



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.**

POSGRADO

Tesis:

**Síntesis y Estudio del Óxido de Estaño Micro y
Nanoestructurados**

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de:

Doctor en Ciencias de los Materiales.

Presenta:

Felipe Carlos Vásquez.

Director de Tesis:

Dr. Francisco Paraguay Delgado

Co-Director de Tesis:

Dra. Verónica Gallegos Orozco

Chihuahua, Chih.

JULIO 2016.



Créditos Institucionales

Esta tesis fue desarrollada en el Centro de Investigación y Materiales Avanzados, particularmente en los laboratorios de materiales nanoestructurados bajo la dirección del **Dr. Francisco Paraguay Delgado**, así como la Co-Dirección de la Dra. Verónica Gallegos Orozco, además agradezco a los siguientes laboratorios y a sus responsables por las facilidades ofrecidas y por el conocimiento brindado:

- Análisis Térmicos *Responsable de laboratorio*: Daniel Lardizábal Gutiérrez
- Catálisis *Responsable de laboratorio*: Luis de la Torre Sáenz
- Materiales Nanoestructurados *Responsable de laboratorio*: Manuel Román Aguirre
- Nanocosmos *Responsable de laboratorio*: Norma Rosario Flores Holguín
- Nanotech Espectroscopia Óptica *Responsable de laboratorio*: Pedro Piza Ruiz
- Nanotech Microscopía Electrónica de Barrido *Responsable de laboratorio*: Karla Campos Venegas
- Nanotech TEM preparación de Muestras *Responsable de laboratorio*: Raúl Armando Ochoa Gamboa
- Nanotech TEM PHILIPS CM-200 *Responsable de laboratorio*: Raúl Armando Ochoa Gamboa
- Nanotech TEM JEOL JEM 2200FS+CS Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución *Responsable de laboratorio*: Carlos Elías Ornelas Gutiérrez
- Química de Polímeros *Responsable de laboratorio*: Claudia Alejandra Hernández Escobar
- Rayos X. *Responsable de laboratorio*: Ernesto Guerrero Lestarjette
- Taller de Prototipos *Responsable de laboratorio*: Roberto Camarillo Cisneros

Agradezco también al Centro de graduados e investigación en química por recibirme en la estancia, apoyo brindado en el desarrollo del análisis electroquímico.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con número 296540, Así como del Centro de Investigación en Materiales Avanzados A.C.



AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS:

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.(CIMAV) y al laboratorio Nacional de Microscopía por las facilidades prestadas en sus instalaciones e infraestructura para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca N° 296540 otorgada para mi formación de doctorado.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado por su empeño en el apoyo y dirección de Tesis.

A la Dra. Verónica Gallegos Orozco por la Co-Dirección del presente trabajo, así como su apoyo en la participación en congresos.

Al Dr. Edgar Reynoso del Tecnológico de Tijuana por recibirme en 2 estancias para el desarrollo de pruebas electroquímicas.

A mi madre por su apoyo y respaldo incondicional.

A mi esposa por emprender esta aventura juntos pasando adversidades que le daban sentido a mi vida.

A mi amiga Alma Rivera, por todo su apoyo desde el comienzo hasta el fin de este proyecto.

Agradecimiento Especial a amigos y especialmente a mi Familia por su apoyo.



TÍTULO

Síntesis y Estudio del Óxido de Estaño Micro y Nanoestructurados



ÍNDICE

Créditos Institucionales.	2
Agradecimientos Y Reconocimientos.	3
Título	4
Índice	5
Índice De Tablas Y Figuras	6
Resumen	8
Introducción	9
Objetivos	10
Hipótesis.	11
Materiales Y Métodos	11
Procedimiento (Método)	12
Maquinaria, Equipo Y Software:	14
Fundamento Teórico	23
Resultados Experimentales	26
SÍNTESIS DEL MATERIAL	26
Resultados por Difracción de Rayos-X	28
Estudio de la Morfología por SEM	29
Estudio morfológico y microestructural por TEM.	41
RAMAN	43
Propiedades Ópticas.	45
Mecanismo de crecimiento de las Partículas.	47
Difracción de Rayos X (DRX) de materiales de SnO₂ con dopaje Zn.	51
Estudio morfológico por TEM de SnO₂ dopado con Zn.	53
Aplicación como sensor de NAFTAOL usando electroquímica.	55
Conclusiones	62
Referencias Bibliográficas	63

Índice de tablas y figuras

Tabla 1 muestra las variables en cuanto a reactivos que fueron analizadas para la síntesis.	11
Tabla 2 muestra los reactivos que fueron para la realizar los dopajes de SnO ₂ en la síntesis.	11
Tabla 3 Variables que fueron experimentadas para optimizar el desarrollo de morfologías SnO ₂ .	12
Tabla 4 Parámetros variados y experimentados para optimizar el desarrollo de morfologías SnO ₂ .	27
Tabla 5 parámetros óptimos para sinterizar material con morfología de nanoflores y nanopartículas.	37
Tabla 6 Resultados TGA-DTA para los precursores de nanopartículas y nanovarillas bajo atmosfera de oxígeno.	50
Tabla 7 Efecto del dopaje con Zn sobre la actividad electrocatalítica de las NF-SnO ₂ en la detección electroquímica de 1-naftol.	62
Figura 1. Estructura cristalina del SnO ₂ .	26
Figura 2. Diagrama del procedimiento experimental en una síntesis típica.	27
Figura 3 Patrones de difracción a materiales con variación de 1 a variación de cantidad de NaOH.	29
Figura 4, Imágenes SEM mostrando los cambios morfológicos del SnO ₂ observados al modificar la cantidad de reactivo NaOH.	30
Figura 5 Imágenes SEM de los cambios morfológicos en el SnO ₂ inducidos por la variación del volumen de etanol en la solución precursora a) 5, b) 9, c) 10 y d) 15 ml.	31
Figura 6 Imágenes SEM del SnO ₂ , cambios morfológicos resultantes de la cantidad utilizada de la sal precursora SnCl ₄ .5H ₂ O.	33
Figura 7 muestra el grafico obtenido de los promedios de las mediciones de los materiales con desviación estándar.	34
Figura 8 Se observa material de SnO ₂ sintetizado a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico.	36
Figura 9 Muestra las nanoflores sin recarga y de esta manera poder compararla con las muestras con recargas.	40
Figura10 muestra el grafico obtenido de los promedios de las mediciones de los materiales después de varias recargas.	41
Figura 11 Micrografías electrónicas (TEM) de partículas de SnO ₂ .	43
Figura 12 Espectros raman de nanovarillas y nanopartículas.	44
Figura 13 propiedades ópticas para nanopartículas y nanovarillas a) espectro de reflectancia difusa y b) band gap determinado por metodología K-M.	45
Figura 14 Emisión de fotoluminiscencia ($\lambda_{exc}=275$ nm) para nanopartículas y nanovarillas.	46
Figura 15 Patrones XRD de precipitados que llevan a la síntesis de nanopartículas y nanovarillas.	47
Figura 16 curvas TGA y DTA de los precipitados que llevan a nanopartículas y nanovarillas respectivamente.	49
Figura 17. Diagrama del procedimiento experimental en una síntesis para realizar dopaje.	51
Figura 18. Patrones de difracción a materiales con variación de %at. de dopante Zn.	51
Figura 19. Muestras Observadas en SEM material de SnO ₂ con diferentes porcentajes de dopaje atómico de Zn.	53

