



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE  
PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
COLEGIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

*Síntesis de  $ZrO_2$  nanoestructurado mediante la ruta  
hidrotermal asistida por microondas para aplicaciones en  
sensores de gas.*

Tesis profesional presentada para obtener el grado de:  
LICENCIADA EN INGENIERÍA EN MATERIALES

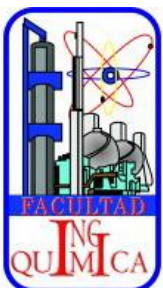
Presenta:

Karina Lisset Zambrano Sandoval

Director de Tesis:

Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez

H. Puebla de Zaragoza, Noviembre 2023.





**BUAP**

"HUP, 50 años de enseñanza y salud"

Oficio No. FIQ/AC/417/2022  
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. KARINA LISSET ZAMBRANO SANDOVAL**  
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN  
INGENIERÍA EN MATERIALES  
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

**"Síntesis de  $ZrO_2$  nanoestructurado mediante la ruta hidrotermal asistida por microondas para aplicaciones en sensores de gas"**

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN


CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES  
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez.

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO**.

Atentamente  
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"  
H. Puebla de Z., a 15 de Diciembre de 2022

  
**Dra. Valeria Jordana Gonzalez Coronel**  
Secretaria Académica

C.c.p. Director de Tesis: Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez.  
C.c.p. Archivo.

Facultad  
de Ingeniería  
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C. P. 72590  
01 (222) 229 55 00  
Exts. 7250 y 7251



**Autorización de Impresión de Tesis**

Ingeniería Química ( )  
Ingeniería Ambiental ( )  
Ingeniería en Alimentos ( )  
Ingeniería en Materiales

Matrícula: 201529796




Al C. Sustentante Karina Lisset Zambrano Sandoval

De acuerdo a la presentación y revisión de la tesis:

Síntesis de  $ZrO_2$  nanoestructurado mediante la ruta hidrotermal  
asistida por microondas para aplicaciones en sensores de  
gas

se aprueba la impresión y empastado de la misma.

Jurado de examen profesional:

Presidente: Dr. Jenaro Leocadio Varela C   
Secretario: Dr. Rubén Jonatan Aranda G   
Vocal: Dr. Gerardo Francisco Pérez S. 

Fecha de examen: 10 de Noviembre de 2023, 12:00 p.m.

H. Puebla de Zaragoza a 20 de Octubre de 2023.

## *Agradecimientos*

*Mi principal agradecimiento a Dios y a la naturaleza por permitirme tener a mi familia a mi lado, gracias por la salud de ellos y por la mía.*

*Agradezco al Dr. Gerardo Pérez primeramente por creer en mí, por la confianza, guía y apoyo que me brindó para la elaboración de esta tesis, gracias por las charlas, los consejos, por su comprensión y por sus conocimientos transmitidos, agradezco de antemano que sea usted un hombre sencillo, noble y honesto, esperando en el futuro seguir con su ejemplo y mantener sus valores conmigo.*

*Al Ingeniero Nicolás Morales López por su entrañable apoyo en la realización de las ilustraciones presentes en este trabajo, así como le agradezco por compartirme su experiencia y por tener la accesibilidad para enseñarme a utilizar los equipos, herramientas e instrumentos; gracias Don Nico por contarme parte de su trayectoria, su tiempo, sus recetas y anécdotas.*

*Se reconoce y agradece el apoyo experimental del CNMN-IPN en la realización del trabajo presentado, así como al Dr. Oscar Goiz por su apoyo para la realización de unas de las caracterizaciones.*

*A la Dra. Valeria González, al Dr. Jenaro Varela y al Dr. Jonatan Aranda por su apoyo y accesibilidad en el proceso de revisión y autorización de esta tesis.*

*A todo el buen equipo que forma parte del Centro de fisicoquímica de materiales del ICUAP-BUAP y de la Maestría en Tecnologías de Materiales Avanzados (Doña Paty, Adi, Chris, Fer, Mijail, Lety, Aldo y Tania) por brindarme su apoyo y compañerismo al recibirme en sus instalaciones en el Ecocampus, por su buena voluntad y confianza y por compartir el pan y la sal conmigo, los llevaré siempre en mi corazón.*

*Y mi agradecimiento más sincero e importante es para Rosalía, Alberto y Luis por haber hecho tantos sacrificios para que yo pudiera estar aquí y ahora, les agradezco por estar siempre presentes en todos y cada uno de los momentos de mi vida; sin ustedes no soy absolutamente nada.*

*Con amor para Jazmín, Juanita y Toño.*

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....</b>	<b>15</b>
1.1 NANOTECNOLOGÍA, NANOPARTÍCULAS Y MATERIALES NANOESTRUCTURADOS .....	16
1.1.1 <i>Nanotecnología</i> .....	16
1.1.2 <i>Nanopartículas</i> .....	16
1.1.3 <i>Materiales nanoestructurados</i> .....	19
1.2 SÍNTESIS EN FASE LÍQUIDA .....	19
1.3 SÍNTESIS VÍA MICROONDAS.....	20
1.3.1 <i>Conceptos generales</i> .....	21
1.3.2 <i>Propiedades dieléctricas de los materiales y su relación con la radiación de microondas</i> .....	25
1.3.3 <i>Efectos del calentamiento mediante microondas sobre óxidos metálicos</i> .....	28
1.3.4 <i>Solventes y variables de síntesis por microondas: potencia, tiempo y temperatura de reacción</i> .....	31
1.4 SÍNTESIS HIDROTERMAL .....	34
1.4.1 <i>Proceso de síntesis</i> .....	35
1.4.2 <i>Uso de mineralizadores</i> .....	38
1.4.3 <i>Efecto de los parámetros pH, temperatura y mineralizadores en la síntesis hidrotermal sobre ZrO<sub>2</sub> nanométrico</i> .....	39
1.5 DIÓXIDO DE ZIRCONIO.....	41
1.6 MECANISMO DE SENSADO DE LOS SENSORES DE GAS .....	43
1.6.1 <i>Parámetros de sensado: selectividad, sensibilidad, tiempos de respuesta y recuperación</i> .....	46
1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, ESTRUCTURAL Y QUÍMICA DEL ZrO <sub>2</sub> .....	47
1.7.1 <i>Caracterización morfológica</i> .....	47
1.7.2 <i>Caracterización por SEM</i> .....	47
1.7.3 <i>Caracterización por TEM</i> .....	49
1.7.4 <i>Caracterización por difracción de Rayos X</i> .....	50
1.7.5 <i>Caracterización por Espectroscopía RAMAN</i> .....	52
1.7.6 <i>Caracterización por Espectroscopía FTIR</i> .....	54
<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....</b>	<b>56</b>
2.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA DE ZrO <sub>2</sub> .....	57

2.2	SÍNTESIS VÍA MICROONDAS DE ZRO <sub>2</sub> .....	59
2.3	SÍNTESIS VÍA HIDROTHERMAL.....	61
2.4	ETAPA DE RECUPERACIÓN DEL SÓLIDO DE ZIRCONIO .....	63
2.5	DEPÓSITO DEL POLVO DE ZRO <sub>2</sub> SOBRE SUSTRATOS DE SILICIO (COMO PRUEBA PREVIA DE CARACTERIZACIÓN).....	65
2.6	FABRICACIÓN DE SENSOR DE GAS CONDUCTIMÉTRICO DEPOSITANDO EL POLVO DE ZRO <sub>2</sub> SOBRE INTERDIGITADO DE ORO.....	66
2.7	CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR.....	68
2.7.1	<i>Protocolo de medición del sensor conductimétrico.</i> .....	68
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>72</b>
3.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE SEM.....	72
3.2	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE DRX.....	73
3.3	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE FTIR.....	77
3.4	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE RAMAN .....	78
3.5	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE TEM.....	80
3.6	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y DEL SENSADO DE GAS NO <sub>2</sub> ..	83
3.6.1	<i>Caracterización del rendimiento del sensor</i> .....	85
3.6.2	<i>Mecanismo de sensado de la capa activa de ZrO<sub>2</sub> en presencia de NO<sub>2</sub></i> .....	88
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>90</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>		<b>93</b>
<b>ANEXO.....</b>		<b>106</b>

## Introducción

Debido al crecimiento de la población, la evolución y el avance de la ciencia y la tecnología en los últimos 100 años, las guerras, la sobreexplotación de los recursos naturales, surgimiento de nuevas enfermedades, recientes pandemias y de muchos otros factores que han sido propiciados en mayor parte por nuestra especie, la contaminación en nuestro planeta está alcanzando los límites permisibles y soportables por la naturaleza; hasta el día de hoy no falta ecosistema o alguna parte del medio natural que no haya sido alcanzado por algún tipo de agente contaminante, que sea producto de las actividades económicas y/o productivas del hombre, en donde el aire resulta ser el recurso natural más contaminado de todos **[1]** ya que cada una de las actividades humanas emiten algún tipo de contaminante a la atmósfera.

Es así, como la calidad del aire en nuestra era sin duda tiene impactos ecológicos, sociales y económicos importantes, y en donde el mayor de estos impactos y el más alarmante es a la salud, debido a que los altos niveles de contaminación atmosférica son considerados como la principal causa de muertes prematuras a nivel global. Debido a esto, la OMS (Organización Mundial de la Salud, WHO por sus siglas en inglés) estimó la muerte de 3.7 millones de personas en 2012 **[2]** y un estimado de 7 millones de muertes en 2022 **[3]** que pudieron ser evitadas.

En vista de tal problemática, cabe resaltar que los principales agentes contaminantes presentes en la atmósfera son provocados por la quema de combustibles fósiles (utilizados en diversas actividades socioeconómicas diarias), y de donde se desprenden principalmente los Óxidos de Nitrógeno precursores de la materia particulada que provoca afectaciones al sistema respiratorio.

De entre estos óxidos precursores previamente mencionados destaca el Dióxido de Nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) **[3]**, considerado uno de los gases más peligrosos presentes en la atmósfera, siendo más pesado que el aire y soluble en agua, lo que

puede llegar a provocar la formación de Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) posicionándolo como precursor de la llamada lluvia o deposición ácida; otra de sus cualidades de dicho gas es el de ser buen absorbente de rayos ultravioleta provenientes de la luz solar, lo que propicia la generación del oxidante fotoquímico Ozono ( $\text{O}_3$ ) quien es uno más de los gases contaminantes de efecto invernadero [4].

Es debido al inminente riesgo que pueden provocar sustancias químicas gaseosas como las antes mencionadas que se requiere conocer con más detalle la concentración y los volúmenes emitidos por estos y muchos otros gases contaminantes del aire. Tales datos recopilados se logran a través del sistema de monitoreo de la calidad del aire que se encuentra presente en muchas de las grandes ciudades del mundo, sin embargo, existen más zonas en el planeta con menos densidad de población que no cuentan con el monitoreo adecuado, y que además presentan inconvenientes con esa red de monitoreo debido a datos insuficientes y poco confiables durante las mediciones a través de largos periodos de tiempo [2].

Por ende se necesita profundizar en el desarrollo y uso de dispositivos de sensado que permitan cumplir con la selectividad del gas sobre el que se desea saber su concentración, asimismo que trabajen ante diferentes características geográficas y climáticas en donde se logre obtener una respuesta adecuada acerca de la presencia de contaminación emitida en el entorno, para poder así, decidir sobre las acciones que los gobiernos y la población deben tomar para la reducción de los contaminantes atmosféricos y generar la promoción de una mejora en la calidad del aire.

Tal problemática ambiental ampliamente identificada ha generado el interés por crear líneas de investigación enfocadas a la generación de dispositivos de sensado, tal como lo ofrece la ciencia de materiales, la nanotecnología y la nano y micro electrónica, al proponer el desarrollo de los sensores de gases de estado sólido hechos a base de materiales nanoestructurados, ya que muestran importantes ventajas ante los instrumentos de análisis de tamaño voluminoso

comúnmente utilizados, pues dichos aparatos resultan altamente costosos de mantener, difíciles de manipular en aplicaciones de campo y requieren manejos especiales por personal capacitado [5], aunado a ser empleados, en su mayoría, por laboratorios para propósitos exclusivos de investigación.

Se hace necesario resaltar que el desarrollo de sensores de tamaño compacto involucra la intervención de áreas científicas importantes, siempre con el objetivo de innovar en la creación de materiales versátiles que cumplan con las especificaciones requeridas en su aplicación para detectar gases seleccionados. Es en la detección de especies gaseosas inflamables y tóxicas donde los óxidos metálicos juegan un papel fundamental, pues son los materiales más utilizados debido a su comportamiento de detección y alta sensibilidad a su entorno químico; a grandes rasgos, su mecanismo de trabajo se centra en la variación de la conductancia eléctrica superficial bajo la presencia de una atmósfera gaseosa, lo cual sucede cuando el óxido del metal utilizado hace que el gas presente se disocie en iones cargados o complejos en la superficie, dando lugar a la transferencia de electrones [5].

Una breve mención de la existencia de este tipo de materiales nanoestructurados hechos a partir de óxidos metálicos se muestra en la **tabla 1.1** en donde se establecen los respectivos rendimientos como sensores de un gas objetivo, analito o gas contaminante. Son dichos materiales quienes presentan excepcionales características fisicoquímicas (establecidas gracias a su nanoescala), los cuales dependen ampliamente del material de partida con el que serán preparadas [6].

Considerando tales ventajas de los óxidos metálicos nanoestructurados, nos encontramos con uno de ellos poco manejado en cuanto a su aplicación como capa activa de sensores de gases, a pesar de que posee buenas propiedades fisicoquímicas potencialmente aprovechables para este fin, y se trata del Dióxido de Zirconio ( $ZrO_2$ ) o Zirconia; este material es considerado un óxido metálico que cuando es estabilizado químicamente con algún elemento perteneciente al grupo

**Tabla 1.1**

*Resumen de las propiedades de detección a temperatura ambiente de las nanoestructuras de óxidos metálicos semiconductores de tipo n.*

Material	Estructura	Método de Síntesis	Gas objetivo	C(ppm)	Respuesta	$t_{res}/t_{rec}$	Ref.
ZnO	Nanovarillas	Síntesis húmeda o Ruta química húmeda	NO <sub>2</sub>	1	100 <sup>b</sup>	~5/~20min	7
ZnO	Arreglos de nanovarillas	Hidrolisis en Microondas	CO	100	81.1 <sup>b</sup>	-- / 2.5 min	8
SnO <sub>2</sub>	Nanoporos	Hidrotermal	Acetona	100	14.64 <sup>a</sup>	30/20 s	9
SnO <sub>2</sub>	Nano-películas	Sol-gel	H <sub>2</sub>	1000	2570 <sup>b</sup>	192/95 s	10
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nanotubos	Precipitación	NH <sub>3</sub>	20	2500	<20/20 s	11
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Microcristalitos	Oxidación térmica	NH <sub>3</sub>	1000	92 <sup>b</sup>	100/60 s	12
WO <sub>3</sub>	Nano-películas	Evaporación térmica	Etanol	30	35 <sup>b</sup>	~300/300min	13
TiO <sub>2</sub>	Nanodots	Nano-oxidación	NO	10	31 <sup>b</sup>	91/184 s	14
TiO <sub>2</sub>	Nanoparticulas	Hidrotermal	NO <sub>2</sub>	40	1093	48/52 s	15
CeO <sub>2</sub>	Nanoalambres	Hidrotermal	H <sub>2</sub> S	0.05	1.11	24/15 s	16

Fuente: [82] p. 485

de las tierras raras se le clasifica como material cerámico, teniendo un uso comúnmente aplicado en odontología [7]. De manera general, se trata de un material que presentado en escala nanométrica cuenta con propiedades mejoradas de tenacidad y alta resistencia a la fractura y que actualmente está siendo utilizado en aplicaciones de cerámica estructural, cerámica electrónica (como los sensores de oxígeno) y materiales térmicos, además se ha creado un especial interés en su uso para la generación de energía con celdas de combustible, la purificación de corrientes de gas y principalmente en la biomedicina para prótesis ortopédicas y dentales [8].

De igual manera, se debe considerar el tipo de ruta de síntesis adecuada para la creación de un material nanoestructurado de este estilo, considerando que su aplicación no genere un impacto ambiental alto, tal como sucede con algunas rutas que además de ser muy costosas (debido a los equipos y reactivos que

requieren para llevarse a cabo) involucran pasos adicionales de tratamiento y recuperación de nanopartículas que pueden llegar a producir agentes tóxicos que son incorrectamente desechados.

Por otra parte, no hay que descartar que existen otras rutas de síntesis que presentan amplias ventajas para la formación de materiales nanoestructurados que requieran poseer alta cristalinidad y pureza; tal es el caso de la ruta de síntesis hidrotermal, considerada como uno de los métodos más eficientes de la química blanda para el procesamiento de nanomateriales que cuenten con un tamaño, forma y características físicas controladas [9], y que al ser un método que no requiere equipos especializados o procedimientos externos para la formación de las nanoestructuras, lo posiciona como una técnica sencilla, práctica y de bajo costo.

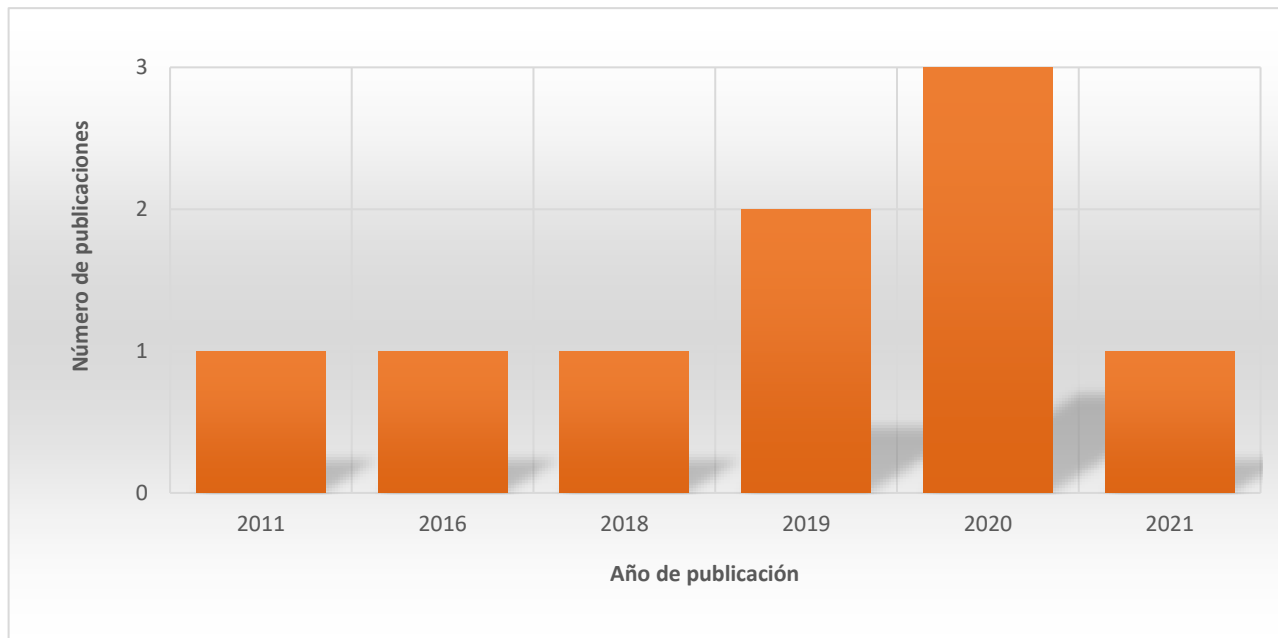
Aunado a la situación existe un inconveniente con esta técnica, y es que al llevarse a cabo bajo largos periodos de tiempo y en exposición a altas temperaturas se convierte en un proceso contaminante y tardado. Tal desventaja se puede arreglar al hacer uso de una asistencia a través de otra vía de síntesis: la ruta de microondas, al propiciar un incremento repentino de la temperatura para aumentar las velocidades de reacción, y así disminuir el tiempo que tarda en formarse el material deseado.

Es debido a estos enfoques (tanto de aplicación como de elaboración) previamente mencionados, que en la literatura se encuentra un campo de investigación escaso relacionado a trabajos que involucren a las síntesis (sobre todo a la hidrotermal) dedicadas a la creación de  $ZrO_2$  puro, sin la adición de algún elemento dopante o estabilizante, y en donde se oriente a la aplicación del producto final como capa activa de sensores de gases de efecto invernadero. Tan solo en la última década (de 2011 a 2021), se reportan en la base de datos de Scopus [10] solo 10 artículos científicos relacionados a la búsqueda de las palabras

“hydrothermal”, “zirconia”, “zirconium oxide” y “gas sensors” y se presenta en la **figura 1.1** la gráfica de la cantidad de trabajos publicados por año.

### Figura 1.1

Gráfica de representación del número de búsquedas de artículos de investigación en base de datos de Scopus sobre síntesis de  $ZrO_2$  en la última década



Nota: Del resultado de la búsqueda, 7 son estudios que hacen uso de la Zirconia ( $ZrO_2$ ) estabilizada con Yttria (YSZ), 1 estudio aborda la estabilización con Scandia (ScSZ) y solo 2 hacen uso del material sin ninguna clase de dopante o estabilizante.

Fuente: Elaboración propia con recursos de investigación de Scopus [10]

Debido a los datos anteriormente mencionados que involucran a esta escasez de información enfocada a la síntesis y uso de Zirconia como material para propósitos de sensado de gases, se generó la siguiente *hipótesis*: mediante la ruta de síntesis hidrotérmal asistida por microondas es posible controlar las propiedades morfológicas, estructurales y químicas del  $ZrO_2$  nanométrico requeridas para su aplicación como capa activa en sensores de gas con alta sensibilidad, tiempos de respuesta y recuperación cortos y temperaturas de operación bajas.

Y, por consiguiente, el *objetivo general* del siguiente trabajo es sintetizar y caracterizar Dióxido de Zirconio ( $ZrO_2$ ) nanométrico, partiendo de una sal

precursora llamada Cloruro de Circonilo octahidratado, por medio del método bottom-up o ruta química de síntesis hidrotermal asistida por microondas para obtener una película nanoestructurada, con el fin de poder explorar su rendimiento como capa activa en un sensor de gas que opere a bajas temperaturas considerando un rango entre 25-200°C.

Para tal propósito antes mencionado, se acuñan los siguientes *objetivos particulares* que involucran:

- Hacer la revisión bibliográfica del estado del arte en la síntesis de Dióxido de Zirconio ( $ZrO_2$ ) mediante la técnica hidrotermal asistida por microondas,
- Establecer las condiciones de síntesis para la elaboración de nanopartículas de  $ZrO_2$  en base a reportes recientes relacionados con el tema bajo estudio,
- Determinar la correlación existente entre los parámetros de síntesis de la técnica hidrotermal asistida por microondas con las propiedades morfológicas y estructurales de las nanopartículas de  $ZrO_2$ , a través de la caracterización del material,
- Establecer una metodología para la fabricación de un sensor de gas del tipo conductimétrico usando  $ZrO_2$  y evaluar su rendimiento en función de la temperatura de operación del dispositivo y de la concentración gas bajo prueba.

Es así como se presenta el desglose para la siguiente tesis de investigación, dada a través de los siguientes 3 capítulos:

**Capítulo 1: Antecedentes** → En esta sección es presentada la revisión bibliográfica correspondiente a la síntesis de  $ZrO_2$  nanoestructurado, haciendo una breve mención introductoria de la nanotecnología y los materiales nanoestructurados, además de incluir el estado del arte correspondiente a las técnicas de síntesis por ruta Microondas e Hidrotermal, conceptos generales sobre el Dióxido de Zirconio, propiedades de los sensores de gases y las técnicas de caracterización a emplear para el análisis del material propuesto.

**Capítulo 2: Parte experimental** → En este apartado se describe el proceso experimental por el que se sintetizó Dióxido de Zirconio nanométrico mediante la ruta Hidrotermal con asistencia de Microondas, además del proceso de depósito del material como capa activa del sensor y su posterior caracterización.

**Capítulo 3: Resultados y discusión** → En este último capítulo se describen los resultados obtenidos de la caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas (NP's) de  $ZrO_2$ , además de la caracterización del rendimiento del sensor ante el gas contaminante Dióxido de Nitrógeno a temperatura ambiente, a través de la resistencia transitoria con una breve explicación del mecanismo de sensado efectuado por la interacción de la capa y el gas analito.

**Conclusiones** → Finalmente se presentan las conclusiones efectuadas por los resultados obtenidos, tales como la congruencia entre los datos proporcionados por las caracterizaciones con relación a la composición química, estructural y morfológica del material, el efectivo uso del  $ZrO_2$  como capa activa de un sensor conductimétrico en operación ante un gas de tipo oxidante y a temperatura ambiente y la proyección a futuro para la continuación de este trabajo.

## Capítulo 1. Antecedentes

A lo largo de la historia, el hombre ha hecho uso de la materia presente en el entorno natural con el propósito de transformarla en materiales que sean útiles para diversos propósitos; desde la antigüedad, este proceso ha tenido cambios evolutivos y basta con echar un vistazo en el tiempo para ver cómo se han ido descubriendo los materiales.

Desde el inicio de la civilización, la piedra, el hueso y el uso de rocas minerales presentes en la superficie de la tierra han sido considerados como los primeros materiales hechos herramientas y armas que fueron vitales para la supervivencia de la especie humana [11]; tenemos el descubrimiento del vidrio en el medio oriente en la edad antigua considerado como artículo de lujo hasta la edad media y posteriormente transformado y usado como instrumento de conservación de alimentos [12]; después la cerámica, por ejemplo, quién tuvo su aparición y auge en Oriente desde el 10,000 a.C. haciéndose popular por su uso como utensilios contenedores de alimentos y objetos de arte [13]; y también los orígenes de la metalurgia, dados por las edades de los metales en el surgimiento de la edad del cobre en el 5,000 a.C. con su uso para fabricar herramientas y objetos ornamentales, la edad de bronce en el 2,500 a.C. época de auge en el desarrollo de las primeras aleaciones, y la edad de Hierro en el 1,100 a.C. con el que las armas y la agricultura tuvieron su crecimiento exponencial gracias a este importante metal [14].

Más cerca de la edad moderna vendría la revolución industrial en el siglo XVIII, la cual, marcó la historia por ser la época de impulso del desarrollo energético mediante el uso del carbón y finalmente los siglos XIX y XX en los que inicia la extracción y popularización del petróleo para iniciar la generación de los plásticos [15]. Tal desarrollo en la historia del proceso de generación de materiales ha llevado hasta nuestros días a tener la necesidad de funcionalizar y mecanizar distintos tipos de materiales orgánicos e inorgánicos, llegando a comprender la relación que existe entre sus propiedades y sus elementos estructurales; a partir de esta relación, se

han creado miles de materiales que propiciaron la generación de nuevas ramas de investigación, en donde la nanotecnología es una de ellas y de las que más popularidad ha tenido en el campo de la ciencia de materiales.

## **1.1 Nanotecnología, Nanopartículas y Materiales Nanoestructurados**

### ***1.1.1 Nanotecnología***

La definición más clara de la nanotecnología menciona que es la ciencia encargada del diseño, la producción y manipulación de varios tipos de materiales a tamaño nanométrico o tamaño “pequeño”, la cual considera una escala o dimensión típica de entre 1 y 100 nanómetros (nm); esta ciencia hace uso de diferentes técnicas de preparación y síntesis para la modificación de la estructura y del tamaño de partícula que posea un determinado material [6,16], además, es la nanotecnología quien se encarga de cubrir el enfoque dispuesto entre el tamaño microscópico y el molecular [8].

Desde que Feynman introdujo el término en 1959 [17], se desató una inminente revolución científica que ha demostrado que dicha ciencia se basa en el trabajo multidisciplinario entre la física, la química, la medicina y la biología, brindándonos así, diversos enfoques de aplicación dentro de los cuales, el de mayor importancia actualmente es el de la miniaturización o reducción del tamaño de los dispositivos en la industria de los semiconductores (utilizados muy convenientemente en áreas como la microelectrónica y la informática) [16].

### ***1.1.2 Nanopartículas***

Por otro lado y como base fundamental de la nanotecnología, nos encontramos con las Nanopartículas, quienes hacen referencia a los materiales particulados con dimensiones inferiores a 100 nanómetros (el valor de un nanómetro está dado por  $10^{-9}$  metros, la cual es una mil millonésima parte de un metro [18]), y cuentan con características únicas tales como la forma, el tamaño, la composición, las estructuras electrónicas y cristalinas, las características superficiales, efectos de

tamaño cuántico, potencial de oxidación o reducción química, entre otras más **[19, 20]**.

Cabe destacar que las nanopartículas tienen una relación de superficie/volumen mayor en comparación con las partículas o átomos grandes, siendo una diferencia de aproximadamente 40%, e influyendo significativamente a que se le atribuya una reactividad superficial potencialmente fuerte la cual, evidentemente dependerá de su tamaño **[18]**; esto significa que gracias a que el área superficial es grande, las características que poseen los nanomateriales se potencializan tal como ocurre con los efectos químicos (catálisis y adsorción) y los efectos físicos (propiedades ópticas y magnéticas) **[19]**, los cuales presentan un nuevo efecto de tamaño y las posiciona como acreedoras de propiedades superiores a las que brindan los materiales convencionales o a granel como también se les conoce.

Para la producción de nanopartículas, existen dos categorías o enfoques que engloban a los procesos físicos, mecánicos, químicos y biológicos que se pueden utilizar para sintetizar nanomateriales, estos son los métodos top-down (de arriba hacia abajo en su traducción al español), considerado como el enfoque “destrutivo”, y es donde se parte del material en su forma a granel o en bulto y se reduce mediante procesos físicos para llevar su tamaño a escalas nanométricas. Considerados como el enfoque inverso de los métodos top-down **[6]**, los métodos bottom-up (de abajo hacia arriba) parten de moléculas y átomos para crear bloques de construcción de nanoestructuras y luego se ensamblan para dar lugar a la formación de la nanopartícula **[16, 18, 21, 22]**, dichas rutas son dependientes del tamaño de la materia prima que se requiere para procesar el material y obtener nanopartículas.

