solución sólida implica una pequeña expansión de la red Al_2O_3, debido al radio iónico comparativamente mayor del Cr^{3+}.*

El rubí es bien conocido por su efecto luminiscente, que está asociada a la presencia de las bandas resonantes R_1 y R_2 que son conocidas por su sensibilidad a los cambios de temperatura y presión [89-90]*. Esta característica hace que el rubí sea un material altamente deseable, no solo como una piedra preciosa, sino también como un sensor con aplicaciones en condiciones extremas (por ejemplo, presión y temperatura). Convencionalmente, el rubí se sintetiza a partir de α-Al_2O_3 (corindón) con adiciones de Cr^{3+} a temperaturas de al menos 1200 °C.*

En este estudio se presenta una metodología única para sintetizar esta fase a temperatura ambiente a partir de pseudoboehmita y oxido de cromo (Cr_2O_3). Sin embargo, para la transformación completa, es necesario tratar térmicamente el material. Las transformaciones de fase identificadas después del procesamiento por molienda mecánica corresponden a las fases χ-Al_2O_3 y α-Al_2O_3, las cuales fueron detectadas mediante DRX y espectroscopía Raman.

4.2 Discusión de resultados

4.2.1 Análisis estructural por DRX

En la Figura 4.1 se presentan los espectros de DRX de la pseudoboehmita en verde y las muestras procesadas a diferentes tiempos de molienda mecánica. La evolución de la estructura cristalina fue monitoreada para todos los tiempos de molienda, detectándose la transformación completa de pseudoboehmita→χ-Al_2O_3 después de 30 hr de molienda. Inicialmente, la pseudoboehmita presenta 7 bandas características asociadas a los planos cristalinos (020), (120), (031), (200), (151), (002) y (251) de acuerdo con el patrón de referencia 21-1307 JCPDS. El Cr_2O_3 no se detecta debido a su baja concentración (0.2% en peso).

La Figura 4.1 muestra evidencias de cómo el tiempo de molienda provoca el ensanchamiento de las reflexiones de la pseudoboehmita, que se traduce en una reducción del tamaño de cristalita desde 5 hr de molienda. El tamaño de grano fue determinado por el método de Scherrer, resultando en valores de 7 y 4 nm para los polvos de pseudoboehmita en verde y aquellos procesados durante 20 hr, respectivamente. Por otro lado, los polvos procesados durante 30 h muestran un incremento en el tamaño grano, con un valor estimado de 6.5 nm. Este crecimiento es atribuido principalmente al incremento de las velocidades de difusión entre las partículas, así como a una gran cantidad de esfuerzos residuales introducidos en la estructura cristalina. Comparativamente, diversos investigadores han reportado resultados similares que muestran el crecimiento de grano durante el procesamiento por molienda mecánica, tanto en sistemas de naturaleza metálica como cerámica [71,91].

Por otro lado, las nuevas reflexiones detectadas después de 30 hr de molienda coinciden mayormente con las de la fase χ-Al_2O_3 según el patrón de referencia 13-0373 JCPDS. Las reflexiones detectadas fueron asociadas a los planos cristalinos (100), (200), (202), (104) y (214). En la muestra molida durante 20 hr se observa por primera vez la presencia de las reflexiones de χ-Al_2O_3, las cuales se desarrollan completamente después de 30 hr de molienda. Esta ruta de transformación de fase se presenta exclusivamente cuando la energía suministrada es de naturaleza mecánica. En contraste, cuando la transformación se lleva a cabo mediante la aplicación de un tratamiento térmico, la transición observada es PB→γ-Al_2O_3. Este comportamiento ha sido reportado previamente, aunque de manera escasa por algunos investigadores, principalmente por Takahiro Kozawa[71] *en su estudio de la formación de fases metaestables por molienda mecánica a partir de boehmita comercial.*

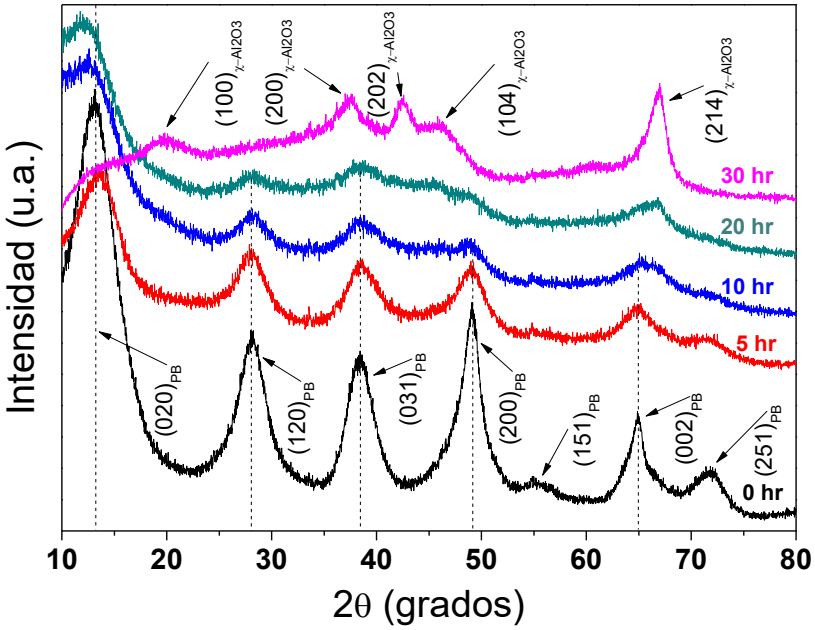


Figura 4.1 *Análisis de DRX de los polvos de pseudoboehmita en verde (0hr) y molidos por 5, 10, 15, 20 y 30 hr.*

4.2.2 Espectroscopía Raman y tamaño de cristalita

La Figura 4.2 muestra los espectros Raman de las muestras analizadas en el intervalo de frecuencia 300 a 800 cm^{-1}. Los polvos de pseudoboehmita en verde presentan los modos activos A_g, B_{1g} y B_{3g} que fueron asignados a las bandas más prominentes de la pseudoboehmita detectadas a frecuencias de 365 cm^{-1}, 488 cm^{-1} y 683 cm^{-1} [92]. Sólo un modo vibracional (A_{1g}: 563 cm^{-1}) pudo ser detectado para el Cr_2O_3 debido a su baja concentración en la mezcla de polvos (0.2 % peso).

La molienda mecánica afectó la estructura de la pseudoboehmita, generando que las bandas vibracionales se desplazaran a frecuencias más bajas y disminuyeran en intensidad, lo que sugiere una reducción en la calidad cristalina de esta fase, así como una disminución del tamaño de grano. La banda A_{1g} del Cr_2O_3 se desvanece con el incremento del tiempo de molienda y es detectada hasta un tiempo máximo de 10 hr de molienda. Posteriormente, a un tiempo de molienda de 20 hr la banda A_{1g} es indetectable debido a la ruptura del Cr_2O_3, que al

mismo tiempo, genera iones Cr^{3+} que sustituyen a los iones de Al^{+3} de la estructura base, ocupando los intersticios octaédricas formados por la red de oxígeno.

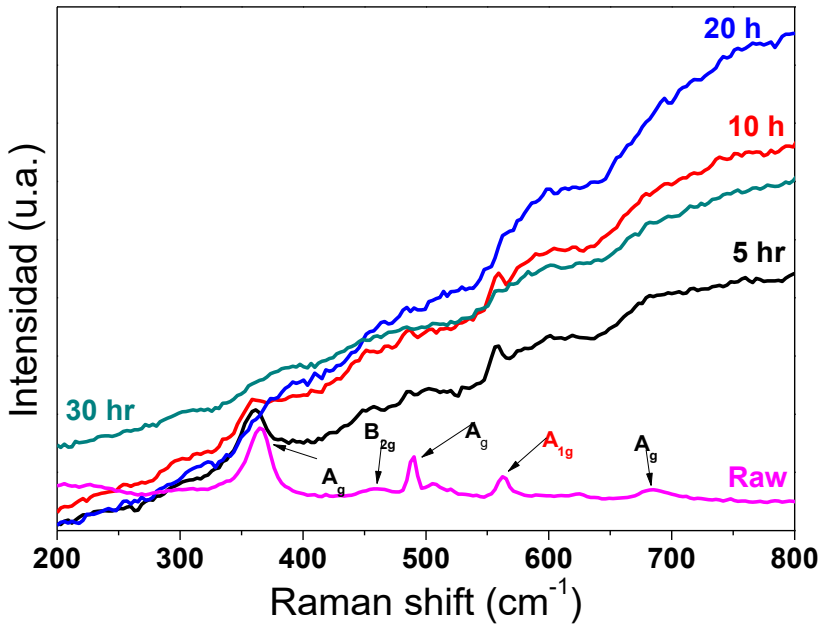


Figura 4.2 *Espectros Raman de los polvos de pseudoboehmita-Cr_2O_3 a tiempos de molienda de 0 hr, 5 hr, 10 hr, 20 hr y 30 hr. Las mediciones se realizaron en un rango el rango de 200 cm^{-1} - 800 cm^{-1} con una fuente laser de 532 nm.*

Esto puede explicarse en términos de la teoría del campo cristalino: la energía de estabilización del campo cristalino, de sus siglas en inglés CFSE (Crystal Field Stabilization Theory), presenta su máximo en el caso de los sitios octaédricos d3(Cr^{3+}) [93], por lo tanto, sugiere que los cationes Cr^{3+} se localizan principalmente en los sitios octaédricos.

La Figura 4.3 muestra los análisis Raman todas las muestras procesadas para un intervalo de 4300 cm^{-1}-4500 cm^{-1}. Los resultados muestran la presencia de las bandas luminiscentes R_1 y R_2 que son características de la solución solida formada entre la fase α-Al_2O_3 y el Cr^{+3}. Este efecto luminiscente es una emisión óptica definida por las transiciones electrónicas entre los estados $^4A_2$ (estado base), $^4T_2$ (estado de corta duración) y ^2E (estado metaestable)[88]. Ambas bandas, R_1 y R_2, son fácilmente detectadas en todas las muestras, a excepción de los polvos en verde. La intensidad y definición de ambas bandas aumenta con el

tiempo de molienda, lo que sugiere de un incremento en la concentración de iones Cr^{3+} dentro de la estructura de la α-Al_2O_3.

La definición de las bandas R_1 y R_2 está relacionada con el incremento de la cristalinidad de la solución sólida, que se traduce en la extinción de la banda A_{1g} de Cr_2O_3 (ver Figura 4.2). El aumento en la cristalinidad se asocia a la formación de pequeñas cantidades de α-Al_2O_3 que no son detectables por DRX. Aquí es importante expresar que la detección de las líneas luminiscentes fuertes y bien resueltas R_1 y R_2 confirma inequívocamente la presencia de α-Al_2O_3. A. Patra [94] reportó los espectros Raman obtenidos del análisis de las fases metaestables δ-Al_2O_3 y θ-Al_2O_3 cuando se encuentran en solución solida con el Cr^{3+}. Los resultados obtenidos demuestran que las bandas R_1 y R_2 se forman únicamente con la fase α-Al_2O_3, mientras que cuando la matriz consiste en una fase metaestable, se origina una sola banda de gran amplitud. Basados en este antecedente, se puede afirmar indirectamente la formación de pequeñas cantidades no cuantificables de α-Al_2O_3 producidas por molienda mecánica.

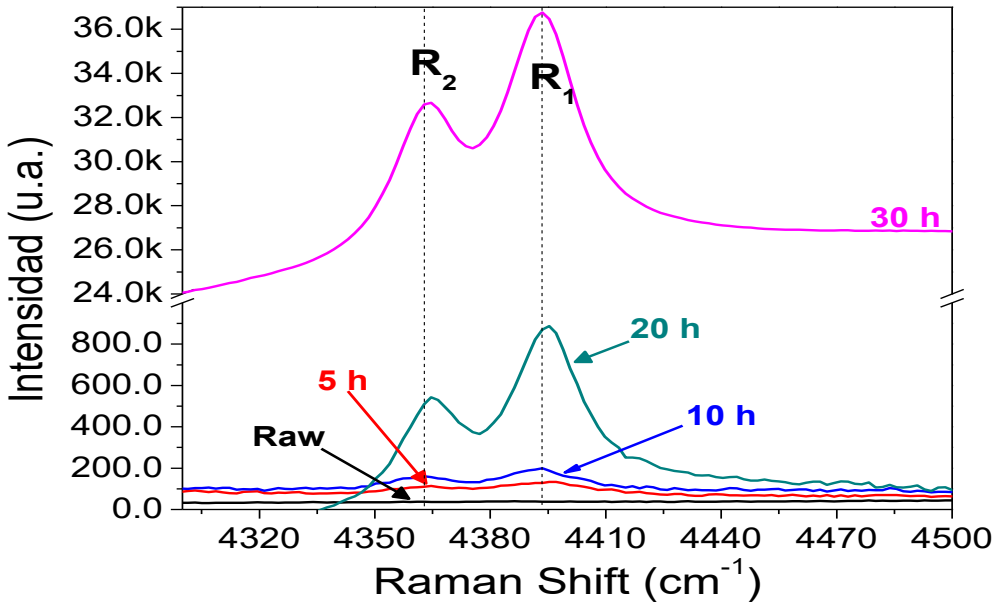


Figura 4.3 *Espectros Raman de los polvos de pseudoboehmita-Cr_2O_3 a tiempos de molienda de 0 hr, 5 hr, 10 hr, 20 hr y 30 hr. Las mediciones se realizaron en un rango el rango de 4300 cm^{-1}- 4500 cm^{-1} con una fuente laser de 532 nm.*

En la Figura 4.4 se encuentran graficadas las intensidades de las bandas R_1 y R_2 en función del tiempo de molienda. El comportamiento observado muestra que la formación de la solución sólida aumenta linealmente hasta 20 hr de molienda, y después de 30 hr, la intensidad aumenta abruptamente de manera exponencial. La intensidad de las bandas R_1 y R_2 aumenta en una magnitud de aproximadamente 13 órdenes durante los lapsos de molienda de 20 a 30 hr.

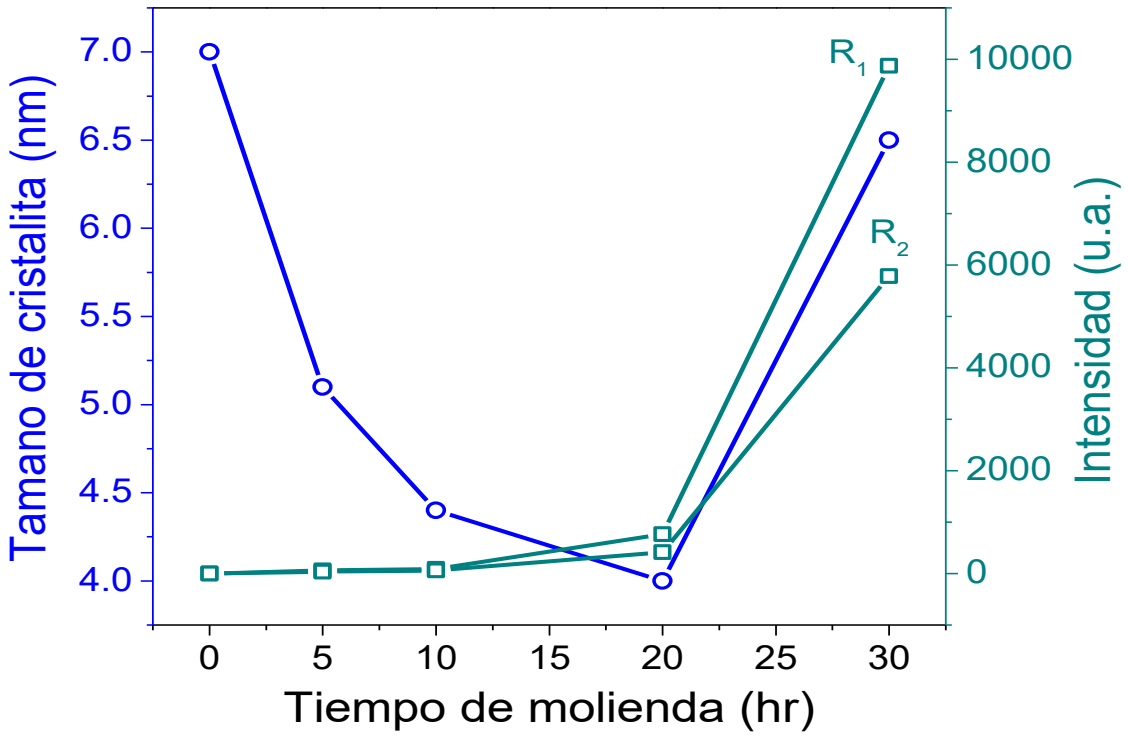


Figura 4.4 *Cambio de intensidad de las bandas Raman (R_1 y R_2) y tamaño del grano en función del tiempo de molienda. Obsérvese la diferencia de intensidad para los espectros obtenidos en las muestras molidas durante 20 y 30 hr.*

4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización por HRTEM de los polvos procesados por 30 hr de molienda se muestra en las Figura 4.5, las cuales demuestran la coexistencia de las fases χ-Al_2O_3 y α-Al_2O_3. Los planos identificados después de las mediciones fueron (200) y (104) para la fase χ-Al_2O_3 y

(113) para χ-Al_2O_3. Con estas mediciones se confirma la formación de la fase α-Al_2O_3 mediante un procesamiento puramente mecánico.