Figura 20. Muestras Observadas en TEM de material de SnO ₂ sin dopante y con dopante.	54
Figura 21 Esquema de una celda de tres electrodos utilizada para la realización de los experimentos de detección de catecolaminas.	56
Figura 22 reacción de oxidación del 1-naftol.	57
Figura 23 Determinación de 1-naftol por VPD con electrodo de grafito desnudo.	58
Figura 24 Determinación de 1-naftol por VPD con electrodo de grafito modificado con NP SnO ₂ .	58
Figura 25 Determinación de 1-naftol por VPD con electrodo de grafito modificado con NF SnO ₂ .	59
Figura 26 Determinación de 1-naftol por VPD con electrodo de grafito modificado con SnO ₂ :Zn xx % 26 a con Zn 2 % atómico. 26 b con Zn 5 % atómico. 26 c con 10 % atómico. 26 d con Zn 15 % atómico.	60

RESUMEN

El Óxido de estaño es un material semiconductor muy importante por sus aplicación en la industria electrónica, a tesis presenta los resultados experimentales para lograr sintetizar dicho material con diferentes morfologías y tamaños desde lo micrométrico hasta lo nanométrico, el trabajo constó en analizar los parámetros uno a uno para primero poder optimizar la mejor combinación y lograr la repetición de lo que nombramos nanoflores, que consta de un aglomerado de barras cuadradas que terminan en punta piramidal pero que en conjunto están unidas por la base en un mismo punto.

También se analizaron la inserción de dopantes a la celda unitaria, para determinar los cambios morfológicos así como en su estructura electrónica, vacancias, y sus aplicaciones como sensores.

Además se realizó una comparación de los materiales sin dopar y los dopados para aplicación como sensor de naftol, ferromagnetismo, entre otras.

En base a los avances de síntesis de nanomateriales de SnO_2 y a sus diversas aplicaciones se pretende proponer un método de síntesis sencillo, económico y amigable con el medio ambiente.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos¹ son un amplio grupo de compuestos binarios que resultan de la unión de un metal o no metal con el oxígeno². Hay dos clasificaciones: óxidos ácidos o no metálicos y óxidos básicos u óxidos metálicos, nos enfocaremos en estos últimos, un óxido metálico¹ es un compuesto con elevado punto de fusión que se forman como consecuencia de la reacción del metal con el oxígeno. Para que el enlace entre un metal o no metal reaccione con el oxígeno, es necesario que la cantidad de electrones de ambos átomos se estabilicen a esto se denomina estado de oxidación. La presente tesis se centra en el Óxido de Estaño (SnO_2), el cual es un importante semiconductor tipo n con un ancho Band Gap ($E_g = 3.60 \text{ eV}$ a 300 K), con estructura rutilo casiterita, este material posee una excelente estabilidad y propiedades ópticas y electrónicas únicas: alta transparencia óptica en el rango visible, variaciones notables de receptividad en ambientes gaseosos, etc. Estas propiedades lo hace un candidato idóneo para las aplicaciones de catálisis³, sensado de gases⁴, dispositivos de transistores⁵, emisores de campo⁶ y electrodos de las baterías de ion litio¹³. La síntesis de nanomateriales es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. El proceso hidrotérmico basado en solución es un método fácil de sintetizar el SnO_2 para obtener diversas morfologías, consiste en mantener una solución a temperatura y presión cerrada herméticamente en un autoclave para evitar que salgan los reactivos, este proceso permite la síntesis de partículas nanométricas, de los materiales obtenidos se estudiará su composición elemental, cristalinidad y su estructura electrónica en función de los parámetros de síntesis. La definición de nanomateriales engloba aquellos en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros. La cualidad más importante y sorprendente de esta nueva familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes del tamaño cuando sus dimensiones alcanzan el rango nanométrico. Se analizan los cambios morfológicos que ocasionan la inserción de dopantes (Zn, Co, Ti, Fe y Ni) a la celda unitaria del SnO_2 .

El SnO₂ nanoestructurado en diversas dimensiones y morfologías es de gran interés. Debido a su estabilidad química y alta conductividad eléctrica. Estas propiedades lo hace un material prometedor como electrodo en diversas aplicaciones electroquímicas. El 1-naftol es un metabolito tóxico del naftaleno. También es un componente importante del plaguicida napropamida y un producto de la reacción principal de hidrolisis del plaguicida carbaril. El 1-naftol es un contaminante fenólico bien conocido con un valor de dosis letal media (DL₅₀) de 1700-3300 mg/Kg de peso corporal. Los investigadores han demostrado que el 1-naftol mostró genotoxicidad, reproductiva y toxicidad de las proteínas. Hasta el momento, se han desarrollado diversos métodos para la determinación de 1-naftol, tales como métodos cromatográficos y espectrofotométricos. Sin embargo, estos métodos son costosos y tardados. Los métodos electroquímicos presentan la ventaja de ser fáciles, de tiempo de análisis corto, y de bajo costo; se decidió estudiar los materiales de SnO₂ nanoestructurados como sensores para la detección de 1-naftol.

OBJETIVOS:

Objetivo General:

Sintetizar y caracterizar SnO₂ con micro y nanoestructurado, para la detección de naftol.

Objetivos Particulares.

Sintetizar por método, económico y amigable con el medio ambiente.

Optimizar parámetros de síntesis para lograr reproducibilidad de morfologías.

Caracterizar composicional, morfológica e estructural.

Estudiar cambios con la inserción de dopantes (Zn, Co, Ti, Fe).

Estudiar la aplicación como sensor de naftol en solución acuosa.

HIPÓTESIS.

Debido a la gran utilidad del SnO_2 en Nanotecnología y a la abundancia en la corteza terrestre. Es posible encontrar una metodología de síntesis reproducible de las nanoestructuras usando reactivos menos agresivos al medio ambiente. Las partículas del SnO_2 de acuerdo a su morfología y dopaje pueden ser usadas en dispositivos para almacenar energía, sensado de gases y en la detección de contaminantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis del material (SnO_2), de acuerdo a la literatura reportada se usaron reactivos de grado analítico y se mencionan en la tabla 1. También se reporta los reactivos que se utilizaron para llevar a cabo el dopaje (tabla 2):

Para Sintetizar SnO_2 :

Reactivo	Simbología
Hidróxido de sodio	NaOH
Tetracloruro de Estaño penta-hidratado	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Agua tridestilada	H_2O
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Tabla 1 muestra las variables en cuanto a reactivos que fueron analizadas para la síntesis.