Con relación a lo anteriormente expuesto, los tipos de síntesis que se presentan en los métodos “top-down” son procesos físicos en los que la molienda mecánica (Ball milling), el desgaste (Attrition), el temple (Quenching), y la ablación láser (Laser ablation) **[16, 18]** predominan, y tienen por ventajas los bajos costos,

altos rendimientos y facilidad de escalar los procesos, sin embargo, también resultan ser procesos que no garantizan la pureza del producto final, ni una alta cristalinidad, además de que hay dificultad para controlar la morfología del material.

Por otra parte, en los métodos “bottom-up” se adjudican los tipos de síntesis más utilizados en estado sólido, estado líquido y en fase gas, además de los métodos biológicos y otros métodos orientados a la química verde; los ejemplos más claros son la Epitaxia por Haces Moleculares (MBE, de sus siglas en inglés “Molecular Beam Epitaxy”), Pulverización catódica (Sputtering, por su designación en inglés), Deposición de la capa atómica (ALD, de sus siglas en inglés “Atomic Layer Deposition”), métodos de estado sólido como la Deposición Química de Vapor (CVD, de sus siglas en inglés “Chemical Vapor Deposition”) y la Deposición Física de Vapor (PVD, de sus siglas en inglés “Physical Vapor Deposition) [16, 18, 23]. Otras técnicas involucradas son las técnicas de sedimentación y reducción, por ejemplo, los métodos de síntesis en estado líquido como la muy popular sol-gel, reducción química, métodos solvo e hidrotermales, la síntesis verde, la síntesis bioquímica [6, 16], los métodos en fase gaseosa como pirólisis en aerosol y a la llama, hasta otros métodos como la electrodeposición, la técnica de microondas y la de ultrasonido [18].

Aparte de conocer el tipo de rutas o vías de síntesis, es importante saber que estas existen para la elaboración de categorías de nanopartículas específicas, puesto que se deben considerar qué características químicas y físicas se requieren y el uso al que irán orientadas. Tal motivo hace que exista una clasificación dada por los tipos de nanopartículas que involucren los elementos químicos con las que son elaboradas, y es en esta clasificación que encontramos a las nanopartículas base carbón (un ejemplo de ellas son los fullerenos y nanotubos de carbono utilizados para muchas aplicaciones comerciales), nanopartículas metálicas (hechas a base de metales, los cuales proporcionan excelentes propiedades optoelectricas), nanopartículas cerámicas (hechas de sólidos inorgánicos no metálicos con una importante aplicación en el campo de la fotocatalisis),

nanopartículas hechas a base de semiconductores (con una base de precursores metálicos con elementos que pertenecen a la familia del oxígeno, tienen potencial aplicación en dispositivos electrónicos, sensores de estado sólido y foto óptica), nanopartículas poliméricas (hechas de base orgánica con uso y aplicación en fármacos) y nanopartículas hechas a base de lípidos (con contenido de lípidos tienen aplicaciones eficaces en biomedicina) [6, 85].

### **1.1.3 Materiales nanoestructurados**

Muchas de las investigaciones actuales que los científicos nanotecnólogos proporcionan han centrado sus esfuerzos a la generación de nuevos y variados materiales a nanoescala, tales como los que se han reportado en diversas fuentes de investigaciones al lograr generar nanoestructuras con morfologías como los nanorodillos, nanofibras, nanopelículas, nanocinturones, nanojaulas, nanogránulos, nanopartículas huecas, nanocapas, nanoagujas, estructuras nanoporosas, nanopolvos, nanoanillos, novarillas y nanotubos [5].

La mayoría de estas estructuras han sido sintetizadas a partir de óxidos metálicos (particularmente) y requeridas para aplicaciones de sensado de gas, ya que al ser de tamaños nanométricos presentan propiedades fisicoquímicas mejoradas que les permite obtener una alta relación superficie-volumen comparada con los materiales en bulto. Muchas de esas propiedades se deben a la naturaleza del material primario y del método o ruta de síntesis que se utilice para transformarlo, por lo cual, es adecuado establecer íntegramente los parámetros de obtención del nanomaterial.

### **1.2 Síntesis en fase líquida**

Los métodos bottom-up pueden ser fácilmente clasificados en dos grupos, que son dependientes del medio en el que se llevan a cabo las reacciones químicas que permitirán la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas. Para elaborar nanoestructuras 0D (dimensión cero) existen los métodos de síntesis en fase vapor y los métodos de síntesis en fase líquida, siendo estos últimos los que hacen

referencia a la formación de NP's mediante su precipitación a partir de una solución líquida; este tipo de métodos son una vía de referencia de las síntesis controladas, pues su funcionamiento se centra en el equilibrio termodinámico dado dentro del líquido, y que da pauta a la generación de condiciones de sobresaturación, nucleación y crecimiento; a esta fase líquida se le atribuyen principalmente los métodos de reducción química, síntesis vía sol-gel, microemulsión y síntesis solvo e hidrotermales así como las síntesis vía microondas con uso de disolventes líquidos [16, 18, 24].

### **1.3 Síntesis vía microondas**

En la literatura encontramos algunas investigaciones y reportes relacionados a la obtención de Dióxido de Zirconio, siendo sintetizado principalmente por rutas como la co-precipitación, la ruta del precursor polimérico (Pechini), la combustión, procesos glicotérmicos y el muy recurrido sol-gel siendo el más popular para la preparación de  $ZrO_2$  nanométrico [25, 26, 27]; muchas de las desventajas de optar por sintetizar un material como lo es la zirconia mediante estas rutas radica en que se hace uso de materias primas o precursores costosos, además, no hay un control adecuado sobre la morfología y tamaño de las partículas y en algunas de ellas predomina el bajo rendimiento del producto obtenido.

Afortunadamente, existen otros métodos para la fabricación de materiales que no han sido tan utilizados para obtener nanopartículas de óxidos metálicos (como en el caso del  $ZrO_2$ ), y dentro de estos métodos se encuentra la síntesis vía microondas [28], que, aunque existen pocos reportes que aporten información sobre esta síntesis enfocada a un óxido metálico de este tipo, su aplicación en la literatura existente menciona grandes ventajas para proveer un material nanométrico y lo posiciona como un método ecológico, rápido, uniforme, rentable y efectivo.

El uso de la radiación de microondas en este trabajo se justifica mediante las ventajas previamente mencionadas y se encuentran aún más detalladas en este

capítulo; un ejemplo claro está en que esta ruta es proveedora de otro tipo de nanomateriales como los que comenta Zhu, et al. [29] al sintetizar nanopartículas de cobre de 10 nm de diámetro preparadas por calentamiento con microondas.

Involucrando un poco de la historia detrás de la síntesis vía microondas, encontramos que esta técnica ha tenido un impacto significativo en el desarrollo de la síntesis orgánica e inorgánica moderna a lo largo de los últimos 40 años, en donde se han elaborado una gran cantidad de materiales nanométricos con distintas morfologías tales como nanofibras, nanotubos, nanorods y nanoalambres [30].

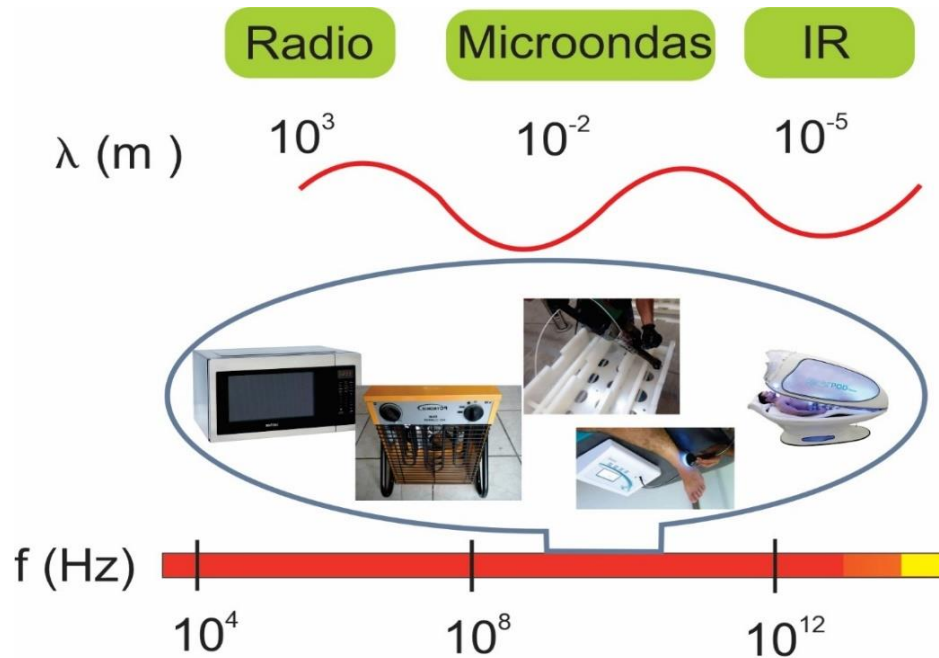
Son los hornos de microondas convencionales (domésticos u hornos de microondas de cocina), quienes desde su incorporación en los laboratorios de investigación química han sido responsables de la síntesis de diversas nanopartículas y quienes hasta la fecha se han mantenido vigentes en el procesamiento de materiales. Hay bastantes beneficios atribuidos a este tipo de hornos, principalmente el de brindar un calentamiento volumétrico preciso y uniforme, además de controlado y selectivo bajo tiempos de procesamiento cortos (aun ante la presencia de materiales aislantes térmicos) [31, 32], brindando una buena calidad y mejora de las propiedades como la alta cristalinidad y mayor rendimiento en los productos obtenidos; además contribuyen a la reducción de emisiones contaminantes puesto que utilizan energía eléctrica para su funcionamiento y no hacen uso de combustibles fósiles directamente, esto provee de otra ventaja significativa que es el bajo costo de adquisición en comparación de otros equipos de calentamiento convencional.

A continuación, se presentan los conceptos principales requeridos para la comprensión del calentamiento por microondas como primera vía de formación de nano-ZrO<sub>2</sub>.

### **1.3.1 Conceptos generales**

Las microondas son un tipo de radiación electromagnética que posee longitudes de onda oscilantes entre 1 centímetro y 1 metro, y con un intervalo de frecuencias de

entre 300 MHz a 300 GHz, además se encuentran presentes en el espectro electromagnético situadas en medio del espectro de radiación de infrarrojo (por la derecha) y el espectro de radiación de radiofrecuencias (por la izquierda), tal como se presenta en la **figura 1.3.1-1**



**Figura 1.3.1-1** Representación del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda y frecuencias pertenecientes al Infrarrojo, microondas y radiofrecuencias, quienes forman parte de la llamada radiación no-ionizante

Fuente: elaboración de Nicolás Morales con base en la infografía de [34].

Las microondas se generan mediante un magnetrón (es un dispositivo que transforma la energía eléctrica en energía electromagnética) el cual proporciona ondas muy pequeñas de alta densidad del valor de 12.4 cm de longitud, equivalente a la energía de 1 Joule/mol de fotones [33].

En el intervalo de frecuencias que cubren las microondas se destacan 4, enfocadas a las aplicaciones ISM (por sus siglas en inglés, Industriales, científicas y médicas) que engloban las magnitudes de 915, 2450, 5800 y 22125 MHz [34]. La frecuencia de 2.45 GHz tiene un especial interés debido a la profundidad de penetración quien resulta ser eficaz y adecuada a aplicaciones y síntesis en

laboratorio, además de que provee de la energía suministrable a un sistema dentro de la cavidad de un horno de microondas, que es de 0.037 Kcal/mol, suficiente para generar calor en los materiales mediante la interacción y colisión de moléculas [35].

Como dato adicional, la energía del fotón de microondas correspondiente a la banda estrecha de frecuencia de 2.45 GHz es de 0.00001 eV [35], donde cabe destacar que tal energía solo permite la rotación de moléculas y no alcanza los valores energéticos suficientes tanto para superar barreras de activación como para romper, formar o modificar enlaces químicos; esta energía es mucho más baja que la energía de un enlace de hidrógeno (que corresponde a ~0.04 a 0.44 eV), los enlaces iónicos (~7.6 eV) e inclusive más baja que la energía del movimiento browniano (correspondiente a ~0.017 eV) [34].

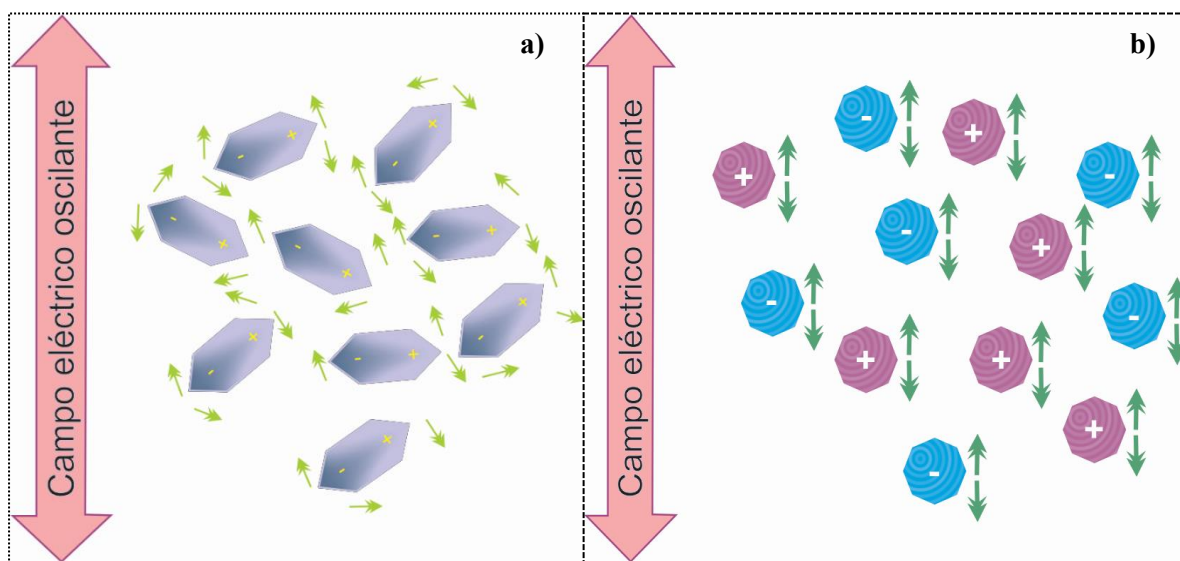
Dentro de este marco, el tipo de calentamiento que proporciona la radiación de microondas se llama *calentamiento dieléctrico*, y su principio se basa en la redistribución de la energía almacenada debido a la excitación de los niveles rotacionales, en el cual, se acopla la energía proporcionada por esta radiación a los componentes de la materia que se desea calentar, provocando gradientes de temperatura inversos y donde destaca la naturaleza acumulativa del proceso por lo que se obtienen temperaturas elevadas que permiten las activaciones térmicas [34].

Tal proceso se lleva a cabo a través de dos mecanismos donde el primero se denomina *polarización dipolar* (o rotación de dipolos): este mecanismo nos indica que la radiación electromagnética de microondas produce un campo eléctrico oscilante, el cual, interactúa con el campo de los dipolos o iones del material que tratan de realinearse con él, generándose fricciones moleculares y pérdidas dieléctricas quienes son las responsables de la producción de calor (véase **figura 1.3.1-2a**). El hecho de que se den este tipo de fricciones depende de la capacidad que tiene la sustancia para interactuar y alinearse con el campo eléctrico de las microondas y también del tiempo que tienen los dipolos para orientarse o desorientarse con la frecuencia, ya que eso producirá diferentes o nulas cantidades

de calor [36]; la frecuencia de oscilación del campo eléctrico de las microondas a 2.45 GHz es de  $4,9 \times 10^9$  veces por segundo [34].

Ahora bien, el segundo mecanismo de calentamiento se llama *conducción iónica* y se centra en que las partículas cargadas disueltas se mueven de un lado a otro debido a la radiación de microondas (véase **figura 1.3.1-2b**), generando calor al chocar con moléculas cercanas. Es importante destacar que la conducción iónica tiene un efecto mucho más fuerte en la generación de calor que la polarización dipolar, lo que tiene grandes implicaciones para la síntesis de nanopartículas en líquidos iónicos [34,36].

Las sustancias y compuestos con un momento dipolar alto son los que generalmente se calientan más rápido a comparación de los que tienen menor momento dipolar y/o momento dipolar nulo, debido a que no absorben muy bien la radiación o porque simplemente tienen una estructura cristalina bastante ordenada en donde no se puede obtener una agitación térmica en aumento [36].

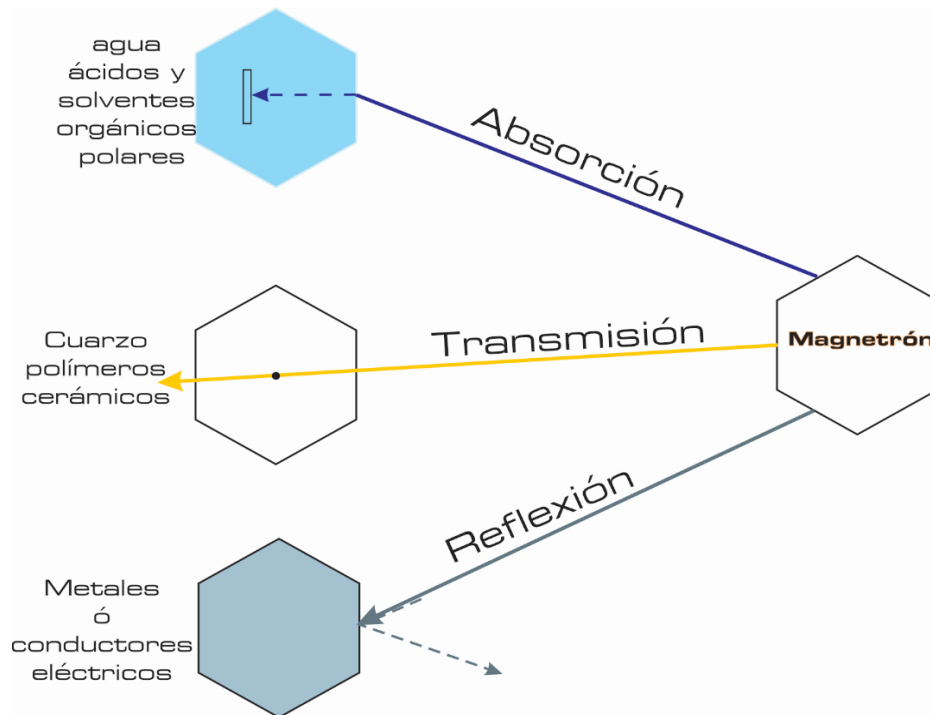


**Figura 1.3.1-2** Interpretación de los mecanismos que generan el calentamiento dieléctrico por microondas, a) polarización dipolar (el giro de una molécula para alinearse con el campo eléctrico de las microondas) y b) conducción iónica (oscilación y choque de partículas cargadas)

Fuente: elaboración de Nicolás Morales con base en la infografía de [34].

### 1.3.2 Propiedades dieléctricas de los materiales y su relación con la radiación de microondas

Dentro de la clasificación de las propiedades de los materiales existen las llamadas *propiedades dieléctricas* que principalmente involucran el ajuste y difusión de la energía electromagnética cuando se exponen a la radiación de microondas; la interacción con estas microondas (en particular con la componente eléctrica de la onda electromagnética, quien se encarga de que exista un efecto de calentamiento sobre ellos), involucra tres modos: absorber, transmitir y reflejar; el primero se enfoca en los materiales dieléctricos que absorben microondas, generándose calentamiento en la estructura del material y no solo en su superficie, ejemplos sencillos se orientan a materiales como el agua, los solventes orgánicos y/o sustancias polares, ácidos y algunas resinas [32]; los materiales que transmiten son generalmente conocidos como materiales transparentes a las microondas, los



**Figura 1.3.2-1** Esquema representativo de la interacción que se genera entre la radiación de microondas (generadas por un magnetrón) y las propiedades dieléctricas de los materiales.

Fuente: elaboración de Nicolás Morales con base en la infografía de [32].

cuales poseen una baja pérdida dieléctrica y se caracterizan por no tener absorción aparente en el material, aquí se emplean materiales como los polímeros, el teflón, el cuarzo y los cerámicos; y por último en la clasificación tenemos a los materiales que reflejan (también conocidos como materiales conductores) quienes cambian la dirección en la que viajan las microondas al tener contacto con su superficie evitando que atraviesen el material, y son los metales y las aleaciones los principales poseedores de esta característica (ver **figura 1.3.2-1**) [32, 34].

Por tal razón, las características dieléctricas que posee un determinado material para calentarse mediante microondas dependen de su buena o nula capacidad para convertir energía electromagnética en calor, la cual se representa como tangente de pérdida o ángulo de pérdida ( $\tan \delta$ ) y está fuertemente relacionada con la permitividad o constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y el factor de pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ). La primera es una medida de la capacidad de varias moléculas de ser polarizadas debido a un campo eléctrico, lo que en resumidas palabras se refiere al grado de penetración de las microondas sobre el material, y la segunda es quien mide la eficiencia de la conversión de la energía electromagnética en calor, es decir, la habilidad que tiene un material para almacenar energía [34, 37], dando resultado a la siguiente relación:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta \quad (1.3.1)$$

En la **ecuación 1.3.1** se muestra al *factor de disipación* y tiene la propiedad de representar un alto y eficaz calentamiento de la sustancia cuando su valor también es mayor. El ángulo  $\delta$  hace mención del desfase entre la polarización que tiene el material y al campo eléctrico que se aplica; es importante destacar que un buen absorbedor de microondas tiene valores de  $\tan \delta$  mayores o iguales a 0.1 y si son menores o iguales a 0.01 prácticamente son transparentes a las microondas.

Debido a que los materiales con pérdidas dieléctricas convierten la energía eléctrica en calor bajo la presencia de ondas electromagnéticas de la frecuencia de las microondas, existen parámetros importantes que describen la interacción de

estas ondas con la materia para que se lleven a cabo los fenómenos de calentamiento, principalmente el aumento de la temperatura, siendo el *factor de disipación* junto con otro parámetro conocido como la *profundidad de penetración* y el espesor de la muestra o recipiente contenedor, quienes permitan una eficiencia en la generación de calor sobre todo el material.

De acuerdo con Jayathilake, D. [35], la *profundidad de penetración* ( $D_p$ ) es quien determina la generación de calor de los materiales por parte de las microondas, y es definida como la distancia desde la superficie del material (donde se disminuye la intensidad de las microondas cuando se empiezan a disipar en el interior de los materiales) en el que el valor de la potencia tiene un descenso de  $1/e$  desde el valor que tiene en la superficie, y puede expresarse con la siguiente **ecuación 1.3.2**:

$$D_p = \frac{3\lambda_0}{8.68\pi \tan\delta \sqrt{\epsilon'}} \quad (1.3.2)$$

Cuando tenemos valores de pérdida dieléctrica bajos en el material (refiérase a  $\epsilon''/\epsilon' \ll 1$ ), la profundidad de penetración [38] debe calcularse entonces bajo la siguiente **ecuación 1.3.3**:

$$D_p = \frac{\lambda_0 (\epsilon')^{1/2}}{2\pi \epsilon''} \quad (1.3.3)$$

El valor de  $\lambda_0$  es de 0.124 m debido a que es el valor de longitud de onda que posee la frecuencia de 2.45 GHz de las microondas establecidas para las aplicaciones ISM. Una vez más es importante mencionar que el tipo de propiedad dieléctrica que posee el material a calentar influye ampliamente, ya que si tiene un menor valor en cuando a factor de pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ), su profundidad de penetración es mayor y viceversa. En la **tabla 1.3.2-1** se observan valores de  $D_p$  para algunos materiales comunes.

**Tabla 1.3.2-1**

Valores de profundidad de penetración de materiales a 25°C y 2.45 GHz de frecuencia de microondas

Materiales	$D_p$ en centímetros	Materiales	$D_p$ en centímetros
<i>Agua</i>	1.44	<i>Goma</i>	15.350
<i>Papel</i>	20.60	<i>Porcelana</i>	56
<i>Madera</i>	8.350	<i>Cloruro de Polivinilo</i>	210
<i>Vidrio</i>	35	<i>Resina Epóxica</i>	4100
<i>Teflón</i>	<b>9200</b>	<i>Vidrio de Cuarzo</i>	16,000

Fuente: [33], p. 6

Otro parámetro importante para considerar es la potencia en Joules/segundo que se requiere para elevar la temperatura de una sustancia, contemplando una temperatura inicial ( $T_0$ ), hasta la que se espera obtener finalmente ( $T_f$ ), y se da bajo la siguiente **ecuación 1.3.4**:

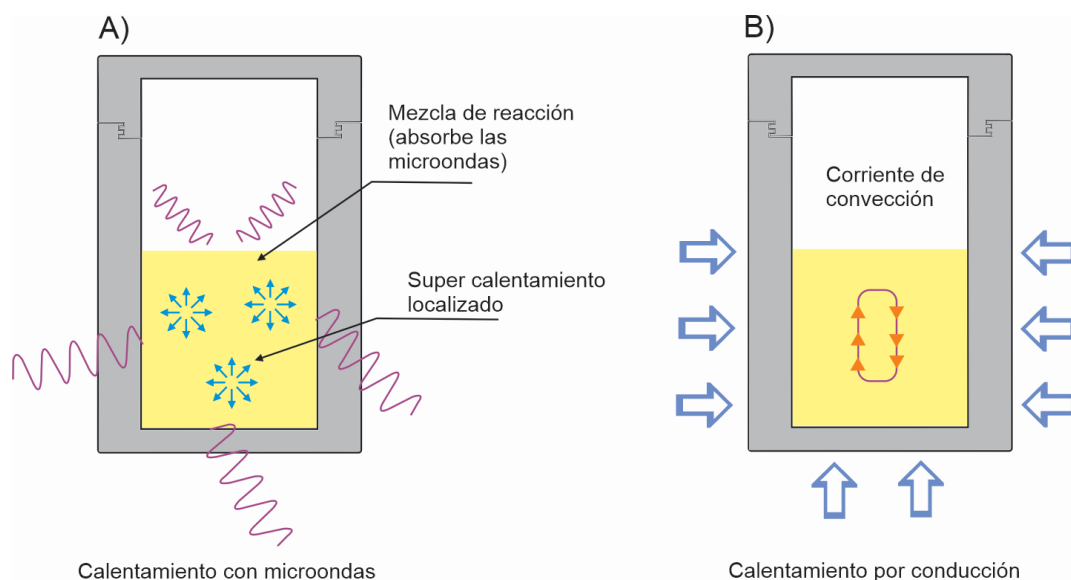
$$P' = \frac{mC_p(T_f - T_0)}{t} \quad (1.3.4)$$

Donde m es la masa de la sustancia a calentar,  $C_p$  es el calor específico en Kcal/°C\*Kg, y t el tiempo de exposición.

### **1.3.3 Efectos del calentamiento mediante microondas sobre óxidos metálicos**

El método de calentamiento por la vía de microondas es generado gracias al acoplamiento de las microondas con las moléculas de las especies químicas (disolventes, reactivos, catalizadores, activadores, etc.) presentes en una mezcla, y es en su volumen en donde se presenta un gradiente de temperatura inverso al que se presenta en el calentamiento convencional. Es bajo microondas que se da una transferencia de energía directamente a la mezcla de reacción (aprovechando las propiedades dieléctricas adecuadas del recipiente contenedor, como se comentó en el apartado anterior) a través de una interacción que se da a nivel molecular promoviendo el llamado “calentamiento interno”, mientras que en el calentamiento

convencional es dependiente de las corrientes de convección quienes se transfieren primero desde la superficie de la materia (calentándose primero la parte externa del recipiente) y después la energía térmica se propaga hacia la mezcla de reacción por medio de la conducción del calor; un ejemplo sencillo es mostrado en la **figura 1.3.3-1**, [33, 37].



**Figura 1.3.3-1** Representación general de los tipos de calentamiento **a)** por microondas (calentamiento dieléctrico) y **b)** calentamiento por conducción (calentamiento convencional)

Fuente: elaboración de Nicolás Morales con base en la infografía de [34].

Con relación a esto, el calentamiento por microondas reduce ampliamente los tiempos de reacción química y suprime bastantes reacciones secundarias mejorando así la reproducibilidad de una síntesis específica, teniendo como conclusión que la ventaja de este calentamiento para la generación de productos a través de reactivos está dada por meros efectos térmicos-cinéticos, efectos que no pueden llegar a reproducirse en condiciones convencionales (como el supercalentamiento a condiciones atmosféricas estándar), tal como se puede comprobar con lo que Campo, J.C. [34] menciona, acerca de la aplicación de la ley de Arrhenius (ley que describe como la velocidad de una reacción química depende de la temperatura) quien toma un ejemplo de cómo una transformación de reactivo

a producto necesita más de 60 días para llegar al 90% de su conversión en condiciones de temperatura ambiente, a comparación de como el mismo valor de conversión es alcanzado a 227°C y con un tiempo de 1,61 segundos.

Para el caso de los óxidos metálicos, la influencia de los solventes de naturaleza polar como medio de reacción es importante, ya que, al poseer un fuerte acoplamiento con las microondas, producen una excelente y rápida transferencia energética hacia los componentes de la solución. Por otra parte, las sales metálicas que actúan como precursores en una síntesis de óxidos metálicos se acoplan fuertemente a las microondas debido a la polarización dipolar y conducción iónica generada entre ellas; también se considera la hipótesis de que la generación de regiones de alta temperatura más localizadas dentro de la solución provoca la reducción de los iones metálicos en esas áreas localizadas, para posteriormente potenciar y favorecer la nucleación homogénea y el crecimiento controlado de nanopartículas, a partir de la descomposición más rápida de los precursores y la creación de soluciones altamente sobresaturadas [33, 39].

Según Guénin, E. [33] existen cuatro factores responsables de los efectos térmicos de las microondas sobre la especie química a sintetizar, el primero es el sobrecalentamiento de la solución o mezcla de reactivos, el segundo se relaciona con la rapidez con la que se da el calentamiento, lo cual hace referencia a un menor tiempo requerido para alcanzar la temperatura necesaria para llevar a cabo una reacción química; el tercero indica el aumento de la velocidad de los procesos de difusión en los límites de fase y por último un sobrecalentamiento efectuado en un recipiente sellado (aislado), generando reacciones más rápidamente efectuadas, lo que implica que las velocidades de reacción son proporcionales a la presión que se genera dentro del contenedor o recipiente durante su exposición a microondas.