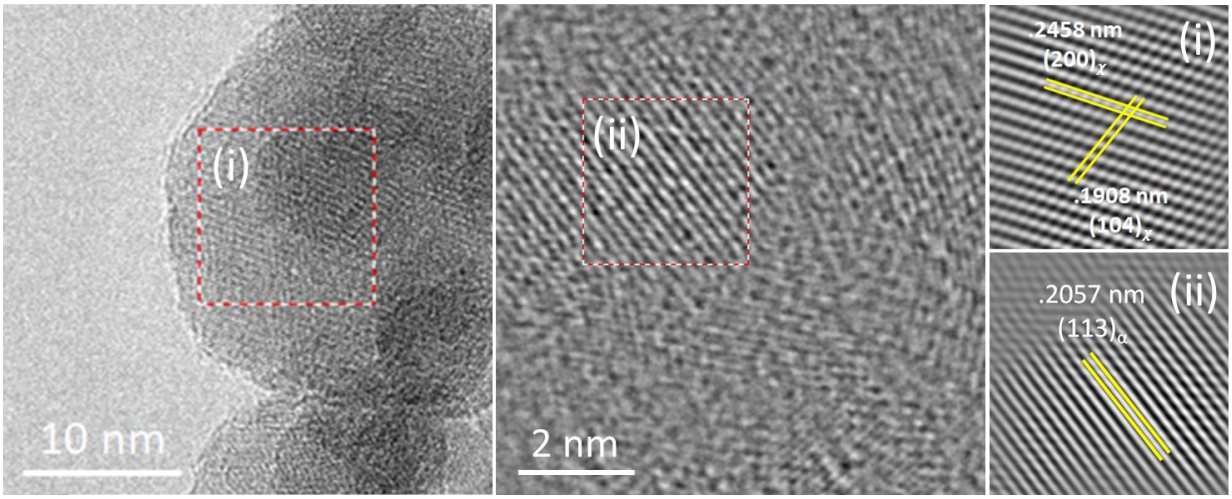


Figura 4.5 *Imágenes de alta resolución e identificación de distancias interplanares de las fases χ-Al_2O_3 y α-Al_2O_3 en los polvos procesados por 30 hr de molienda.*

Aunque el grado de conversión de α-Al_2O_3 obtenido únicamente por molienda mecánica es mínimo, la aportación de la presente investigación hasta este punto está dirigida a la formación de una solución sólida a partir de la pseudoboehmita y el Cr_2O_3, que posteriormente será transformada completamente a la fase α-Al_2O_3 mediante tratamientos térmicos.

4.2.4 Análisis Térmicos (DTA)

En la Figura 4.6 se presentan los análisis DTA de los polvos en verde y aquellos procesados por 30 hr de molienda. El perfil de flujo de calor de los polvos en verde permite identificar las principales transiciones que ocurren durante el tratamiento térmico de la pseudoboehmita. Como se muestra en la literatura, la pseudoboehmita atraviesa por diferentes transformaciones de fase cuando es sometida a un tratamiento térmico, produciendo las aluminas metaestables γ, θ y δ, y finalmente la fase térmicamente estable α-Al_2O_3. Las fluctuaciones endotérmicas y exotérmicas que se hacen presentes durante el calentamiento están asociadas a las transiciones de fase γ-Al_2O_3 y α-Al_2O_3. Estas transformaciones de fase se detectaron a ~400 ºC para la γ-Al_2O_3 (deshidroxilación) y ~1110 ºC para el α-Al_2O_3. Las transiciones asociadas a las fases δ y θ no fueron detectadas, ya que estos cambios no están

asociados con un flujo significativo de calor. Después de 30 hr de molienda la transición endotérmica asociada al proceso de deshidroxilación no es detectada. Esto confirma que la deshidroxilación tuvo lugar durante la molienda mecánica. De manera conjunta, se detectó una disminución significativa en la temperatura de transformación de la fase α-Al_2O_3 de ~1110 ºC a ~1000 ºC en los polvos molidos durante 30 hr, lo que es ~110 ºC por debajo de la temperatura de transformación de los polvos en verde. Esto se atribuye principalmente a la gran cantidad de superficies altamente reactivas, así como a una alta concentración de defectos cristalinos creados durante el proceso de molienda, que reducen la barrera de energía libre necesaria para la formación de la fase α-Al_2O_3.

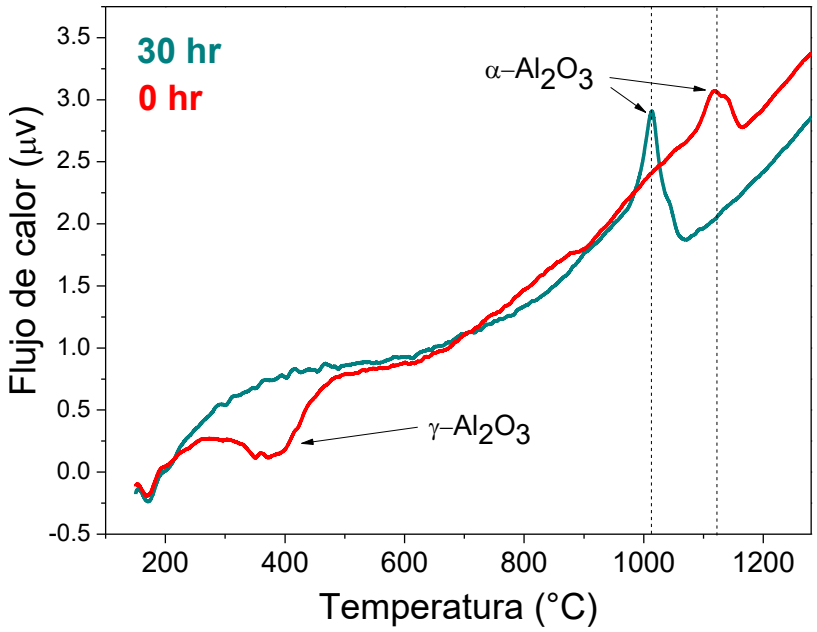


Figura 4.6 *Análisis térmico diferencial (DTA) de los polvos en verde (0 hr) y procesados por 30 hr de molienda.*

En la Figura 4.7 se presentan los espectros Raman de las fases pseudoboehmita y α-Al_2O_3, esta última, corresponde a la muestra de 0 hr obtenida después del tratamiento térmico aplicado durante el análisis térmico de la Figura 4.6. Después del tratamiento térmico se observa una transformación completa de la pseudoboehmita a α-Al_2O_3. En ambas estructuras se detectaron todas las bandas vibracionales de los modos activos Raman según la base de datos Bilbao Crystallographic Server [92].

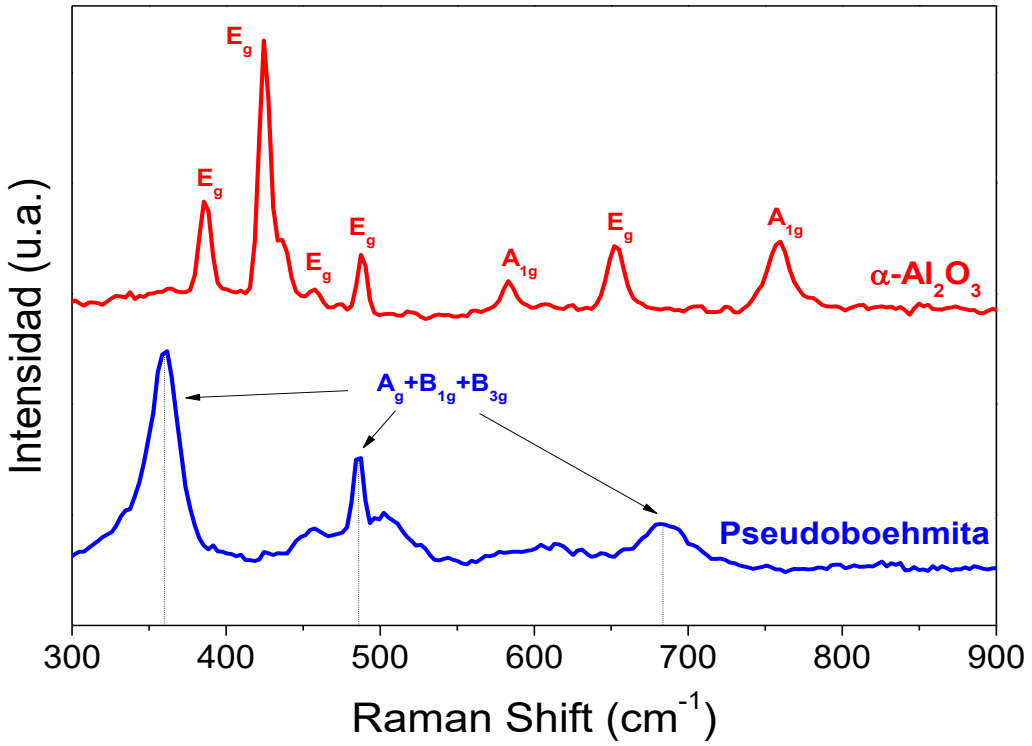


Figura 4.7 *Espectros Raman de las fases pseudoboehmita y* α*-*Al_2O_3 *obtenidos con una fuente laser de 532 nm.*

En la Figura 4.8 se analiza la diferencia de intensidad que existe entre las bandas Raman R_1 *y* R_2 *de la muestra procesada por 30 hr de molienda, antes y después de ser tratada térmicamente. Como ya se demostró en la Figura 4.3, la molienda mecánica promueve la formación de la solución solida entre los compuestos* Al_2O_3 *y el* Cr_2O_3*, generando las bandas luminiscentes* R_1 *y* R_2*. Sin embargo, la molienda mecánica hasta 30 hr solo produce una transformación parcial de la fase* α*-*Al_2O_3*, la cual se ve reflejada en una intensidad mucho menor de las bandas* R_1 *y* R_2 *en comparación a la intensidad que se produce por una transformación de fase completa después del tratamiento térmico.*

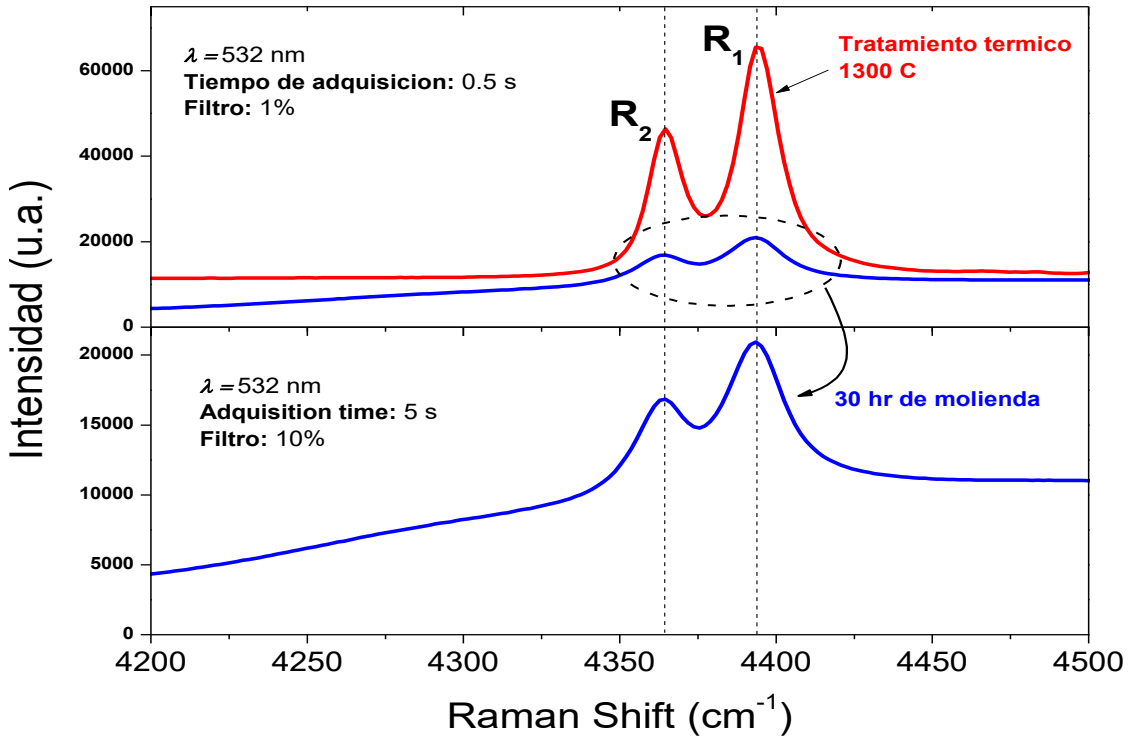


Figura 4.8 *Espectros Raman donde se muestran las bandas resonantes R_1 y R_2 de la solución solida formada por molienda mecánica (30 hr) y por tratamiento térmico convencional (1300 ºC).*

4.2.5 Cálculo de esfuerzos residuales

Como una característica adicional, se puede observar la Figura 4.9 donde se muestra el desplazamiento de las líneas luminiscentes R_2 y R_1, el cual se encuentra asociado a los esfuerzos residuales presentes en la estructura cristalina. Los esfuerzos residuales son un factor de suma importancia en el desempeño de materiales estructurales como barreras térmicas, recubrimientos anticorrosivos y materiales en volumen. La acumulación de esfuerzos residuales afecta la integridad mecánica del material, y eventualmente la causa la falla del mismo. En este estudio, se presentan los resultados de la estimación de los esfuerzos residuales para las muestras procesadas durante 20 y 30 hr en comparación con una muestra de referencia (libre de esfuerzos). La muestra de referencia se preparó mediante un tratamiento térmico que se realizó en una muestra de pseudoboehmita+Cr_2O_3 a 1300 ºC durante 2 hr. Este tratamiento térmico es suficiente para desarrollar completamente la solución sólida entre la α-Al_2O_3 y el Cr_2O_3. La

medición del desplazamiento en las bandas R_1 y R_2 está ligado a los esfuerzos residuales presentes en la solución sólida [3331].