Sales fuente para realizar el dopaje:

Nombre
Acetato de Zn
Nitrato de Zn
Acetato de Cobalto
Oxyacetilacetonato de titanilo IV
Acetato de níquel
Nitrato de Hierro

Tabla 2 muestra los reactivos que fueron para la realizar los dopajes de SnO_2 en la síntesis.

Para realizar la síntesis por el método hidrotérmico es necesario viales de teflón que se introducen dentro de un protector de acero, cerrado herméticamente para que se incremente la temperatura y presión interna sin dejar escapar el contenido.

Los viales de teflón son unos recipientes con capacidad para almacenar 40 mil de líquido, con volumen sobrante para evaporar y condensar su contenido, son de material inerte para no interferir en la reacción, también son relativamente blandos para permitir sellar y evitar fuga del contenido. El contenedor de acero tienen la función de sellar y presionar al vial para evitar que la temperatura y presión interna deformen el teflón manteniendo hermético, para que las condiciones sean las apropiadas para sintetizar los materiales.

Procedimiento (Método)

Lo primero fue determinar que reactivos deberían de utilizarse para posteriormente variar sus cantidades, ya que se establecieron tipo de reactivos y cantidades de los mismos, para determinar la temperatura y tiempo de tratamiento térmico (tabla 3).

Se consideró que las principales variables en la síntesis son:

Cantidad de reactivos:	NaOH, SnCl ₄ , Etanol.
Parámetros de tratamiento hidrotérmico	Temperatura, Tiempo.
Recargas	1, 2, 3.

Tabla 3 Variables que fueron experimentadas para optimizar el desarrollo de morfologías SnO₂.

La principal razón de analizar las variables anteriores fue para determinar el valor óptimo para cada variable y determinar la combinación adecuada para obtener la morfología, repetitividad y controlar el tamaño de los materiales sintetizados.

El procedimiento se describe a continuación:

1. Pesar la cantidad de reactivos a utilizar en una balanza analítica y mantener los reactivos en vasos de precipitado.

2. Mezclar el tetracloruro de estaño con 15 mililitros de agua y mantenerlo en agitación por 10 minutos.
3. Mezclar el NaOH con 15 mililitros de etanol y mantenerlo en agitación 10 minutos.
4. Verter la mezcla etanol-NaOH en una pipeta para agregarlo gota a gota
5. En el vaso que contiene $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ agregar gota a gota la mezcla NaOH-etanol y seguir en agitación 15 minutos.
6. Se obtiene una mezcla densa color blanco que se vacía en el vial de teflón.
7. Se introduce el vial de teflón en la autoclave de acero, se cierra fuertemente y se introduce en el horno.
8. Configurar el horno con rampas de temperatura y tiempos
9. Encender el horno para que corra la programación
10. Dejar enfriar las autoclaves y luego abrirlas
11. Verificar que no haya escapado el volumen de los líquidos
12. Separar los sobrenadantes y recuperar las partículas sedimentadas
13. Lavar las partículas para eliminar agentes de la reacción y conservar solo el SnO_2 para ello se agrega agua tridestilada y se agita, se introduce la solución a la centrifuga, a 2800 rpm por 5 minutos, al terminar se tira el sobrenadante, se agrega más agua, se pone en agitación y se vuelve a centrifugar, se repite este paso 3 veces.
14. Se separa el sobrenadante del paso anterior, luego se agrega agua limpia y se mezcla para retirar el material de los viales de la centrifuga.
15. Se pone la dispersión obtenida del paso 14 en un vaso de precipitados y se introduce en un horno a 80 °C para secar la humedad por medio de la evaporación del agua.
16. Se recuperan los polvos para su análisis.

Para el proceso de síntesis con inserción de dopantes:

Repetir del proceso de la síntesis de flores del paso 1 al 2

3. Mezclar el NaOH con el reactivo que contiene el dopante a insertar y agregar 15 mililitros de etanol y mantenerlo en agitación 10 minutos.

4. Verter la mezcla etanol-NaOH- dopante en una pipeta para agregarlo gota a gota
5. En el vaso que contiene $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ agregar gota a gota la mezcla NaOH-etanol-dopante y seguir en agitación 15 minutos.

Continuar con los pasos 6 al 16 para la síntesis y recuperación de materiales.

Maquinaria, Equipo y Software:

SEM

Se usa para determinar la morfología y composición elemental de los materiales, se llevó a cabo en microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM 7401F operado a una aceleración de 5 kV.

Características del SEM JSM-7401F

Cañón de emisión de campo en frío (cold FE) de 30 kV

Resolución: 1.0nm (15kV)

1.5nm (1.0kV)

Voltaje acelerador: 0.1 a 30 kV

Detectores de electrones secundarios y retractable de retrodispersados

Detectores "in-lens" con filtro "r"

Modo haz atenuado (gentle beam)

Detector de modo STEM

Sistema EDS

TEM

Esta técnica nos da información morfológica, permite observar las partículas de forma individual para realizar patrones de difracción de electrones y determinar su

cristalinidad, así como determinar su composición elemental y también hacer espectroscopia EELS. Las imágenes y análisis EDS, fueron obtenidos en un equipo Philips CM 200 y JEOL 2200 FS ambos trabajando a 200 kV.

Características del TEM JEM-2200FS

Cañón de emisión de campo de 200 kV

Resolución punto a punto: 0.19 nm en modo TEM

Resolución punto a punto: 0.10 nm en modo STEM

Corrector de aberración esférica en STEM

Filtro de energía tipo Omega

Sistema EDS Oxford-Inca

Sistema filtro de energía

Detector HAADF para imágenes de Contraste Z

Cámara UltraScan 2k x 2k

Portamuestras: calentamiento, enfriamiento, doble inclinación.