De manera general, los efectos térmicos que las microondas provocan en la mayoría de la materia condensada involucran el suministro de energía directamente al interior del material expuesto, llevando a cabo un fenómeno llamado calentamiento volumétrico, y es en relación con su capacidad de absorción de

microondas lo que le permita el rápido aumento de temperatura. Tal característica de absorción tiene mucho que ver con el denominado calentamiento selectivo [33], el cual debe su “selectividad” a las proporciones de absorción tanto del contenedor o recipiente como de la sustancia a calentar, dando lugar a una diferencia de temperatura (denominado estado de desequilibrio térmico) quien indica a qué tipo de material dieléctrico se le atribuye la mayor capacidad de absorción de microondas.

#### ***1.3.4 Solventes y variables de síntesis por microondas: potencia, tiempo y temperatura de reacción.***

En una síntesis por microondas no solo se debe tomar en cuenta el tipo de propiedad dieléctrica del material que se desea utilizar (tanto de la sustancia, como recipiente contenedor) sino también la elección de otros cuantos parámetros que nos proporcionarán un calentamiento idóneo sobre la muestra; los primeros y más importantes son la temperatura de operación, la potencia de las microondas que proporcionará la temperatura deseada y sobre todo el tiempo que tardará en llevarse a cabo el proceso de calentamiento volumétrico [84].

Como parte del proceso que se desea llevar a cabo para sintetizar un material a partir de una disolución (síntesis en fase líquida), se debe mencionar si se realiza el proceso bajo un reactor en condiciones abiertas o cerradas, pues de ello dependerá la elección del solvente y del aprovechamiento de la presión; se sabe que en una reacción química convencional tenemos conocimiento de la temperatura que se puede emplear, pero bajo radiación de microondas se debe considerar cuidadosamente en qué temperatura se debe trabajar, en especial con casos en los que se tiene un reactor cerrado y la presión influye fuertemente. Es por tal motivo que se contempla que el solvente a elegir llega a alcanzar temperaturas de entre 10 a 20 grados Centígrados por encima de los puntos de ebullición que se mantienen usualmente en condiciones de reacción atmosféricas asistidas por microondas, y que bajo condiciones de presión (recipientes sellados) el mejor modo de trabajar la

temperatura es hasta 10 grados más de los que el solvente usualmente tendría como punto de ebullición bajo calentamiento convencional [40].

Generalmente el agua como solvente universal, es uno de los favoritos en muchas de las síntesis orgánicas e inorgánicas debido a su naturaleza polar y por tener una buena absorción de microondas, sin embargo, hay que contemplar que dependiendo de las sustancias a mezclar es como se puede hacer una correcta elección de solventes considerando que unos pueden calentarse más rápidamente que otros (véase **tabla 1.3.4-1**). Es interesante mencionar que el agua cambia su acidez y su constante dieléctrica dependiendo de la temperatura y de la presión, pues mientras estas variables aumentan, ella cambia su alta polaridad hasta convertirse en un solvente no polar, volviéndola más ácida, reduciendo su densidad y de esta forma presentando amplias ventajas, por ejemplo, en la formación de fases polimórficas en un determinado material [41].

**Tabla 1.3.4-1**

*Valores de presiones generadas a distintas temperaturas de solventes comunes en síntesis vía microondas.*

Solvente	Volumen	Punto de ebullición + 10°C		Punto de ebullición + 25°C		Punto de ebullición + 50°C	
		T°C	P[Bar]	T°C	P[Bar]	T°C	P[Bar]
Agua	1 mL.	110	0,34	125	1,10	150	3,17
	3 mL.	110	0,55	125	1,17	150	3,17
	5 mL.	110	0,83	125	1,38	150	3,17
Etanol	1 mL.	88	1,24	103	1,59	128	3,86
	3 mL.	88	2,07	103	2,96	128	5,03
	5 mL.	88	1,24	103	2,28	128	4,34
Ethyl Acetato	1 mL.	87	0,55	102	0,90	127	2,48
	3 mL.	87	0,55	102	0,97	127	2,69

	5 mL.	87	0,62	102	0,83	127	2,69
--	-------	----	------	-----	------	-----	------

Fuente: [40], p. 47, 48 y 60.

Ahora bien, con relación a la temperatura elegida para llevar a cabo dichas reacciones, que también está fuertemente ligada al tipo de material que se desea obtener o sintetizar, y de su capacidad para recombinarse con todos los componentes de la disolución (por ejemplo, en el caso de nanoestructuras de dióxido de zirconio, y bajo los parámetros de concentración establecidos, específicamente 200° C como estándar a considerar en este trabajo), se encontró que de 5 a 10 minutos es el tiempo de irradiación óptimo que puede servir como tiempo de operación óptimo para reacciones en condiciones de presión, según los estudios de Hayes [40]; además la autora remarca que para síntesis orgánicas, el nivel de potencia en Watts debe ser estándar ya que a bajas potencias no se alcanzarían resultados favorables de la síntesis, contrario a lo que sucedería a altas potencias, siendo probables causantes de una rápida descomposición de sus componentes, sin embargo, en el uso de sustancias inorgánicas solo basta con llegar a la temperatura de operación deseada, siendo conscientes del tiempo en que se llega a alcanzar dicho parámetro.

Como parte de estos parámetros a considerar en un calentamiento dieléctrico por microondas, es importante contemplar el modo de operación que se le da al reactor o recipiente cerrado o aislado, en cuanto al aprovechamiento de las sustancias químicas a mezclar que están involucradas y al mayor aprovechamiento de la radiación para conservar el calor interno.

Aunado a la situación, el enfriamiento de manera simultánea o drástica entre intervalos de calentamiento ha demostrado un aseguramiento en el calentamiento molecular interno, afectando así a las velocidades de reacción que se dan de manera drástica y duplicando el porcentaje de rendimiento de algunas reacciones [40], esto provoca un beneficio para la síntesis por el simple hecho de poder seguir aplicándole energía al sistema irradiado, mientras se mantiene la temperatura general baja.

## 1.4 Síntesis Hidrotermal

Como ya se describió en el capítulo anterior, el calentamiento dieléctrico de microondas es una gran opción para iniciar con la formación de  $ZrO_2$  nanométrico, puesto que es la primera parte de crecimiento del cristal de este óxido metálico y funge como acelerador de los procesos de nucleación, al asegurar la homogeneidad de la mezcla de reacción y para asistir a la siguiente etapa de formación a cargo del método hidrotermal, con el éxito en la reducción de sus tiempos de operación.

Bajo un poco de historia, el término “hidrotermal” se adjudica a un origen geológico, ya que diversos científicos al empezar a estudiar la formación de minerales y rocas descubrieron la importancia que tiene juntar agua, altas temperaturas y presiones elevadas para la formación de ese tipo de materia y en especial de monocristales, llegando a imitar este proceso que se realiza en la naturaleza pero ahora de forma más controlada y más rápida en laboratorios desde mediados del siglo XIX; Yoshimura y Byrappa [42] en su artículo *Hydrothermal processing of materials: past, present and future*, definen como síntesis hidrotermal a cualquier reacción homogénea o heterogénea que se da en presencia de solventes acuosos o mineralizadores bajo altas presiones y temperaturas para llegar a la disolución y recristalización de materiales que son prácticamente insolubles a presiones y temperaturas ordinarias.

Es así, que la síntesis hidrotermal se posiciona como un método de preparación de materiales que ha presentado potenciales ventajas ante otros métodos de preparación de partículas finas o nanopartículas (como la deposición física de vapor, molienda mecánica, ablación láser, sol-gel, técnicas de ultrasonido y electrodeposición) pues la técnica hidrotérmica facilita la fabricación de materiales que poseen gran dureza, y que no pueden prepararse en condiciones normales, además, ofrece otras ventajas tales como un excelente control en la nucleación, mayor dispersión, mayor porcentaje de pureza, mejor control en formas y tamaños de partícula y mayor porcentaje de rendimiento obtenido, debido a que las reacciones se llevan a cabo en un sistema cerrado que permite que no haya contaminación en el medio [44].

Se han reportado una gran cantidad de materiales obtenidos mediante la ruta hidrotermal, variedad que incluye a hidróxidos, silicatos, fosfatos, sulfuros, nitruros, carbonatos y por supuesto óxidos metálicos, lo que ha colocado a esta técnica como medio popular de preparación de nanomateriales [42]. A continuación, se presenta de manera general el proceso de formación de materiales mediante la ruta hidrotermal, además de los parámetros que deben considerarse para la formación de morfologías específicas de  $ZrO_2$ .

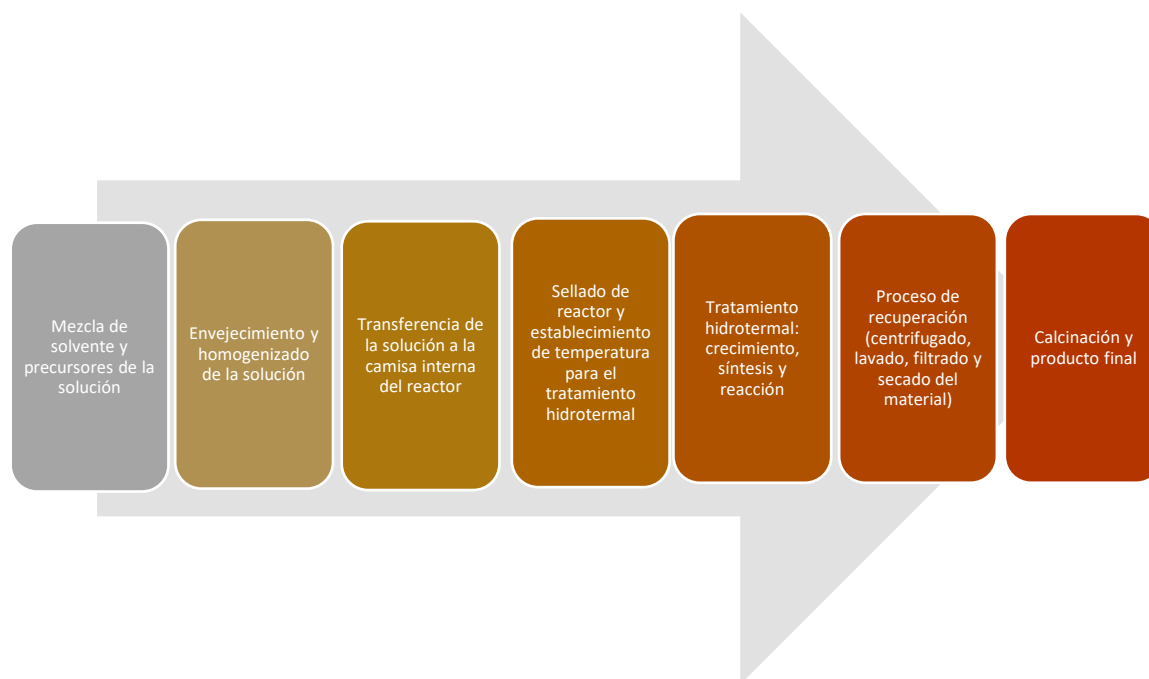
#### **1.4.1 Proceso de síntesis**

La síntesis hidrotermal se trata de una serie de procedimientos que involucran la contención (en un recipiente o reactor cerrado herméticamente) de una solución química que regularmente consta de un precursor metálico y de un medio acuoso o disuelto en algún líquido (particularmente agua), que es calentado por encima del punto de ebullición (generalmente arriba de  $100^\circ C$ ) del medio disolvente, y en donde se genera una presión mayor a los 100 kPa para formar materiales altamente cristalinos. Contrario al empleo hidrotermal que se destaca por hacer uso del agua como medio de reacción, se encuentra la síntesis solvotermal, quien funciona bajo los mismos mecanismos de temperaturas y presiones elevadas, pero con un medio de reacción no acuoso, es decir, hace uso de disolventes orgánicos como medios de reacción (algunos ejemplos de disolventes involucran a los alcoholes y glicoles) [43, 44].

En este mismo contexto, el proceso hidrotérmico o hidrotermal hace uso y aprovechamiento del agua de dos formas: el primero se centra en el agua como medio solvente de un sistema de reacción (quien se encuentra depositado en un contenedor bajo condiciones herméticas) en donde interactúan los componentes de mezcla; este sistema al ser expuesto a un proceso de calentamiento externo, es objeto de altas presiones que presurizan el interior del contenedor aprovechando la presión de vapor del agua generado (como segunda forma), apoyando así a la disolución y recristalización de los productos generados y sustancias insolubles de la síntesis [44].

Para llevar a cabo dicho proceso es necesario el uso de recipientes especiales que se adecuen a las necesidades de una síntesis de nanopartículas donde generalmente son utilizados los recipientes sellados como autoclaves de propósito general, autoclaves Morey, reactores tipo Tuttle-Roy [45] o reactores resistentes a las altas presiones (que puedan trabajar en rangos de bares a kilobares) y a las condiciones subcríticas o supercríticas del solvente. La mayoría de ellos son de materiales resistentes como aleaciones y acero inoxidable, y el ejemplo de uso más común se centra en el autoclave de presión autógena, el cual cuenta en su interior con camisa de teflón para utilizarse en estufa o en horno (el teflón es muy utilizado como contenedor interno debido a que es un material inerte ante los medios ácidos o alcalinos de las soluciones, además son viables para trabajarlos a temperaturas de hasta 230°C y presiones de 20 MPa y conservan muy bien el calor en su interior).

De manera desglosada, el procedimiento de síntesis vía hidrotérmica se expresa en el siguiente esquema de la **figura 1.4.1-1**.



**Fig. 1.4.1-1** *Proceso de síntesis por ruta Hidrotérmica [44].*

Para profundizar en el mecanismo de síntesis, el crecimiento cristalino en condiciones hidrotermales sigue los siguientes pasos principales: 1) Los reactivos se disuelven en un medio hidrotermal y se convierten en iones o grupos moleculares, 2) Estos iones o moléculas se separan debido a la diferencia de temperatura en el reactor contenedor y se transportan a una región más fría, donde el cristal semilla crece, formando una solución sobresaturada, 3) Los iones o grupos moleculares son adsorbidos, descompuestos y desorbidos en la interfase de crecimiento, 4) El material adsorbido se mueve en la interfase, 5) Finalmente, la materia disuelta cristaliza; este proceso se centra en la teoría del crecimiento primitivo en donde los iones y grupos moleculares que se encuentran disueltos reaccionan hasta formar un polímero con una determinada configuración geométrica por un largo periodo de tiempo **[45]**.

Así mismo se debe conocer la acción que tienen las propiedades del agua sobre una reacción en un sistema de alta temperatura y presión. Como dato adicional, el agua actúa como acelerador de hinchamiento, solvente y /o componente químico dentro de un reactor, lo cual, durante un proceso hidrotermal **[45]**, permite:

- El aumento de las reacciones de hidrólisis y de las velocidades de reacción iónica, ya que la constante de ionización del agua va en aumento a medida que aumenta la temperatura y la presión de la reacción,
- Una disminución de la viscosidad del agua y de la tensión superficial proporcional al aumento de la temperatura, generando un aumento en la movilidad de las moléculas y los iones presentes en la solución que promueve el crecimiento rápido de cristales por acción hidrotermal a comparación de otras condiciones,
- La disminución de la densidad (que también provoca que disminuya la viscosidad, la solubilidad del material y la constante dieléctrica) que promueve el aumento del coeficiente de difusión en la reacción,

- Un aumento en la presión de vapor que acelera la reacción y, por consiguiente, el aumento en la probabilidad de colisión entre las moléculas.

Otro rasgo importante de las transformaciones que ocurren dentro de una reacción hidrotérmica está en la química coloidal, quien se concentra en explicar al fenómeno del mecanismo de carga que proviene de sumergir un polvo a base de óxido metálico (por ejemplo, sales metálicas) en el agua y que genera una carga superficial en las partículas; tal acontecimiento da lugar a: la disociación de la superficie en donde es producido un ion en la solución y a la hidrólisis del metal a través de la ionización de la superficie de partículas ya que se presenta una protonación y desprotonación de los grupos superficiales ácidos y básicos [44], y donde el pH juega un papel importante al poder ser utilizado para cambiar la carga superficial para afectar a los límites y comportamientos de solubilidad de la sal metálica precursora.

#### **1.4.2 Uso de mineralizadores**

Como se habló anteriormente, al existir una disminución en la solubilidad del material bajo la síntesis hidrotermal (aún si las temperaturas son elevadas), es necesario el uso de una o varias sustancias más que impulsen el aumento de la solubilidad durante el proceso de crecimiento de cristales. Las sustancias que permiten esta acción son llamados mineralizadores, las cuales tienen una solubilidad que continúa elevándose conforme aumente la temperatura estando bajo la presencia de agua; tales componentes pueden ser sales, ácidos y bases con bajos puntos de fusión, oxidantes o reductores y complejantes, entre otros, que no solo aumentan la solubilidad del soluto, sino que además cambian el coeficiente de temperatura de solubilidad [44].

Vinculado a esto, el agua es una sustancia anfótera que puede actuar o reaccionar como ácido o como base dependiendo del medio de reacción en el que se encuentre, y dicha disociación llega a darse más fácilmente a presiones y temperaturas elevadas, convirtiéndola en una sustancia capaz de provocar ataques

ácido-base muy agresivos y reaccionando como agente reductor (liberando oxígeno) promoviendo cambios en el estado de oxidación de los componentes químicos producto de la síntesis [43-45].

### **1.4.3 Efecto de los parámetros pH, temperatura y mineralizadores en la síntesis hidrotermal sobre $ZrO_2$ nanométrico**

A propósito del planteamiento de formación de materiales mediante la ruta hidrotermal -antes descrito-, es relevante mencionar como es que se lleva a cabo la química de reacción ejecutada mediante ruta hidrotermal para la cristalización del óxido metálico  $ZrO_2$  (tema central de este trabajo).

De manera general, la reacción generada bajo la síntesis hidrotermal se concentra en la precipitación de partículas precursoras de  $Zr(OH)_xO_y$  (Oxihidróxido de circonio amorfo) a partir de las soluciones ácidas de las sales de circonio - *tales como el oxiclورو de circonilo o  $ZrOCl_2$*  - con la adición de una base, para después promover la cristalización de una o más formas polimórficas de  $ZrO_2$  a causa de presiones y temperaturas elevadas [46]. Dada esta precipitación de partículas, se ha demostrado que hay una formación de geles de  $Zr(OH)_xO_y$  que poseen áreas superficiales más grandes y estructuras menos densas, que al tratarlos térmicamente, son transformadas a su estado cristalino, promoviendo el efecto de convertir los hidróxidos de circonio en dióxidos.

Por otra parte, el potencial de hidrógeno o pH (quien mide la acidez o alcalinidad de una solución determinada por el porcentaje de hidrógeno o la cantidad de iones ácidos  $H^+$  presentes en ella) en conjunto con una determinada temperatura de calentamiento, logran establecer la fase polimórfica del Dióxido de Zirconio, y que se ha demostrado en investigaciones previas, tal como en el trabajo realizado por Li, et al. [47] donde se comenta que los valores de pH tienen una importancia significativa en relación a la temperatura de cristalización necesaria para transformar el precursor de Circonio a una fase tetragonal, puesto que es necesaria más energía para transformar una sal de circonio cuando se tienen pH alcalinos

(teniendo un efecto importante en su estructura amorfa), y menor cuando son ácidos, es por eso por lo que el contenido de la fase t-ZrO<sub>2</sub> incrementa con el aumento de la temperatura.

Esta tendencia cristalina a cargo del pH de la solución y temperaturas de reacción específicas que establecen el tipo de morfología a obtener y/o controlar se enfoca en la formación de Zirconia nanocristalina mediante soluciones de pH ácido, básico y alcalino, recalcando el aumento de la fracción de volumen de ZrO<sub>2</sub> tetragonal ante valores de pH 2 y pH 13 [46, 47], por otro lado, bajo las técnicas de caracterización empleadas en las referencias citadas se comprueba que ante un pH básico de 7 y con temperaturas de entre 180°C a 200°C es obtenida una fase tetragonal más pura, sin embargo, se encuentra más contenido de esta fase bajo soluciones básicas y neutras que en las que son ácidas.

Así mismo, en otras investigaciones relacionadas al pH de las muestras para obtener Zirconia hay formación de estructuras tetragonales pequeñas bajo temperaturas de exposición bajas y estructuras monoclinicas grandes con aumento de la temperatura, contemplando en estos procesos a los rangos de temperatura de entre 150°C a 250°C, lo cual indica la relación entre los tamaños de las morfologías obtenidas y como estas dependen, nuevamente, de la temperatura [48].

No obstante, el mineralizador también tiene un rol importante en el crecimiento de una morfología específica y en la solubilidad de la sal precursora para que esta se convierta en el esperado óxido metálico, ya que además de apoyar la naturaleza alcalina o ácida de una solución, este representa la activación de los procesos de disolución y re-precipitación de los componentes. Tal como lo describe Espinoza-González, et al. [49] en su trabajo sobre el crecimiento hidrotérmico de óxido de zirconio mediante el uso de un mineralizador muy socorrido a distintas concentraciones, el Hidróxido de Sodio o NaOH, donde destaca el efecto que tiene sobre los sub-óxidos de menor estabilidad presentes en la mezcla de reacción, apoyándolos para que puedan disolverse a velocidades más altas y sean re-precipitados como ZrO<sub>2</sub> después de que se provoque la oxidación en la solución;

también, en presencia de NaOH se promueve un intercambio de electrones entre el halogenuro del zirconio (en un caso particular y de ejemplo: el  $ZrOCl_2$ ) y el Oxígeno, llevando la oxidación del  $Zr^{+2}$  a  $Zr^{+4}$ ; además, en este estudio se recalca el incremento de tamaño de partícula o mejora en el crecimiento en función de la concentración del mineralizador, pasando de tamaños de 50 nm de longitud de nanorods con muchas aglomeraciones hasta longitudes de 200 nm y granos totalmente recubiertos de estas morfologías que lograron sintetizar.

Por otra parte, al hacer adiciones de soluciones base (además del NaOH) como por ejemplo el amoníaco en solución ó amoníaco líquido [ $NH_3(g) + H_2O(l) \rightarrow NH_4^+(aq.) + OH^-(aq.)$ ], se generan productos de naturaleza blanca y gelatinosa, de estructura química amorfa y es altamente asociada a ser un producto del tipo  $ZrO(OH)_2$  (Hidróxido de Zirconio II) y/o  $Zr(OH)_4$  (Hidróxido de Zirconio IV), siendo la primera especie más semejante a la composición precipitada del Zircón (Zr) en su forma polimérica hidrolizada presente en una solución que es altamente alcalina; tales especies también influyen fuertemente en el tamaño de partícula del producto final, así es como lo narra Carter, et al. [83], al haber identificado que el tamaño de partícula del óxido metálico aumenta con la carga catiónica impulsada por la especie alcalina añadida, reforzando la hipótesis de que el control en la optimización del tamaño de partícula del precipitado está a cargo no solo de la concentración de un solo mineralizador sino también del tipo y cantidad de catión agregado por otra solución base.

### **1.5 Dióxido de Zirconio**

El  $ZrO_2$  o Dióxido de Zirconio o Zirconia, es un óxido metálico que en bulto tiene excelentes propiedades físicas que lo posicionan como buen candidato para poder ser empleado en aplicaciones tecnológicas, tales como la alta estabilidad, alta resistencia química y mecánica, alta tenacidad a la fractura, resistencia al desgaste, baja conductividad térmica, llevándolo a ser utilizado en aplicaciones dentales y ortopédicas para la fabricación de prótesis, materiales refractarios, aislantes térmicos, abrasivos y esmaltes y sensores automotrices de oxígeno; dicho material

posee muchas vacantes de oxígeno en su superficie lo que lo posiciona como un semiconductor tipo P (debido a su banda prohibida ancha de entre 3.25-5.1 eV) con una gran capacidad de generar intercambios iónicos y reacciones de oxidación-reducción promoviéndolo como catalizador de muchas reacciones **[50-52]**.

Las fases cristalinas en las que se encuentra dicho óxido metálico (bajo presión atmosférica y diferentes temperaturas) son: monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>), tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>), y cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>); la fase polimórfica monoclinica es termodinámicamente la más estable al encontrarse por debajo de los 1100°C, la tetragonal existe en el rango de temperatura de entre los 1100°C a 2370°C y la cúbica se encuentra en una temperatura superior a los 2370°C; en la literatura se reportan datos de una preparación sintética de t-ZrO<sub>2</sub> y c-ZrO<sub>2</sub> por debajo de los 100°C mediante ruta hidrotermal **[53]**. Su preparación (en conjunto con especies químicas dopantes) puede llevarse a cabo por diversas rutas de síntesis las cuales han sido ampliamente reportadas en la literatura y que en general incluyen al muy popular sol-gel, pirólisis por aspersión, la precipitación por reflujo y emulsión y por supuesto, las rutas hidrotermales, en donde particularmente se obtienen polvos finos con distintas morfologías nanométricas como varillas, estrellas, esferas, placas y agujas **[54]**.

Este material presenta una peculiaridad específica centrada en el cambio de fase polimórfica debido a que existe una transición martensítica (en la que la composición no cambia, solo la estructura cristalina y se da lugar sin difusión y de manera coordinada) entre su fase tetragonal cambiando a la fase monoclinica, en la que hay un aumento del volumen del material promoviendo un agrietamiento en el momento en que se enfría debido a las altas temperaturas (sensible a los choques térmicos), haciéndolo difícil de considerar en aplicaciones que requieran esfuerzos mecánicos. Tal desventaja comúnmente se arregla al añadirle componentes estabilizantes a la Zirconia, tales es el caso de doparla con Calcio o Magnesio y óxidos de tierras raras como el Itrio, el Escandio y Cerio, elevando los costos de elaboración a causa de introducirle este tipo de elementos químicos **[53]**.

Las nanopartículas de  $ZrO_2$  optimizan las propiedades que poseen en bulto, como lo es la alta resistencia mecánica, al ataque químico y al rayado, así como una mejora en las propiedades ópticas del material; además en la literatura se reporta que posee un alto coeficiente de expansión térmica que le permite ser fácilmente adherido en forma de película o “film” sobre los sustratos metálicos, y su valor está dado por  $10.2 \times 10^{-6} K^{-1}$  [55].

Otra de sus propiedades del  $ZrO_2$  es tema central de las aplicaciones de este óxido metálico como sensor de gas semiconductor, tal como lo describe Yan et al. [81], en su artículo de investigación donde destaca el uso de la zirconia por los sitios oxidados o reducidos que posee en su superficie y que provocan una alta conductividad iónica lo que lo convierte en una buena opción para construir sensores de gas, sin embargo, otros trabajos adicionales identifican que la mayoría de las propiedades de sensado atribuidas son debido a una estabilización del material con ltrio [56] y funcionan a temperaturas de operación de entre  $400^\circ C$  y  $700^\circ C$ .

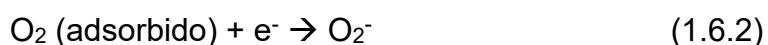
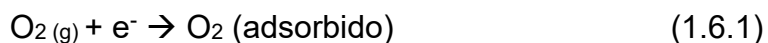
### **1.6 Mecanismo de sensado de los sensores de gas**

En las secciones anteriores se ha manejado el desarrollo explicativo de dos técnicas de síntesis importantes para el crecimiento y formación de un óxido metálico nanoestructurado, y que específicamente están orientadas a la generación de Dióxido de Zirconio, al poseer propiedades físicas y químicas ideales para implementarse en una aplicación importante como lo es el sensado de gases, sin embargo, para poder emplearlo a este propósito, se necesitan conocer los parámetros involucrados en el mecanismo de sensado y como los materiales nanoestructurados (del estilo de nuestro óxido propuesto) funcionan como candidatos ideales para la producción de este tipo de detector.

El mecanismo de sensado de un óxido metálico se basa en la variación de la conductancia eléctrica superficial dada la adsorción y reacción de las moléculas de un gas analito presentes en una atmósfera ambiental con las especies químicas

reactivas ( $O^-$  -ion oxígeno-,  $O_2^-$  -dioxígeno-,  $H^+$  -protón hidrógeno- y  $OH^-$  -ion hidróxido-) del semiconductor, en donde el óxido semiconductor provoque una disociación en los iones cargados o complejos presentes en la superficie que genere una transferencia de electrones, todo esto para poder determinar los parámetros de rendimiento del dispositivo como: respuesta, selectividad, tiempos de respuesta y recuperación. Las nanoestructuras de óxido metálico semiconductor son las especies con mayor sensibilidad y tiempos de respuesta y recuperación (al utilizarlos como capa activa de sensado) a comparación de otros materiales de detección utilizados en sensores de esta categoría, como los materiales de base carbono y los semiconductores orgánicos [5].

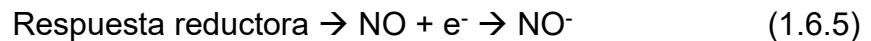
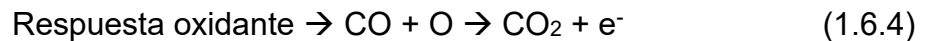
El mecanismo de detección en los óxidos metálicos se basa principalmente en las propiedades de aceptor-donante de los gases analitos, el coeficiente de adsorción de la capa semiconductor, las reacciones que se llevan a cabo en la superficie de esta y de los procesos posteriores de desorción de los gases; por otro lado, el aumento o la disminución de la resistencia debido a estos gases va a depender del tipo de comportamiento eléctrico del material empleado (conductividad tipo n o tipo p), por ejemplo, cuando se extraen átomos de oxígeno de la superficie de un gas reductor estos se comportan como donantes en el óxido metálico tipo n, contrario al comportamiento aceptor de los átomos de oxígeno de gases oxidantes; durante estos procesos hay una formación de restos aniónicos, presentados en las ecuaciones **1.6.1**, **1.6.2** y **1.6.3**:



que agotan la concentración de portadores de carga de la superficie provocando que los gases reductores aumenten la conductancia y los oxidantes la disminuyan; un proceso inverso se presenta para un semiconductor tipo p, teniendo un aumento

en la resistencia ante gases del tipo reductor y disminución ante gases del tipo oxidante [57].