La estimación de los esfuerzos residuales para las muestras procesadas durante 5 hr y 10 hr no se presenta debido a la baja intensidad y definición de las bandas, lo cual compromete la confiabilidad de las mediciones. Las tensiones residuales se calcularon sobre la base del R_1 debido a su mayor intensidad. Las magnitudes de desplazamiento de la banda R_1 (ΔR_1) fueron de 2.8 cm^{-1} y 4.2 cm^{-1} para las muestras de 20 y 30 hr de molienda, respectivamente. La estimación de los esfuerzos residuales se llevó a cabo utilizando la ec.4.1, donde $\Delta\nu$ es el cambio de frecuencia en cm^{-1}, P es la presión en GPa y -7.59 es la constante piezo-espectroscópica. Los valores calculados fueron de -0.37 GPa y -0.55 GPa para las muestras de 20 y 30 hr, respectivamente.

$$\Delta\nu = -7.59P \qquad (4.1)$$

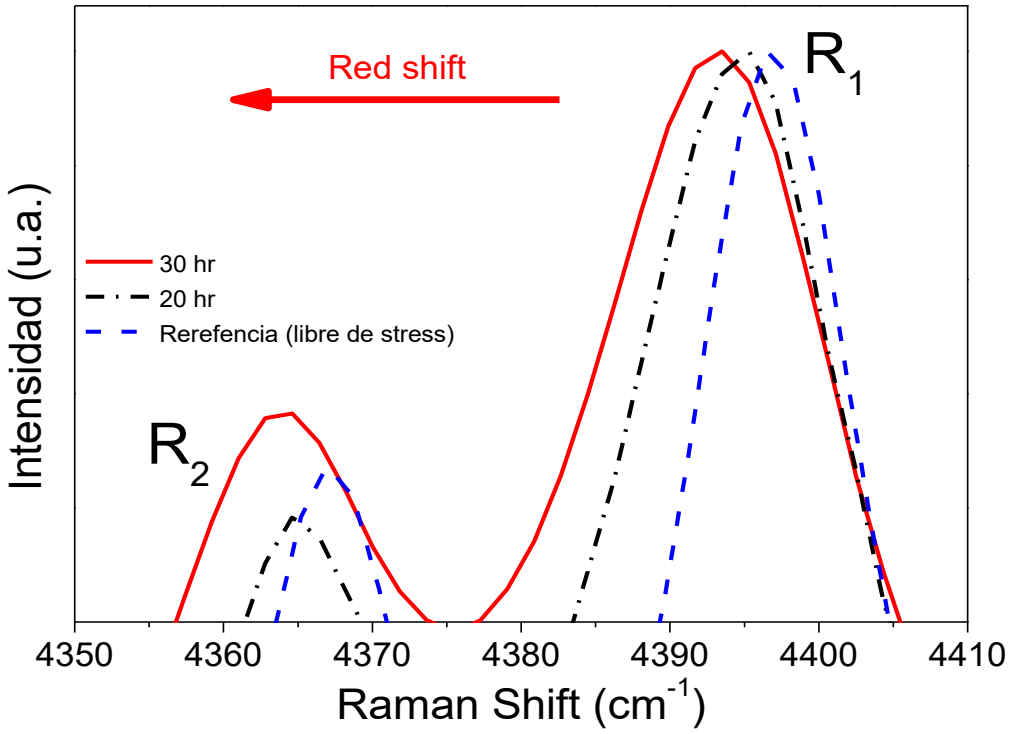


Figura 4.9 *Espectros Raman donde se muestran las bandas R_1 y R_2 de los polvos en verde en comparación a los polvos de 20 y 30 hr de molienda.*

4.3 Conclusiones

En este trabajo se presenta un método único para sintetizar α-Al_2O_3 dopada con Cr^{3+} (rubí) a temperatura ambiente mediante molienda mecánica de pseudoboehmita y Cr_2O_3. El procesamiento por molienda promueve la transformación de pseudoboehmita en χ-Al_2O_3, y posteriormente, la formación de una fracción de α-Al_2O_3 dopada con Cr^{3+}, que es detectada mediante espectroscopía Raman. La presencia de α-Al_2O_3 se logra mediante la detección de las bandas Raman R_1 y R_2, que son inherentes al rubí. Tiempos cortos de 5 horas son suficientes para iniciar la formación de rubí, mientras que tiempos de molienda mayores de hasta 30 hr da como resultado un aumento exponencial de su concentración en aproximadamente 13 órdenes de magnitud. Los análisis térmicos demostraron que existe una reducción significativa en la temperatura de transformación de la α-Al_2O_3 por efecto de la molienda. El método de luminiscencia espectroscópica demostró ser un método adecuado para efectuar una estimación rápida sencilla de los esfuerzos residuales acumulados en el polvo de rubí.

CAPITULO 5

Síntesis y caracterización de compósitos de α-Al_2O_3 dopada con Cr^{3+} y reforzado con cenizas de fulereno densificados por la técnica CAPAD

Este estudio está dirigido a la fabricación de compósitos de matriz α-$Al_{(2-x)}O_3$-Cr_x reforzada con cenizas de fulereno para la obtención de un material multifuncional. Los materiales precursores utilizados fueron γ-Al_2O_3, Cr_2O_3 y cenizas de fulereno comerciales. La mezcla de los polvos precursores fueron homogenizados por molienda mecánica para su posterior densificación. La densificación de los polvos se llevó a cabo en un equipo de sinterización CAPAD a una temperatura de 1500 ºC. Los materiales consolidados fueron caracterizados por difracción de rayos x, espectroscopia de fluorescencia, flujo de corriente, microdureza Vickers y espectroscopía Raman. Adicionalmente, se realizó el refinamiento Rietveld para determinar el efecto de Cr^{3+} en la estructura cristalina de la α-Al_2O_3. Los resultados obtenidos muestran que el compósito fabricado presenta características funcionales como luminiscencia y conductividad eléctrica, mientras mantiene la dureza característica de la fase α-Al_2O_3.

(El desarrollo experimental correspondiente a este capítulo se encuentra descrito en la sección 2.3 del Capítulo 2.)

5.1 Introducción

En los últimos años se han investigado intensamente los materiales derivados de carbón, principalmente estructuras como nanotubos, láminas de grafeno y fulerenos, las cuales han demostrado tener una gran variedad de aplicaciones no solo estructurales, sino funcionales. Los diferentes tipos de nanoestructuras de carbono presentan propiedades sobresalientes en comparación con los materiales de uso convencional, como flexibilidad, baja densidad, valores elevados de conductividad eléctrica, etc [95,96]*. Investigaciones recientes han demostrado que las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de algunos materiales pueden incrementarse de*

manera substancial debido a la adición estructuras de carbono como nanotubos, láminas de grafeno y fulerenos [97–99]*. Sin embargo, estas estructuras conllevan procesos de síntesis complicados y costosos, además de presentar un rendimiento muy bajo en su producción.*

Recientemente, algunos investigadores han reportado resultados interesantes dirigidos al refuerzo y funcionalización de materiales tanto de base metálica como cerámica mediante la adición de pequeñas cantidades de cenizas de fulereno[11,100]*. Las cenizas de fulereno son generadas como residuos de sus procesos de síntesis, los cuales se obtienen en grandes cantidades debido a los bajos rendimientos de las técnicas actuales, y para los cuales, no hay una aplicación específica para la cual estén destinados. Por lo tanto, el coso de las cenizas de fulereno es considerablemente menor que cualquiera de las nanoestructuras de carbono mencionadas previamente. Además, su utilización en la formación de materiales compósitos ha demostrado incrementos en las propiedades mecánicas y funcionales equivalentes o incluso superiores a las obtenidas con nanotubos de carbono.*

En este trabajo se utilizaran cenizas de fulereno para el reforzamiento mecánico y funcionalización de materiales cerámicos de matriz α-$Al_{(2-x)}O_3$-Cr_x*, utilizando como materiales precursores la pseudoboehmita,* Cr_2O_3 *y cenizas de fulereno para la fabricación de materiales multifuncionales.*

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Caracterización estructural por DRX

En la Figura 5.1 se muestran los espectros DRX de la mezcla de polvos γ-Al_2O_3-Cr_2O_3-*CF después de su procesamiento por molienda mecánica por un tiempo de 10 hr. Además, se presentan los espectros de las cenizas de fulereno (CF) y la fase pura* γ-Al_2O_3 *a manera de comparación. Los resultados obtenidos elucidan el efecto de la energía suministrada por medios mecánicos, induciendo la transformación de fase* $\gamma \rightarrow \theta$ *y el inicio de la transición* $\theta \rightarrow \alpha$*. Después de 10 hr de molienda mecánica se detectaron las reflexiones asociadas a los planos de la fase* α-Al_2O_3 *(012), (113) y (116), lo que confirma la presencia de esta fase. Aquí es importante mencionar, que la fase* α-Al_2O_3 *requiere de altas temperaturas (~1200 ºC) para*

desarrollarse, mientras que por medios mecánicos la misma transformación puede ser alcanzada a temperatura ambiente. Esta transformación ya ha sido reportada anteriormente por otros investigadores, utilizando diferentes molinos así como diferentes medios de molienda [1017670]*. Las cenizas de fulereno y el Cr_2O_3 no son detectadas debido a su baja concentración (CF≤3% peso y Cr_2O_3≤0.1%peso).*

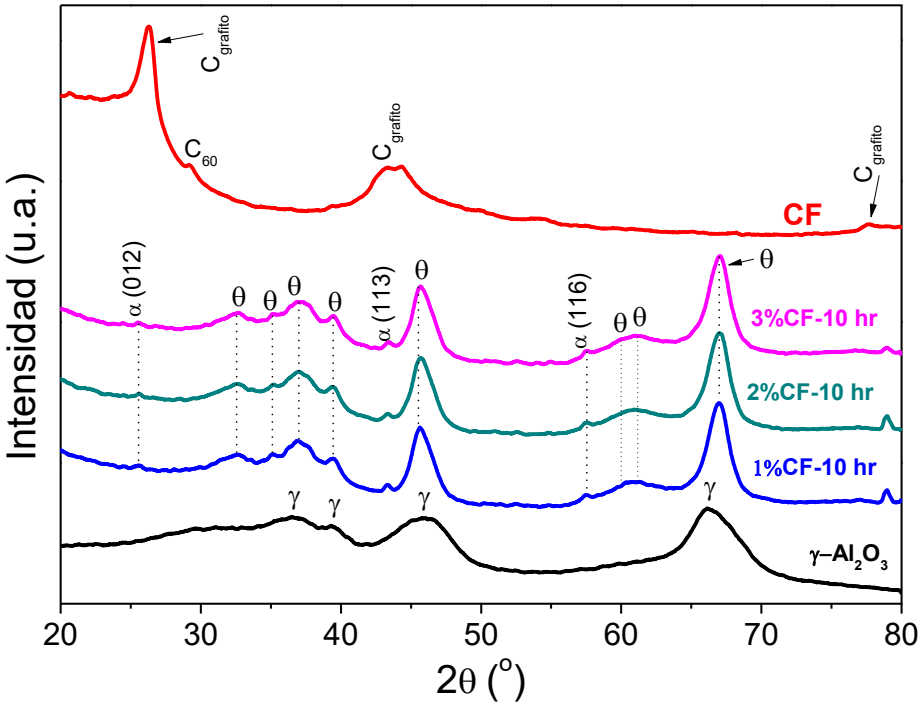


Figura 5.1 *Espectros de DRX. a) Gamma alúmina (**γ**-Al_2O_3), b) **γ**-Al_2O_3-Cr_2O_3-1%CF, c) **γ**-Al_2O_3-Cr_2O_3-2%CF, d) **γ**-Al_2O_3-Cr_2O_3-3%CF y e) Cenizas de fulereno (CF).*

Las estructuras cristalinas asociadas a las diferentes aluminas (γ, θ y α) que se observan durante el procesamiento mecánico se muestran en la Figura 5.2.

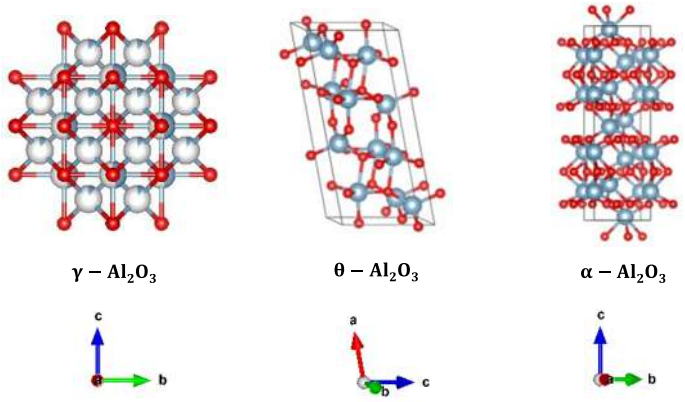


Figura 5.2 *Estructuras 3D de las aluminas de transición* ***γ*** *y* ***θ*** *y la fase estable térmicamente α-Al_2O_3 simuladas con el programa VESTA.*

En la Figura 5.3 se visualizan los espectros de DRX de las muestras sinterizadas para las composiciones de las mezclas de polvos observadas en la Figura 5.1. Posterior a la etapa de sinterización la única fase presente detectada es la α-Al_2O_3, lo cual sugiere una transformación completa de las fases de transición γ-Al_2O_3 y θ-Al_2O_3.

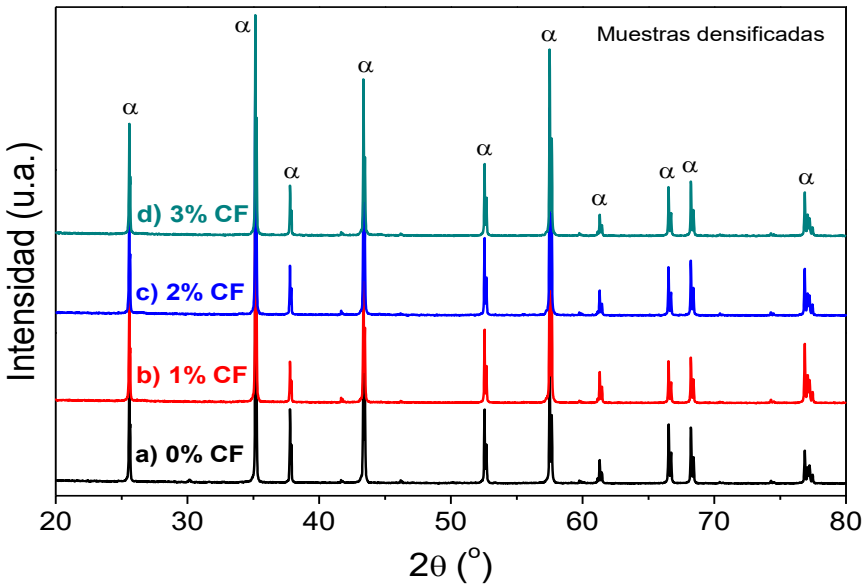


Figura 5.3 *Espectros de DRX de muestras densificadas mediante la técnica de sinterización CAPAD. a)* ***α****-Al_2O_3, b)* ***α****-$Al_{(2-X)}O_3$-Cr_x-1%CF, c)* ***α****-$Al_{(2-X)}O_3$-Cr_x-2%CF y d)* ***α****-$Al_{(2-X)}O_3$-Cr_x-3%CF.*

5.2.2 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld de la muestra α-$Al_{(2-X)}O_3$-Cr_x-3%CF *se presenta en la Figura 5.4. Los parámetros obtenidos después del refinamiento muestran que existe un incremento mínimo en los parámetros de red de la* α-Al_2O_3. *Este incremento, aunque mínimo, es atribuido a la introducción de los iones de* Cr^{3+} *en la estructura de la alúmina, lo que genera una expansión de la estructura debido al radio iónico mayor del* Cr^{3+} *en comparación al del* Al^{3+}. *Los parámetros de red teóricos y calculados por el refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 5.1. También se presentan los valores de los residuales* R_p, R_{wp}, R_{exp} *y el factor de correlación* x^2 *en la Tabla 5.2.*