TEM

Theoretical Resolution: **0.187nm** at

Scherzer Focus

TEM Lattice Resolution: **0.102 nm** lattice

Stage Stability: **0.385 nm/min**

Contamination Test:

Probe Size:

- CBD 1.0 nm — **0.99nm**
- CBD 0.5 nm — **0.75nm**

Roundness: **99.2%**

Energy resolution: **1.05 eV**

STEM

Resolution:

- a. Bright Field: **0.136 nm** at real focus
- b. Dark Field: (HAADF): **0.096 nm**
- c. STEM Noise: 25%
- d. STEM STABILITY: < 0.2 nm

Cs corrector performance:

- I. C1, A1, < 20 nm
- II. A2, B2 < 100 nm
- I. C3 < +/- 5 μ m
- I. A3 < 5 μ m
- I. S3 < 5 μ m

Shape and size of ronchigram: **49 mrad**

Características del Microscopio Electrónico Philips CM-200

Filamento de hexaboruro de lantano

Voltaje máximo de aceleración: 200 kV

Máxima resolución punto a punto: 0.27 nm

Modos TEM/STEM

Sistema EDS

Sistema PEELS 766

Sistema de adquisición de imágenes CCD

Portamuestras de calentamiento

- Análisis de imagen con resolución de 0.25nm (2.5×10^{-10})
- Análisis de imagen en el modo STEM (microscopía electrónica de transmisión modo barrido)
- Análisis elemental por Espectroscopia de Discriminación de energía de Rayos X (EDS)
- Análisis electrónica por pérdida de energía EELS (Composición, Estados de oxidación y Propiedades ópticas)
- Difracción de electrones por área selecta, haz convergente y micro-difracción

Portamuestras y especificaciones de la muestra

(CompuStage Specimen Holder)

- Single Tilt PW 6596/05
- Low Background Double Tilt PW 6595/15
- Heating Holder PW 6592/05 with Automatic Temperature Control Unit
- Reflection Diffraction Holder PW 6593/05

Single Tilt PW 6596/05

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Este equipo se utiliza para determinar la cristalinidad del material, poder identificar el compuesto al comparar el patrón experimental contra una base de datos y analizar cambios como la intensidad y ancho de los picos, así como posibles corrimientos o aparición de nuevos picos originados por cambios en la estructura cristalina. Se usó el difractómetro marca Panalytical modelo X'Pert PRO MPD, con

detector PW3011/20 (miniprop. large window) y con monocromador Diffr. Beam Flat X graphite. Se adquirió en el intervalo de 25 a 72 grados de 2 theta con paso 0.05 grados, 1.5 segundos por paso.

VOLTAMPERAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato, por medio de la técnica de voltamperometría cíclica que permite llevar a cabo la reacción REDOX e identificar señales que aparecen en la curva, detectando así la presencia de contaminantes. El equipo es marca Basi modelo EC Epsilon en una celda convencional de tres electrodos. La celda empleada se muestra en la figura 21, está compuesta por un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, un espiral de platino como contraelectrodo y como electrodo de trabajo se empleó una barra de grafito en el cual se modificó con los nanomateriales a base de SnO₂; Todos los experimentos fueron realizados en una solución acuosa de Na₂SO₄ al 0.1 M a temperatura ambiente (25 °C) en un intervalo de potencial de 0.2 a 0.6 V a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Espectroscopia Vibracional de Raman, es una técnica complementaria a Absorción Infrarroja (IR), permite realizar identificación Química, en algunos materiales permite obtener información adicional como es análisis de estrés o compresión mecánico, Cristalinidad, Temperatura.

Tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva, la muestra a analizar puede ser tan pequeña como micras, en otras palabras, cualquier muestra que pueda observarse en un microscopio Óptico convencional puede ser analizada por espectroscopia Raman.



LabRam HR VIS-633 Horiba LabRam HR VIS-633, Objetivos de 10X, 50X, 100X. Y rejillas de 600 y 1800 groves / mm

Software de simulación.

Materials Studio® es un entorno de software cliente-servidor flexible que trae algunos de los materiales más avanzados de simulación del mundo y el modelado de la tecnología para su PC. Materials Studio hace que sea fácil para crear y estudiar modelos de estructuras moleculares, explotando impresionantes capacidades gráficas para presentar sus resultados. Integración con herramientas de productividad de PC estándar facilita la comunicación de estos datos. Flexible de la arquitectura cliente-servidor de Materials Estudio aprovecha la potencia de los servidores de Windows XP / Vista y Linux para ejecutar cálculos avanzados y entregar resultados directamente a su escritorio. Materials de estudio se basa en métodos de simulación bien validadas y ampliamente aplicados desde el líder en software de simulación de materiales de alta calidad. Amplia gama Accelrys 'de software combina la mecánica cuántica, mecánica molecular, modelado, simulación de meso escala instrumento analítico y correlaciones estadísticas en una entorno de modelado fácil de usar. Estas técnicas son compatibles con las capacidades de creación de estructura y de visualización de calidad y herramientas para analizar y presentar datos científicos. Ya sea al aplicar métodos computacionales avanzados o el simple uso de materiales de estudio para mejorar sus informes y presentaciones, se puede estar seguro de estar usando un sistema de software desarrollado en un centro mundial de excelencia para la ciencia computacional de materiales y química.

Por esta razón los cálculos se realizaron con el programa Materials Studio®, este programa permita construir y estudiar diferentes estructuras cristalinas, diseñando la celda unitaria y poder replicarla las veces que sea necesaria en cualquiera de los ejes X, Y y Z.

Materials Studio trabaja en plataforma Windows, utiliza una interface que permite manejar modelos en 3D, definir los parámetros para los cálculos, y analizar los resultados a través de cajas de diálogo, texto y gráficas. Además permite visualizar el modelado molecular en tres dimensiones, poner etiquetas e incluso hacer mediciones como distancia entre átomos y ángulos, muestra la simetría para los sistemas periódicos, permite realizar cálculos y monitorearlos a control remoto.

Software para Análisis de los difractogramas de Rayos-X

Match! es un programa para identificación de fase a partir de datos de difracción rayos-X a polvos. Al comparar el patrón de difracción de una muestra desconocida con los patrones de compuestos conocidos almacenados en una base de datos, es capaz de identificar las fases presentes en la muestra desconocida (o al menos ayuda al usuario a hacerlo...). En general, una identificación de las fases presentes en una muestra desconocida / polvo procede como sigue:

El patrón de difracción de rayos X de la muestra desconocida se mide con precisión más alta posible y relación señal/ruido. El resultado es hoy en día un archivo que contiene datos de intensidad vs. 2θ (el llamado "datos brutos"), a veces también condiciones experimentales.

Este archivo de datos de difracción se importa en el software de búsqueda.

Como los datos de difracción en general son datos en bruto (perfil), el llamado "proceso de datos en bruto" tiene que ser llevado a cabo. Esto incluye extracción del 2θ (si está presente), suavizado de datos, sustracción de fondo, búsqueda de pico, perfil apropiado, y corrección de errores.

El objetivo es obtener una lista de los picos (valores 2θ e intensidad) con la máxima precisión posible. Es extremadamente importante que este paso se lleva a cabo lo más exacta posible a fin de obtener resultados razonables en el proceso de búsqueda-fósforo más tarde.

Si hay información adicional disponible sobre la muestra (como clase química, composición, densidad, color, etc.), se debe utilizar como medios de coerción para el cálculo de búsqueda al partido.

Una vez que la lista de picos está disponible, el proceso de búsqueda-partido real se puede realizar: El software compara cada patrón de difracción en la base de datos de patrón de referencia para el patrón de la muestra desconocida. Se calcula un valor numérico que indica el grado de acuerdo, el llamado "figura de mérito" (FoM).