Esta variación en el aumento o disminución de la conductancia eléctrica se puede explicar de la siguiente manera: en la superficie de un óxido metálico semiconductor existen vacantes de oxígeno que son eléctrica y químicamente activas, en las que se asocian a reacciones de oxidación y reducción, la primera explica que cuando se da una adsorción de moléculas que aceptan carga en los sitios vacantes, los electrones presentes se agotan de la banda de conducción, generando una reducción en la conductividad (los gases que propician este tipo de reacciones son oxidantes, por ejemplo, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>); el segundo mecanismo se centra en el aumento de la conductancia por medio de la reacción de moléculas de gases reductores (por ejemplo H<sub>2</sub> y CO) que reaccionan con las moléculas de oxígeno adsorbido en la superficie de la capa, provocando que se efectúe una liberación de electrones capturados de vuelta al canal de conducción [5]. Tal mecanismo anteriormente descrito es representado en las siguientes ecuaciones:



La mayoría de los sensores de esta naturaleza deben ser calentados a temperaturas arriba de los 150°C con el propósito de elevar su rendimiento, pero con el riesgo de alterar la microestructura de los materiales utilizados, provocando un aumento en el consumo de energía y por supuesto una degradación que comprometa la seguridad (por ejemplo, una posible explosión al incrementar la temperatura y estar interactuando con gases de naturaleza inflamables y explosivos) y la estabilización en las mediciones de detección [5, 82].

Es por estas razones que los sensores más idóneos deberían operar a temperatura ambiente, permitiéndoles una estabilidad de funcionamiento, operaciones óptimas en las que su rendimiento no se vea afectado por un

incremento en la temperatura y que se asegure la disminución en los costos debido al tamaño portable y miniatura del dispositivo [89].

### **1.6.1 Parámetros de sensado: selectividad, sensibilidad, tiempos de respuesta y recuperación**

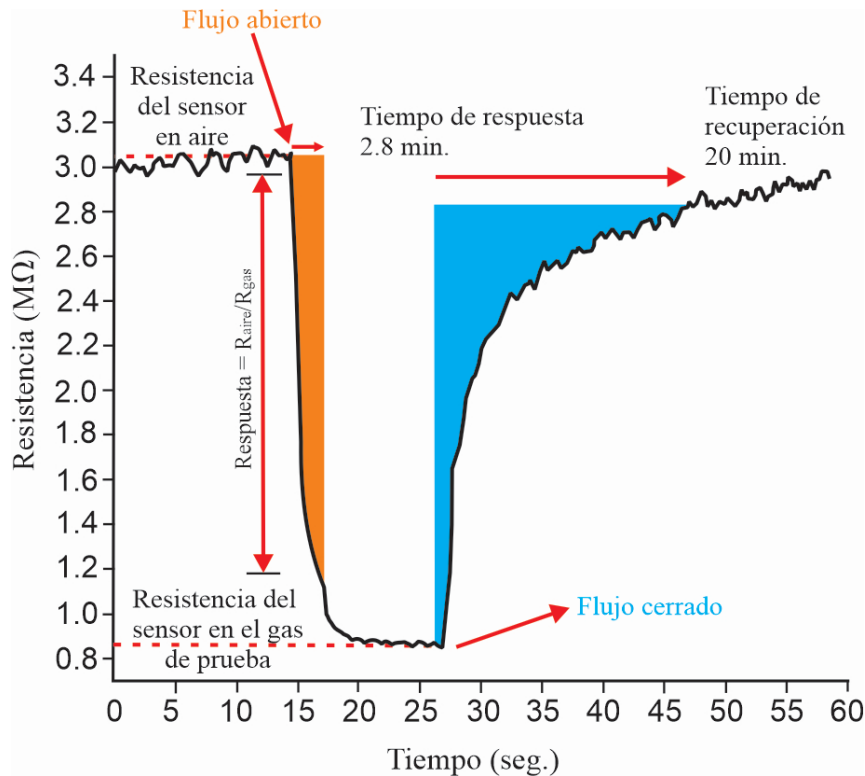
Una vez reconocido el mecanismo de trabajo de un sensor del tipo conductimétrico, se deben conocer los parámetros que se deben cumplir u obtener después de exponerlo a una determinada atmósfera gaseosa, la cual, nos indica si es o no es viable su uso para emplearlo como sensor de gas bajo condiciones propuestas (por ejemplo, temperaturas de operación bajas); por ello, se requiere tener presentes las siguientes definiciones:

En primera instancia está la selectividad, quien es definida como la capacidad de un sensor para responder a un determinado gas en presencia de diferentes gases; para un semiconductor tipo n la sensibilidad (s) se refiere a la diferencia entre la resistencia eléctrica superficial que se provee en presencia de un gas analito (gas a detectar) con un exceso de oxígeno y es conocido como  $R_{gas}$ , menos la presencia de la referencia medida en aire  $R_0$  ó  $R_a$ , todo esto sobre el valor de la referencia en aire, es decir:

$$S = \frac{\Delta R}{R_a} = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \quad (1.6.1 - 1)$$

Los tiempos de respuesta son definidos como el tiempo que se tarda el sensor para alcanzar el 90% del cambio final en la corriente después de haber estado expuesto a una concentración determinada del gas analito, mientras que el tiempo de recuperación se refiere al tiempo necesario para recuperar el 90% de la conductancia máxima en el aire [58,59].

En la **figura 1.6.1** se muestra el ejemplo de una gráfica de la respuesta transitoria de un sensor conductimétrico para determinar su rendimiento a un gas reductor bajo estudio.



**Figura 1.6.1** Gráfico que representa la conductancia transitoria de un sensor conductimétrico

Fuente: elaboración de Nicolás Morales con base en la infografía de [60].

## 1.7 Técnicas de caracterización morfológica, estructural y química del ZrO<sub>2</sub>

Para profundizar en el estudio de la composición, estructura y de las fases presentes del ZrO<sub>2</sub> nanométrico, se presentan a continuación los conceptos más generales de las técnicas de caracterización utilizadas en nuestra investigación.

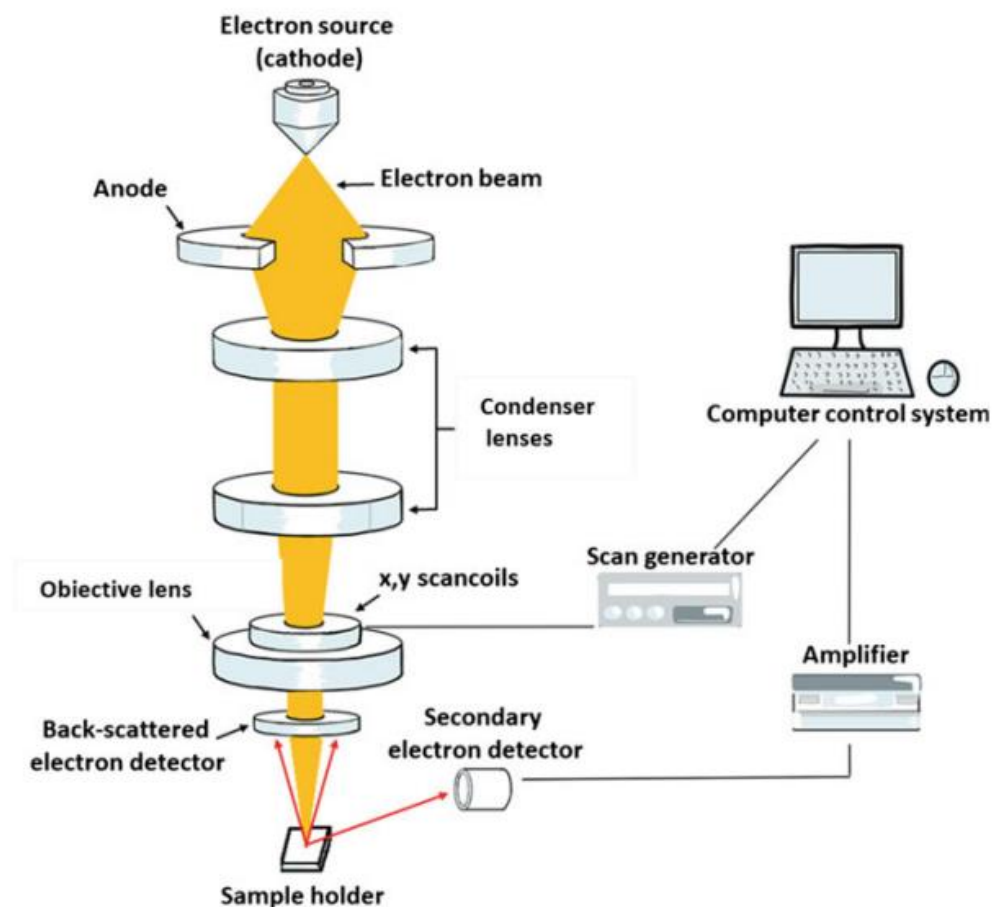
### 1.7.1 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se usa para obtener imágenes de alta resolución en distintos tipos de materiales y de sus superficies sólidas; para aplicaciones especializadas, se necesitan equipos complejos que brinden resoluciones más altas ante tamaños micro y nanométricos.

### 1.7.2 Caracterización por SEM

En tal clasificación de equipos entra la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy por sus siglas en inglés), técnica encargada de

obtener imágenes de la superficie de los materiales con una resolución de 1 nanómetro aproximadamente, mediante la interacción de un haz de electrones que incide con la muestra. Su principio de funcionamiento se basa en un par de electrodos (cátodo y ánodo) que están conectados a una fuente de alto voltaje, generando un fuerte campo eléctrico que acelera el movimiento del haz de electrones que será enfocado sobre la superficie de una muestra con ayuda de unas lentes electromagnéticas (ver **figura 1.7.1-1**); en el sistema están presentes las lentes del condensador que son colocadas por debajo del ánodo -con el propósito de reducir el diámetro del haz de electrones de 0,4 a 5 nanómetros- y es



**Figura 1.7.1-1** Esquema de las partes internas que componen un SEM (de manera general, consta de un cañón electrones, detectores de electrones y el sistema de control para la adquisición de las imágenes por computadora)

Fuente: Infografía tomada de [61].

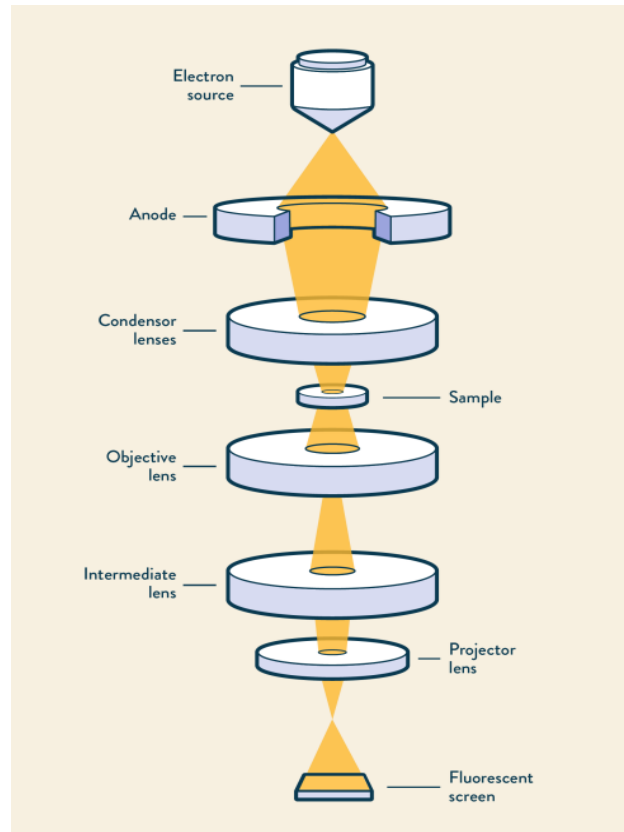
consecuentemente que el lente objetivo se encarga de controlar el movimiento del cruce de la sonda que pasa a través del eje óptico de la columna, para enfocar la imagen; finalmente, el haz de electrones se impacta con la muestra mediante la fuerza que ejerce el voltaje de aceleración (de entre 2 a 30 kV), promoviendo la liberación de electrones secundarios de la superficie del material analizado que son recogidos por el detector secundario y proporcionándonos imágenes tridimensionales; como dato adicional, entre mayor sea el número atómico del material analito, mayor será la retrodispersión y mucho menor la transmisión de electrones, generando unas imágenes de mayor calidad [61].

Para la caracterización de las muestras de Zirconia, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido modelo VEGA TS 5136SB marca TESCAN Digital Microscopy Imaging.

### **1.7.3 Caracterización por TEM**

Por otro lado, tenemos el microscopio electrónico de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés), que es una técnica de caracterización de alta resolución espacial capaz de caracterizar materiales en escalas desde átomos hasta cientos de nanómetros, en donde se puede obtener información sobre tamaño, morfología, cristalinidad e interacción entre partículas; en este microscopio se produce una corriente de electrones monocromáticos por medio de un cañón de electrones (cátodo, en donde está presente la emisión de campo frío o termoiónica), los cuales son enfocados como un haz pequeño y delgado gracias a la restricción que provee la apertura del condensador, con el propósito de eliminar a los electrones de alto ángulo antes de que lleguen hasta la muestra ya que solo algunos de ellos serán transmitidos a través de ella (por lo cual, se requiere una muestra muy delgada); esta última interacción es la que genera electrones retrodispersados, dispersos elástica e inelásticamente y no dispersos en la dirección de avance después de que la porción de material ha sido detectada, y para ello, es necesario el uso de diversas lentes de enfoque de electrones para obtener una señal con la información sobre la muestra (véase **figura 1.7.1-2**); los

datos arrojados se utilizan para crear las imágenes directamente en una pantalla fluorescente o de una computadora en la que se usa una cámara de dispositivo de carga acoplada o CCD [62, 63].



**Figura 1.7.1-2** Elementos básicos de un TEM.

Fuente: Infografía tomada de [62].

Para la caracterización de las muestras obtenidas en el presente trabajo, se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión modelo JEOL JEM-ARM200CF.

#### **1.7.4 Caracterización por difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas no destructivas más utilizadas en cuanto a caracterización de materiales, debido a que nos permite conocer de forma detallada la composición química de la materia y la determinación de la fase cristalina al examinar un patrón de difracción de una muestra en estado sólido. Los anchos de las líneas de

difracción se relacionan a la distribución del tamaño, defectos y deformación de nanocristales, y son dichos anchos de línea los que ayudan a estimar los tamaños de partícula a través del uso de la fórmula de Debye-Scherrer (**ecuación 1.7.1**), que calcula el tamaño del nanocrystal mediante la longitud de onda de la luz, la medida de la mitad del ancho total del pico en radianes y el ángulo de Bragg:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.7.1)$$

Donde  $D$  es el tamaño del cristal,  $0.9$  es un factor numérico en dependencia del factor de forma del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de emisión de rayos X,  $\beta$  es la anchura a media altura del pico de difracción de rayos X (en radianes) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg de la reflexión evaluada [90].

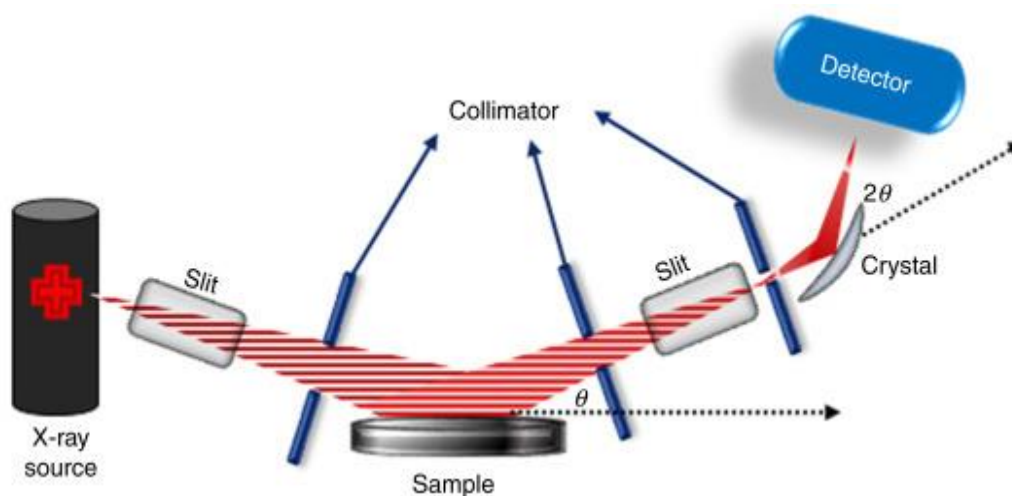
El mecanismo de operación de esta técnica se da de la siguiente manera: un haz incidente de rayos X (producidos por un tubo de rayos catódicos que se filtran para obtener una radiación monocromática) son colimados para ser concentrados y dirigidos hacia el material objetivo, el cual, si es un cristal o posee estructuras regulares entonces los rayos dispersos generarán una interferencia constructiva y a la par serán difractados (si las condiciones cumplen con la ley de Bragg), para finalmente ser analizados y cuantificados a fondo mediante detectores. Consecuentemente, los picos de difracción arrojados deben ser convertidos en espacios  $d$  y esto se logra mediante su comparación con los patrones de referencia estándar que ya cuentan con un conjunto de espacios  $d$  únicos. La fórmula de la ley de Bragg (**ecuación 1.7.2**) describe como son difractados los rayos X por un cristal y se representa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.7.2)$$

En donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  representa la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  es el ángulo entre los planos de la red y el haz incidente y  $d$  es la distancia de los planos de la red desde donde se produce el pico [64].

La estructura cristalina de las NP's de  $ZrO_2$  se determinó bajo la ayuda de un X-Ray Diffractometer (X'PERT PRO MRD of PANalytical®) con una radiación  $Cu\ \alpha$  ( $\lambda=1.5406\ \text{\AA}$ ) con una velocidad de adquisición de  $8^\circ\ \text{min}^{-1}$  y patrones recopilados a  $2\theta = 10-80^\circ$  a 4 kW.

Los patrones obtenidos fueron indexados usando la base de datos de X-pert HighScore Plus, en donde se calculó el tamaño de cristalito empleando el método Williamson-Hall a partir del análisis de los anchos de los perfiles de difracción a una altura media (Full Weight at Half Maximum, por sus siglas en inglés FWHM), en el que se considera la influencia del tamaño de los cristalitos y la deformación isotrópica del material, lo cual permite ajustar los datos experimentales a la siguiente ecuación  $\Delta K = \frac{c}{D} + \Delta K^d$ , donde  $\Delta K$  es igual a  $2\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda$ ,  $c/D$  es la contribución del tamaño de cristalitos al ancho de los perfiles de difracción y por último  $\Delta K^d$  es la contribución de la deformación. Finalmente, del ajuste lineal se obtiene la pendiente que permite determinar el valor del tamaño de cristalito promedio en volumen [66].



**Figura 1.7.2-1** Ilustración que representa los elementos básicos de un sistema de DRX.

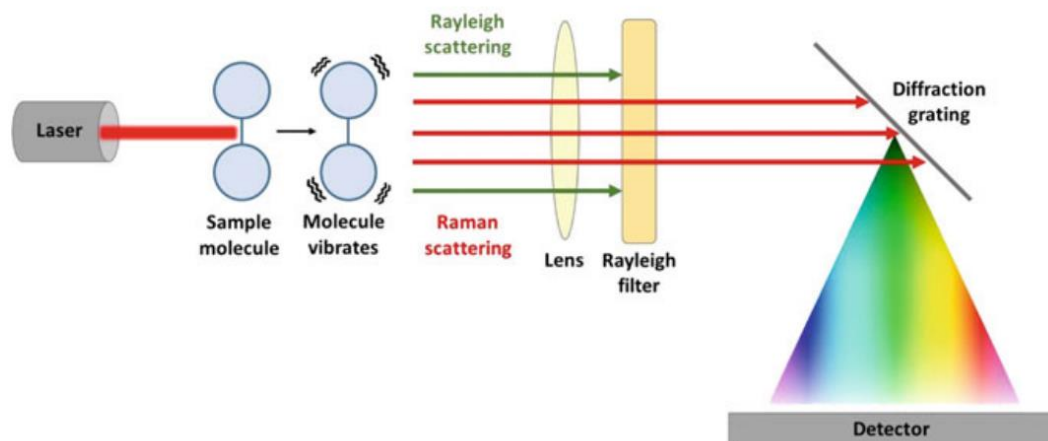
Fuente: Infografía tomada de [65].

### 1.7.5 Caracterización por Espectroscopía RAMAN

Por otra parte, está la Espectroscopía RAMAN, técnica de caracterización de propiedades estructurales que trabaja de una manera no invasiva y se basa en la

dispersión Raman -dispersión inelástica de la luz incidente por una muestra sólida, líquida o gaseosa- al producir varios espectros Raman representantes de la vibración de cada enlace químico o grupo funcional de una molécula, útiles para obtener un análisis químico, cuantificación y clasificación de las imágenes de las muestras o material expuesto.

El funcionamiento de esta técnica se basa en el uso de una fuente de luz monocromática (rayo láser) que ayuda a identificar las propiedades de las moléculas mediante la interacción de sus fotones con la muestra; inmediatamente después de que los fotones golpean las moléculas, los enlaces atómicos vibran y emiten otra longitud de onda de energía, que incluye la dispersión de Rayleigh y la dispersión de Raman, y es a través de este cambio de longitudes de onda que se obtiene la información sobre las moléculas dentro de la muestra; posterior a este proceso hay un filtro de Rayleigh que permite únicamente el paso de las dispersiones Raman, en donde la energía emitida contenida en estas dispersiones es segregada en un espectro de luz por medio de una rejilla de difracción; finalmente es un detector el encargado de analizar dicho espectro obtenido para convertirlo en una lectura que se procesa en una computadora para arrojar picos característicos en el espectro



**Figura 1.7.2-2.** Esquema básico de los componentes electroópticos que sustenta la técnica de espectroscopía RAMAN.

Fuente: Infografía tomada de [61].

Raman, representantes de las diferentes vibraciones de los enlaces intermoleculares y así, obteniendo un análisis completo de la muestra [61].

El equipo utilizado para la caracterización de nuestras muestras fue el espectrómetro Raman marca HORIBA® modelo Jobin Yvon HR800. Como fuente de excitación se usó un láser de Helio-Neón (He-Ne) con una línea en los 632.8 nm a temperatura ambiente.

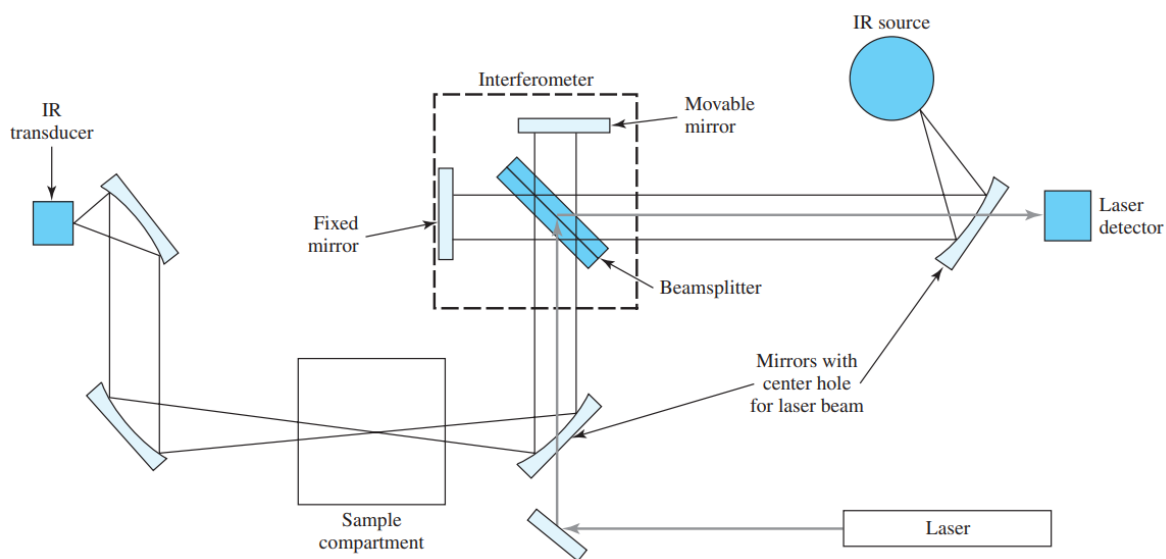
#### ***1.7.6 Caracterización por Espectroscopía FTIR***

La espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de caracterización de propiedades estructurales que se centra en obtener un espectro infrarrojo de emisión, absorción y fotoconductividad de una muestra, a través de la medición de la luz infrarroja que se transmite a ella, arrojando una medida de la absorbancia en función de la frecuencia que aporta datos sobre frecuencias o modos de vibración de las moléculas presentes y así poder identificar los grupos funcionales y enlaces moleculares que predominan en el material que se está analizando.

El instrumento de medición cuenta con una fuente de cuerpo negro brillante que es capaz de emitir un haz de radiación infrarroja, la cual, ingresa al interferómetro para crear un interferograma que representa una interferencia constructiva y destructiva de la recombinación de haces con diferentes longitudes; después de este proceso, el haz es redirigido al compartimento de muestras en donde tiene su interacción con la muestra a analizar, siendo esta quien se encarga de absorber las frecuencias de energía específicas que se obtienen del interferograma; por último, el detector incluido recibe la señal proporcionada por el interferograma para todas las frecuencias y simultáneamente adquiere una señal de fondo que es restada del espectro de la muestra para así obtener el espectro final mediante su tratamiento en un software de transformación de Fourier. Los componentes de este espectrofotómetro constan de una fuente de radiación

infrarroja (calor o radiación térmica), el detector de radiación infrarroja (medidor de la intensidad de la radiación) y un interferómetro [61, 67].

El equipo utilizado en nuestro trabajo para la caracterización del  $ZrO_2$  fue el espectrofotómetro de Infrarrojo modelo VECTOR 22 marca BRUKER® con una láser clase 3B de  $\lambda = 633 \text{ nm}$  y  $P_0 < 2\text{mW}$ , y hace uso del software de espectroscopía marca OPUS NT®.



**Figura 1.7.2-3.** Sistema óptico representativo de un espectrofotómetro FTIR de haz único.

Fuente: Infografía tomada de [67].

## Capítulo 2. Metodología

Con base en los datos experimentales propuestos por Yan et al. [81] y adecuando la información proporcionada por su investigación para llevar a cabo una síntesis por ruta hidrotermal, se propuso una serie de procedimientos experimentales en donde se explica la modificación de la técnica al agregar el uso de la síntesis vía microondas con el propósito de eficientar y acelerar el proceso de calentamiento en la primera parte de la formación de  $ZrO_2$  nanométrico, que nos generara un semisólido precursor del polvo fino de  $ZrO_2$  nanoestructurado obtenido al complementar la síntesis con la ruta Hidrotermal y los procesos de recuperación posteriores.

Para comenzar con este capítulo, en la siguiente **tabla 2.1** son representados los aspectos generales de los reactivos químicos utilizados para preparar la solución sintetizada; se cuenta con los siguientes reactivos, de los cuales, la sal de Circonio ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) funge como reactivo precursor, el Amoniacó ( $NH_3 \cdot H_2O$ ) y el agua como solventes, y la disolución de Hidróxido de Sodio (NaOH) como estabilizador de pH:

**Tabla 2.1**

*Lista de los reactivos químicos utilizados en la síntesis de  $ZrO_2$ , incluyendo una sal precursora y solventes*

Nombre de la sustancia	Fórmula Química	Molaridad	Cantidad	Disolución	Cantidad Requerida
Oxícloruro de Circonilo Octahidratado (Sal de Circonio)*	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	7.2 mM ó 0.0072 M	0.11601 g	Aforar en 50 mL de Agua tridestilada	40 mL.
Amoniacó acuoso*	$NH_3 \cdot H_2O$	-----	1150 microlitros ó 1.15 mL.	-----	1.15 mL.
Hidróxido de Sodio*	NaOH	0.1 mM ó 0.0001 M	0.0001 g	Aforar a 25 mL	12 mL.

\*. Reactivos de grado analítico

## 2.1 Preparación de la solución precursora de ZrO<sub>2</sub>

A continuación, se desglosan los pasos que se siguieron para la preparación de la solución precursora, que posteriormente fue expuesta a las correspondientes síntesis para obtener un polvo sólido de Zirconia nanoestructurada:

1. Se prepararon los aforos correspondientes de los reactivos Oxiclورو de Circonilo octahidratado (Sigma-Aldrich, pureza de 98%, CAS No. 13520-90-8) con una concentración de 7.2 mM lo que es igual a 0.0072 M, y al Hidróxido de sodio (Karal, pureza de 97%, CAS No. 1310-73-2, **figura 2.1-1**) con una concentración de 0.1 mM lo que es igual a 0.0001M, ambas disoluciones fueron disueltas en agua tridestilada (H<sub>2</sub>O, J.T. Baker, pH 5.0-7.0, CAS No.7732-18-5),
2. De la sal de circonio, previamente aforada, se extrajeron 40 mililitros, a los que se les añadió gota a gota 1150 microlitros (1.15 mL) de Amoniaco acuoso [Sigma-Aldrich, 28% NH<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O ≥ 99.9% (trace metal basis), CAS No. 1336-21-6, **figura 2.1-1**] mientras se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente,
  - Tal como se comentó en la sección 1.4.3, la reacción química propiciada por los reactivos utilizados en esta síntesis involucró inicialmente una precipitación de Hidróxido de Zirconio [Zr(OH)<sub>4</sub>] para obtener un Dióxido al disolver la sal metálica ZrOCl<sub>2</sub> en agua y al agregar NH<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O que se convierte en un ácido conjugado Amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y una base conjugada Hidróxido (OH<sup>-</sup>) generando Hidróxido de Amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>) de acuerdo con la Teoría de Bronsted-Lowry; el proceso de reacción de las especies químicas antes mencionadas se muestra en la siguiente **ecuación 2.1.1**:
$$ZrOCl_2 + 2NH_4^+ + 2OH^- + H_2O \rightarrow Zr(OH)_{4(s)} + 2NH_4^+ + 2Cl^- \quad (2.1.1)$$
3. Durante la formación de especies sólidas en la solución, se hizo una medición con un potenciómetro (medidor de pH y temperatura CONDUCTRONIC, Modelo PH140) para verificar el pH inicial de la solución,

4. Luego se estabilizó la base fuerte (que se empezó a formar gracias a la adición del  $\text{NH}_3$ ), agregando a la mezcla los 12 mL de la solución aforada de NaOH (gota a gota lentamente),
5. Se mantuvo tal disolución en agitación constante (nivel 2 de la parrilla magnética) por 30 minutos,
6. Inmediatamente se trasladó el recipiente a baño ultrasónico para terminar de homogenizar la solución, durante 30 minutos,
7. Por último, se tomó medición del pH de la mezcla líquida antes de trasladarla al reactor de teflón (PTFE) que sería expuesto a calentamiento por microondas; los datos sobre el volumen, pH y temperatura de la solución se encuentran en la siguiente **tabla 2.2** y para los siguientes apartados de las síntesis correspondientes.