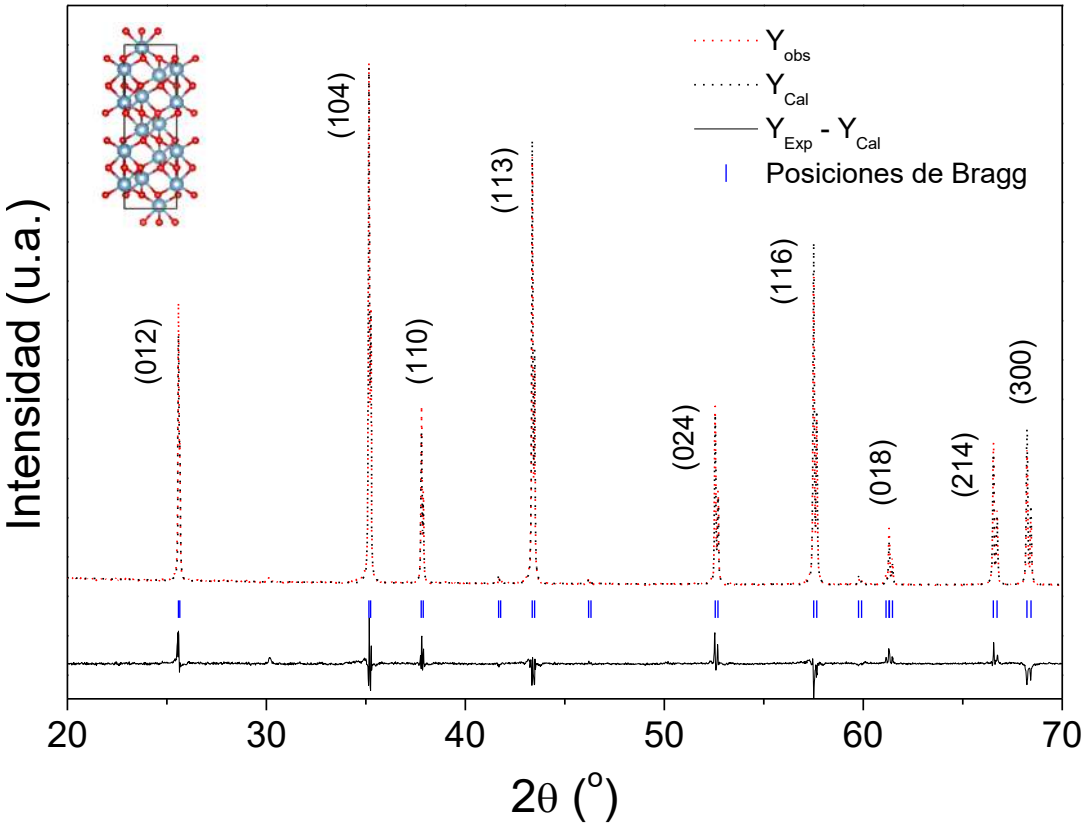


Figura 5.4 *Refinamiento Rietveld de la muestra* $\boldsymbol{\alpha}$-$Al_{(2-X)}O_3$-Cr_x-3%CF. *El refinamiento se realizó con el programa FullProf.*

Tabla 5.1 *Parámetros de red teóricos y calculados con el refinamiento Rietveld.*

Parámetro de red	***Teórico***	***Rietveld***
a (Å)	*4.757690*	*4.757700*
b (Å)	*4.757690*	*4.757700*
c (Å)	*12.99310*	*12.99320*
Alfa=beta	*90.00000*	*90.00000*
gamma	*120.0000*	*120.0000*

Tabla 5.2 *Residuales y factor de correlación del refinamiento Rietveld.*

Residuales	
R_p	*9.73*
R_{wp}	*12.9*
R_{exp}	*13.83*
x^2	*2.16*

5.2.3 Espectroscopía Raman para la detección de esfuerzos residuales

La Figura 5.5 muestra comparativamente el efecto de los esfuerzos residuales generados en el centro de una indentación Vickers mediante el desplazamiento de las bandas Raman R_1 y R_2. Este mecanismo es utilizado con frecuencia en diferentes técnicas de medición de presión. Normalmente, las bandas R_1 y R_2 se encuentran a frecuencias de 4396.6 cm^{-1} y 4366.8 cm^{-1} cuando la estructura se encuentra en un estado libre de esfuerzos, y sufren desplazamientos progresivos en función de la magnitud de la presión o esfuerzos residuales a la que se encuentran sometidos. En la Fig.5.5 se muestra el desplazamiento que sufrió la muestra Al_2O_3-3%CF sobre una indentación Vickers con una carga de 1 kg. La magnitud resultante del desplazamiento por esfuerzos residuales fue de ~10 cm^{-1} (4396.6 cm^{-1} a 4386.6 cm^{-1} por para R_1 y 4366.8 cm^{-1} a 4356.8 cm^{-1} para R_2).

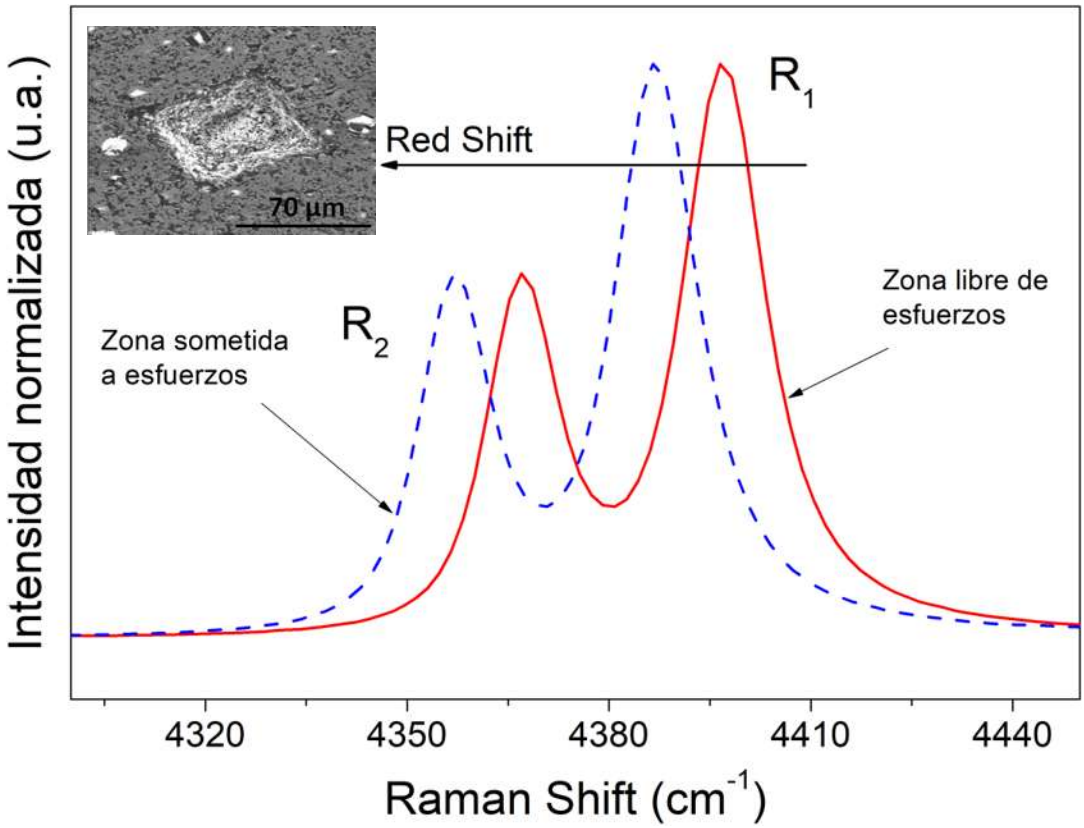


Figura 5.5 *Espectro Raman de la muestra α-Al_2O_3-3%CF en una zona libre de esfuerzos y una zona con esfuerzos residuales generados por una indentación tipo Vickers que se muestra en el recuadro superior izquierdo.*

5.2.4 Mediciones de flujo de corriente y Microdureza Vickers

Las mediciones de flujo de corriente se encuentran graficadas en la Figura 5.6.a. La alúmina es un aislante ideal que no permite el flujo de la corriente eléctrica, sin embargo, las cenizas de fulereno mezcladas apropiadamente y en una cantidad adecuada pueden cambiar la naturaleza no conductora de la alúmina al formar un material compósito, sin afectar significativamente sus propiedades mecánicas. El flujo de corriente registrado fue prácticamente nulo para las muestras con un contenido de CF de 1% y 2%, sin embargo, el compósito con 3% de CF muestra un valor de flujo considerable de ~.020 Amp de un flujo de corriente total administrado de 0.1 Amp. En la Fig.5.6b se encuentran graficados los valores de dureza Vickers para los compósitos de todas las composiciones de CF. Los resultados muestran que la adición de CF a concentraciones ≤ 3% en peso de CF no deteriora significativamente la dureza de la alúmina.

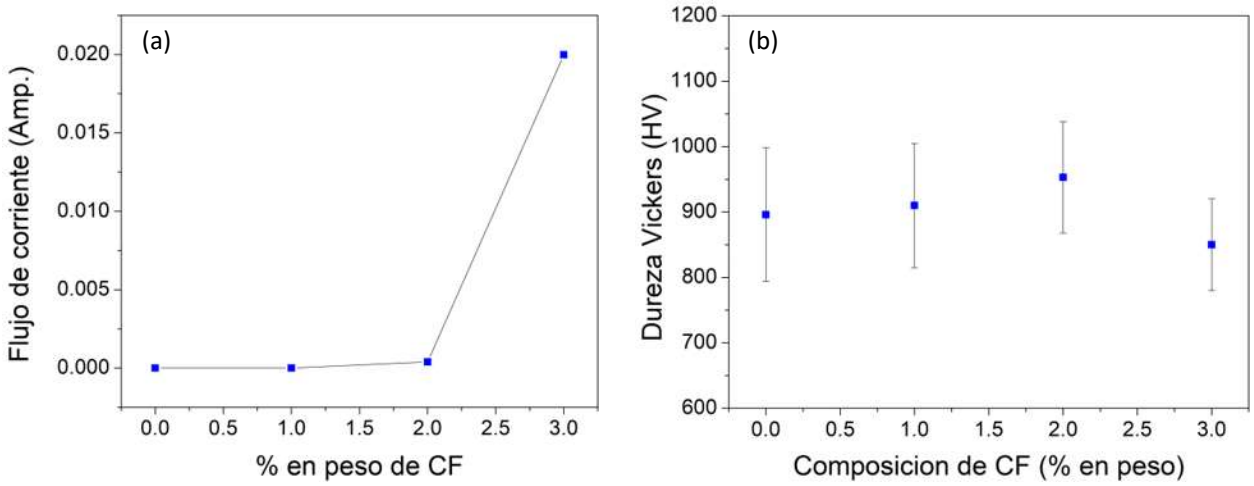


Figura 5.6 *a) Mediciones de flujo de corriente y b) microdureza Vickers en los materiales consolidados.*

5.2.5 Análisis de fluorescencia

Los espectros de excitación y de emisión fueron medidos en un espectrómetro de fluorescencia y se muestran en la Figura 5.7. El espectro de excitación (Figura 5.7a) exhibe dos bandas de absorción características con dos puntos máximos localizados a ~400 nm y ~557 nm . Por otro lado, el espectro de emisión exhibe una única banda luminiscente de larga emisión detectada a ~692 nm. Resultados similares han sido reportados anteriormente por diferentes autores[24,102]*. Con estos análisis, se confirma la formación de la solución solida entre la α-Al_2O_3 y el Cr_2O_3 que tiene lugar durante el proceso de sinterización.*

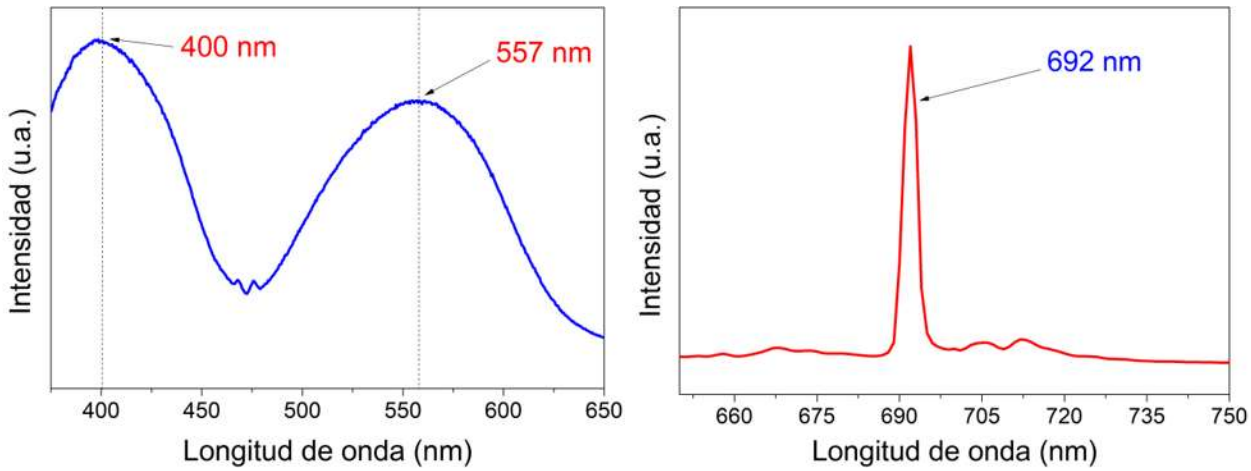


Figura 5.7 *Espectros de absorción y emisión de la solución solida Al_2O_3-Cr_2O_3 generados del análisis de la muestra* ***α****-$Al_{(2-X)}O_3$-Cr_x-3%CF.*

5.3 Conclusiones

La fabricación de compósitos multifuncionales de matriz α-$Al_{(2-X)}O_3$-Cr_x reforzados con cenizas de fulereno y densificados por la técnica CAPAD fue investigado en el presente trabajo. La caracterización óptica demostró que los compósitos obtenidos son materiales luminiscentes que exhiben una banda de emisión prolongada a una longitud de onda de 692 nm. Estructuralmente, se determinó el nivel de distorsión de la estructura cristalina como consecuencia de la formación la solución sólida α-Al_2O_3-Cr_x mediante refinamiento Rietveld. Además, las mediciones de flujo de corriente demostraron que el compósito con 3% en peso de cenizas de fulereno exhibe características conductoras, manteniendo la dureza característica de la alúmina.

CAPITULO 6

Fabricación de sustratos con actividad SERS sostenibles a temperaturas extremas

En este trabajo se reporta una nueva tecnología para la fabricación de sustratos con nanopartículas oro (GNPS) que presentan actividad SERS son capaces de soportar temperaturas tan altas como el punto de fusión del oro. El procesamiento de estos materiales implicó la dispersión de GNPS en pseudoboehmita coloidal. La suspensión obtenida se secó a 100 ºC y se trató térmicamente en atmosfera de aire a temperaturas de hasta 1000 ºC. De este modo, los sustratos preparados se cristalizan en fases γ-Al_2O_3 y θ-Al_2O_3 dependiendo de la temperatura. La caracterización realizada por espectroscopía XRD, TEM y Raman muestra que las GNPS permanecen nanocristalinas manteniendo su actividad SERS y sin cambios aparentes en el tamaño o la forma después de ser tratadas a altas temperaturas. Estos resultados también fueron corroborados por los espectros de absorción UV-Vis. El factor de amplificación SERS para la Rodamina 6G se mantuvo estable en todas las muestras y no mostró dependencia de la exposición a ambientes hostiles.

(El desarrollo experimental correspondiente a este capítulo se encuentra descrito en la sección 2.4 del Capítulo 2.)