Cuando la búsqueda-partido se ha acabado, las entradas se clasifican de acuerdo a sus valores FoM. Las entradas con el más alto FoM son los que tienen más probabilidades de estar presente en la muestra. La lista clasificada de las entradas se presenta al usuario.

El usuario analiza las entradas en la parte superior de la lista y selecciona los que son más propensos a estar presente en la muestra ("entradas Matchtes / fases").

Una vez que las fases se han seleccionado las características determinadas, debe haber un refinamiento de Rietveld de estas fases en contra de los datos sin ajustar. Un refinamiento exitoso generalmente se toma como prueba de que la fase de identificación es correcta y completa. Sin embargo, este paso no es compatible con el Partido actual versión. Finalmente, el usuario lee y / o imprime el informe con el fin de documentar el resultado del análisis de fase.

Software para procesar imágenes SEM-TEM

DigitalMicrograph™ es una utilizado para adquirir, visualizar, analizar y procesar datos de imagen digitales, principalmente en el contexto de la microscopía electrónica. Se puede considerar como un entorno que puede ser mejorado con diferentes accesorios (plug-ins) para llevar a cabo una variedad de tareas de análisis.



¿Cómo funciona el proceso DigitalMicrograph? Con DigitalMicrograph y una de las unidades de adquisición, tal como una cámara CCD, usted puede adquirir una imagen digital de una muestra, manipular su pantalla, analizar, procesar, imprimir y archivar para el almacenamiento a largo plazo.

La potencia total de adquisición de imágenes

DigitalMicrograph proporciona la capacidad, mediante el uso de extensiones de plug-in para la aplicación, para controlar y adquirir imágenes y datos de cámaras CCD, espectros EELS, los sistemas de filtros de imagen, y una variedad de otras funciones.

Algoritmos de visualización, procesamiento y análisis

DigitalMicrograph ofrece muchas maneras diferentes de ver sus datos e imágenes. También ofrece una gama completa de algoritmos de procesamiento de imágenes y técnicas de análisis por venir a los apretones con la información contenida en sus datos.

Diseño de páginas flexible y presentación

Presentación de los datos en DigitalMicrograph es fácil y flexible. Se puede obtener muchas imágenes en una sola página, que dimensionar la manera deseada con respecto a la página, organizarlos dentro de la página, e imprimirlas.

Amplias opciones de almacenamiento

DigitalMicrograph soporta todos los estándares de la industria superior para el almacenamiento de archivos. Puede abrir y guardar archivos TIFF, GIF, PICT, BMP y otros formatos utilizando DigitalMicrograph.

Observaciones:

Match! proporciona una facilidad de deshacer / rehacer ilimitado. Puede deshacer casi cualquier operación hasta que regrese a la primera edición donde empezó. Por otro lado, también puede volver al estado antes de ejecutar el comando "deshacer"

usando "rehacer". Debe utilizar estas opciones ampliamente con el fin de probar diferentes opciones.

Además de los menús y los botones de la barra de herramientas, también se puede usar una variedad de métodos abreviados de teclado para realizar las operaciones más comunes. Una vez que se conocen estos accesos directos de memoria, el trabajo es más rápido y más eficiente.

Software para diseño y análisis de estructuras cristalinas.

Carine 3.1 Modelado 3D: celdas unitarias, cristales, superficies e interfaces, permite la construcción de cristales hechos de varios miles de celdas unitarias. Pero también es posible construir superficies, límites de grano y las interfaces de forma interactiva con la ayuda de herramientas gráficas 3D y orientación de las estructuras con el ratón. Muchas de las herramientas interactivas se han añadido a modificar o crear representaciones en 3D de cristales (vínculo interactivo y búsqueda poliedro, indicaciones distancia...). Durante la construcción de una representación en 3D, un rastro de todas las modificaciones se mantiene y re-jugado para cada edificación. Los planos (h k l) y las direcciones [u v w] se materializan y se utilizan para orientar de una manera rápida y precisa las representaciones cristalográficas.

Es un potente "constructor cristalográfico" desarrollado para la versión 4.0 y representaciones cristalográficas puede contener miles de objetos sin penalizar la rapidez de ejecución del programa.

Simulación, cálculo y análisis (versión 3.1)

La versión 3.1 es una referencia para la simulación y el análisis. Carine 3.1 expone de forma clara las relaciones entre las diferentes representaciones geométricas de los cristales y los lleva en una interfaz fácil de usar:

Proyecciones estereográficas,

Difracción de rayos X en polvo, celdas recíprocas en 3D y 2D,

Planos (h k l) a base de listas de cálculo.

FUNDAMENTO TEÓRICO

ÓXIDOS METÁLICOS

Los elementos metálicos son un grupo de elementos químicos que presentan todas o gran parte de las siguientes propiedades físicas: estado sólido a temperatura ambiente, excepto el mercurio que es líquido; opacidad, excepto en capas muy finas; buenos conductores eléctricos y térmicos; brillantes, una vez pulidos, y estructura cristalina en estado sólido. Los elementos metálicos más comunes son los siguientes: aluminio, bario, berilio, bismuto, cadmio, calcio, cerio, cromo, cobalto, cobre, oro, iridio, hierro, plomo, litio, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, osmio, paladio, platino, potasio, radio, rodio, plata, sodio, tantalio, talio, torio, estaño. Los metales muestran un amplio margen en sus propiedades físicas. La mayoría de ellos son de color grisáceo, pero algunos presentan colores distintos; el bismuto es rosáceo, el cobre rojizo y el oro amarillo. En otros metales aparece más de un color, y este fenómeno se denomina pleocroísmo. El punto de fusión de los metales varía entre los $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ del mercurio, a los $3.410\text{ }^{\circ}\text{C}$ del tungsteno.

Las propiedades físicas de los metales, comúnmente suelen ser que los metales suelen ser duros y resistentes. Aunque existen ciertas variaciones de uno a otro, en general los metales tienen las siguientes propiedades: dureza o resistencia a ser rayados; resistencia longitudinal o resistencia a la rotura; elasticidad o capacidad de volver a su forma original después de sufrir deformación; maleabilidad o posibilidad de cambiar de forma por la acción del martillo; resistencia a la fatiga o capacidad de soportar una fuerza o presión continuadas y ductilidad o posibilidad de deformarse sin sufrir roturas.

La mayoría de las propiedades químicas es característico de los metales tener valencias positivas en la mayoría de sus compuestos. Esto significa que tienden a ceder electrones a los átomos con los que se enlazan. También tienden a formar óxidos básicos [15].

El potencial interés de la industria en partículas nanométricas en un futuro cercano motiva la investigación en los procesos de síntesis y caracterización de estos materiales. Las partículas con tamaños y formas nanométricas han presentado nuevos e interesantes comportamientos en sus propiedades, esto hace que se estudie en detalle, los parámetros de síntesis y el desarrollo de metodologías adecuadas de caracterización.