**Tabla 2.2**

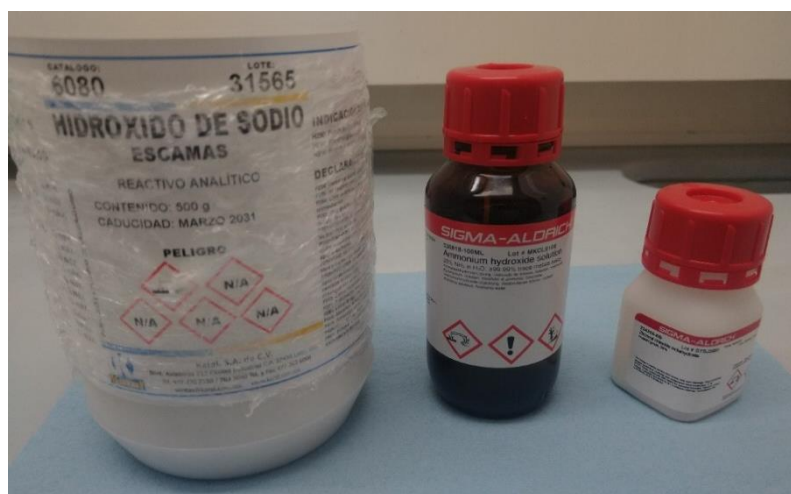
*Parámetros monitoreados para 3 muestras diferentes de solución precursora de  $\text{ZrO}_2$  preparadas bajo el mismo procedimiento*

Solución Inicial			
N° de muestra	Volumen	pH	Temperatura
Muestra 1	20 mL.	12.38	22.1°C
Muestra 2	20 mL.	12.20	21.4°C
Muestra 3	20 mL.	12.04	22.0°C

## 2.2 Síntesis vía microondas de $ZrO_2$

Después de la preparación de la solución precursora, se llevaron a cabo los pasos para realizar la primera parte de la síntesis en donde se hace uso de la ruta por microondas:

1. Se utilizó un reactor de PTFE con válvula de presión con capacidad de 50 mL, dentro del cual, se depositó un volumen de 20 mL de la solución preparada anteriormente, esto para seguir la norma de no exceder el 70% del volumen dentro del depósito para evitar problemas debido a la acumulación de presión y temperatura,
2. Después, se procedió a programar el horno de microondas convencional, haciendo uso del programa de calentamiento P60 (467 Watts de potencia, *ver en el Anexo la tabla A.1*) el cuál se usó de acuerdo con la caracterización hecha con el horno de microondas para la determinación de las zonas de mayor temperatura sobre el plato giratorio, a fin de cumplir los parámetros de síntesis del material requerido,
3. Ulteriormente se depositó el reactor previamente sellado y con válvula de presión perfectamente ajustada,



**Fig. 2.2-1** Imagen (de derecha a izquierda) de la sal precursora de circonio, Amoniacaco acuoso e Hidróxido de sodio, estos dos últimos fungen respectivamente como solvente y mineralizante de la síntesis.

- En esta fase fue importante el monitoreo del proceso y la medición de la temperatura interna y externa del envase de teflón entre cada corrida (usando pirómetro infrarrojo),
4. Transcurrido el tiempo de exposición a la radiación de microondas (4 minutos a P60, *ver Diagrama 1.2*), se dejó enfriar el recipiente por 10 minutos bajo campana de extracción:
- en la literatura se encontraron investigaciones que afirman que la exposición de un material a microondas durante intervalos de tiempo con descansos o pausas intermedias resulta más efectivo que corridas completas, tanto por razones de seguridad -principalmente manejando un contenedor herméticamente sellado- como por aseguramiento del elevado calentamiento y en el rendimiento de los productos formados, por tal motivo y por experimentación en el manejo de un reactor de teflón en un horno microondas convencional, se eligieron las corridas de ciclos con pausas en donde se trabajaron los 4 minutos de calentamiento divididos entre 30 segundos de irradiación y 15 segundos de enfriamiento,
  - la elección de un recipiente de teflón como contenedor de la sal de circonio, de la solución base y mineralizador nos permitió asumir un óptimo calentamiento homogéneo dentro del recipiente debido a que es el tipo de material dieléctrico que absorbe las ondas sin excepción, además de ser inerte ante la presencia de ácidos y bases fuertes y de su capacidad de soportar hasta 80 atm de presión y 250°C,
5. No fue posible medir la presión dentro del autoclave debido a que este último está sellado herméticamente, y se asume que la presión interna correspondía a la presión de vapor de agua autógena a 200°C (15.5443 Bares de acuerdo a tablas de las propiedades del vapor de agua), la cual fue un poco liberada con mucho cuidado a través de la válvula reguladora previo a la apertura del sistema; inmediatamente se hace una última medición de pH, temperatura y volumen, también se verificó si existía la presencia de especies sólidas o cambio de coloración o algún aumento en la turbidez de la solución líquida,

6. Como se ha venido comentando y debido a que la fase cristalina se ve fuertemente influenciada por condiciones de síntesis como el pH y la temperatura, se consideró importante la medición del grado de acidez o basicidad de la solución a lo largo de todos los procesos de síntesis, en donde se notó que mediante la ruta de síntesis por microondas hubo una disminución del pH alcalino, pasando de un valor de 11.5 a 9.67 a pesar de usar una solución ajustada a los valores de pH apropiados mediante la adición del NaOH y el  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
7. La solución obtenida después de la exposición a microondas presentó una solución líquida con pérdida de solvente de menos del 2% del volumen inicial, debido al vapor de agua que se desprendió al abrir el reactor; la solución se recuperó con unas partículas suspendidas de color blanco semi transparente (**figura 2.2-2**), acordes a lo que se reporta en la literatura (*descrito en el capítulo 1.4.3*) en cuanto a las primeras fases de crecimiento.

**Tabla 2.3**

*Parámetros monitoreados de 3 muestras de solución precursora de  $\text{ZrO}_2$  preparadas bajo el mismo procedimiento, ahora después de su síntesis vía MW bajo las mismas condiciones de calentamiento cada una.*

Solución MW Intermedia			
N° de muestra	Volumen	pH	Temperatura
Muestra 1	16.0 mL.	10.50	22.0°C
Muestra 2	17.7 mL.	11.06	21.5°C
Muestra 3	19.6 mL.	11.50	21.7°C



**Fig. 2.2-2** *Porción de la solución turbia recuperada*

### **2.3 Síntesis vía hidrotérmal**

Una vez obtenido el producto se preparó para la siguiente fase, la síntesis por ruta hidrotérmal, en donde a continuación se narra el proceso realizado para la parte final de preparación de nuestro óxido metálico nanoestructurado:

Se colocó la solución obtenida anteriormente en el reactor hidrotermal de acero inoxidable\* (Hydrothermal synthesis reactor marca BAOSHISHAN® de PTFE con volumen de 100 mL, observable en la **figura 2.3-1**), siguiendo los siguientes parámetros:

- No exceder el 70% del volumen permitido dentro del depósito interno de teflón.
- Sellar muy bien la tapa del reactor y sus componentes, cuidando de no obstruir la válvula de liberación y no exceder en fuerza durante el sellado para evitar un trasrosque de la cuerda de metal de la tapa.
- Tener extrema precaución de los parámetros que permite el reactor para su empleo (220°C como temperatura máxima de calentamiento / 180°C como temperatura de seguridad / 3 MPa de presión de trabajo más alta / Taza de calentamiento de 5°C x minuto / No usar en condiciones de sobre temperatura o sobrepresión)

\*En la investigación perteneciente a Yan et al. [81] se menciona que la temperatura y el tiempo de exposición de los precursores y solventes para obtener la morfología de Varillas para este óxido metálico, es de 250°C durante 48 horas de exposición en una reacción únicamente hidrotermal; sin embargo, en este estudio se modificaron y añadieron otros parámetros de la ruta de síntesis a seguir, (tal como se recalca el uso de las microondas) y dentro de los cuales, se opta por el



**Fig. 2.3-1** Imagen del reactor hidrotermal de PTFE con camisa de acero inoxidable

empleo de una reacción hidrotermal a 200°C durante 24 horas, puesto que la formación del cristal en la primera etapa por microondas aporta la ventaja de la disminución de tiempo de exposición a temperatura y presión en un 50%, en comparación con los estudios realizados por el autor.

Una vez concluida la etapa de síntesis hidrotermal, se deja enfriar al reactor a temperatura ambiente durante algunas horas, o hasta la temperatura del reactor esté por debajo de la temperatura de ebullición del solvente contenido en el interior.

**Tabla 2.4**

*Parámetros monitoreados de 3 muestras de solución precursora de  $ZrO_2$  preparadas bajo el mismo procedimiento, ahora después de su síntesis vía HT bajo las mismas condiciones de calentamiento cada una.*

Solución HT Final			
N° de muestra	Volumen	pH	Temperatura
Muestra 1	14.2 mL.	9.08	21.6°C
Muestra 2	16.6 mL.	8.24	22.0°C
Muestra 3	19.0 mL.	9.67	21.3°C



**Fig. 2.3-2** Imagen de la suspensión turbia recuperada

## 2.4 Etapa de recuperación del sólido de zirconio

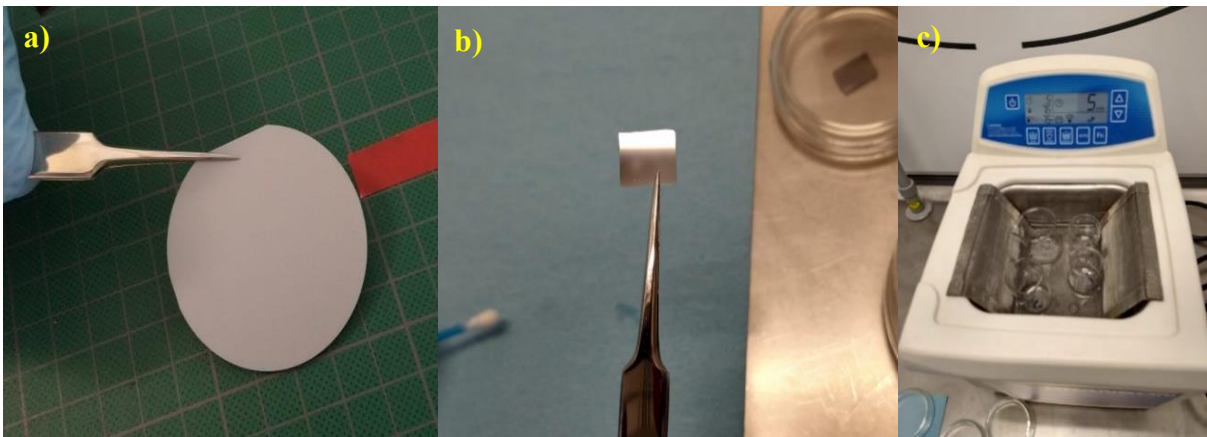
En la etapa de recuperación se llevaron a cabo los procesos de centrifugado, lavado, evaporado, secado y calcinación de la especie sólida recuperada para las muestras 1, 2 y 3, estableciendo para cada una lo siguiente:

1. Debido al proceso de reacción hidrotermal, se recuperó una suspensión turbia, de la cual se midió su volumen para corroborar cuanto fue recuperado de la solución inicial y además para calcular su rendimiento,

2. Para ello, se depositó la suspensión en tubos de ensayo para centrifugadora y así poder separar el sólido precipitado (véase **figura 2.3-2**),
3. Se centrifugó la suspensión a 5000 rpm (revoluciones por minuto) tres veces durante 5 minutos y entre cada corrida se les hizo un lavado de etanol absoluto y agua desionizada proporción 1:1,
4. Fue extraído el solvente de lavado y se reservó el sólido residuo para terminar de evaporarle el solvente acuoso restante, secándolo en una atmósfera de aire a 80°C durante 1 hora,
5. Por último, por elección del mayor rendimiento obtenido en el polvo recuperado de la muestra 3 se le dividió en dos porciones para darles un tratamiento térmico a la misma temperatura, pero bajo diferente tiempo de exposición; es así como conservando las condiciones de síntesis se estableció como a la porción de polvo de  $ZrO_2$  como **muestra E (M<sub>E</sub>)** calcinada por 2 horas a 450°C en atmósfera de aire, y como **muestra F (M<sub>F</sub>)** a la otra porción calcinada 4 horas a 450°C en atmósfera de aire, siendo esta última la muestra electa para su depósito en el interdigitado de oro (el motivo por el que fue llevado a cabo esta partición fue con propósitos de análisis de resultados en las caracterizaciones morfológicas y químico-estructurales),
6. El producto obtenido y denominado como **muestra E** y **muestra F** respectivamente, fue reservado y ya estuvo listo para las caracterizaciones correspondientes.

## 2.5 Depósito del polvo de $ZrO_2$ sobre sustratos de silicio (como prueba previa de caracterización)

Una vez obtenido el material sólido y seco, se determinaron los parámetros para preparar un coloide de  $ZrO_2$  (mezclando el polvo en etanol, véase Anexo A-2), utilizado para depositar mediante goteo una capa de este material en sustratos de silicio con un tamaño de  $5\text{ mm}^2$ , los cuales fueron cortados de una oblea de silicio con las siguientes características: Si, (100) tipo p y diámetro de 50 mm.



**Fig. 2.5-1** Imagen a) Oblea de Silicio (100) de lado sin pulir, b) imagen del sustrato de silicio empleado para la deposición por goteo de  $ZrO_2$  en coloide y c) limpieza en baño ultrasónico bajo tres distintos solventes de los sustratos de silicio.

Los pequeños sustratos de silicio fueron limpiados para eliminar residuos de grasa, polvo o algún otro material presente sobre su superficie y se dió bajo el siguiente orden: primero se limpió la cara reflejante y pulida del Silicio frotando ligeramente sobre su superficie la punta de un cotonete con acetona, después se depositó la pieza en un vaso de precipitados al que se le añadieron 5 mL de Xileno ( $C_8H_{10}$ , J.T. Baker con pureza de 99.9%, CAS No. 1330-20-7) (véase **figura 2.5-1**) y se le dió un baño ultrasónico por 5 minutos, después se le retiró el Xileno y se depositó la misma cantidad pero ahora de Acetona ( $C_3H_6O$ , J.T.Baker con pureza de 99.5%, CAS No. 67-64-1), repitiendo la operación del baño ultrasónico, y para finalizar, se retiró ahora la acetona y se le dió una última limpieza con Alcohol

isopropílico ( $C_3H_8O$ , J.T.Baker con pureza de 99.5%, CAS No. 67-63-0). Posterior al lavado se le retiró del solvente y se secó con Nitrógeno, cuidando de no rayarle la superficie ni de contaminarlo con algún otro tipo de grasa o suciedad.

Una vez teniendo el sustrato limpio, se procedió a realizar el coloide del polvo de  $ZrO_2$  en etanol al 30%, el cual, se determinó así debido al espesor de la capa que requerimos que sea depositada sobre el sustrato (y posteriormente en el interdigitado de oro),

- Se usó como referencia, la cantidad de  $ZrO_2$  obtenido de la última síntesis la cual nos arrojó un 69% de rendimiento con respecto a la primera prueba reproducida por Yan et al. [81], dando una cantidad de 0.00314 gramos,
- De acuerdo con los cálculos descritos en el Anexo A-2, se requirieron 35 microlitros de etanol analítico para la preparación de la solución de  $ZrO_2$ ,

Una vez terminado el proceso de mezclado, se colocó en la parrilla de calentamiento a  $80^\circ C$  el sustrato de silicio y se le añadieron de 4 a 6 gotas de 1 microlitro de solución de  $ZrO_2$ , gota por gota para ir evaporando el solvente y hasta obtener una capa blanquecina homogénea que cubriera la superficie de dicho sustrato.

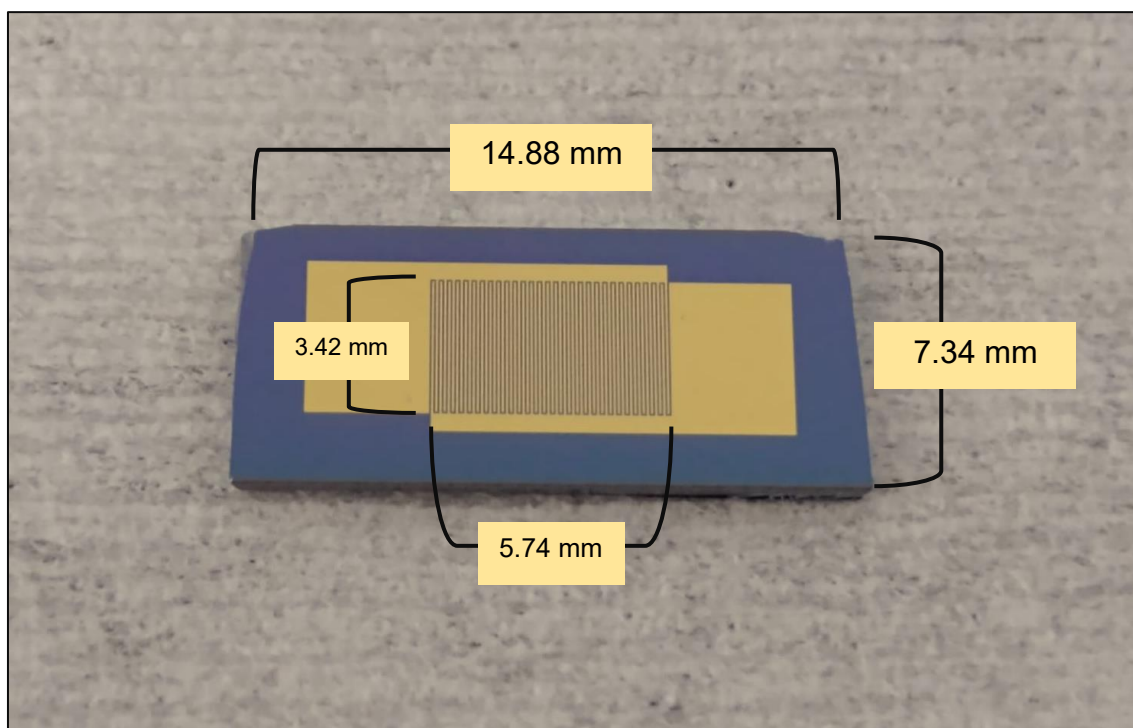
## **2.6 Fabricación de sensor de gas conductimétrico depositando el polvo de $ZrO_2$ sobre interdigitado de oro.**

Posterior a la optimización de depósito sobre Silicio y una vez determinada la cantidad de  $ZrO_2$  a depositar, se utilizó un interdigitado de oro conformado por una oblea de Silicio que es oxidada para obtener una capa aislante de Óxido de Silicio ( $SiO_2$ ) sobre la cual, se deposita el interdigitado de oro mediante evaporación térmica y sus dimensiones son definidas mediante procesos fotolitográficos; dicho dispositivo fue proporcionado por el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del Instituto Politécnico Nacional con las medidas establecidas en la **figura 2.6-1** al cual, se le realiza una limpieza con solución piraña por 15 minutos para eliminar residuos orgánicos sobre la superficie; al terminar esta

fase de lavado, se enjuaga con agua desionizada (18.2 MΩ.cm a 25°C, <1 µg/L Tipo 1) 10 veces para después darle una ligera limpieza con Xileno, Acetona y Propanol, manualmente y sin hacer uso de baños ultrasónicos para evitar el desprendimiento del oro. Una vez completada la última limpieza con el alcohol isopropílico, se le dio una ligera limpieza con gas Nitrógeno en la superficie para eliminar parte del solvente y partículas de polvo que pudieran quedar como residuo.

Como dato adicional, se comprobó mediante microscopio óptico que las líneas del interdigitado no contuvieran algún corte o que presentara alguna rayadura superficial que haya modificado la secuencia entre ellos.

Una vez listo y limpio el interdigitado, se le colocó la misma cantidad de gotas de solución de ZrO<sub>2</sub> (de 4 a 6 gotas de 1 microlitro de solución de ZrO<sub>2</sub> mencionadas



**Fig. 2.6-1** Placa con electrodos interdigitados de Oro elaborado por evaporación térmica, con medidas externas de la placa y medidas internas de los interdigitados donde se hace la deposición de la capa activa de ZrO<sub>2</sub>

Proporcionado por el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN.

en la sección anterior) sobre parrilla de calentamiento a 80°C por unos minutos hasta observar la evaporación del solvente; cuando se iba secando la capa se visualizó una distribución homogénea y blanquecina entre las líneas del interdigitado para después ser trasladado a una caja Petri y calcinado a 500°C por dos horas.

Al haber concluido este procedimiento, se observó la morfología del interdigitado mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para observar la porción de la superficie que fue cubierta por la zirconia y si la capa rellenó en su totalidad el área entre los peines o interdigitado de oro y la capa aislante de SiO<sub>2</sub>, así como las condiciones de la placa en el restante total de su superficie.

## **2.7 Caracterización del sensor**

Una vez listo el sensor se procedió a colocar dentro de la cámara de sensado que se compone de una campana o cápsula de vidrio de cuarzo que sella herméticamente, una placa calefactora con controlador de temperatura y puntas de prueba de acero inoxidable para medir la conductividad del sensor y provisto de una entrada y salida de gases.

El gas de prueba se introduce en la cámara de sensado y es regulado mediante un flujómetro, estableciendo los flujos de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 litros por minuto que provienen del tanque de Dióxido de Nitrógeno (ver el sistema de sensado mostrado en la **figura 2.7-1**). La inyección del gas a la cámara se realiza a través de una línea de gas establecida con tubing de acero inoxidable, el cual previamente se combina con el aire sintético en el mezclador de gases, esto con el propósito de generar la concentración deseada en la cámara de sensado en donde se encuentra el sensor para posteriormente adquirir su resistencia eléctrica.

### ***2.7.1 Protocolo de medición del sensor conductimétrico.***

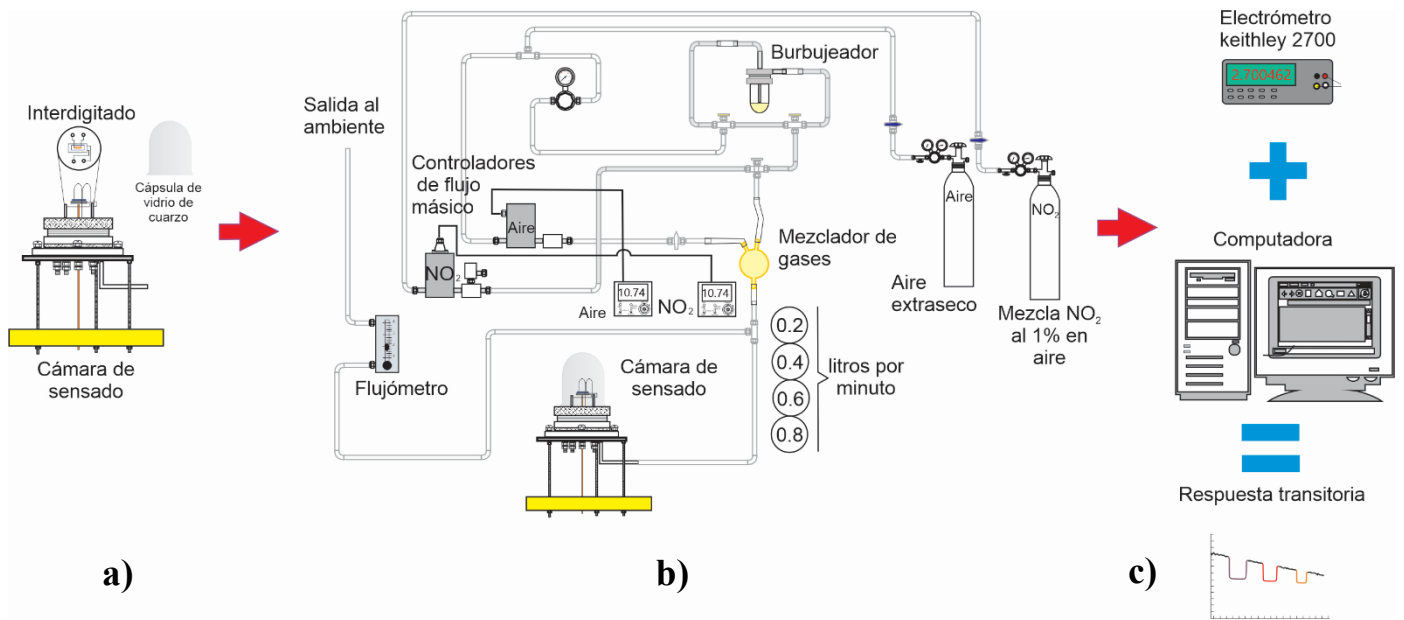
Para obtener la respuesta dinámica del sensor para el gas de prueba NO<sub>2</sub>, se requirió inicialmente un procedimiento de estabilización del sensor en aire sintético, en donde se inyectaron 100 scc/m (standard cubic centimetres per minute, por sus

siglas en inglés) a temperatura ambiente (25°C). El objeto de este procedimiento fue el de establecer condiciones estacionarias de la resistencia del sensor en aire (como se mencionó previamente de manera breve), a partir de esta referencia se miden las respuestas transitorias del sensor al NO<sub>2</sub>.

El protocolo de medición llevado a cabo para la obtención de la resistencia transitoria del sensor se resume a continuación:

1. Una vez teniendo listo el dispositivo (interdigitado con la capa activa), fue colocado en la cámara de sensado como se muestra en la **figura 2.7-1a**,
2. Se fijaron las condiciones de los flujos volumétricos de gases a los que se expuso el dispositivo (**figura 2.7-1b**), para establecer las concentraciones deseadas en partes por millón (ppm) en volumen de acuerdo con la siguiente metodología:
  - En primera instancia, se debe usar un gas de arrastre (aire sintético para simular condiciones reales de operación) para modular la concentración de ppm del gas analito o gas contaminante,
  - Aunado a lo anterior, este gas analito no es introducido como gas puro, sino que se inyecta diluido en un gas inerte o no contaminante (como lo es el N<sub>2</sub> o el Aire sintético),
  - Para este caso de estudio, se usa el NO<sub>2</sub> al 1% en aire como el gas contaminante,
  - Considerando; el flujo del gas analito que contiene determinado porcentaje de concentración de un gas contaminante (medido en litros por minuto), el porcentaje de concentración del gas contaminante y el flujo del gas de arrastre (medido en sccm) y se realizaron los siguientes cálculos:
    - se multiplicó el % de concentración por 10000
    - tal resultado obtenido se multiplicó por el flujo del gas analito para tener el primer parámetro del cálculo de la concentración en ppm al cual se le llamó  $F_{analito\_total}$ ,

- y para tener el segundo parámetro para la concentración se hizo la suma de los flujos del gas de arrastre y del gas analito al que se le asignó el nombre de  $F_{\text{arrastre\_total}}$ ,
  - por último y para obtener la concentración del gas contaminante en ppm, se dividió el valor de  $F_{\text{analito\_total}}$  entre el valor de  $F_{\text{arrastre\_total}}$ . Las concentraciones del  $\text{NO}_2$  obtenidas se resumen en la **tabla 3.6.1**.
3. Una vez realizado lo anterior, y bajo el monitoreo de algún cambio en la temperatura de operación, se inyectó el gas de referencia (Oxígeno extra-seco) a la cámara mientras se realizaba el encendido de la computadora y del electrómetro Keithley 2700<sup>®</sup>, esto con el propósito de capturar los datos del cambio de la resistencia cada cierto tiempo y para establecer la línea de base de la resistencia del sensor con dicho gas de referencia,
  4. Después de que el sensor alcanzó las condiciones de estado estacionario, es decir, cuando la variación de la resistencia estuvo por debajo del 5% a condiciones de temperatura ambiente, se inyectaron los pulsos de  $\text{NO}_2$  al 1% durante 10 minutos cada uno,
  5. La adquisición de los datos se realiza mediante un electrómetro Keithley 2700<sup>®</sup> con interfaz a la computadora en donde la comunicación se establece mediante el software LAB VIEW<sup>®</sup> para su posterior análisis y estudio (**figura 2.7-1c**).



**Fig. 2.7-1** Esquema resumido de la caracterización eléctrica del sensor donde se observan en a) la colocación del interdigitado en la cámara de sensado, b) el establecimiento de los parámetros de inyección del gas analito NO<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub> extra-seco y c) el tratamiento de datos a través de la captura, procesamiento y respuesta mediante el multímetro y la computadora.