6.1 Introducción

La estabilización de metales nobles tales como nanopartículas de oro (GNPS) y plata para evitar su crecimiento ha atraído recientemente el interés de la comunidad científica debido al creciente número de aplicaciones en el campo de la catálisis, resonancia plasmonica de superficie localizada y SERS (Surface Enhancement Raman Spectroscopy) [103104105]*. La estabilización se logra mediante el uso de materiales de soporte que evitan la aglomeración antes y durante el proceso de sinterización. Es bien sabido que el tamaño y la forma son factores críticos para mantener la actividad de las nanopartículas, además, otros factores como la*

distribución de tamaño de partícula, el entorno circundante y el estado de la superficie también afectan el desempeño de las nanopartículas. El tamaño de las nanopartículas puede tener un efecto diferente dependiendo del propósito de la aplicación. El mejor desempeño de las nanopartículas de metales nobles se observa generalmente en partículas de 20 nm o menos para aplicaciones catalíticas [106,107] *y en el rango de 20-70 nm para SERS* [104].

En la literatura se encentran reportadas una gran variedad de técnicas para depositar nanopartículas metálicas en substratos tales como TiO_2 [108,109], *nanoestructuras de carbono* [110,111] *y frecuentemente fases de transición de óxidos de aluminio* [46,112–114]. *Todas esas técnicas buscan la preservación de la integridad de las nanopartículas para mantener su tamaño en un rango nanométrico y así conservar sus propiedades. Estas técnicas se basan generalmente en rutas complejas de síntesis o en el uso de equipos sofisticados, tales como PVD (physical vapor deposition), CVD (chemical vapor deposition), autoclaves, etc., para anclar las nanopartículas al sustrato* [46,115]. *Además, para que un sustrato de soporte sea adecuado para la estabilización de nanopartículas debe cumplir algunos requisitos generales como una superficie rugosa, así como una cristalinidad y porosidad específicas. Los materiales con tales características son capaces de inmovilizar las nanopartículas y mantener una estructura abierta y una gran área superficial para facilitar el acceso y la plena interacción con el entorno.*

La pseudoboehmita (PB) es un oxihidróxido de aluminio hidratado de baja cristalinidad el cual experimenta diferentes modificaciones estructurales cuando es sometido a temperaturas $\geq$ *500 ºC, transformandose en las fases de transición* γ-Al_2O_3 *(500 ºC) y* θ-Al_2O_3 *(1000 ºC), y finalmente la fase estable térmicamente* α-Al_2O_3 *(~1200 ºC). La fase* γ-Al_2O_3 *se usa frecuentemente como material de soporte debido a su alta porosidad, estabilidad térmica y alta área superficial* [82]. *En este estudio se presenta un enfoque de síntesis único que explota la notable afinidad de la pseudoboehmita para adsorber el citrato*[116]. *Además, la capacidad de adsorción de la pseudoboehmita funcionalizada se ha reportado en las referencias* [116,117]. *En lo que respecta a la aplicación de esta propiedad de la PB, y hasta donde tenemos conocimiento, no hay informes en la literatura que describan el uso de polvo de pseudoboehmita, particularmente para aplicaciones SERS en condiciones de temperatura extrema.*

La estrategia utilizada en este trabajo para la estabilización de GNPS en un sustrato se basa en una combinación de las propiedades de la pseudoboehmita y las nanopartículas de oro cubiertas con citrato de sodio (SC). Las nanopartículas de oro recubiertas con citrato de sodio se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos en la ref. [48] *y se dispersaron en pseudoboehmita coloidal. Los materiales obtenidos se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia ultravioleta-visible (Uv-Vis), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman.*

6.2 Resultados y discusión

6.2.1 Caracterización estructural

La Figura 6.1 muestra los patrones DRX de las muestras investigadas. La presencia de las nanopartículas, así como su estabilización en la fase pseudoboehmita y las aluminas de transición γ-Al_2O_3 y θ-Al_2O_3 obtenidas después de los tratamientos térmicos es evidente. Las reflexiones asociadas con el oro se identificaron en todas las muestras y corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) de acuerdo al estándar de referencia de DRX para el oro (JCPDS 04-0784). Simultáneamente, las reflexiones de la pseudoboehmita corresponden a los planos (020), (120), (031), (200), (151), (002) y (251) según el estándar de referencia 21-1307 JCPDS.

La muestra expuesta a 500 °C presenta una transformación completa en la fase γ-Al_2O_3, y la ausencia de pseudoboehmita u otras fases en el sustrato se confirma mediante la comparación con la ficha cristalográfica 10-0425 JCPDS. En el sustrato tratado a 1000 °C la única fase identificada corresponde al sistema monoclínico θ-Al_2O_3, de acuerdo a la ficha cristalográfica 35-0121 JCPDS.

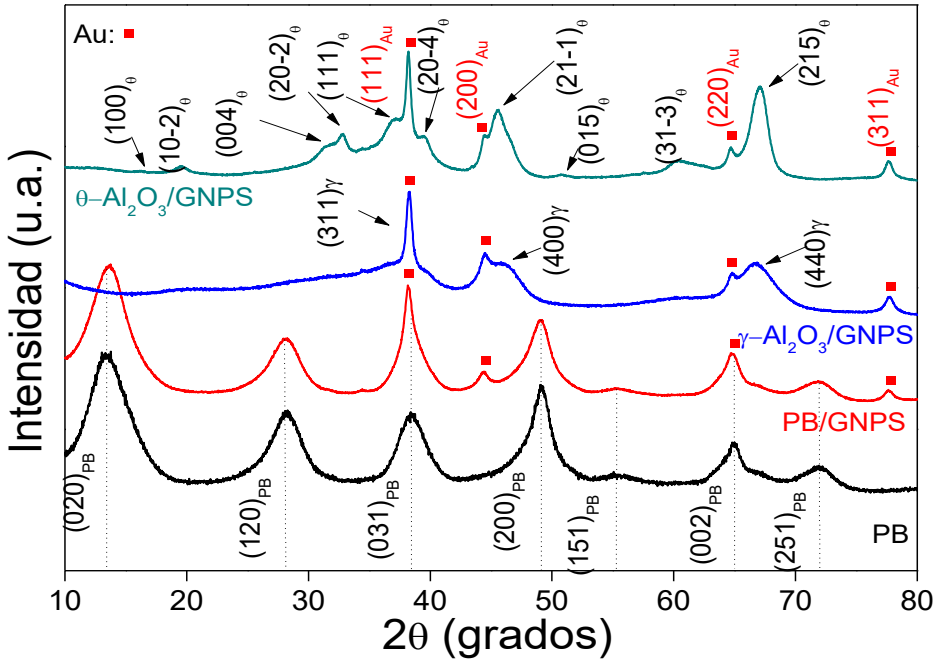


Figura 6.1 *Patrones de DRX de pseudoboehmita, PB/GNPS (100 C), γ-Al_2O_3/GNPS (500 ºC), θ-Al_2O_3/GNPS (1000 ºC). PB, γ, θ y Au representan las reflexiones de las fases pseudoboehmita, γ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3 y oro, respectivamente.*

6.2.2 Caracterización óptica por UV-vis

La figura 6.2 muestra los espectros de absorbancia UV-Vis para todas las muestras. Todos los sustratos con nanopartículas de oro fueron analizados por la técnica de reflectancia difusa utilizando la pseudoboehmita como referencia. Adicionalmente, las nanopartículas de oro se midieron suspendidas en agua antes de ser der depositadas en los sustratos. La banda de resonancia del plasmón de superficie (SPR) de nanopartículas de oro dispersas en agua se encuentro a 530 nm, mientras que en el caso de los polvos con GNPS la banda del plasmón se desplaza a 533 nm. La posición y el ancho de la banda del plasmón de las GNPS dependen de su tamaño, forma, proximidad o aglomeración, y de las propiedades dieléctricas de los medios circundantes. En el caso de estudio, el tamaño de partícula se conserva durante la exposición a altas temperaturas.

Dada la diferencia despreciable entre los espectros de absorbancia UV-Vis de los sustratos, concluimos que la función dieléctrica efectiva (FDE) tiene cambios mínimos cuando

se expone a altas temperaturas. Con la finalidad de explicar el cambio en la banda de resonancia plasmonica que existe cuando se pasa de las GNPS dispersas en agua a los sustratos sólidos, se necesita calcular la FDE correspondiente, usando por ejemplo, el formalismo descrito en la ref.[118]*. Tal modelado computacional, sin embargo, es un estudio independiente y más allá del alcance de este trabajo.*

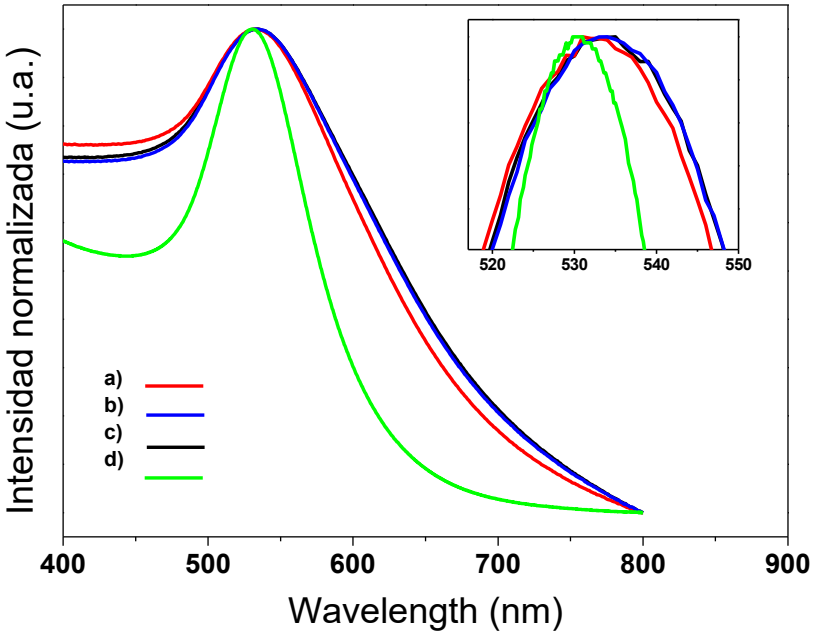


Figura 6.2 *Espectros de absorbancia UV-Vis de (a) PB/GNPS, (b) γ-Al_2O_3/GNPS, (c) θ-Al_2O_3/GNPS como polvos, y (d) nanopartículas de oro dispersas en agua.*

6.2.3 Análisis de Microscopía Electrónica de transmisión

La figura 6.3 muestra la caracterización por MET de las nanopartículas de oro incrustadas en la pseudoboehmita en comparación con la muestra tratada térmicamente a 1000 ºC. Las Figuras 6.3a y 6.3b muestran la distribución uniforme de las nanopartículas de oro en las fases pseudoboehmita y θ-Al_2O_3, respectivamente. Sorprendentemente, en ambos casos las nanopartículas de oro se mantienen dispersas homogéneamente, además de permanecer de tamaño nanométrico. Por lo tanto, la técnica de síntesis utilizada proporciona una clave para preservar el tamaño y la distribución de las nanopartículas de oro, que como resultado da lugar

a un material con actividad SERS con propiedades estables, casi inmutables, a temperaturas de hasta 1000 ºC.

El tamaño de las nanopartículas de oro fue determinado midiendo al menos 100 de ellas utilizando el software ImageJ, obteniendo tamaños promedio de: 21.9 nm $\pm$ 2.3 nm, 22.1 nm $\pm$ 2.7 nm y 22.7 nm $\pm$ 3.3 nm para los sustratos de pseudoboehmita recién sintetizados y los tratados térmicamente a 500 y 1000 ºC, respectivamente. Estos resultados respaldan la conclusión de que las nanopartículas de oro son estables en cuanto a tamaño se refiere, independientemente del tratamiento térmico al que fueron sometidas.

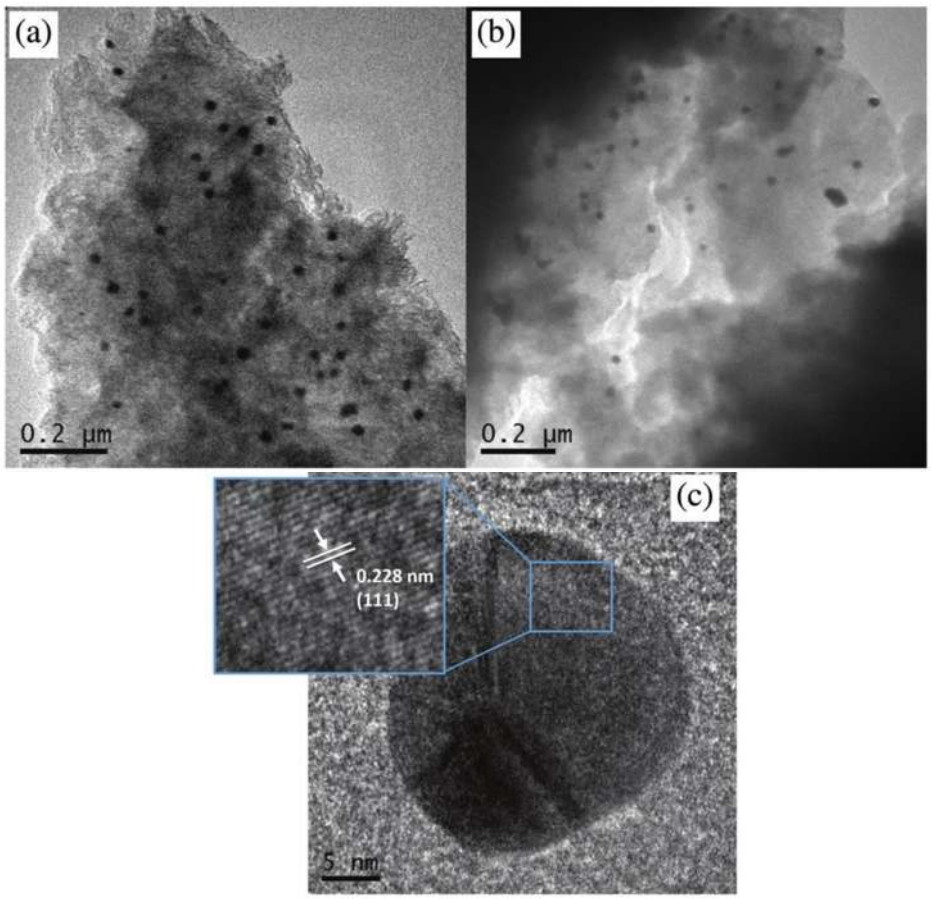


Figura 6. 3 *Imágenes de las partículas de Al_2O_3-Au en (a) PB/GNPS (MET), (b) θ-Al_2O_3/GNPS (MET), y (c) HRTEM de una nanopartícula de oro. El espaciamiento "d" característico del oro se observa para la partícula que se muestra en la Fig.c.*

El sustrato expuesto a 500 ºC se recristalizó en la fase γ-Al_2O_3 que presenta granos relativamente pequeños, alta porosidad y rugosidad, proporcionando condiciones favorables para que las nanopartículas de oro se asienten en la superficie del grano y queden atrapadas cuando se exponen a condiciones de temperatura aún más extremas. El tamaño de cristalita de la fase γ-Al_2O_3 calculado por el método de Scherrer fue de aproximadamente 5 nm.

6.2.4 Espectroscopía FTIR y Raman

Los análisis espectroscópicos FTIR fueron empleados para confirmar la adsorción de citrato en la pseudoboehmita. Los cambios en las bandas vibracionales son causados cuando el citrato se adsorbe a través de los grupos carboxilato mediante diferentes configuraciones, ya sea monodentada o bidentada. La figura 6.4a compara los espectros de transmitancia FTIR de pseudoboehmita pura y citrato de sodio puro frente al citrato adsorbido en la pseudoboehmita para dos concentraciones de citrato: 0.034 M y 0.068 M las cuales están indicadas con la notación PB/SC1 y PB/SC2, respectivamente. Los espectros de las muestras PB/GNPS y pseudoboehmita pura se presentan en la figura 6.4b, mientras que para las muestras PB, γ-Al_2O_3 y θ-Al_2O_3 medidos en un rango espectral extendido se muestran en la figura 6.4c. Los espectros FTIR de γ-Al_2O_3/GNPS y θ-Al_2O_3/GNPS (no mostrados aquí) son esencialmente los mismos que los mostrados en la figura 6.4c. La razón es que la capa de citrato de las GNPS en γ-Al_2O_3/GNPS y θ-Al_2O_3/GNPS desaparece al hacer combustión durante los tratamientos térmicos, por lo tanto, sus espectros no muestran bandas adicionales a las de los sustratos sin GNPS.