Los óxidos de metales de transición pueden ser usados dependiendo de sus propiedades en material base para llevar a cabo catálisis en diferentes áreas, generar y almacenar energía cuando es usado en celdas de combustible, baterías y supercapacitores respectivamente. En base a la información existente es de nuestro conocimiento que los nanomateriales, presentan propiedades muy diferentes e interesantes en comparación con las que presentan a escala macroscópica, esto nos da la oportunidad de hacer aplicaciones nuevas y únicas.

Es por estas razones que estos materiales también pueden ser funcionalizados para ser usados como aditivos reforzantes en metales, polímeros y compósitos. También son usados para construir dispositivos tales como sensores de gases entre otros.

Óxido de Estaño y sus propiedades

Este óxido es la unión química entre oxígeno y estaño (IV) del tipo óxido metálico (metal + oxígeno) Metal Estaño $\text{Sn}^{+2, +4}$ + Oxígeno O^{-2} , lo que genera la creación de un importante semiconductor tipo n con un amplio Band Gap ($E_g = 3.60 \text{ eV}$ a 300 K), rutilo casiterita (SnO_2) este material posee una excelente estabilidad, propiedades ópticas y electrónicas únicas debido a la estabilidad de su estructura. La forma mineral de SnO_2 se llama casiterita, y este es el mineral principal de estaño. Con muchos otros nombres, este óxido de estaño es la materia prima más importante en la química de estaño. Este sólido incoloro, diamagnético es anfótero. Su estructura atómica cristaliza con la estructura de rutilo, en el que los átomos de estaño son seis coordenados y los átomos de oxígeno de tres coordenados. SnO_2 es generalmente considerado como un semiconductor tipo

n. Formas hidratadas de SnO_2 se han descrito en el pasado como ácidos estánnicos, aunque tales materiales parecen ser partículas hidratadas de SnO_2 donde la composición refleja el tamaño de partícula. Anfoterismo: Aunque SnO_2 es insoluble en agua, que es un óxido anfótero, aunque mineral casiterita ha sido descrito como difícil de disolver en los ácidos y álcalis. "Ácido estánnico" se refiere a dióxido de estaño hidratado, SnO_2 , que también se llama "hidróxido estánnico." Los Óxidos de estaño se disuelven en ácidos. Ácidos halógenos atacan SnO_2 para dar hexahalostannates, tales como 2^- . Del mismo modo, SnO_2 se disuelve en ácido sulfúrico para dar sulfato, SnO_2 se disuelve en base fuerte para dar "estannatos", con la fórmula nominal Na_2SnO_3 . Disolver el SnO_2/NaOH masa fundida solidificada en agua da Na_2O , "la preparación de sal," que se utiliza en la industria de colorantes, las propiedades: alta transparencia óptica en el rango visible, variaciones notables de receptividad en ambientes gaseosos, etc. lo hacen un candidato idóneo para las aplicaciones de catálisis⁹, sensado¹⁰, dispositivos como transistores¹¹, emisores de campo¹² y electrodos de las baterías de litio¹³. Es bien conocido que las características físicas y químicas del SnO_2 están íntimamente relacionadas con el tamaño de partícula, forma geométrica y planos cristalográficos expuestos. Se han hecho muchos esfuerzos para sintetizar nano-micro SnO_2 con diversidad de morfologías y el estudio de sus correspondientes propiedades químicas o físicas así como sus potenciales aplicaciones. Estos métodos de síntesis involucran la evaporación térmica¹⁰, ablación laser¹⁴, método hidrotérmico¹⁵ entre otras. El proceso hidrotérmico basado en solución es un método fácil para sintetizar el SnO_2 en diversas morfologías. La cualidad más importante y sorprendente de esta familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes de la morfología y su tamaño, cuando sus dimensiones alcanzan el rango nanométrico. El auge experimentado por la investigación en el campo de los nanomateriales en los últimos años pone de manifiesto las potenciales aplicaciones de estos materiales en muy diversos sectores tanto de los usuarios finales como de la industria.

Este material sólo tiene una fase estable, la casiterita, ésta cristaliza en una estructura tetragonal y su grupo espacial es el $P4_2/mnm$. La celda unitaria contiene seis átomos en total, dos de estaño y cuatro de oxígeno. En la figura 1 se muestra

la estructura cristalina del SnO_2 , donde el estaño se sitúa en el centro de la celda unitaria y a su alrededor se distribuyen seis átomos de oxígeno. El estaño se localiza en $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ y el oxígeno en $\pm(u,u,0)$ y $\pm(\frac{1}{2}+u,\frac{1}{2}-u,\frac{1}{2})$, donde el parámetro u toma el valor de 0.307. Los parámetros de red son: $a = b = 4.7365 \text{ \AA}$ y $c = 3.2010 \text{ \AA}$.

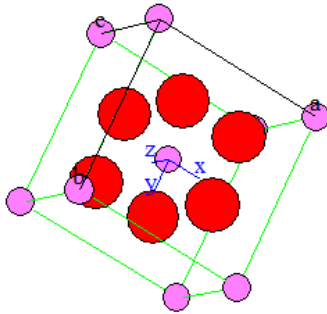


Figura 1. Estructura cristalina del SnO_2

RESULTADOS EXPERIMENTALES

SÍNTESIS DEL MATERIAL

Todos los reactivos químicos fueron grado analítico, partículas de SnO_2 fueron sintetizadas por ruta hidrotérmica. En un procedimiento típico, 0.5 gr de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0.54 gr de NaOH fueron agregados a 15 ml de agua tridestilada y mantenido en agitación constante hasta obtener una solución clara y estable, a esta solución se le agregaron 15 ml de etanol gota a gota, posteriormente la solución fue transferida a un vial de teflón de 40 ml y puesta en una autoclave de acero inoxidable, luego se introdujo en un horno y se mantuvo a temperatura de 200°C por 48 horas (Fig. 2). Después de enfriar a temperatura ambiente partículas azules fueron colectados y lavados con agua tridestilada por centrifugación en repetidas ocasiones, finalmente los polvos fueron secados en un horno a 80°C . Después de lograr la síntesis de materiales de SnO_2 con el procedimiento descrito, se analizaron las variables que intervienen en el desarrollo del material para realizar un correcto diseño de experimentos y selección de parámetros óptimos.