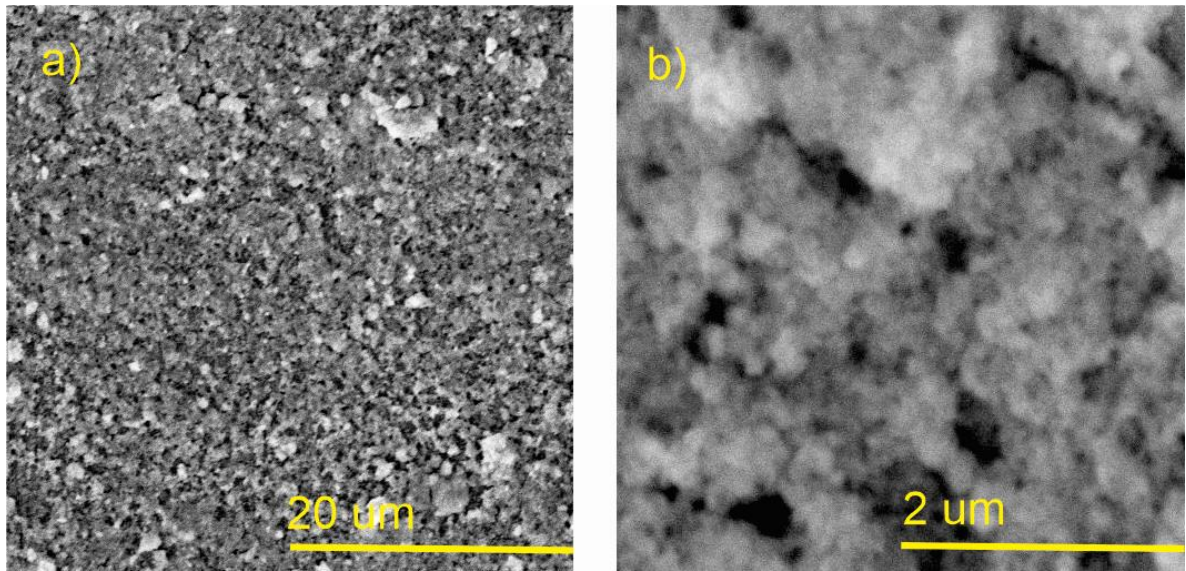
Esquema realizado por Nicolás Morales.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se inicia con la presentación y discusión de los resultados concernientes a las propiedades morfológicas, químicas y estructurales del  $ZrO_2$  obtenido por síntesis hidrotérmal asistida por microondas, a través de las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía RAMAN y la Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR); para finalizar se presenta la discusión del rendimiento del sensor conductimétrico con la capa activa fabricada a base de  $ZrO_2$ , mediante la medición de su conductancia transitoria en la detección del  $NO_2$  a condiciones de temperatura ambiente, a distintas concentraciones y bajo irradiación ultravioleta.

### 3.1 Análisis de resultados de SEM

En esta sección se comienza con los resultados obtenidos de la caracterización morfológica en donde se tomaron micrografías de las muestras de  $ZrO_2$  mediante un SEM. En la **figura 3.1-1a**, se presenta una de estas micrografías a baja amplificación, en la que se puede observar que la morfología superficial del polvo fino de  $ZrO_2$  extraído de la muestra F (**M<sub>F</sub>**) consiste en aglomerados de estructuras pétreas (morfología asociada a otros trabajos ya reportados [68, 69]) con dimensiones de alrededor de 3 micras con una estructura porosa. Por otra parte, en la **figura 3.1-1b** se presenta una micrografía a mayor amplificación que muestra que los aglomerados están conformados por partículas submicrométricas cuasi-esferoidales y que entre sus fronteras se forman espacios o grietas en toda la superficie analizada; además fue posible estimar el tamaño de las partículas más pequeñas presentes en el material situándose por debajo de los 100 nm. Estos resultados muestran que el material sintetizado cumple con las características esenciales requeridas para su empleo como capa activa de un sensor en términos de porosidad, tamaño de partícula y valores altos en relación área a volumen, ya que como está demostrado en la literatura una mayor área superficial específica del material activo conlleva a una mayor sensibilidad del sensor.



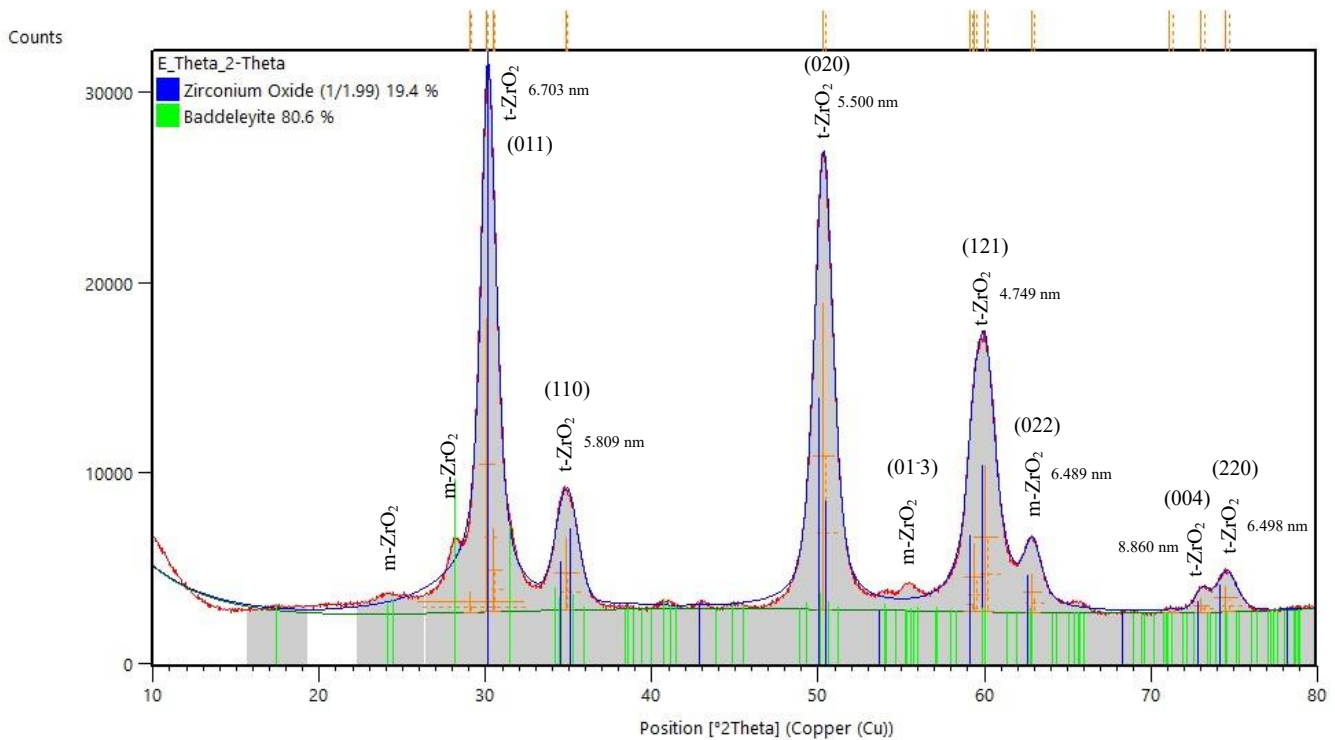
**Fig. 3.1-1** Micrografías SEM de nanopartículas de  $ZrO_2$  obtenidas por MW-HT. a) y b) corresponden a la muestra  $M_F$ , tomadas en escalas de 20 y 2  $\mu m$ .

Como dato adicional, se observó que el tratamiento térmico aplicado ayudó a mejorar la dispersión de las partículas más grandes “deshaciendo” las partículas de mayor tamaño, sin modificar las dimensiones de las demás partículas observadas; además se estima que la morfología que presenta es debido al alto grado de aglomeración, que ocurre por la atracción intermolecular apropiada que se da entre las nanopartículas al ser preparadas durante la fase de síntesis hidrotérmal [68].

### 3.2 Análisis de resultados de DRX

En cuanto los datos obtenidos de la caracterización químico-estructural del polvo sintetizado de  $ZrO_2$  se muestran los difractogramas indexados para la porción de polvo de Zirconia; en la **figura 3.2-1** se encuentran los picos de difracción de la muestra  $M_E$  (450°C x 2 h) y en la **figura 3.2-2** los picos de difracción de la muestra  $M_F$  (450°C por 4 h).

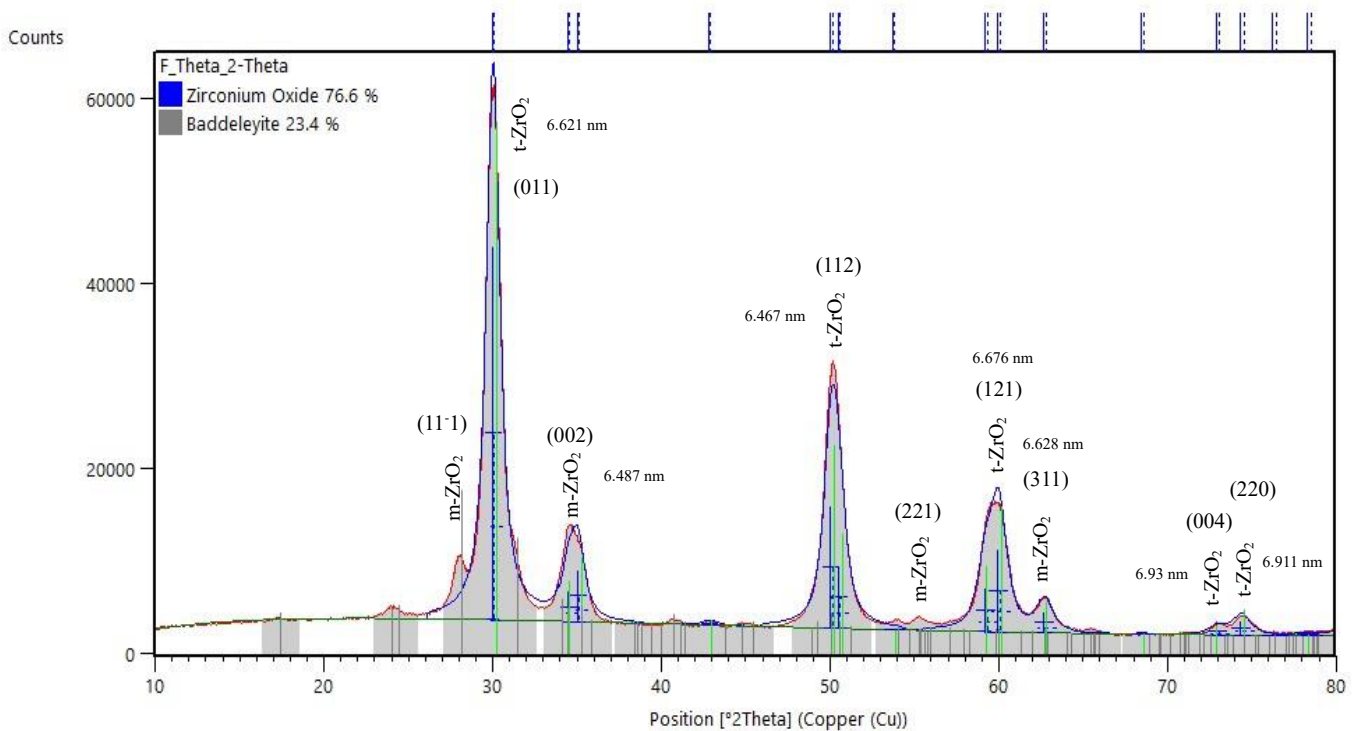
En la **figura 3.2-1** el pico de difracción situado en la posición  $2\theta = 30.069$  y corresponde a la reflexión (011), así como los picos de difracción: 34.855 (110), 50.294 (020), 60.21 (121), 73.01 (004) y 74.519 (220) relacionados a la fase tetragonal; y las posiciones  $2\theta = 62.850$  (31-2), 24.188 (011), 28.165 (11-1) y 55.41 (01-3) referentes a la fase monoclinica; el pico más prominente (011) corresponde a un tamaño de cristalito de 6.7037 nm. Por otra parte, al considerar el ensanchamiento de los picos presentes en el difractograma se obtuvo el tamaño promedio del cristalito cuyo valor correspondió a un valor de 6.372 nm. Este procedimiento fue llevado a cabo usando la técnica Williamson-Hall a través del software X-pert HighScore Plus [70].



**Fig. 3.2-1 [ME]** Patrones de difracción de rayos X de  $Zr_{1.99}O_2$  recocido 2 horas a  $450^{\circ}C$

Por otra parte, de la **figura 3.2-2** el pico de difracción situado en la posición  $2\theta = 30.004$  corresponde a la reflexión (011), así como los picos de difracción: 50.039 (112), 59.955 (121), 72.905 (004) y 74.3165 (220) relacionados a la fase tetragonal; y las posiciones  $2\theta = 28.049$  (11-1), 34.427 (002), 55.220 (221) y 62.655

(311) referentes a la fase monoclinica; el pico más prominente (011) corresponde a un tamaño de cristalito de 6.621 nm. mientras que el tamaño promedio del cristalito determinado por técnica de Williamson-Hall fue de 6.674 nm; es evidente que estos valores aseguran un alto valor en la razón área/volumen con propiedades estructurales factibles para su incorporación como capa activa en sensores de gas conductimétricos de alto rendimiento que operen a temperatura ambiente.

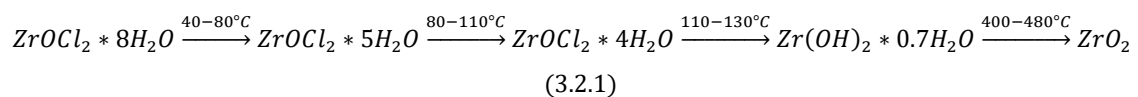


**Fig. 3.2-2 [MF]** Patrones de difracción de rayos X de  $ZrO_2$  recocido 4 horas a  $450^\circ C$

El patrón de difracción de ambas muestras (las cuales presentan picos nítidos y definidos que indican la naturaleza cristalina y la pureza del material) fueron indexados en concordancia con los patrones estándar de los códigos o fichas de colección (disponibles en la base de datos del software X-pert HighScore Plus) ICSD 72950 y código de referencia 98-007-2950, 98-006-6781 para la fase tetragonal y el ICSD 60 900 con código de referencia 98-006-900 para la fase monoclinica del óxido de zirconio.

Además de la indexación de los difractogramas, fue posible determinar los porcentajes correspondientes a las fases polimórficas monoclinica y tetragonal, en donde la muestra **M<sub>E</sub>** indica la formación de baddeleyita (óxido simple anhidro de circonio) en un 80.6% y del sub-óxido de circonio Zr<sub>1</sub>O<sub>1.99</sub> en un 19.4%, contemplando la presencia de la fase mixta de formas cristalográficas tetragonal y monoclinica; por otro lado, en la muestra **M<sub>F</sub>** se presenta la misma formación mixta de fases, pero ahora teniendo un porcentaje de 76.6% de ZrO<sub>2</sub> y de 23.4% de baddeleyita.

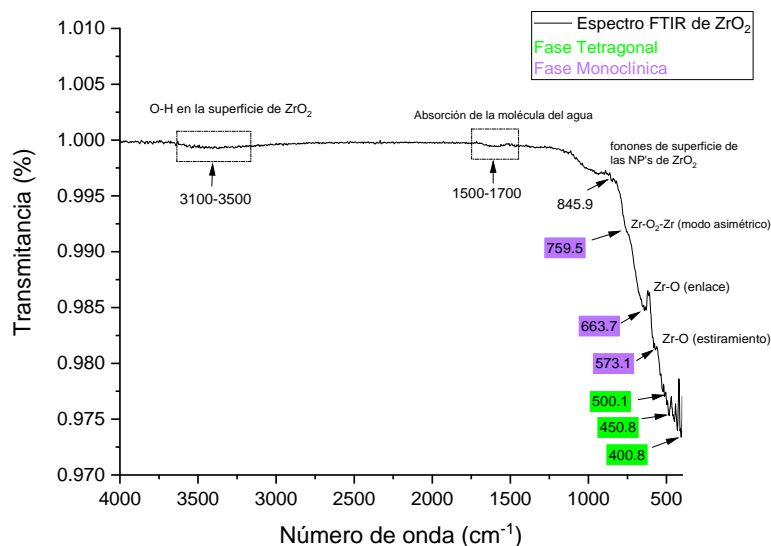
Ahora bien y como información adicional para explicar el efecto que tiene el tratamiento térmico en la formación de ZrO<sub>2</sub>, durante el último proceso de preparación en el que se aplica un aumento gradual de temperatura, la sal de circonio residual sufre una termólisis (ampliamente reportada en la literatura) [71] separándose en más de dos compuestos hasta llegar a formar ZrO<sub>2</sub>, lo cual es crucial para terminar de obtener especies de ZrO<sub>2</sub> que no hayan terminado de cristalizar y por supuesto para elegir la temperatura de calcinación (450°C); los compuestos formados bajo el aumento de la temperatura se dan de la siguiente manera:



Otro motivo para la selección del tiempo y temperatura de calcinación se basa en que para cristalizar ZrO<sub>2</sub> se necesita eliminar el ion OH<sup>-</sup> presente en el sólido, además de que en los trabajos reportados confirman que con menor tiempo y a 300°C la Zirconia tiene una estructura amorfa y a una temperatura de alrededor de 400°C y mayor tiempo de exposición el ZrO<sub>2</sub> puro se cristaliza [72], lo cual tiene sentido al notarse la transición de las nanopartículas presentes en las figuras 3.2-1 y en 3.2-2, pasando de Zr<sub>1</sub>O<sub>1.99</sub> a ZrO<sub>2</sub>, bajo dos horas de diferencia en la calcinación.

### 3.3 Análisis de resultados de FTIR

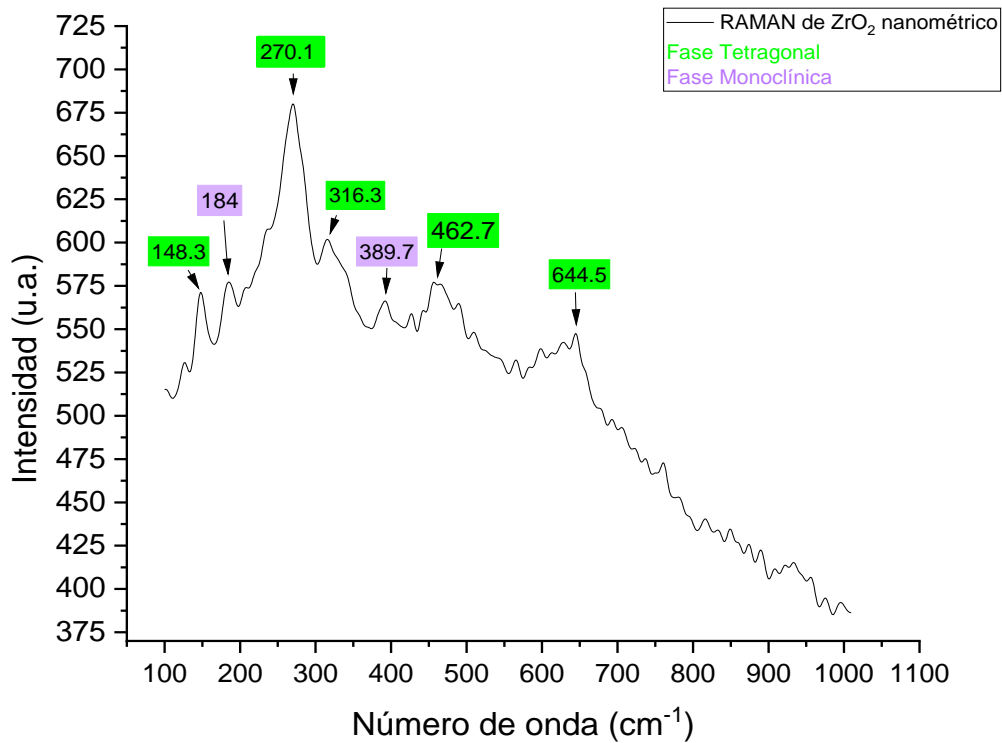
En esta sección se presentan los resultados correspondientes al espectro FTIR para conocer los grupos funcionales y enlaces moleculares que predominan en el  $ZrO_2$ , y que se pueden visualizar en la **figura 3.3-1 (M<sub>F</sub>)** donde se muestran varios picos característicos en el rango comprendido entre 400 a 3500  $cm^{-1}$ ; en primera instancia se muestra el estiramiento de la molécula O-H (moléculas de hidroxilo absorbidas y presentes en la superficie de  $ZrO_2$ ) en la banda ancha de alrededor de 3100-3500  $cm^{-1}$ , también en el intervalo presente entre 1500-1700  $cm^{-1}$  se asigna a la absorción de la molécula del agua [73]; las bandas o picos característicos del  $ZrO_2$  se hacen presentes desde 845.9  $cm^{-1}$  asignado a los fonones de superficie de las NP's de  $ZrO_2$ , en los picos característicos de 759.5  $cm^{-1}$  y 573.1  $cm^{-1}$  [74] se encuentran los modos Zr-O<sub>2</sub>-Zr y Zr-O asimétrico y de estiramiento respectivamente y corresponden a la presencia de la fase monoclinica del material, además de un pico un poco más agudo presente a 663.7  $cm^{-1}$  correspondiente al enlace Zr-O característico de m- $ZrO_2$  [68]; por último y no menos importante, se reportan picos característicos de la fase tetragonal en posiciones de 500.1, 450.8 y 400.8  $cm^{-1}$  que se atribuyen a la vibración de Zr-O y que afirman la conformación de la estructura de Zirconia [72].



**Fig. 3.3-1** Espectro FTIR de polvo de  $ZrO_2$  (M<sub>F</sub>) y los picos correspondientes a la mezcla de las dos fases

### 3.4 Análisis de resultados de RAMAN

Se realizó un análisis de espectroscopía RAMAN al polvo de  $ZrO_2$  obtenido para determinar los modos de vibración característicos de este óxido metálico; en la **figura 3.4-1** se muestra el espectro del polvo correspondiente a la muestra  $M_F$  en donde se puede observar los picos poco prominentes de 184 y 389.7  $cm^{-1}$  que coinciden con el espectro de  $ZrO_2$  monoclinico [75], mientras que los 5 picos restantes de 148.3, 270.1, 316.3, 462.7 y 644.5  $cm^{-1}$  coinciden con el espectro de la fase tetragonal de  $ZrO_2$ ; por lo que se puede observar referente a los picos más intensos es que la fase predominante es la tetragonal y en menor medida la fase monoclinica en concordancia con las simetrías de los modos de fonones activos de Raman reportados en la literatura [76].



**Fig. 3.4-1** Espectro RAMAN de polvo de  $ZrO_2$  ( $M_F$ ) con picos correspondientes a las fases presentes

**Tabla 3.4.1**

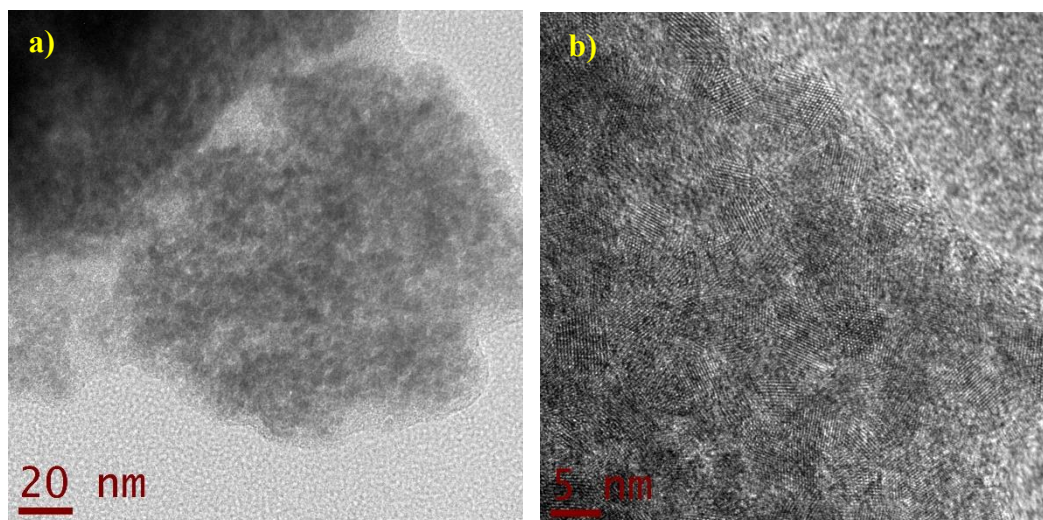
*Tabla de los datos relacionados a los modos fonónicos característicos de RAMAN presentados en este trabajo y la simetría a la que corresponden en relación con los trabajos reportados en la literatura.*

Frecuencias de los modos fonónicos característicos de las fases Monoclínica y Tetragonal de ZrO <sub>2</sub>			
$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	Simetría		Ref.
148.3	B <sub>1g</sub>	~155 cm <sup>-1</sup>	[86], [87] y [88]
270.1	E <sub>g</sub>	~260 cm <sup>-1</sup>	[86], [87] y [88]
316.3	B <sub>1g</sub>	~320 cm <sup>-1</sup>	[87] y [88]
462.7	E <sub>g</sub>	~460 cm <sup>-1</sup>	[86], [87] y [88]
644.5	E <sub>g</sub>	~641 cm <sup>-1</sup>	[86], [87] y [88]
184.0	B <sub>g</sub> y A <sub>g</sub>	~177-189 cm <sup>-1</sup>	[86], [87] y [88]
389.7	A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub>	~376 cm <sup>-1</sup>	[86], [87] y [88]

### 3.5 Análisis de resultados de TEM

A continuación, se muestran las micrografías de TEM y de HRTEM (en alta resolución), para la evaluación del tamaño y la morfología de las nanopartículas de  $ZrO_2$  obtenidas.

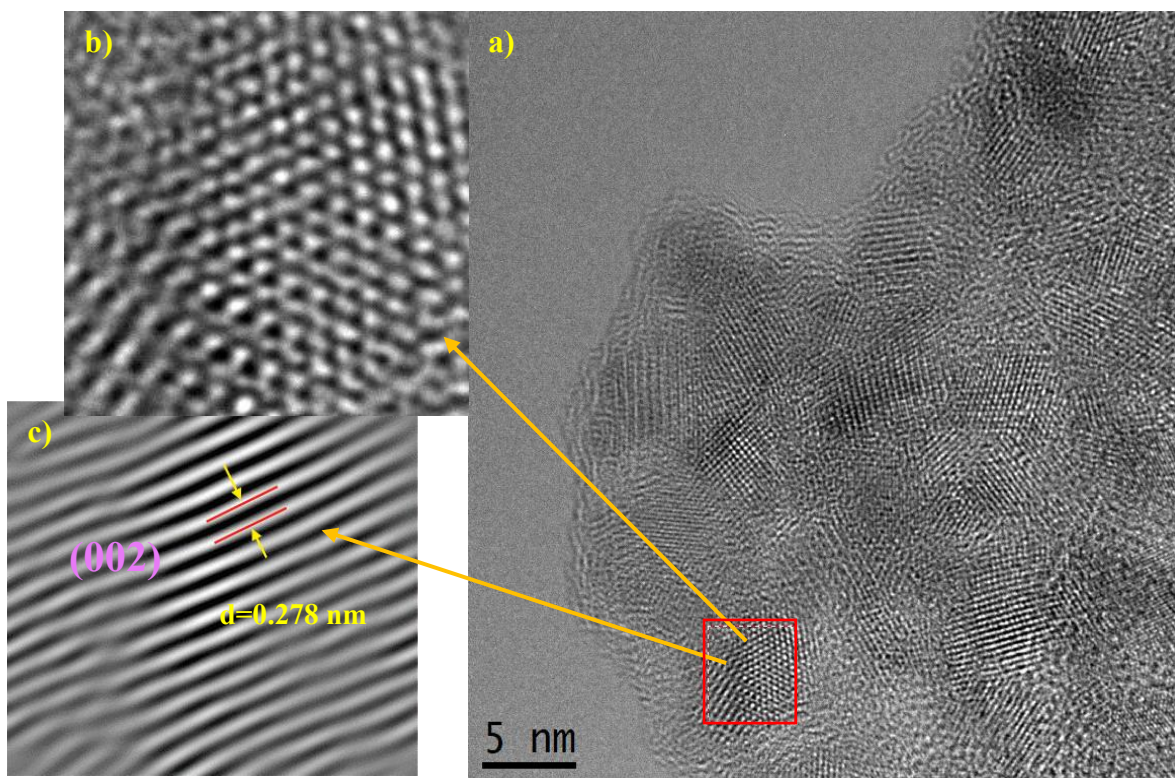
En la **figura 3.5-1a** se muestra la imagen de las nanopartículas de  $ZrO_2$  calcinadas por 4 horas a  $450^\circ C$  (**M<sub>F</sub>**), en la que se puede visualizar que los aglomerados observados mediante TEM están formados por nanopartículas con tamaños por debajo de los 10 nanómetros, además de que se pueden distinguir las fronteras de grano, evidenciando su estructura porosa; por otro lado, en la **figura 3.5-1b** se presenta la micrografía de HR-TEM a mayor amplificación, en donde claramente se puede distinguir que las partículas nanométricas son cristalitas del orden de los 5 nanómetros y que tienen un carácter nano-policristalino.