Las bandas vibracionales más prominentes de la boehmita aparecen en frecuencias de 1640 cm^{-1} y 1064 cm^{-1} y están asociadas con los modos vibracionales stretching y bending de los grupos OH del agua ($\upsilon(OH_{H2O})$) y la boehmita ($\upsilon(OH_{AlOOH})$)[119]*. En las muestras analizadas, estas bandas fueron identificadas a frecuencias de 1640 cm^{-1} y 1074 cm^{-1}, además de observarse la presencia de bandas adicionales atribuidas a la presencia de H_2O a 3400, 3104, 2094 y 1396 cm^{-1} que se muestran en la figura 6.4c. La disminución de la intensidad de las bandas vibracionales de H_2O después de los tratamientos de temperatura se puede explicar en términos de la deshidroxilación de estos materiales.*

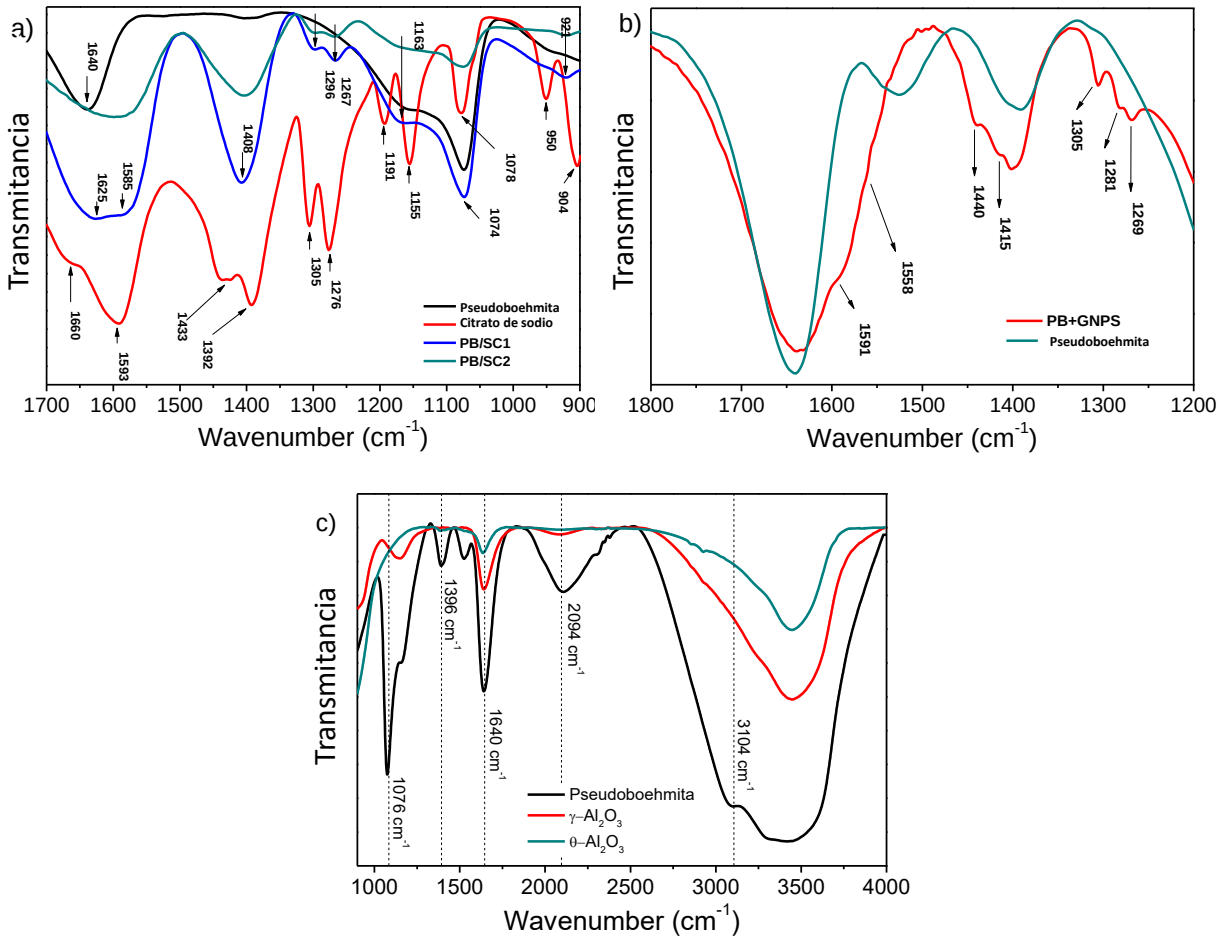


Figura 6.4 *Caracterización por espectroscopía FTIR de (a) pseudoboehmita pura, citrato de sodio puro, PB/SC1 y PB/SC2, (b) pseudoboehmita pura y PB+GNPS, y (c) PB, γ-Al_2O_3 y θ-Al_2O_3.*

El citrato de sodio se caracteriza por la presencia de bandas vibracionales de carboxilato simétricas ($\upsilon_{sym}(COO^-)$) y asimétricas ($\upsilon_{asym}(COO^-)$), que son observadas en los rangos espectrales de 1305-1415 cm^{-1} y 1500-1630 cm^{-1}, respectivamente[119]*. Después de que el citrato es adsorbido en la pseudoboehmita, algunas de las bandas propias del citrato de sodio localizadas originalmente a frecuencias de 1433 cm^{-1}, 1191 cm^{-1} y 1155 cm^{-1} se vuelven indetectables, esto indica que la simetría del carboxilato se modificó y estas vibraciones perdieron su actividad al infrarrojo. Adicionalmente, se detectaron nuevas bandas a frecuencias de 1408 cm^{-1}, 1163 cm^{-1} y 921 cm^{-1} asociadas con las vibraciones $\upsilon_{sym}(COO^-)$, $\upsilon_{sym}(CO)$ y*

υ(CH), las cuales resultan de la coordinación de los grupos carboxilato en la superficie de la pseudoboehmita. Las bandas υ_{asym} (COO^-) localizadas inicialmente a 1660 cm^{-1} y 1593 cm^{-1} se desplazaron a 1625 cm^{-1} y 1585 cm^{-1}, respectivamente, mientras las bandas asimétricas υ_{sym}(CO), también experimentaron desplazamientos de 1305 cm^{-1} a 1296 cm^{-1} y de 1276 cm^{-1} a 1267 cm^{-1}.

La figura 6.4b compara los espectros FTIR de las muestras PB+GNPS y pseudoboehmita pura. Los modos de vibración para la muestra PB+GNPS corresponden a aquellos generados por la coordinación de los grupos carboxilato tanto en la superficie de las nanopartículas de oro como en la superficie de la pseudoboehmita. También se pueden distinguir diferentes modos de vibración generados cuando el citrato está coordinado únicamente con la pseudoboehmita (Fig. 6.4a). De la Fig. 6.4a y 6.4b se puede concluir que la variación en los espectros vibracionales del citrato se debe a las diferentes configuraciones que este puede adoptar cuando está anclado, ya sea a la pseudoboehmita o a las nanopartículas de oro.

Para complementar los resultados de FTIR, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía Raman para la muestra PB/SC2, esta muestra se seleccionó debido a que contiene una mayor cantidad de citrato, lo que ayuda a obtener espectros Raman con una mejor resolución. Con esta caracterización se encontró evidencia adicional que respalda la hipótesis de la adsorción de citrato, que está asociada al desplazamiento hacia frecuencias menores de algunas bandas vibracionales. La Fig.6.5 muestra el desplazamiento de algunas de las bandas de citrato de sodio asociadas con las vibraciones υ_{sym}(COO^-) y υ_{asym}(COO^-) como resultado de la adsorción de citrato. Estas bandas características, se observan generalmente a frecuencias de 1440 cm^{-1} y 1598 cm^{-1}, mientras que cuando el citrato se adsorbe en la pseudoboehmita, se observan desplazamientos de estas bandas a 1416 cm^{-1} y 1567 cm^{-1}, respectivamente. En la literatura se han reportado efectos similares en cuanto a desplazamientos de banda se refiere, debido a la adsorción y coordinación de los grupos carboxilato de citrato en la plata coloidal [120].

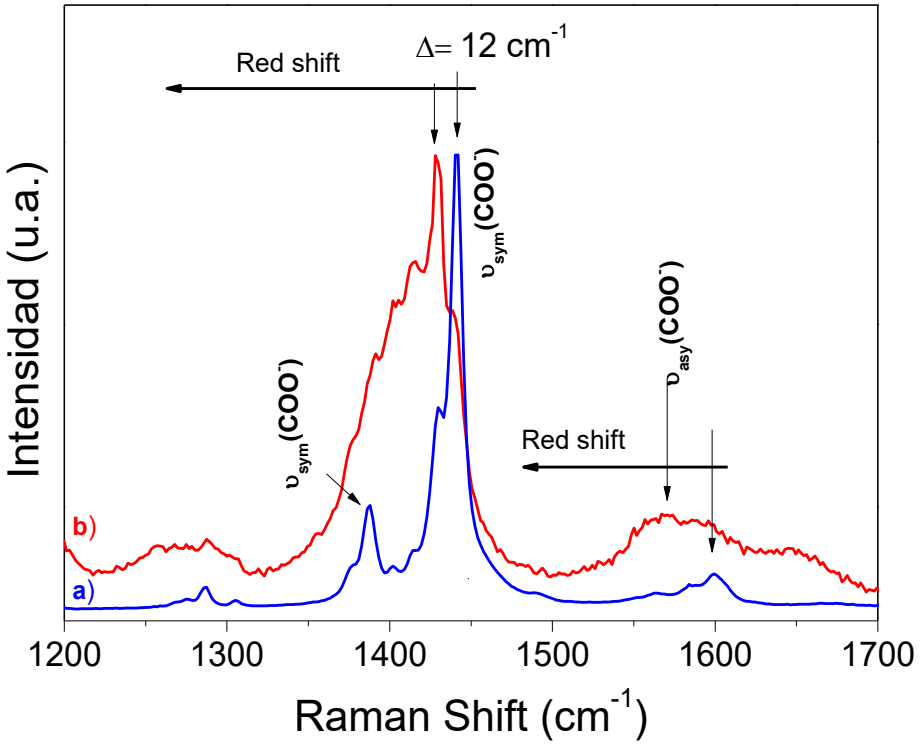


Figura 6.5 *Espectros Raman de citrato de sodio puro y PB/SC2 donde se observa el desplazamiento de las bandas vibratorias principales debido a la adsorción del citrato en la pseudoboehmita.*

La intensidad y el grado de desplazamiento de las bandas vibracionales del citrato depende del tipo de enlace que específicamente puede ser monodentado o bidentado[119]*, como se muestra en la figura 6.6. En esta figura se ilustra el mecanismo de adsorción de partículas de oro en la pseudoboehmita a través de uniones monodentadas, y predominantemente bidentadas de los grupos carboxilato en la pseudoboehmita.*

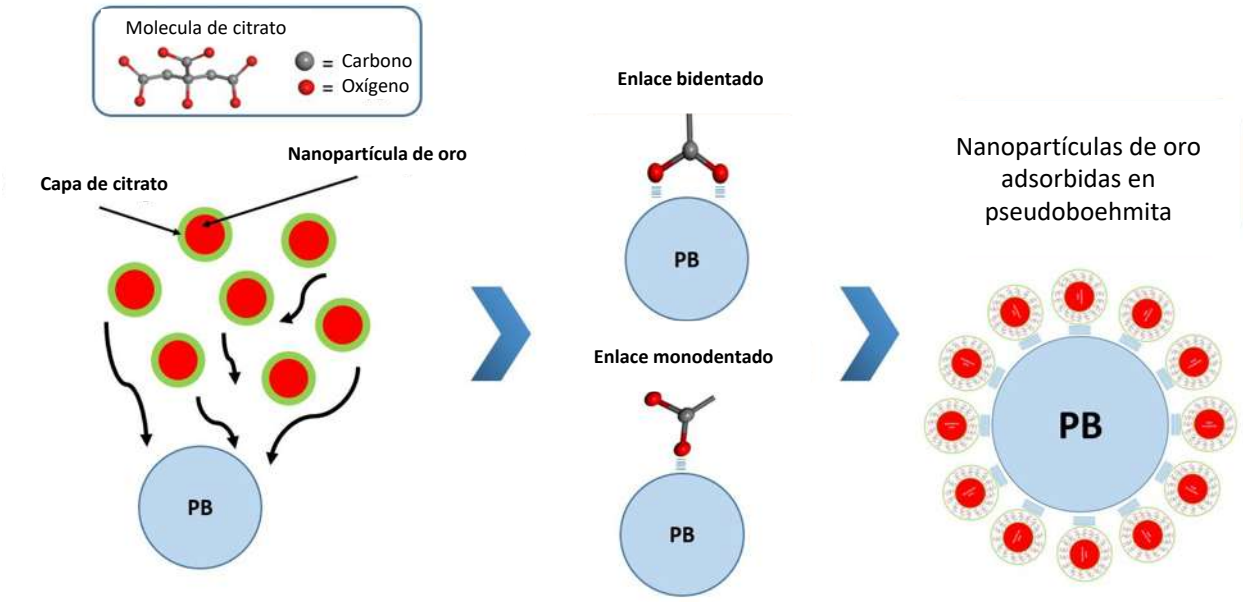


Figura 6.6 *Proceso de Adsorción de nanopartículas de oro en la superficie de pseudoboehmita coloidal donde se muestran los dos modos principales de unión generados durante la adsorción de citrato.*

6.2.5 Evaluación de la actividad SERS

La actividad SERS de las nanopartículas *de oro en los diferentes sustratos se evaluó utilizando R6G como molécula de detección. En la Fig. 6.7 se presentan los espectros SERS promedio del sustrato PB/GNPS y aquellos tratados térmicamente a 500 y 1000 ºC. El mapeo Raman de los sustratos con R6G no mostró una variación significativa de punto a punto en la intensidad de dispersión, lo que sugiere que las matrices (pseudoboehmita, γ-Al_2O_3 o θ-Al_2O_3) son homogéneas y forman sitios de SERS equivalentes alrededor de las nanopartículas, evitando la formación de zonas con altos contenidos de nanopartículas (hot spots). La profundidad de penetración de la luz láser de 638 nm es mayor que la profundidad de enfoque de ~1 mm del objetivo de microscopio 100x utilizado, esto simplifica el cálculo del factor de amplificación SERS (EF) porque las dos mediciones necesarias de los sustratos SERS y no SERS sondean el mismo volumen de dispersión. El factor de amplificación de cada sustrato se calculó usando la ecuación* [120]*:*

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{surf}}{I_{NRS}/N_{vol}}$$

donde I_{SERS} es la intensidad Raman amplificada, N_{surf} es el número de moléculas de R6G por unidad de volumen (cm^3) en una capa de espesor igual a la dimensión más larga de la molécula R6G, I_{NRS} es la intensidad Raman normal, y N_{vol} es la concentración de moléculas R6G en el sustrato. La concentración mínima detectada de R6G en el sustrato de pseudoboehmita sin nanopartículas de oro fue de$1x10^{-2}$ M, mientras que para los sustratos con nanopartículas de oro, la concentración mínima detectada fue $1x10^{-6}$ M. Por lo tanto, el factor de amplificación calculado está en el orden de ~10^3-10^4 para todos los sustratos SERS.