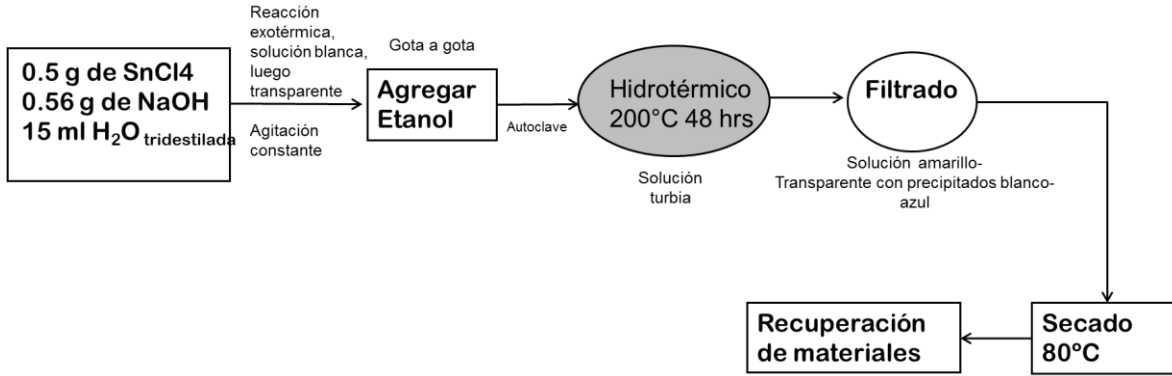


Figura 2. Diagrama del procedimiento experimental en una síntesis típica.

En la tabla 4 se muestra la variación de parámetros con el fin de obtener morfologías específicas del material.

Variable y descripción.	Cantidad (forma de medirlos)
Etanol. (Cantidad de reactivo (mililitros))	5, 9, 10 y 15 (ml)
NaOH (hidróxido de sodio). (Cantidad de reactivo (grageas)).	2, 4, 6, 8 y 10 (pellets), se registraron sus pesos, no se maneja en peso ya que es un reactivo que se humedece y afectaría en el peso si esta pulverizado.
SnCl ₄ (tetracloruro de Estaño). (Cantidad de reactivo (gramos)).	0.25, 0.5, 0.75 y 1 (grs)
Tiempo de tratamiento. (Se trabaja con tratamiento térmico y es la duración del ciclo.)	6, 12, 24, 36, 48, 60 y 72 (HRS)
Recargas (Terminado cada tratamiento, hay polvos al fondo de los viales y liquido transparente, se desecha el fluido y se recuperan los polvos, se agrega solución nueva).	1, 2, 3, 4 (recargas) con 48 hrs de tratamiento entre cada recarga

Tabla 4 Parámetros variados y experimentados para optimizar el desarrollo de morfologías SnO₂.

A continuación, se muestran resultados de la caracterización de los materiales obtenidos.

Resultados por Difracción de Rayos-X

En la fig. 3a se muestran los difractogramas de los materiales sintetizados con diferentes cantidades de etanol (5, 9, 10 y 15 ml), se observa variación en la intensidad y ancho de los picos pero no en la posición 2θ , la cual confirma el cambio en el tamaño de partícula de acuerdo al volumen de etanol afinándose los picos conforme se incrementa la cantidad de etanol, siendo el material de mayor cristalinidad con 9 ml de etanol.

En la fig. 3b se modificó la cantidad de Hidróxido de Sodio (NaOH) en la reacción; los patrones, muestran un cambio importante en el tamaño de partícula con respecto a este parámetro, se observa adelgazamiento sistemático de picos conforme se aumenta la cantidad de NaOH, en la reacción las cantidades utilizadas fueron 0.18, 0.36 y 0.54 gramos respectivamente, se observa una estrecha relación entre la cantidad de hidróxido de sodio en la reacción.

Un tercer parámetro analizado fue el tiempo de tratamiento térmico, (12, 18, 24, 36, 48, 60 y 72 horas), los difractogramas se muestra en la figura 1c. En la muestra con 12 horas de tratamiento térmico, no se define bien las intensidades; por lo que el tiempo de reacción es corto. La muestra con 24 horas de tratamiento térmico se afinan mejor las intensidades, Los materiales con 48, 60 y 72 horas de TT son muy similares, manteniendo la estructura cristalina. De modo que se puede usar 48 horas para la síntesis.

Uno de los objetivos de la presente tesis es controlar la forma y el crecimiento de las partículas. Por técnicas de microscopía se observa que las partículas no crece más en longitud, esto es debido a que el reactivo utilizado se consume; por lo tanto es necesario agregar mayor cantidad de reactivos, por lo cual se decidió realizar corridas de experimentos con recargas de reactivos (agregar solución nueva). Se hicieron corridas con 1, 2 y 3 resurtidas de reactivos nuevos, los resultados estructurales se observan en la Fig. 3d donde se observa que todos los materiales tienen una intensidad bien definida y que indexan con la estructura del SnO₂ cassiterita; La variación en la intensidad está dada por que al suministrar el sistema,

además de crecer las morfologías ya sintetizadas se generan nuevos centros de nucleación, por lo que se genera una dispersión en el tamaño de las partículas.