**Fig. 3.5-1** Micrografías TEM y HRTEM de nanopartículas de  $ZrO_2$  (Muestra **M<sub>F</sub>**) preparadas por síntesis MW-HT a partir de una solución acuosa de 7.2 mM de  $ZrOCl_2$ , a) en la escala de 20 nm (baja magnificación) y b) en la escala de 5 nm (alta magnificación)

La **figura 3.5-2a** es otra de las micrografías HRTEM tomadas en otra región de las nanopartículas de  $ZrO_2$  sintetizadas (perteneciente a **M<sub>F</sub>**), en la que son claramente distinguibles las columnas atómicas distribuidas en la partícula presente (cristalitos), mientras que en la **figura 3.5-2b** se presenta una imagen amplificada

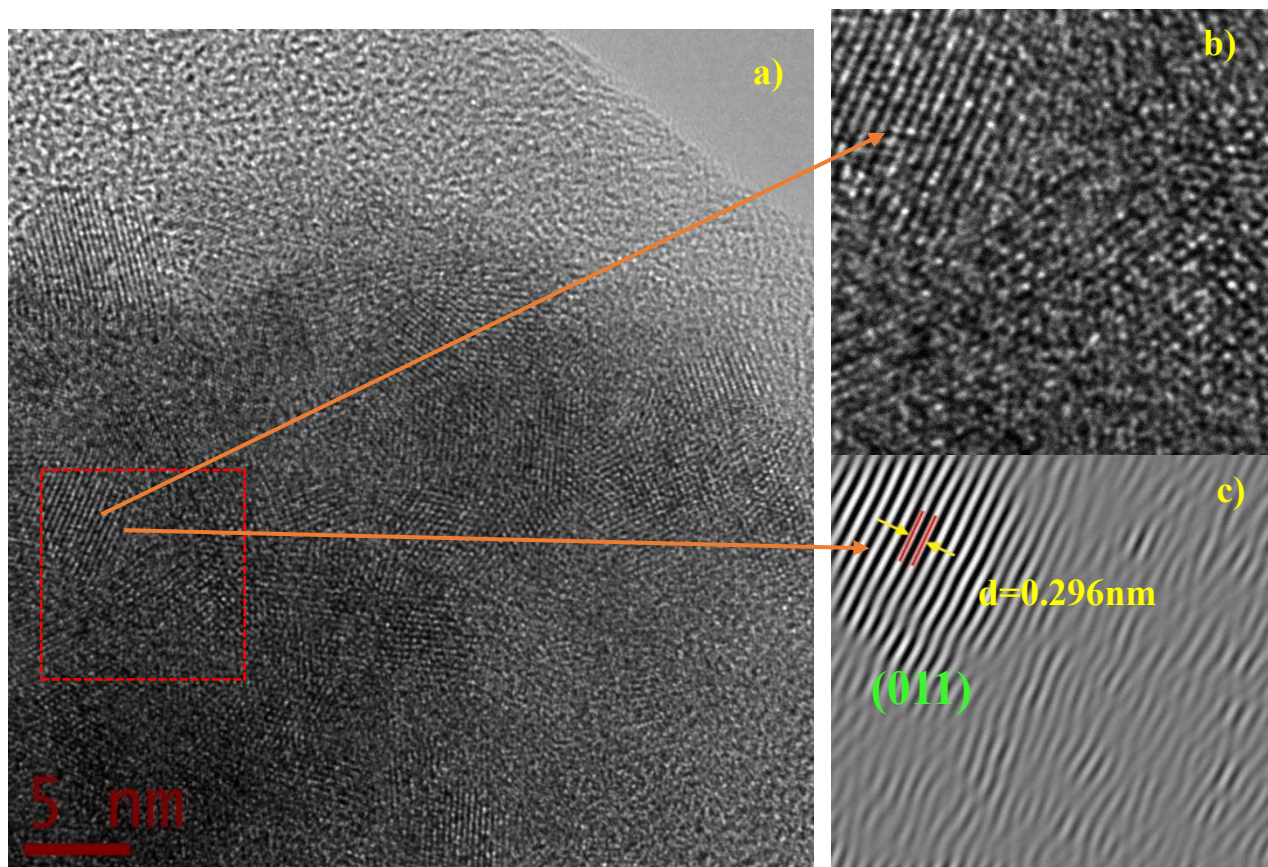
de uno de estos cristalitas observados en la figura anterior, que fue procesada mediante el software Gatan Digital Micrograph para determinar la distancia interplanar mediante el algoritmo de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) [77], y así poder observar en la **figura 3.5-2c** la intensificación de las líneas correspondientes a los planos atómicos en la que se visualizan franjas reticulares bien definidas obteniendo una distancia interplanar de  $2.764 \pm 0,04 \text{ \AA}$  que puede acreditarse al espacio interplanar correspondiente al plano (002) y a la posición del pico  $2\theta = 34.427$  del difractograma 3.2-2 en los resultados de DRX, y que va de acuerdo con la carta cristalográfica del  $\text{ZrO}_2$  monoclinico (de las fichas de referencia utilizadas en la sección de los resultados de DRX).



**Fig. 3.5-2** a) Micrografía HRTEM de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{M}_F$ ), b) ampliación de un cristalito y c) franja reticular en la que se marca la distancia interplanar de  $2.7 \text{ \AA}$  correspondiente al índice de Miller (002), característico de la fase monoclinica.

Por último, la **figura 3.5-3a** también nos muestra la micrografía HRTEM de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{M}_F$ ), en donde se visualizan cristalitos definidos

distribuidos, y al igual que en la figura anterior, se le realizó una magnificación a una de estas columnas atómicas claramente visible en la **figura 3.5-3b** que fue procesada para calcular la distancia interplanar del mismo modo que se llevó a cabo en la figura 3.5-2b, y consecuentemente obtener en la **figura 3.5-3c** la intensificación de las líneas correspondientes a los planos atómicos en la que se visualizan franjas reticulares bien definidas a una distancia de  $2.909 \pm 0,04 \text{ \AA}$  acreditadas al espacio interplanar correspondiente al plano (011) y a la posición del pico  $2\theta = 30.004$  del difractograma 3.2-2 en los resultados de DRX y que está de acuerdo con la carta cristalográfica del  $\text{ZrO}_2$  tetragonal (de las fichas de referencia utilizadas en la sección de los resultados de Difracción de Rayos X), confirmando



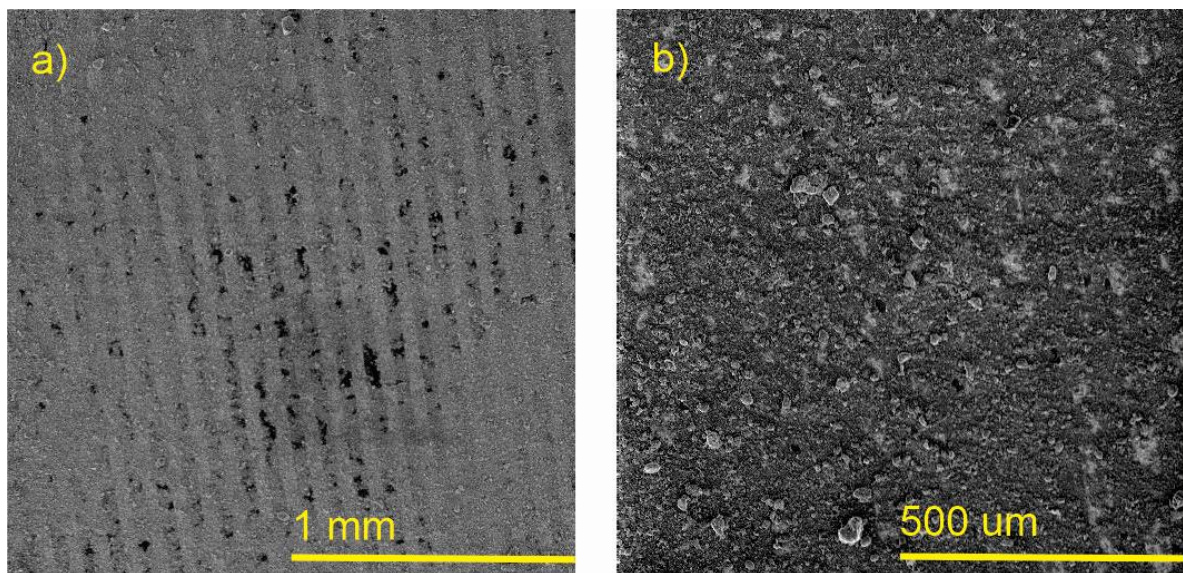
**Fig. 3.5-3** a) Micrografía HRTEM de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  ( $M_F$  en otra región), b) amplificación de un cristalito y c) franja reticular en la que se marca la distancia interplanar de  $2.909 \text{ \AA}$  correspondiente al índice de Miller (011) característico de la fase tetragonal.

así, la estructura cristalina del material que está en concordancia con los resultados de la caracterización por rayos X.

### 3.6 Análisis de resultados de la caracterización eléctrica y del sensado de gas NO<sub>2</sub>

Una vez obtenidos los resultados de las caracterizaciones morfológicas y estructurales antes mencionadas, se hizo la última caracterización eléctrica relacionada a la aplicación de la capa de ZrO<sub>2</sub> nanoestructurado en un interdigitado para emplearlo como sensor de gases conductimétrico. Es por ello que a continuación se muestran las imágenes características de la capa de ZrO<sub>2</sub> nanométrico ya depositado sobre los electrodos del sensor.

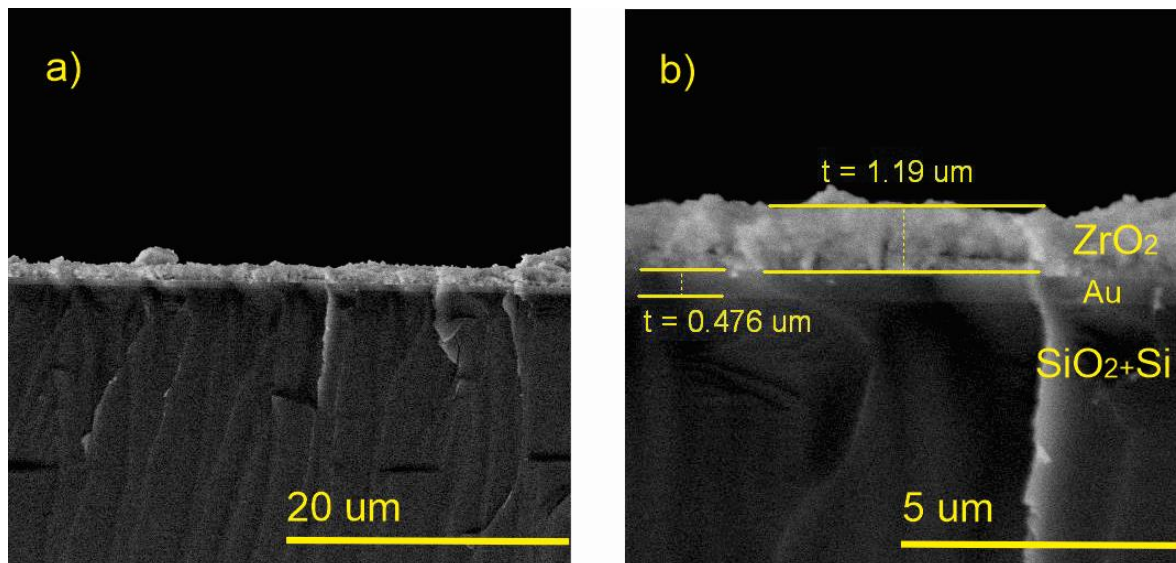
En la **figura 3.6-2a** se muestra la imagen SEM en donde se puede distinguir los electrodos interdigitados de oro del sensor y las regiones o manchas oscuras son referentes del sustrato aislante de SiO<sub>2</sub> en donde no se depositó la capa activa, finalmente, la región de color gris claro muestra que el proceso de depósito



**Fig. 3.6-2** Imágenes SEM que muestran la capa depositada de ZrO<sub>2</sub>, a) vista del depósito en escala de 1 mm donde se pueden notar los peines o interdigitados de oro, y b) el mismo depósito en escala de 500 μm donde no son distinguibles los componentes del interdigitado.

prácticamente es homogéneo en toda el área que comprende a los electrodos después de la aplicación de 5 gotas de 1  $\mu\text{L}$ . de solución de  $\text{ZrO}_2$  (*para recordar los pasos de la preparación de la solución, véase capítulo 2.6*), la cual funge como la capa activa del sensor; en la **figura 3.6-2b** se muestra la imagen SEM a mayor amplificación de dicha capa depositada por goteo, en ella se puede verificar que la capa cubrió casi en su totalidad la superficie activa del dispositivo, lo cual fue importante porque aseguró el contacto eléctrico entre los interdigitados y la capa de  $\text{ZrO}_2$ .

A continuación, en la **figura 3.6-3** están las imágenes de SEM características de la sección transversal del interdigitado con la capa depositada de  $\text{ZrO}_2$  nanométrico en las que se puede observar en la **figura 3.6-3a** una imagen panorámica que comprueba la uniformidad de la capa lo que es referente de la efectividad del depósito por goteo y evaporación y en la **figura 3.6-3b** se presentan las medidas correspondientes al tamaño aproximado de la capa depositada ( $1.19 \mu\text{m}$ ) en comparación con el tamaño del interdigitado de oro ( $0.476 \mu\text{m}$ ); de tales imágenes se puede resaltar que el procedimiento de depósito es óptimo para obtener una capa uniforme con espesor controlable.



**Fig. 3.6-3** Imágenes de SEM de la sección transversal del sensor. a) Imagen a baja resolución y b) imagen alta resolución.

### **3.6.1 Caracterización del rendimiento del sensor**

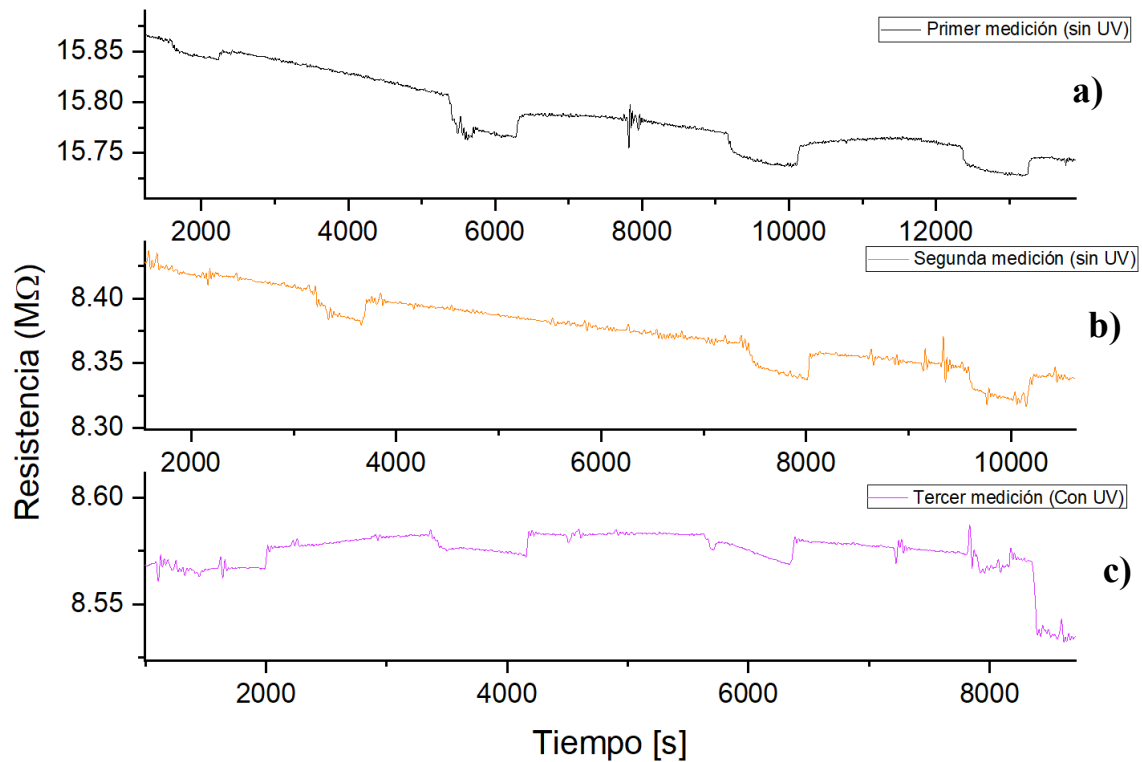
En este apartado correspondiente a la caracterización eléctrica del sensor se presentan los resultados obtenidos del rendimiento y de la medición de la resistencia transitoria al exponer el dispositivo a diferentes concentraciones del gas NO<sub>2</sub> a baja temperatura de operación (temperatura ambiente).

A continuación, en la **figura 3.6.1-2** se muestra la resistencia transitoria del sensor a temperatura ambiente e inyectando flujos de NO<sub>2</sub> en el intervalo de 0.2 hasta 0.8 litros por minuto por tiempos de 10 minutos, a temperatura ambiente, bajo iluminación normal y Ultravioleta.

Las figuras **3.6.1-2a** y **3.6.1-2b** corresponden a las respuestas del sensor a las mismas condiciones de medición con la finalidad de obtener información acerca de la reproducibilidad en las mediciones; ambas mediciones presentan respuestas similares y bajas al gas bajo prueba, sin embargo, se puede resaltar que sí fue posible obtener variación de la resistencia a temperatura ambiente con comportamiento característico de un semiconductor con conductividad tipo P (respuesta plasmada con forma de aleta de tiburón invertida), sin hacer uso de catalizadores metálicos ni de dopantes, además de que se obtuvieron buenas propiedades relacionadas con los tiempos de respuesta, los cuales se encontraron más bajos en el orden de los 6 minutos, y de los tiempos de recuperación el más bajo rondó en los 19 segundos.

Con base a los resultados que fueron obtenidos y a la consideración de uno de los principales objetivos de este trabajo que fue desarrollar un sensor con un buen rendimiento a temperatura ambiente, se decidió explorar la respuesta del sensor, pero ahora haciendo la medición de su resistencia transitoria bajo radiación Ultravioleta. Tal procedimiento es ampliamente utilizado para la generación de portadores en semiconductores de banda ancha prohibida, sin la necesidad de aplicar temperatura en el proceso de sensado para situaciones en las que se requiere sensar gases inflamables [78].

La medición de la resistencia medida bajo irradiación UV a una longitud de onda de 395 nm, se puede observar en la **figura 3.6.1-2c**, en donde se obtuvo una respuesta menor por parte del sensor a comparación de los casos precedentes, sin embargo, fue posible obtener una respuesta del sensor para el intervalo de



**Fig. 3.6.1-2** Gráficas de los datos obtenidos del cambio de Resistencia del  $ZrO_2$  ante su exposición al gas oxidante  $NO_2$

concentraciones establecidas de  $NO_2$ , lo cual es un resultado relevante porque nos indica que se puede explorar esta forma de excitación para obtener un sensor con buen rendimiento a temperatura ambiente en el sentido de una gran variedad de gases peligrosos.

Es importante mencionar que este resultado es preliminar, dado que no se realizó la caracterización por UV-Vis para poder determinar la banda prohibida del material  $ZrO_2$ , lo cual nos permitiría emplear la fuente de excitación adecuada a fin

de eficientar la generación de portadores en la superficie de las nanopartículas de  $ZrO_2$  de la capa activa y en consecuencia la respuesta del sensor.

A continuación, en la **tabla 3.6.1** se muestran los datos obtenidos de la caracterización del sensor para el porcentaje de respuesta, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación en segundos de la capa activa de  $ZrO_2$  nanométrico al  $NO_2$ , todas las mediciones de Resistencia en  $M\Omega$  (Mega Ohms) versus tiempo en segundos fueron proporcionadas por el multímetro Keithley 2700<sup>®</sup>, recopiladas por el software LabView<sup>®</sup> y tratados gráficamente con el software Origin 2019b<sup>®</sup>.

**Tabla 3.6.1**

*Tabla general de respuesta, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación del  $ZrO_2$  al gas oxidante  $NO_2$  a temperatura ambiente ( $25^\circ C \sim 27^\circ C$ ).*

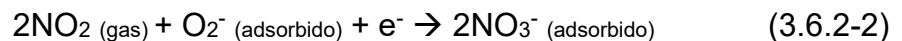
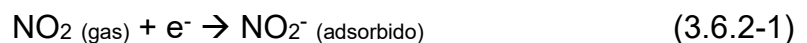
<b>PRIMER MEDICIÓN (sin UV)</b>			
CONCENTRACIÓN (L/min)	RESPUESTA (%)	TIEMPO DE RESPUESTA (segundos)	TIEMPO DE RECUPERACIÓN (segundos)
0.2	1.99	471.04	62.48
0.4	4.26	623.20	108.99
0.6	3.27	605.86	59.60
0.8	2.87	555.33	69.86
<b>SEGUNDA MEDICIÓN (sin UV)</b>			
0.2	0.88	319.13	43.78
0.4	2.42	380.18	44.45
0.6	2.73	464.65	19.22
0.8	2.76	461.1	51.80
<b>TERCER MEDICIÓN (con UV)</b>			
0.2	0.36	751.41	46.49
0.4	1.05	731.10	22.49
0.6	1.57	700.74	19.94
0.8	4.80	737.96	35.60

### 3.6.2 Mecanismo de sensado de la capa activa de $ZrO_2$ en presencia de $NO_2$

Al ser el  $NO_2$  un gas del tipo oxidante que interactúa con la superficie de nuestro semiconductor tipo p, se obtuvo una disminución en la resistencia a temperatura ambiente ( $25^\circ C \sim 27^\circ C$ ) en relación con lo explicado en la literatura y como se observa en la **figura 3.6.1-2**; para explicar el proceso de adsorción que se encarga de llevar los electrones a la capa cercana de la superficie del material, se comenta lo siguiente:

El  $ZrO_2$  es un material que posee muchas vacantes de oxígeno que, al exponerse a un flujo de aire, dichas moléculas inicialmente se adsorben en su superficie y posteriormente capturan electrones del volumen del material, esto último provoca una disminución de la concentración de electrones en la banda de conducción, dando lugar a un incremento de la corriente del sensor. Es importante mencionar que, los electrones capturados en los sitios superficiales de adsorción de la Zirconia generan diferentes especies de oxígeno quimisorbidos, los cuales dependen de la temperatura entre ellas se encuentran; los iones  $O_2^-$  a temperatura ambiente, y a temperaturas más altas están las especies  $O^-$  y  $O^{2-}$  ( $150^\circ-400^\circ C$ ) [79].

Ya que el  $NO_2$  tiene una mayor electrofilia (propiedad que puede hacer que más electrones presentes en la banda de conducción del  $ZrO_2$  se transfieran al  $NO_2$ ), puesto que posee una mayor afinidad electrónica que el  $O_2$  gaseoso, por tanto, es quien puede adsorber directamente los electrones de la banda de conducción del  $ZrO_2$  representándose de la siguiente manera [80, 81]:



Por otro lado, los resultados obtenidos concernientes a los parámetros de rendimiento del sensor a partir de la conductancia transitoria se presentan en la

**tabla 3.6.1.** Se obtuvieron tiempos de respuesta promedio de entre 6, 9 y 12 minutos el intervalo de concentraciones establecidas en este estudio, recalando que:

- Se observó una respuesta relativamente rápida para cada concentración y para cada medición, parámetro que se cree es debido a la oxidación más rápida del gas,
- en la segunda medición se muestran los porcentajes de respuesta similares entre las concentraciones de 0.4, 0.6 y 0.8 ppm, indicando baja respuesta del dispositivo al NO<sub>2</sub>, sin embargo, fue posible obtener esta respuesta del dispositivo sin la necesidad de elevar la temperatura de operación por encima de lo habitual en los sensores de estado sólido (150-500°C),
- el menor tiempo de respuesta se presentó en la segunda medición para la concentración 0.2 l/min bajo 319.13 segundos (aproximadamente 5 minutos y medio), y el menor tiempo de recuperación también se encontró en la segunda medición bajo la concentración de 0.6 l/min en un tiempo de 19.22 segundos, indicando una buena estabilidad del sensor en cuanto a la variación de su resistencia al momento de reproducir las mediciones bajo las mismas condiciones,
- con respecto a la medición de la respuesta del sensor en condiciones de UV, se observó que la respuesta para la concentración de 0.6 l/min es alrededor de 43 % menor en comparación a la misma concentración de la segunda medición (luz visible). Lo relevante en esta situación fue que el dispositivo mostró respuesta en UV, sin embargo, las respuestas obtenidas nos sugieren hacer una optimización de la fuente de excitación, considerando la intensidad y longitud de onda (acorde con la banda prohibida del ZrO<sub>2</sub>).

## Conclusiones

Como parte de las conclusiones de este trabajo remarcamos lo siguiente: se demostró el exitoso sintetizado de Dióxido de Zirconio nanoestructurado mediante la ruta hidrotermal asistida por microondas con excelentes propiedades morfológicas, químicas y estructurales ideales para su implementación en sensores de gas, además de que esta metodología es reproducible, eficiente, sencilla y de bajo costo.

Para recalcar, y en relación a los resultados correspondientes al análisis morfológico, la caracterización por SEM reveló que el material nanoestructurado de  $ZrO_2$  consiste de aglomerados de tamaños micrométricos formados de partículas cuasi-esferoidales con tamaños por debajo de los 100 nm; para recalcar, también se observó que el material sintetizado como polvo presenta alta porosidad, característica deseable para los propósitos de sensado ya que, por un lado nos permite depositarlo como capa activa y, por el otro, asegurar una rápida respuesta y recuperación del sensor por la rápida difusión del gas en el volumen del material.

Los resultados correspondientes al análisis por Difracción de Rayos X mostraron que el material nanoestructurado de Zirconia consta de una mezcla de fases, los cuales fueron indexados satisfactoriamente a las estructuras monoclinica (Baddeleyita) y la tetragonal ( $ZrO_2$ ) en porcentajes de 23.4 % y 76.6% respectivamente. Seguidamente se determinó el tamaño de cristalito mediante la técnica de Williamson-Hall, el cual correspondió a un valor de 6 nanómetros. En correlación con los resultados de SEM este último hallazgo confirma que el material nanoestructurado obtenido posee altos valores en la razón superficie a volumen.

Los estudios de espectroscopía RAMAN e Infrarrojo confirmaron la existencia de dos fases del material nanoestructurado, en ambos casos se identificaron los modos de vibración y los grupos funcionales de la estructura monoclinica y la tetragonal del  $ZrO_2$ , respectivamente. Es importante remarcar que estos resultados están en acorde con estudios previos reportados en la literatura que están

relacionados con la síntesis de este material mediante rutas químicas como sol-gel e hidrotermal.

En consecuencia, los resultados de HRTEM permitieron concluir que el material es nano-policristalino dado que los aglomerados observados por SEM en realidad están conformados de partículas cuyos tamaños se encuentran alrededor de 10 nanómetros; Asimismo, en tales micrografías se pudieron observar las fronteras de grano entre los nanocristales que evidencian su estructura porosa. Finalmente, a partir de estos nanocristales se determinaron las distancias interplanares, con valores correspondientes a 0.278 y 0.296 nanómetros y que pertenecen a los planos (012) y (011) de las fases monoclinica y tetragonal, respectivamente. Esta última situación fue determinada y comparada con base a los difractogramas de DRX.

En cuanto a la fabricación del sensor, se estableció una metodología para depositar la capa activa sobre los interdigitados de oro mediante la técnica de goteo haciendo uso del polvo de  $ZrO_2$  nanoestructurado. Los resultados de SEM evidenciaron que la capa es uniforme y porosa cuyo espesor es de 1.19 micrómetros. Es importante remarcar que el procedimiento desarrollado permite controlar el espesor de la capa activa de forma sencilla mediante el aumento del número de aplicaciones de la solución precursora sobre prácticamente cualquier sustrato.

Una vez fabricado el sensor conductimétrico con una capa activa hecha a base de  $ZrO_2$ , se caracterizó su rendimiento al  $NO_2$ ; los resultados más relevantes mostraron que el material es semiconductor tipo P, el valor más alto para la respuesta del sensor correspondió en promedio a 4.26 % y que los tiempos de respuesta y recuperación entre las mediciones se encontraron en el orden de 600 a 20 segundos, respectivamente, bajo las condiciones de: temperatura ambiente, con concentraciones en el intervalo de 6.6 a 8.8 % de  $NO_2$  en aire sintético y bajo luz visible. Es preciso mencionar que la respuesta del sensor es baja, sin embargo, es necesario resaltar que dicha respuesta se dió a baja temperatura, siendo sus

tiempos de respuesta y recuperación del orden de minutos. Finalmente, se realizó una medición preliminar del sensor bajo radiación UV, encontrándose que la mejor respuesta es 47 % menor en comparación con la segunda medición (a 0.6 l/min) y donde los tiempos de recuperación prácticamente son los mismos.

### **Trabajo por realizar**

- Caracterizar el  $ZrO_2$  mediante el método BET para correlacionar el rendimiento del dispositivo con el área superficial específica y del tamaño de poro del material con el objetivo de mejorar las propiedades de selectividad del dispositivo tomando en cuenta el tamaño de molécula a sensar.
- Optimizar el rendimiento del sensor en función de los parámetros de síntesis del material nanoestructurado de  $ZrO_2$  (pH de la solución precursora, potencia de las microondas, temperaturas de reacción y calcinación del material, etc.)
- Probar la funcionalización del  $ZrO_2$  nanoestructurado mediante la adición de nanopartículas metálicas catalizadoras para mejorar la respuesta del sensor.
- Extender el estudio a gases de efecto invernadero, así como compuestos orgánicos volátiles (VOC's) a temperatura ambiente para el rango de concentraciones de partes por millón en volumen.
- Caracterizar el  $ZrO_2$  mediante UV-Vis para determinar la banda prohibida óptica que permita emplear la fuente de radiación UV adecuada para generar más portadores en el semiconductor y, en consecuencia, mejorar la respuesta sin la necesidad de calentar el sensor.