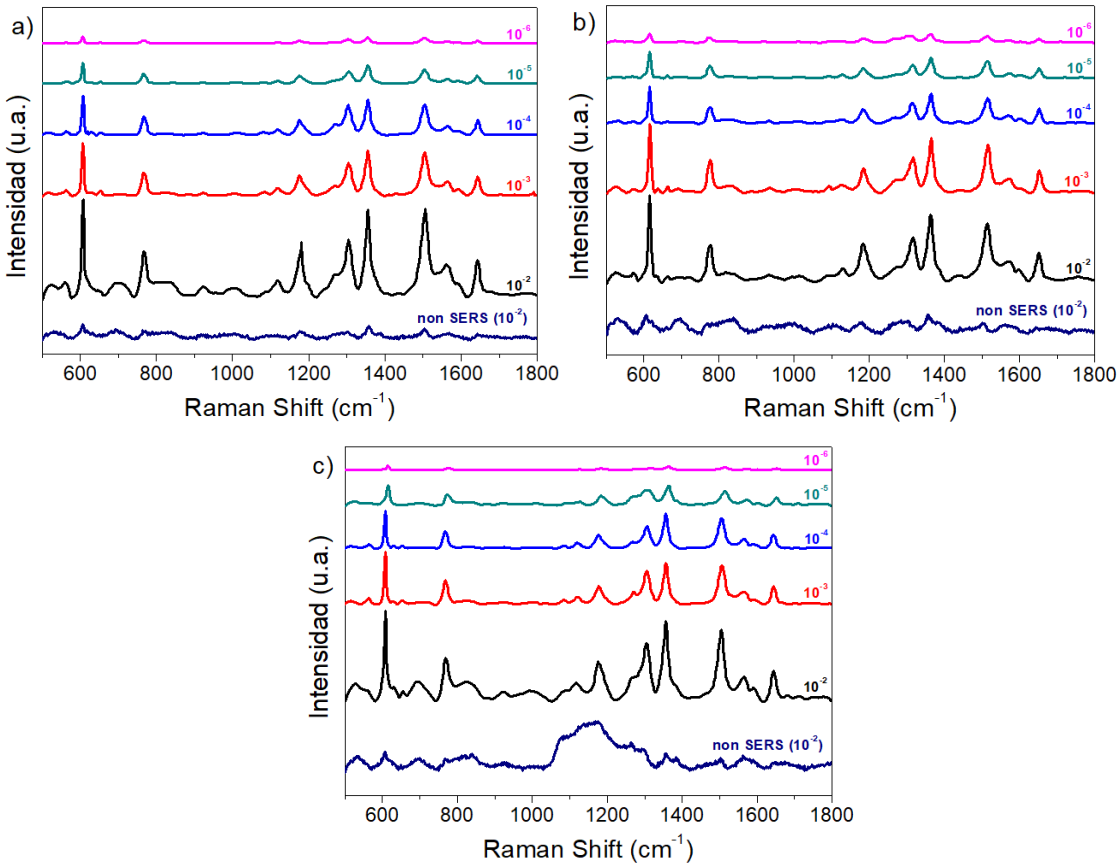


Figura 6.7 *Espectros SERS utilizando R6G como molécula de detección. (a) PB/GNPS, (b) γ-Al_2O_3/GNPS y (c) θ-Al_2O_3/GNPS. Todas las mediciones se llevaron a cabo para el mismo tiempo de integración y potencia con una fuente laser de excitación de 638 nm.*

A diferencia de los resultados reportados por otros investigadores [120]*, donde se requiere del tratamiento térmico de los sustratos para su utilización efectiva en aplicaciones de amplificación Raman, aquí se demuestra que los sustratos generados en este trabajo son activos a SERS en condiciones en verde (sin tratamiento térmico) así como después de ser expuestos a condiciones de temperatura extrema. Este comportamiento se puede atribuir a la distribución y separación homogénea de las nanopartículas de oro, lo cual evita su sinterización durante el tratamiento térmico y, en consecuencia, la pérdida de su capacidad SERS.*

En la Fig. 6.8 se presenta un ejemplo que demuestra una de las posibles aplicaciones de los sustratos SERS sostenibles a altas temperaturas. Aquí se demuestra que estos sustratos pueden reutilizarse a través de la eliminación del analito orgánico por combustión a altas temperaturas. La Fig. 6.8b muestra el espectro SERS de un sustrato inicialmente cargado con 50 µl de solución de R6G 10^{-2} *M, este espectro es resultado de la actividad SERS. El sustrato libre de colorante R6G se da a manera de comparación en la Figura 6.8a. Una vez que la muestra cargada con R6G se expone a una temperatura de 1000 ºC, el sustrato no muestra presencia de R6G (Figura 6.8c). Posteriormente, al cargar el sustrato con la misma concentración de R6G, la actividad SERS se hace presente una vez más, produciendo una intensidad en la señal Raman tan fuerte como en la medición de SERS inicial (comparar con la Fig. 6.8b y d), Esto sugiere que el mismo sustrato se puede usar varias veces con diferentes analitos.*

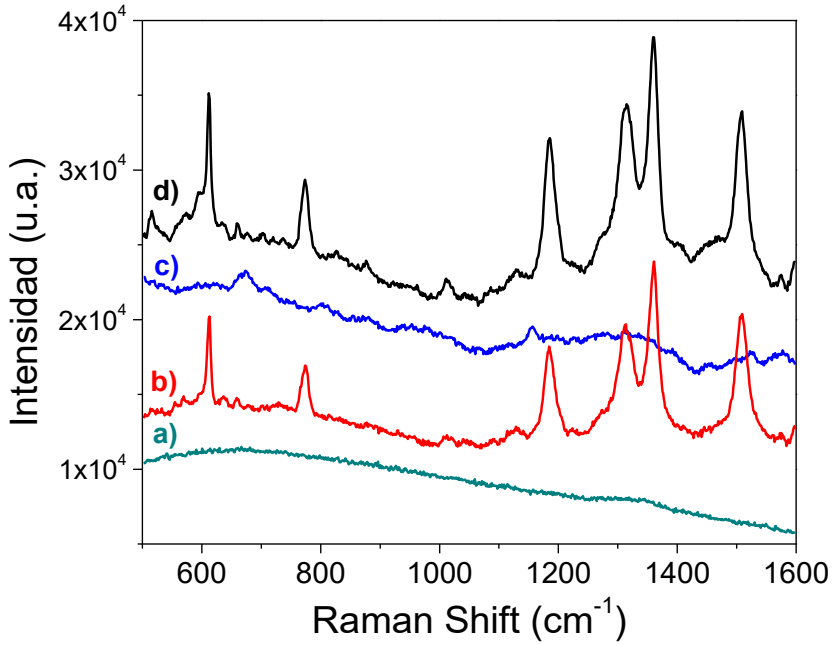


Figura 6.8 *Espectros Raman para el sustrato θ-Al_2O_3/GNPS donde se demuestra la reusabilidad y retención de la actividad SERS del sustrato después de ser sometido a un tratamiento térmico a 1000 ºC. (a) Muestra en verde (θ-Al_2O_3), (b) θ-Al_2O_3/GNPS cargado con R6G (con actividad SERS), (c) θ-Al_2O_3/GNPS tratado térmicamente a 1000 ºC (sin actividad SERS) y (d) θ-Al_2O_3/GNPS tratado térmicamente y vuelto a cargar con R6G (con actividad SERS). Todas las mediciones se llevaron a cabo en el mismo tiempo de integración y una fuente laser de excitación de 785 nm.*

6.3 Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado la capacidad de la pseudoboehmita coloidal para adsorber, nanopartículas de oro cubiertas con citrato de sodio. Las nanopartículas de oro permanecen homogéneamente distribuidas incluso después de ser expuestas a condiciones extremas de temperatura de hasta 1000 ºC, provocando la transformación de la pseudoboehmita a las fases γ-Al_2O_3 y θ-Al_2O_3, así como una reducción de ~30% en peso ocasionado por la deshidroxilación de la pseudoboehmita. Por otra parte, en este estudio se demuestra que los sustratos fabricados pueden estar expuestos a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión del oro sin perder su actividad SERS. Notablemente, a diferencia de los sustratos SERS típicos, los aquí presentados

son sustratos en volumen, por lo tanto, su sensibilidad puede mejorarse aumentando el volumen de dispersión, en lugar de únicamente el área superficial como se utiliza en los sustratos convencionales. Por otro lado, estos sustratos pueden reutilizarse mediante la combustión del analito y subsecuente recarga.

REFERENCIAS

1. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H. & Artacho, E. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **106,** 5155–5162 (2002).

2. Baker, B. R., Pearson, R. M. & Papee, O. Water content of pseudoboehmite: A new model for its structure. *J. Catal.* **33,** 265–278 (1974).

3. Pecharromán, C., Sobrados, I., Iglesias, J. E., González-Carreño, T. & Sanz, J. Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies. *J. Phys. Chem. B* **103,** 6160–6170 (1999).

4. Boumaza, A. *et al.* Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.* **182,** 1171–1176 (2009).

5. Toledo-Chávez, G., Paniagua-Rodríguez, J.-C., Zárate-Medina, J. & Maya-Yescas, R. Reactions analysis during the synthesis of pseudo-boehmite as precursor of gamma-alumina. *Catal. Today* **271,** 207–212 (2016).

6. Wehrenberg, C., Zande, B., Sankar, S. G. & Thadhani, N. Mechanically induced phase transition in Fe4N during ball milling and shock compression of powders. *Mater. Sci. Eng. A* **528,** 4837–4839 (2011).

7. Mudinepalli, V. R., Feng, L., Lin, W.-C. & Murty, B. S. Effect of grain size on dielectric and ferroelectric properties of nanostructured Ba0.8Sr0.2TiO3 ceramics. *J. Adv. Ceram.* **4,** 46–53 (2015).

8. Geng, S., Geng, S. & Zhai, Y. Synthesis of LiMn2O4 via high-temperature ball milling process. *Mater. Manuf. Process.* **32,** 1856–1860 (2017).

9. Liu, C. P. & Chuang, C. L. Fabrication of CIGS nanoparticle-ink using ball milling technology for applied in CIGS thin films solar cell. *Powder Technol.* **229,** 78–83 (2012).

10. Wibowo, R. A., Jung, W. H. & Kim, K. H. Synthesis of Cu2ZnSnSe4 compound powders by solid state reaction using elemental powders. *J. Phys. Chem. Solids* **71,** 1702–1706 (2010).

11. Fals, A. E., Hadjiev, V. G. & Robles Hernández, F. C. Multi-functional fullerene soot/alumina composites with improved toughness and electrical conductivity. *Mater. Sci. Eng. A* **558,** 13–20 (2012).

12. Santana, I. I., Robles Hernandez, F. C., Garibay Febles, V. & Calderon, H. a. Fullerene-Metal Composites: Phase Transformations During Milling and Sintering. *Solid State Phenom.* **172–174,** 727–732 (2011).

13. Nepapushev, A. A. *et al.* Influence of high-energy ball milling on reaction kinetics in the Ni-Al system: An electrothermorgaphic study. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* **24,** 21–28 (2015).

14. Trapp, J. & Kieback, B. Solid-state reactions during high-energy milling of mixed powders. *Acta Mater.* **61,** 310–320 (2013).

15. Zhang, S., Khor, K. a. & Lü, L. Preparation of Ti(C,N)-WC-TaC solid solution by mechanical alloying technique. *J. Mater. Process. Technol.* **48,** 779–784 (1995).

16. Xu, J., Herr, U., Klassen, T. & Averback, R. S. Formation of supersaturated solid solutions in the immiscible Ni-Ag system by mechanical alloying. *J. Appl. Phys.* **79,** 3935 (1996).

17. Udhayabanu, V., Singh, N. & Murty, B. S. Mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO by high energy ball milling. *J. Alloys Compd.* **497,** 142–146 (2010).

18. Vega, F. D. C., Torres, G. M. & Molina, P. Gold nanoparticle SERS substrates sustainable at extremely high temperatures. *J. Mater. Chem. C* **5,** 4959–4966 (2017).

19. Chmielewski, M. & Pietrzak, K. Processing, microstructure and mechanical properties of Al2O3-Cr nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27,** 1273–1279 (2007).

20. Zahirani, A., Azhar, A., Mohamed, H., Maran, M. & Ahmad, Z. A. THE EFFECTS OF Cr 2 O 3 ADDITION ON MICROSTRUCTURE AND FRACTURE TOUGHNESS OF ZTA CERAMIC COMPOSITE. *J. Nucl. Relat. Technol.* **10,** 9–15 (2013).

21. Halitim, F., Ikhlef, N., Mesghouni, T., Kherrat, R. & Fantozzi, G. Structure and mechanical properties of polycrystalline alumina implanted with Ti+ and Cr+. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **122,** 28–34 (1997).

22. Zahirani, A. *et al.* Effects of Cr 2 O 3 addition on the mechanical properties , microstructure and wear performance of zirconia-toughened-alumina (ZTA) cutting inserts. *J. Alloys Compd.* **513,** 91–96 (2012).

23. Huang, J. & Nayak, P. K. Processing and Characterization of Alumina / Chromium Carbide Ceramic Nanocomposite. (2009).

24. Bulyarskii, S. V., Kozhevin, A. E., Mikov, S. N. & Prikhodko, V. V. Anomalous R-line behaviour in nanocrystalline Al2O3:Cr3+. *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **180,** 555–560 (2000).

25. Liu, Q., Yang, Q. H., Zhao, G. G., Lu, S. Z. & Zhang, H. J. The thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of Cr-doped alpha alumina transparent ceramics. *J. Alloys Compd.* **579,** 259–262 (2013).

26. León-Luis, S. F., Muñoz-Santiuste, J. E., Lavín, V. & Rodríguez-Mendoza, U. R. Optical pressure and temperature sensor based on the luminescence properties of Nd^3+ ion in a gadolinium scandium gallium garnet crystal. *Opt. Express* **20,** 10393 (2012).

27. Edmonds, A. M. *et al.* Nano-Ruby: A Promising Fluorescent Probe for Background-Free Cellular Imaging. *Part. Part. Syst. Charact.* **30,** 506–513 (2013).

28. Sreenivasan, V. K. A. *et al.* Development of Bright and Biocompatible Nanoruby and Its Application to Background-Free Time-Gated Imaging of G-Protein-Coupled Receptors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9,** 39197–39208 (2017).

29. Pillonnet, A. *et al.* Fluorescence of Cr > doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol } gel method. **89,** 1087–1089 (2000).

30. Ma, Q. & Clarke, D. R. Piezospectroscopic Determination of Residual Stresses in Polycrystahe Alumina. 298–302 (1993).

31. Banini, G. K., Chaudhri, M. M., Smith, T. & Hayward, I. P. Measurement of residual stresses around Vickers indentations in a ruby crystal using a Raman luminescence microscope. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **34,** L122–L124 (2001).

32. Leuven, K. U. Raman Spectroscopy for Internal Stress Measurements in Ceramic Fibre. **30,** 79–82 (1994).

33. Odusote, J. K., Cornish, L. A., Chown, L. H. & Erasmus, R. M. Determination of residual stress in alumina scale by photostimulated Cr3+ luminescence piezospectroscopy. *Corros. Sci.* **70,** 276–284 (2013).

34. Tanaka, H., Yamamoto, A., Shimoyama, J. I., Ogino, H. & Kishio, K. Strongly connected exsitu MgB2 polycrystalline bulks fabricated by solid-state self-sintering. *Supercond. Sci. Technol.* **25,** (2012).

35. Garay, J. E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40,** 445–468 (2010).

36. Kim, G. N. *et al.* The characterisation of alumina reinforced with carbon nanotube by the mechanical alloying method. *Mater. Res. Innov.* **18,** 12–15 (2014).

37. Mansoor, M. & Shahid, M. Carbon nanotube-reinforced aluminum composite produced by induction melting. *J. Appl. Res. Technol.* **14,** 215–224 (2016).