## Bibliografía

- [1] *¿Cuáles son los principales tipos de contaminación ambiental?* (2022, 15 de Agosto). National Geographic España. Recuperado 2 de diciembre de 2022, de <https://www.nationalgeographicla.com/medio-ambiente/2022/08/cuales-son-los-principales-tipos-de-contaminacion-ambiental>
- [2] De Estadística E Información Ambiental, D. G. (2019, 7 de Noviembre). *Informe del Medio Ambiente*. Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales. Recuperado 4 de noviembre de 2022, de <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap5.html>
- [3] World Health Organization: WHO. (2022, 4 de Abril). Miles de millones de personas siguen respirando aire insalubre: nuevos datos de la OMS. *Organización Mundial de la Salud*. Recuperado 10 de enero de 2023, de <https://www.who.int/es/news/item/04-04-2022-billions-of-people-still-breathe-unhealthy-air-new-who-data>
- [4] Gómez, I. C. (2000). *Saneamiento Ambiental*. EUNED.
- [5] Eranna, G. (2016). *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices*. Taylor & Francis.
- [6] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. A. (2017). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- [7] Jorge, J. F. (2019, 11 de Noviembre). *El Zirconio ¿es un metal o una cerámica?* - Dr. J. Ferre Jorge. Clínica Dental Gaudí. <https://clinicadentalgaudi.com/el-zirconio-es-un-metal/>

- [8] Theodore, L. (2006). *Nanotechnology: Basic Calculations for Engineers and Scientists*. Wiley-Interscience.
- [9] Yoshimura, M., & Byrappa, K. (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2085-2103. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1853-x>
- [10] Recursos de investigación de la Base de datos de Scopus: <https://www.scopus.com/>
- [11] Eiroa, J. J. (1994). *La prehistoria I*. Ediciones AKAL.
- [12] Rojas, M. (2020, 4 octubre). *Línea del tiempo de los materiales*. *prezi.com*. Recuperado 8 de mayo de 2023, de <https://prezi.com/p/uytajm-uezgj/linea-del-tiempo-de-los-materiales/>
- [13] The American Ceramic Society. (2022, 17 de Febrero). *Brief history of ceramics and glass - The American Ceramic Society*. <https://ceramics.org/about/what-are-engineered-ceramics-and-glass/brief-history-of-ceramics-and-glass>
- [14] Molina Florez, J. (2018, 2 de Diciembre). *Tema 1: Historia de los Materiales. Materiales de Uso técnico*. Recuperado 28 de enero de 2023, de <http://ticesumateriales.blogspot.com/2018/02/historia-de-los-materiales.html>
- [15] Nouailhat, A. (2008). *An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. Wiley-ISTE.
- [16] Benelmekki, M. (2019). *Nanomaterials: The Original Product of Nanotechnology*. Morgan & Claypool Publishers.
- [17] Feynman, Richard P. (1960) *There's Plenty of Room at the Bottom*. *Engineering and Science*, 23 (5). pp. 22-36. ISSN 0013-7812 <https://resolver.caltech.edu/CaltechES:23.5.1960Bottom>

- [18] Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). *Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications*. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 53, 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- [19] Tim. (2020, 4 de Mayo). *Nanomaterial: todas las estadísticas, hechos y datos que usted y #039; necesitará saber*. Meetyou Carbide. [https://www.meetyoucarbide.com/es/nanomaterial-todas-las-estadisticas-hechos-y-datos-que-siempre-necesitara-saber/#12\\_small\\_size\\_effect](https://www.meetyoucarbide.com/es/nanomaterial-todas-las-estadisticas-hechos-y-datos-que-siempre-necesitara-saber/#12_small_size_effect)
- [20] Turney, J. (2009). *Nanomateriales (De Comité Científico de los Riesgos Sanitarios Emergentes y Recientemente Identificados [(CCRSERI)])*. Public Health, European commission. [https://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/opinions\\_layman/nanomaterials2012/es/index.htm#4](https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials2012/es/index.htm#4)
- [21] De la Rosa Pérez, R. (2016). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y plata por plasma pulsado en líquidos soportadas en sílica mesoporosa ordenada* [Tesis de Licenciatura]. Universidad Autónoma del Estado de México.
- [22] Arakha, M., & Jha, S. (2018). *Nanoparticle*. *En Series in bioengineering* (pp. 1-36). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-73326-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-73326-5_1)
- [23] Tutor Sánchez, J., Velasco Rodríguez, V., & Martínez Duarte, J. M. (2005, Enero). *Nanociencia y Nanotecnología: la tecnología fundamental del siglo XXI*. Revista iberoamericana de Física. <https://dialnet.unirioja.es/revista/12154/V/1>.

- [24] Tavakoli, A., Sohrabi, M., & Kargari, A. (2007). *A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds*. *Chemical Papers*, 61(3).  
<https://doi.org/10.2478/s11696-007-0014-7>
- [25] Roy, S. (2007). *Nanocrystalline undoped tetragonal and cubic zirconia synthesized using poly-acrylamide as gel and matrix*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-007-1611-1>
- [26] Tyagi, B., Sidhuria, K. B., Shaik, B., & Jasra, R. V. (2006). *Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol–Gel and Precipitation Techniques*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(25), 8643-8650.  
<https://doi.org/10.1021/ie060519p>
- [27] Lin, C., Zhang, C., & Lin, J. (2007). *Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> Powders Prepared via the Pechini-type Sol–Gel Process*. *The Journal of Physical Chemistry*, 111(8), 3300-3307.  
<https://doi.org/10.1021/jp066615l>
- [28] Singh, A. K., & Hahn, Y. (2014). *Microwave Synthesis, Characterization, and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline Zirconia*. *The Scientific World Journal*, 2014, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2014/349457>
- [29] Zhu, H., Zhang, C., & Yin, Y. (2004). *Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation*. *Journal of Crystal Growth*, 270(3-4), 722-728.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.07.008>
- [30] Vijayakumar, S., Ponnalagi, A. K., Nagamuthu, S., & Muralidharan, G. (2013). *Microwave assisted synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for high-performance*

*supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 106, 500-505.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.121>

[31] Clark, D., & Sutton, W. H. (1996). *Microwave Processing of Materials*. *Annual Review of Materials Science*, 26(1), 299-331.

<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.26.080196.001503>

[32] Das, A., & Banik, B. K. (2021). *Microwaves in Chemistry Applications: Fundamentals, Methods and Future Trends*. Elsevier.

[33] Guenin, E. (2016). *Microwave Engineering of Nanomaterials: From Mesoscale to Nanoscale*. CRC Press.

[34] Campo, J. C. (2010). *Síntesis orgánica asistida por microondas. Obtención de enol carbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y núcleos de dendrímeros. Aplicaciones*. Univ Santiago de Compostela

[35] Jayathilake, D. (2017, 1 enero). *Microwave-assisted synthesis and processing of transparent conducting oxides and thin film fabrication by aerosol-assisted deposition*. figshare. <https://hdl.handle.net/2134/32450>

[36] Bilecka, I., & Niederberger, M. (2010). *Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis*. *Nanoscale*, 2(8), 1358. <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>

[37] Prado-Gonjal, J., & Miguelez, E. M. (2011). *Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos*. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 107(2), 129-136. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3674454.pdf>

- [38] Zhu, Y., & Chen, F. (2014). *Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase*. *Chemical Reviews*, 114(12), 6462-6555. <https://doi.org/10.1021/cr400366s>
- [39] Park, J., Joo, J. C., Kwon, S. Y., Jang, Y., & Hyeon, T. (2007). *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*. *Angewandte Chemie*, 46(25), 4630-4660. <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>
- [40] Hayes, B. L. (2002). *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing.
- [41] Adair, J. H., & Suvaci, E. (2000). *Morphological control of particles*. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5(1-2), 160-167. [https://doi.org/10.1016/s1359-0294\(00\)00049-2](https://doi.org/10.1016/s1359-0294(00)00049-2)
- [42] Yoshimura, M., & Byrappa, K. (2007). *Hydrothermal processing of materials: past, present, and future*. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2085-2103. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1853-x>
- [43] Zanella, R. (2014). *Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño*. *Mundo nano*, 5(1). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>
- [44] Suvaci, E., & Özel, E. (2021). *Hydrothermal Synthesis*. Elsevier eBooks (pp. 59-68). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.12096-x>
- [45] Yang, G., & Park, S. (2019). *Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review*. *Materials*, 12(7), 1177. <https://doi.org/10.3390/ma12071177>

- [46] Denkewicz, R. P., TenHuisen, K. S., & Adair, J. H. (1990). *Hydrothermal crystallization kinetics of M-ZRO<sub>2</sub> and T-ZRO<sub>2</sub>*. *Journal of Materials Research*, 5(11), 2698-2705. <https://doi.org/10.1557/jmr.1990.2698>
- [47] Li, C., Li, K., Li, H., Zhang, Y., Ouyang, H., Liu, L., & Sun, C. H. (2013). *Effect of reaction temperature on crystallization of nanocrystalline zirconia synthesized by microwave-hydrothermal process*. *Journal of Alloys and Compounds*, 561, 23-27. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.157>
- [48] Noh, H., Seo, D. W., Kim, H. M., & Lee, J. (2003). *Synthesis and crystallization of anisotropic shaped ZRO<sub>2</sub> nanocrystalline powders by hydrothermal process*. *Materials Letters*, 57(16-17), 2425-2431. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)01248-x](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)01248-x)
- [49] Espinoza-González, R., Mosquera, E., Moglia, I., Villarroel, R., & Fuenzalida, V. M. (2014). *Hydrothermal growth and characterization of zirconia nanostructures on non-stoichiometric zirconium oxide*. *Ceramics International*, 40(10), 15577-15584. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.034>
- [50] Keiteb, A. S., Saion, E., Zakaria, A., & Soltani, N. (2016). *Structural and optical properties of zirconia nanoparticles by thermal treatment synthesis*. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1-6. <https://doi.org/10.1155/2016/1913609>
- [51] Sagadevan, S., Podder, J., & Das, I. (2016). *Hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanoparticles and its characterization*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(6), 5622-5627. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4469-6>
- [52] Denry, I., & Kelly, J. J. (2014). *Emerging ceramic-based materials for dentistry*. *Journal of Dental Research*, 93(12), 1235-1242. <https://doi.org/10.1177/0022034514553627>

- [53] Nielsen, R. B., Schlewitz, J. E., & Nielsen, H. (2013). *Zirconium and zirconium compounds*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. <https://doi.org/10.1002/0471238961.26091803.a01.pub3>
- [54] Noh, H., Seo, D. W., Kim, H. M., & Lee, J. (2003). *Synthesis and crystallization of anisotropic shaped ZRO2 nanocrystalline powders by hydrothermal process*. Materials Letters, 57(16-17), 2425-2431. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)01248-x](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)01248-x)
- [55] Cruz Ortiz, C. I. (2019). *Producción y caracterización de nanopolvos fotoluminiscentes de ZrO2:SM3+ Obtenidos mediante el método de Poliol* [Tesis de Licenciatura]. Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca.
- [56] Yoo, Y., Bhardwaj, A., Hong, J., Im, H., & Song, S. (2019). *Sensing performance of a YSZ-Based electrochemical NO2 sensor using nanocomposite electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 166(10), B799-B804. <https://doi.org/10.1149/2.1261910jes>
- [57] Hallil, H., & Heidari, H. (2020). *Smart sensors for environmental and medical applications*. John Wiley & Sons.
- [58] Bang, J. S., Lee, N., Mirzaei, A., Choi, M., Choi, H., Jeon, H., Kim, S. H., & Kim, H. W. (2020). *Exploration of ZRO2-shelled nanowires for chemiresistive detection of NO2 gas*. Sensors and Actuators B-chemical, 319, 128309. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128309>
- [59] Patil, P. G., & Jain, G. H. (2011). *Preparation and characterization of nanostructured Zirconia for gas sensing application*. Fifth International Conference on Sensing Technology. <https://doi.org/10.1109/icsenst.2011.6136945>

- [60] Cruz-Leal, M., Goiz, O., Chávez, F., Pérez-Sánchez, G. F., & Felipe, C. (2021). *Nanoestructuras de WO<sub>3</sub> como capa activa de un sensor conductimétrico para la detección de H<sub>2</sub>*. En E. San Martín-Martínez (Ed.), *Avances de investigación en Nanociencias, Micro y Nanotecnologías. Volumen III* (pp. 47-64). Barcelona, España: Omniascience
- [61] Ortega, E. O., Hosseinian, H., Meza, I. B. A., López, M. J. R., Vera, A. R., & Hosseini, S. (2022). *Material characterization Techniques and Applications*. Springer Nature.
- [62] Gleichmann, N. (2020, 25 de Febrero). SEM vs TEM. Analysis & Separations from Technology Networks. Recuperado 10 de abril de 2023, de <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>.
- [63] Zhang, J. Z. (2009). *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. World Scientific Publishing Company.
- [64] Lee, M. (2017). *X-Ray diffraction for materials research*. En Apple Academic Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/b19936>
- [65] Gümüştas, M., Sengel-Türk, C. T., Gümüştas, A., & Özkan, S. A. (2017). Effect of Polymer-Based nanoparticles on the assay of antimicrobial drug delivery systems. En Elsevier eBooks (pp. 67-108). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-52725-5.00005-8>
- [66] Aguilar, C., Guzman, D., & Iglesias, C. (2013). *Análisis de perfiles de difracción de rayos X de dos materiales metálicos*. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33(1), 15-32. [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0255-69522013000100003&lng=es&tlng=es](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522013000100003&lng=es&tlng=es).

- [67] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage Learning.
- [68] Sagadevan, S., Podder, J., & Das, I. (2016). *Hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanoparticles and its characterization*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(6), 5622-5627. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4469-6>
- [69] Hembram, K. P. S. S., & Rao, G. M. (2008). *Microwave synthesis of zirconia nanoparticles*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(8), 4159-4162. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.an03>
- [70] Malvern Panalytical. (s. f.). *HighScore Plus | Software de análisis XRD*. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option>
- [71] Myasoedova, T. N., Mikhailova, T. S., Yalovega, G. E., & Plugotarenko, N. K. (2018). *Resistive Low-Temperature sensor based on the SIO<sub>2</sub>ZRO<sub>2</sub> film for detection of high concentrations of NO<sub>2</sub> gas*. *Chemosensors*, 6(4), 67. <https://doi.org/10.3390/chemosensors6040067>
- [72] Singh, A. K., & Nakate, U. T. (2014). *Microwave synthesis, characterization, and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia*. *The Scientific World Journal*, 2014, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2014/349457>
- [73] De Sá, R. G., Arantes, T. M., De Macedo, E. F., Dona, L. M., Pereira, J. C., Hurtado, C., Varghese, R. J., Oluwafemi, O. S., & Tada, D. B. (2021). *Photoprotective activity of zirconia nanoparticles*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 202, 111636. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111636>

- [74] Routray, S., Mohanty, R., Swain, R., Sahu, S., & Mishra, B. R. (2021). *Preparation and characterisation of zirconia Nano-materials prepared from zircon minerals of Brahmagiri Coast*. Journal of the Institution of Engineers (India) series E, 102(1), 87-95. <https://doi.org/10.1007/s40034-020-00201-1>
- [75] Bauer, A. J. R. B. (2018). *ZrO<sub>2</sub> phase identification with RAMAN spectroscopy*. TSI ChemLogix, RAMAN-020 (A4).
- [76] Naumenko, A. P., Berezovska, N., Biliy, M., & Shevchenko, O. (2008). *Vibrational Analysis and Raman Spectra of Tetragonal Zirconia*. Phys. Chem. Solid State, V. 9(№ 1), 121-125. [http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcss/vol9/0901-19.pdf](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol9/0901-19.pdf)
- [77] Gatan Microscopy Suite Software | Gatan, Inc. (s. f.). <https://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>
- [78] Wang, J., Shen, H., Xia, Y., & Komarneni, S. (2021). Light-activated room-temperature gas sensors based on metal oxide nanostructures: A review on recent advances. Ceramics International, 47(6), 7353-7368. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.187>
- [79] Ahmad, T., Shahazad, M., & Ahmad, T. (2021). *Structural characterization and gas sensing applications of ultrafine ZRO<sub>2</sub> nanospheres using low temperature solution route*. Materials Today: Proceedings, 36, 724-729. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.769>
- [80] Song, Y., Chen, F., Zhang, Y., Zhang, S., Liu, Y., Sun, P., Lin, Y., & Lu, G. (2019). *Fabrication of highly sensitive and selective room-temperature nitrogen dioxide sensors based on the ZNO nanoflowers*. Sensors and Actuators B-chemical, 287, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.146>

- [81] Yan, Y., Ma, Z., Sun, J., Bu, M., Huo, Y., Wang, Z., Li, Y., & Hu, N. (2021). *Surface microstructure-controlled ZrO<sub>2</sub> for highly sensitive room-temperature NO<sub>2</sub> sensors*. *Nano materials science*, 3(3), 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.02.001>
- [82] Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M., Luo, J., Torun, H., Hu, P., Yang, C. Y., Grundmann, M., Liu, X., & Fu, Y. Q. (2019). Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. *Materials horizons*, 6(3), 470-506. <https://doi.org/10.1039/c8mh01365a>
- [83] Carter, G., Ogden, M. I., Buckley, C. E., Maitland, C., & Paskevicius, M. (2009). Ammonia-induced precipitation of zirconyl chloride and zirconyl–yttrium chloride solutions under industrially relevant conditions. *Powder Technology*, 188(3), 222-228. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.087>
- [84] Muñoz, F., Castillo, J. R., Cueva, M., & Noboa, T. (2009). Utilización de la radiación de microonda para la síntesis de cumarinas y compuestos quinolínicos. *Revista Politécnica*, 30((1)), 150-160. <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/5536/1/Florinella-Mu%20c3%b1oz.pdf>
- [85] Quintana, M., Hirschbein, L., & Pérez, E. (2008). *Nanopartículas: principios y aplicaciones*. *Revista Ciencia y Desarrollo*, Vol. 34(221), Disponible en: <https://www.cyd.conacyt.gob.mx/archivo/221/Articulos/Nanoparticulas/Nano1.html#:~:text=En%20general%2C%20como%20en%20el,teluro%20y%20sulfuro%20de%20plomo>
- [86] Chávez, S. G. (2019). *Fabricación de dispositivos flexibles MOS a base de ZrO<sub>2</sub>* [Tesis de maestría]. IPICYT.

- [87] Keramidas, V.G. and W.B. White (1974) *Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO<sub>2</sub>*, J. Am. Ceram. Soc. **57**, 1, 23.
- [88] Zhao, X. and D. Vanderbilt (2002) *Phonons and lattice dielectric properties of zirconia*, Phys. Rev. B, **65**, 7, 075105-1.
- [89] Korotcenkov, G., & Cho, B. (2011). *Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and Approaches to Stability Improvement (short Survey)*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(2), 527-538. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.024>
- [90] Vergara, E. (2019). *Desarrollo de aplicación android para el cálculo del tamaño de nanocristales*. En [https://somim.org.mx/memorias/memorias2019/articulos/A5\\_158.pdf](https://somim.org.mx/memorias/memorias2019/articulos/A5_158.pdf) [Memorias]. XXV Congreso Internacional Anual de la SOMIM, Mazatlán, Sinaloa, México.

## Anexo

### A-1. Procedimiento para calcular la potencia en Watts de las microondas irradiadas por el Horno de microondas Acros AM180713 en su menú de programación.

Por cada 1000 mL de Agua contenidos en un vaso de precipitados de vidrio, se calienta por 60 segundos programando desde la potencia P10 hasta la P100, para lo cual se requieren los siguientes datos:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Temperatura inicial del agua} = T_{o,agua} \\ \\ \text{Temperatura final del agua} = T_{f,agua} \end{array} \right\} \Delta T \text{ de cada potencia}$$

$$C = \text{capacidad calorífica del agua} = 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \quad Q = mc\Delta T$$

1 Kcal es el calor necesario para elevar la temperatura en 1°C, 1 litro de agua

$$1 \text{ Kcal} = 4186.8 \text{ Joule}$$

$$1 \frac{\text{Joule}}{\text{segundo}} = 1 \text{ Watt}$$

\*\*Para el ejemplo de la programación P80:

$$T_o = 21.3^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad T_f = 30.5^\circ\text{C} \quad \Delta T = 9.2^\circ\text{C}$$

$$\text{Masa de 1 litro de agua} = 1 \text{ kg}$$

$$Q = (1 \text{ Kg}) \left( 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \right) (9.2^\circ\text{C}) \rightarrow Q = (9.2 \text{ Kcal}) \left( \frac{4186.8 \text{ Joule}}{1 \text{ Kcal}} \right) = 38518.56 \text{ Joule}$$

$$\frac{38518.56 \text{ Joule}}{60 \text{ segundos}} = 641.97 \text{ Watts Para la potencia P80}$$

**Tabla A.1 de valores de potencia\* desde P10 hasta P100**

Programa microondas	T <sub>0</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	ΔT [°C]	Q [Joule]	POTENCIA [Watts]
P10	20.6	22.6	2	8373.6	139.6
P20	21	23.5	2.5	10467	174.45
P30	20.8	25	4.2	17584.56	293.1
P40	21.4	26	4.6	19259.28	320.98
P50	21	26.5	5.5	23027.4	383.8
P60	21.3	28	6.7	28051.56	467.5
P70	21.3	28.5	7.2	30144.96	502.4
P80	21.3	30.5	9.2	38518.56	642.0
P90	21.8	32.4	10.6	44380.08	739.7
P100	21.1	33	11.9	49822.92	830.4

\*Para calentamiento de 1 litro de agua

## A-2. Solución de ZrO<sub>2</sub> para depósito en interdigitado:

masa solvente (etanol) =?      masa soluto = 0.00314 g de ZrO<sub>2</sub>

$m_{etanol} \rightarrow 90\%_{etanol}$

0.00314 g de ZrO<sub>2</sub> → 10% de ZrO<sub>2</sub>

Por regla de 3: masa de etanol = 0.028 g

$$V = \frac{m_{etanol}}{\rho_{etanol}} = \frac{0.028 \text{ g}}{0.79 \text{ g/mL}} = 0.035 \text{ mL} \approx 35 \mu\text{L}_{etanol}$$

## DIAGRAMA 1.1 Caracterización de horno de microondas

Se usó como referencia parte de la metodología descrita por Muñoz et al. [84]

### DETERMINACIÓN DE ZONAS DE MÁXIMA INCIDENCIA DE MICROONDAS

Especificaciones del horno de  
Microondas: Horno convencional Acros  
Modelo AM180713 de 07 ft ó 20L;  
Especificaciones eléctricas:  
120 V~ 60 Hz., Freq. 2450 MHz  
Potencia de entrada: 1050 W  
Potencia de salida: 700 W

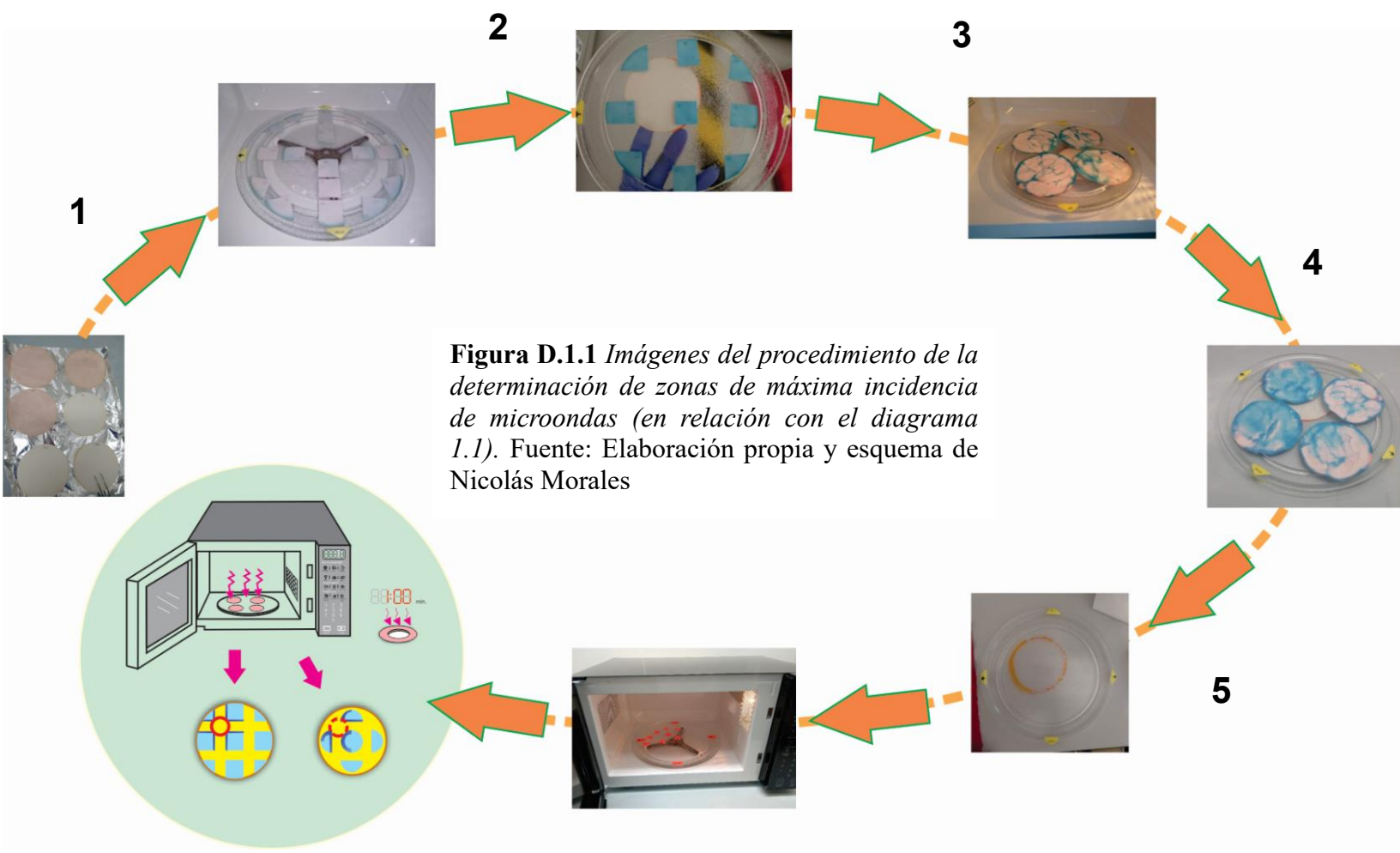
1.- Haciendo uso de papel filtro y de una solución acuosa de 1.25 gramos de Cloruro de Cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [Sigma-Aldrich, 98%, CAS No.7791-13-1] en 25 mL. de agua tridestilada, se identifican los puntos de mayor incidencia de Microondas y concentración de calor dentro de la cavidad del horno convencional.

2.- Se impregnan los trozos de papel filtro recortado de tal forma que cubran la región central y periférica del plato giratorio de vidrio. Su coloración inicial es rojizo claro, el cual, debe dejarse secar a temperatura ambiente hasta que su tonalidad llegue a rosado claro

3.- Una vez colocadas las piezas de papel filtro sobre el plato giratorio, se empieza la programación de calentamiento desde la potencia nivel 1 hasta la potencia nivel 10, durante 30 segundos por cada nivel.

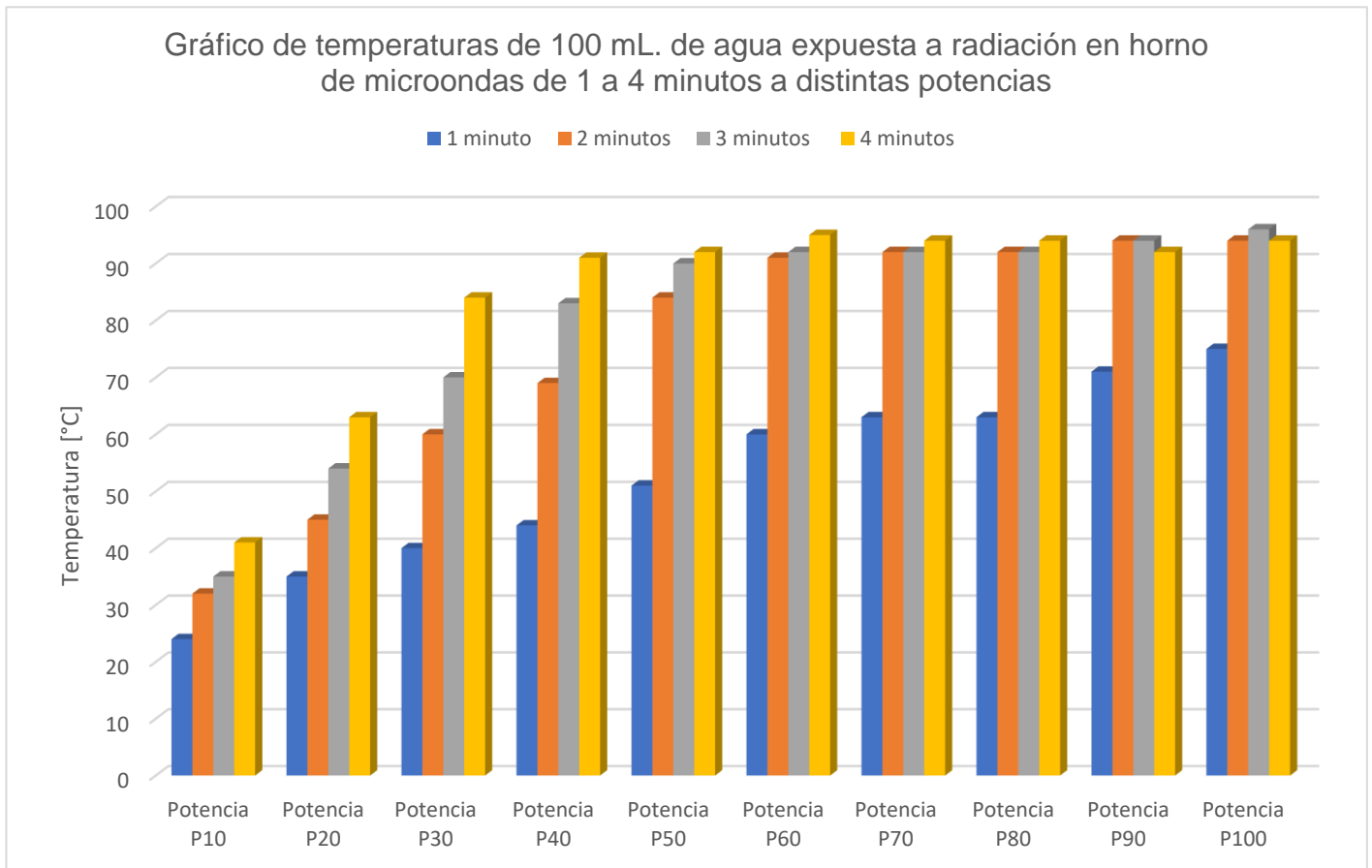
4.- Durante el transcurso del calentamiento, se observa el cambio de coloración a azul y se identifican los puntos donde se note más tenue o intensa la coloración, y al finalizar la corrida se marcan tales regiones y se identifica en que número de potencia se mantuvo el color azul más fuerte

5.- Para finalizar se retiran los trozos de papel y se marca la zona donde se colocará el reactor de teflón para mejor absorción de microondas



**Figura D.1.1** *Imágenes del procedimiento de la determinación de zonas de máxima incidencia de microondas (en relación con el diagrama 1.1). Fuente: Elaboración propia y esquema de Nicolás Morales*

## DIAGRAMA 1.2 Gráfico de Temperatura vs. Potencia programable del horno de microondas



\*\*En el tipo de síntesis en el que las microondas sirven como asistencia para la formación de  $ZrO_2$ , se opta por la potencia P60 durante 4 minutos en ciclos de 30 segundos de calentamiento del reactor de teflón