38. Kohal, R. J., Wolkewitz, M. & Mueller, C. Alumina-reinforced zirconia implants: Survival rate and fracture strength in a masticatory simulation trial. *Clin. Oral Implants Res.* **21,** 1345–1352 (2010).

39. Spies, B. C., Sauter, C., Wolkewitz, M. & Kohal, R. J. Alumina reinforced zirconia

implants: Effects of cyclic loading and abutment modification on fracture resistance. *Dent. Mater.* **31,** 262–272 (2015).

40. Cygan, T. *et al.* Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites. *Ceram. Int.* **43,** 6180–6186 (2017).

41. Yazdani, B., Xia, Y., Ahmad, I. & Zhu, Y. Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35,** 179–186 (2015).

42. Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Ezersky, V. & Dariel, M. P. Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30,** 3331–3337 (2010).

43. Wang, D., Shen, L., Ran, S. & Huang, Q. Transparent alumina fabricated by SPS sintering with AlF3doping. *Scr. Mater.* **92,** 31–34 (2014).

44. Zhang, H., Kim, B.-N., Morita, K., Keijiro Hiraga, H. Y. & Sakka, Y. Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12,** 55003 (2011).

45. Penilla, E. H., Kodera, Y. & Garay, J. E. Simultaneous synthesis and densification of transparent, photoluminescent polycrystalline YAG by current activated pressure assisted densification (CAPAD). *Mater. Sci. Eng. B* (2012). doi:10.1016/j.mseb.2012.05.026

46. Wang, J. *et al.* Thin Porous Alumina Sheets as Supports for Stabilizing Gold Nanoparticles. *ACS Nano* **7,** 4902–4910 (2013).

47. Mohan, P. *et al.* Boehmite nanorod/gold nanoparticle nanocomposite film for an easy-to-use optical humidity sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **168,** 429–435 (2012).

48. Li, C., Li, D., Wan, G., Xu, J. & Hou, W. Facile synthesis of concentrated gold nanoparticles with low size-distribution in water: temperature and pH controls. *Nanoscale Res. Lett.* **6,** 440 (2011).

49. Zhang, K. *et al.* A facile surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of

rhodamine 6G and crystal violet using Au nanoparticle substrates. *Appl. Surf. Sci.* **347,** 569–573 (2015).

50. Potara, M., Maniu, D. & Astilean, S. The synthesis of biocompatible and SERS-active gold nanoparticles using chitosan. *Nanotechnology* **20,** 315602 (2009).

51. Sun, X., Wang, N. & Li, H. Deep etched porous Si decorated with Au nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). *Appl. Surf. Sci.* **284,** 549–555 (2013).

52. Eric C. Le Ru, P. G. E. Subject Index. *Princ. Surface-Enhanced Raman Spectrosc.* 377–381 (1981). doi:10.1016/B978-0-08-027550-5.50057-2

53. Ko, H., Singamaneni, S. & Tsukruk, V. V. Nanostructured surfaces and assemblies as SERS media. *Small* **4,** 1576–1599 (2008).

54. Severyukhina, A. N. *et al.* Nanoplasmonic Chitosan Nanofibers as Effective SERS Substrate for Detection of Small Molecules. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 15466–15473 (2015).

55. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1,** 601–626 (2008).

56. Chang, C. C., Wu, H. L., Kuo, C. H. & Huang, M. H. Hydrothermal synthesis of monodispersed octahedral gold nanocrystals with five different size ranges and their self-assembled structures. *Chem. Mater.* **20,** 7570–7574 (2008).

57. Wu, H. L. *et al.* A comparative study of gold nanocubes, octahedra, and rhombic dodecahedra as highly sensitive SERS substrates. *Inorg. Chem.* **50,** 8106–8111 (2011).

58. Wang, J. *et al.* Thin porous alumina sheets as supports for stabilizing gold nanoparticles. *ACS Nano* **7,** 4902–4910 (2013).

59. De, G. & Bhattacharyya, S. Au nanoparticles in alumina sols and coatings. *J. Mater. Chem.* **18,** 2816 (2008).

60. Veith, G., Lupini, A., Pennycook, S. & Gw. Nanoparticles of gold on γ-Al 2 O 3 produced by dc magnetron sputtering. *J. Catal.* **231,** 151–158 (2005).

61. Nurlykyz, Y., Bagdat, S. & Sarkyt, K. Preparation and Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Stabilized by Poly (N-Vinylpyrrolidone) and Deposited onto Aluminum Oxide. **1,** 1–4 (2013).

62. Wang, Y. & Irudayaraj, J. Surface-enhanced Raman spectroscopy at single-molecule scale and its implications in biology. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* **368,** 20120026 (2013).

63. Miranda, A. *et al.* Synthesis of gold nanocubes in aqueous solution with remarkable shape-selectivity. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **15,** 441–448 (2011).

64. Huang, C. J., Wang, Y. H., Chiu, P. H., Shih, M. C. & Meen, T. H. Electrochemical synthesis of gold nanocubes. *Mater. Lett.* **60,** 1896–1900 (2006).

65. Cortes Vega, F. D. *et al.* Gold nanoparticle SERS substrates sustainable at extremely high temperatures. *J. Mater. Chem. C* (2017). doi:10.1039/C7TC00527J

66. Prasad Yadav, T., Manohar Yadav, R. & Pratap Singh, D. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanosci. Nanotechnol.* **2,** 22–48 (2012).

67. Güler, Ö. & Evin, E. Effect of Milling Type on Formation of Carbon Nanostructures. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures* **23,** 463–470 (2015).

68. Padhan, A. M., Ravikumar, P., Saravanan, P. & Alagarsamy, P. Enhanced magnetic properties of NiO powders by the mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO prepared by a ball milling process. *J. Magn. Magn. Mater.* **418,** 253–259 (2016).

69. Dolmatov, O., Zakusilov, V., Kuznetsov, M., Pimenov, N. & Chursin, S. Mechanical activation influence on the morphological properties of La 2 O 3 -TiO 2 -B. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **124,** 12120 (2016).

70. Chauruka, S. R. *et al.* Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina. *Chem. Eng. Sci.* **134,** 774–783 (2015).

71. Kozawa, T. & Naito, M. Mechanically induced formation of metastable χ- and κ-Al2O3 from boehmite. *Adv. Powder Technol.* **27,** 935–939 (2016).

72. Cortes Vega, F. D. *et al.* Gold nanoparticle SERS substrates sustainable at extremely high temperatures. *J. Mater. Chem. C* **5,** 4959–4966 (2017).

73. Favaro, L. *et al.* Experimental and ab initio infrared study of χ-, κ- and α-aluminas formed from gibbsite. *J. Solid State Chem. - J SOLID STATE CHEM* **183,** 901–908 (2010).

74. Kozawa, T. & Naito, M. Mechanically induced formation of metastable χ- and κ-Al2O3 from boehmite. *Adv. Powder Technol.* **27,** 935–939 (2015).

75. Alex, T. C. An insight into the changes in the thermal analysis curves of boehmite with mechanical activation. *J. Therm. Anal. Calorim.* **117,** 163–171 (2014).

76. Tonejc, A., Tonejc, A. M., Bagovi, D. & Kosanovi, C. Comparison of the transformation sequence from Gamma-AlOOH (boehmite) to alpha-Al2O3 (corundum) induced by heating and by ball milling. *Mater. Sci. Eng. A* **181–182,** 1227–1231 (1994).

77. Han, Y., Fan, J., Liu, T., Cheng, H. & Tian, J. The effects of ball-milling treatment on the densification behavior of ultra-fine tungsten powder. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **29,** 743–750 (2011).

78. Tettenhorst, R. & Hofmann, D. A. Crystal chemistry of boehmite. *Clays Clay Miner.* **28,** 373–380 (1980).

79. Udhayabanu, V. & Murty, B. S. Synthesis of Nanocrystalline α-Al2O3 from Nanocrystalline Boehmite Derived from High Energy Ball Milling of Gibbiste. *Trans. Indian Inst. Met.* **64,** 535–540 (2011).

80. Yong, C. C. & Wang, J. Mechanical-Activation-Triggered Gibbsite-to-Boehmite Transition and Activation-Derived Alumina Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **84,** 1225–1230 (2001).

81. Trimm, D. L. & Stanislaus, A. The control of pore size in alumina catalyst supports: A

review. *Appl. Catal.* **21,** 215–238 (1986).

82. Trueba, M. & P. Trasatti, S. γ-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005,** 3393–3403 (2005).

83. Masuda, H. *et al.* Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina. *Adv. Mater.* **13,** 189–192 (2001).

84. Chang, S., Doremus, R. H., Schadler, L. S. & Siegel, R. W. Hot-Pressing of Nano-Size Alumina Powder and the Resulting Mechanical Properties. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1,** 172–179 (2004).

85. Pillonnet, A. *et al.* Fluorescence of Cr3+ doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol–gel method. *J. Lumin.* **87–89,** 1087–1089 (2000).

86. Azhar, A. Z. A., Choong, L. C., Mohamed, H., Ratnam, M. M. & Ahmad, Z. A. Effects of Cr2O3 addition on the mechanical properties, microstructure and wear performance of zirconia-toughened-alumina (ZTA) cutting inserts. *J. Alloys Compd.* **513,** 91–96 (2012).

87. MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **187,** 493 (1960).

88. Syassen, K. Ruby under pressure. *High Press. Res.* **28,** 75–126 (2008).

89. Jovanic, B. R. Lifetime of the ruby R1 line under ultrahigh pressure. *Chem. Phys. Lett.* **190,** 440–442 (1992).

90. Chai, M. & Michael Brown, J. Effects of static non-hydrostatic stress on the R lines of ruby single crystals. *Geophys. Res. Lett.* **23,** 3539–3542 (1996).

91. Udhayabanu, V., Singh, N. & Murty, B. S. Mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO by high energy ball milling. *J. Alloys Compd.* **497,** 142–146 (2010).

92. Kroumova, E. *et al.* Bilbao Crystallographic Server : Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies. *Phase Transitions* **76,** 155–170 (2003).

93. Rastorguev, A. *et al.* Local structure of low-temperature γ-Al_2O_3 phases as determined

by the luminescence of Cr^{3+} and Fe^{3+}. *RSC Adv.* **5,** 5686–5694 (2015).

94. Patra, A., Tallman, R. E. & Weinstein, B. A. Effect of crystal structure and dopant concentration on the luminescence of Cr3+ in Al2O3 nanocrystals. *Opt. Mater. (Amst).* **27,** 1396–1401 (2005).

95. Barzegar-Bafrooei, H. & Ebadzadeh, T. Synthesis of nanocomposite powders of γ-alumina-carbon nanotube by sol–gel method. *Adv. Powder Technol.* **22,** 366–369 (2011).

96. Bi, S., Hou, G., Su, X., Zhang, Y. & Guo, F. Mechanical properties and oxidation resistance of α-alumina/multi-walled carbon nanotube composite ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* **528,** 1596–1601 (2011).

97. Mo, C. B., Cha, S. I., Kim, K. T., Lee, K. H. & Hong, S. H. Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol–gel process. *Mater. Sci. Eng. A* **395,** 124–128 (2005).

98. Kim, S. W., Chung, W. S., Sohn, K.-S., Son, C.-Y. & Lee, S. Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. A* **517,** 293–299 (2009).

99. Robles Hernández, F. C. & Calderon, H. a. Nanostructured Al/Al4C3 composites reinforced with graphite or fullerene and manufactured by mechanical milling and spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys.* **132,** 815–822 (2012).

100. Artemiev, A. V., A. V. Afanasiev, L. N. R. MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FIBER-REINFORCED PLASTIC CONTAINING ADDITIONS OF FULLERENE SOOT. *Nanosci. Technol. An Int. J.* 251–260 (2015).

101. Bodaghi, M., Mirhabibi, A. R., Zolfonun, H., Tahriri, M. & Karimi, M. Investigation of phase transition of γ-alumina to α-alumina via mechanical milling method. *Phase Transitions* **81,** 571–580 (2008).

102. Rastorguev, A. *et al.* Local structure of low-temperature [gamma]-Al2O3 phases as determined by the luminescence of Cr3+ and Fe3+. *RSC Adv.* **5,** 5686–5694 (2015).

103. Cortes Vega, F. D. *et al.* Gold nanoparticle SERS substrates sustainable at extremely high temperatures. *J. Mater. Chem. C* (2017). doi:10.1039/C7TC00527J

104. Ko, H., Singamaneni, S. & Tsukruk, V. V. Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS Media. *Small* **4,** 1576–1599 (2008).

105. Wang, J., Kong, L., Guo, Z., Xu, J. & Liu, J. Synthesis of novel decorated one-dimensional gold nanoparticle and its application in ultrasensitive detection of insecticide. *J. Mater. Chem.* **20,** 5271–5279 (2010).

106. Jawale, D. V. *et al.* Size effect of gold nanoparticles supported on carbon nanotube as catalysts in selected organic reactions. *Tetrahedron* **70,** 6140–6145 (2014).

107. Xin, W., Xiaoheng, L. I. U. & Xinyun, W. Self-assembly of Ag-TiO 2 Nanoparticles : Synthesis , Characterization and Catalytic Application. *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 847–851 (2012). doi:10.1007/s11595-012-0560-x

108. Albiter, E., Valenzuela, M. A., Alfaro, S. & Valverde-aguilar, G. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO 2 : Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. *J. Saudi Chem. Soc.* 563–573 (2015). doi:10.1016/j.jscs.2015.05.009

109. Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L. & Tyuliev, G. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO2 upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. *J. Mol. Catal. A Chem.* **263,** 32–38 (2007).

110. Ma, H. *et al.* Pt nanoparticles deposited over carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catal. Commun.* **8,** 452–456 (2007).

111. Zhang, R., Hummelgård, M. & Olin, H. Simple and efficient gold nanoparticles deposition on carbon nanotubes with controllable particle sizes. *Mater. Sci. Eng. B* **158,** 48–52 (2009).

112. An, A.-F., Lu, A.-H., Sun, Q., Wang, J. & Li, W.-C. Gold nanoparticles stabilized by a flake-like Al2O3 support. *Gold Bull.* **44,** 217–222 (2011).

113. Yin, D., Qin, L., Liu, J., Li, C. & Jin, Y. Gold nanoparticles deposited on mesoporous alumina for epoxidation of styrene: Effects of the surface basicity of the supports. *J. Mol. Catal. A Chem.* **240,** 40–48 (2005).

114. Wong-ek, K. *et al.* Silver nanoparticles deposited on anodic aluminum oxide template using magnetron sputtering for surface-enhanced Raman scattering substrate. *Thin Solid Films* **518,** 7128–7132 (2010).

115. Veith, G. M., Lupini, A. R., Pennycook, S. J., Ownby, G. W. & Dudney, N. J. Nanoparticles of gold on γ-Al2O3 produced by dc magnetron sputtering. *J. Catal.* **231,** 151–158 (2005).

116. Cambier, P. & Sposito, G. Adsorption of citric acid by synthetic pseudoboehmite. *Clays Clay Miner.* **39,** 369 (1991).

117. Auxilio, A. R. *et al.* Functionalised pseudo-boehmite nanoparticles as an excellent adsorbent material for anionic dyes. *J. Mater. Chem.* **18,** 2466–2474 (2008).

118. Sancho-Parramon, J. Surface plasmon resonance broadening of metallic particles in the quasi-static approximation: a numerical study of size confinement and interparticle interaction effects. *Nanotechnology* **20,** 235706 (2009).

119. Tada, H., Bronkema, J. & Bell, A. T. Application of In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) to the Study of Citrate Oxidation on Silica-Supported Silver Nanoparticles. *Catal. Letters* **92,** 93–99 (2004).

120. Wei, Y., Zhu, Y. & Wang, M. A facile surface-enhanced Raman spectroscopy detection of pesticide residues with Au nanoparticles/dragonfly wing arrays. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **127,** 10735–10739 (2016).