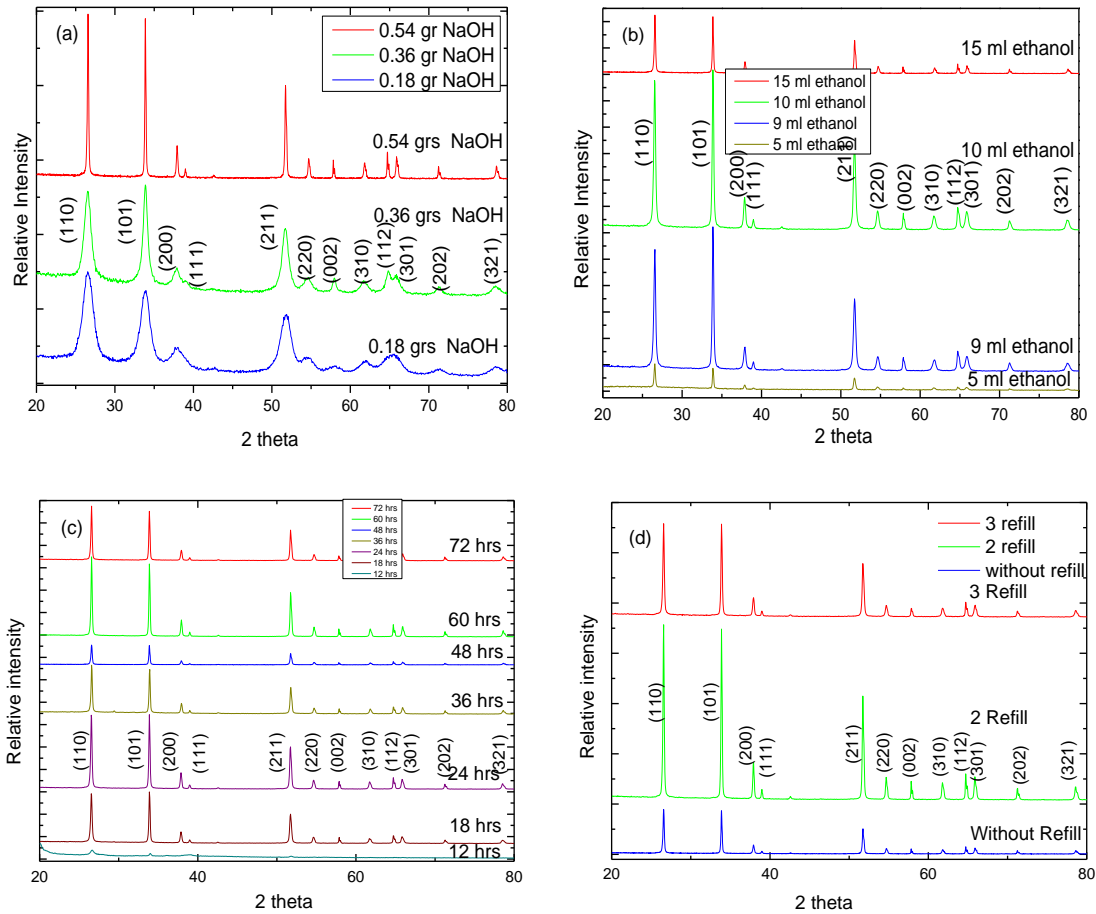


Figura 3 Patrones de difracción a materiales con variación de 3 a variación de cantidad de NaOH. 3 b. cantidad de etanol; 3 c variación de tiempo de reacción, 3d Recargas.

Estudio de la Morfología por SEM

Influencia de la variación del NaOH

La figura 4 muestra los resultados morfológicos de las partículas al variar la cantidad de NaOH en la reacción. Las imágenes fueron tomadas utilizando electrones secundarios, las cantidades de reactivo en la solución precursora fueron: 0.18, 0.36, 0.54 y 0.72 gramos de NaOH, la imagen 4a muestra la morfología obtenida usando 0.18 gr del reactivo, se obtienen partículas, aglomeradas sin orden, en la imagen 4b se presentan los materiales obtenidos usando 0.36 gr de NaOH en los cuales se observan aglomerados de mayor tamaño con la apariencia de mayor porosidad, en

la figura 4c donde se utilizaron 0.54 gramos de NaOH se observan varillas bien formados, con arreglos en forma de flores. En la imagen 4d se muestra la imagen del material obtenido con 0.72 gramos de NaOH, el material pierde el arreglo de flores. Se observa que este reactivo tiene una fuerte influencia sobre la reacción de crecimiento induciendo un dramático cambio en la morfología de las partículas del SnO₂.

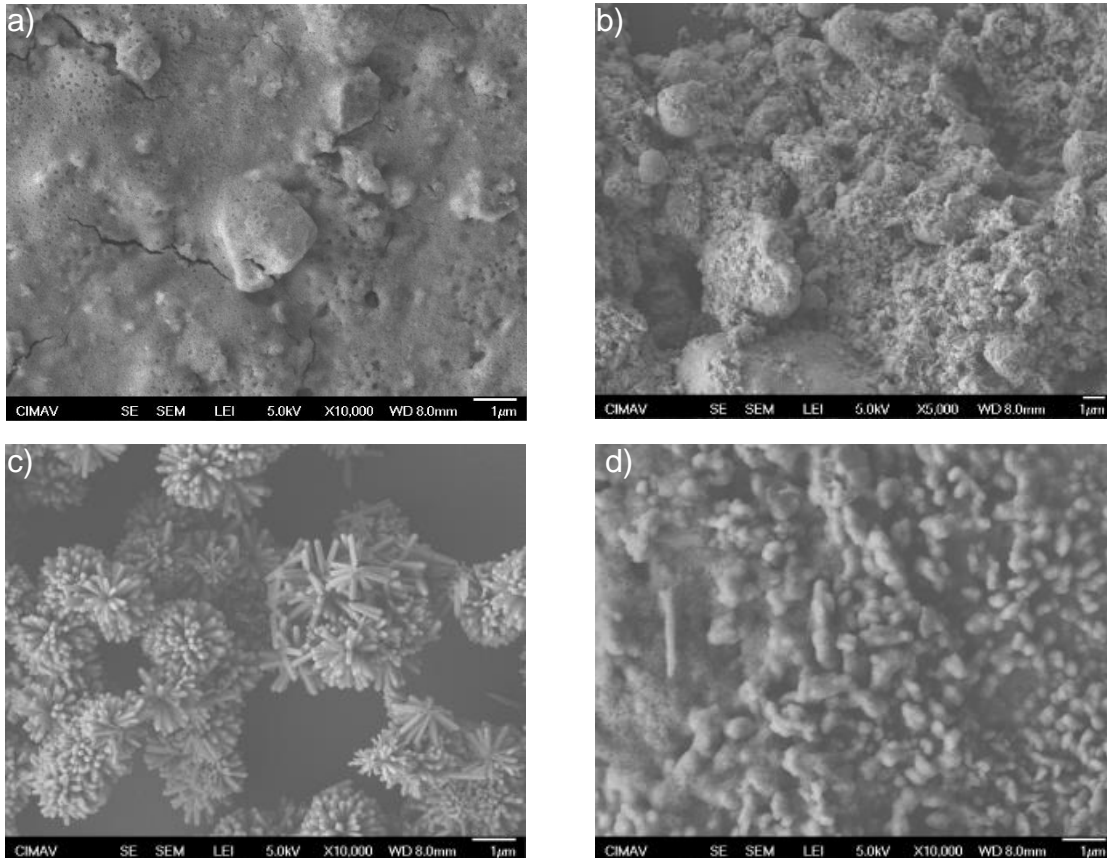


Figura 4, Imágenes SEM mostrando los cambios morfológicos del SnO₂ observados al modificar la cantidad de reactivo NaOH a) 0.18, b) 0.36, c) 0.54 y d) 0.72 gramos.

Influencia de la Variación de etanol.

Desde que se usaron 0.54 gramos de NaOH en la solución precursora fue muy notoria la homogeneidad morfológica de los materiales obtenidos, el siguiente paso fue modificar la cantidad de etanol en la solución precursora. La figura 5 muestra los resultados después de agregar las cantidades: 5, 9, 10, 15 ml de etanol, es importante recalcar que las demás variables involucradas se quedan fijas; la imagen

5a muestra la morfología obtenida usando 5 ml de etanol, se observan 2 morfologías: rods aglomerados sin orden y partículas, en la imagen 5b se presentan los materiales obtenidos usando 9 ml de etanol los cuales muestran forma similar a imagen 5a, solo que se observan los aglomerados más juntos, rods más cortos y los aglomerados de partícula parecen disminuir, en la imagen 5c los materiales obtenidos con 10 ml de etanol se observan que se desarrollaron la morfología como flores, son rods cuadrados y cortos que parten del centro hacia el exterior, pero heterogéneos, no muy bien definidos. En la figura 5d donde se utilizaron 15 ml de etanol se observan barras cuadradas de punta piramidal y unidas por la base, mejor definidas, de mayor longitud y un número mayor de nanoflores; esta morfología aparece uniformemente y cada rod tiene diámetro y longitud similar a los demás. El etanol es parte importante en el desarrollo de dicha morfología para controlar la nucleación y proceso de crecimiento de los nanorods.

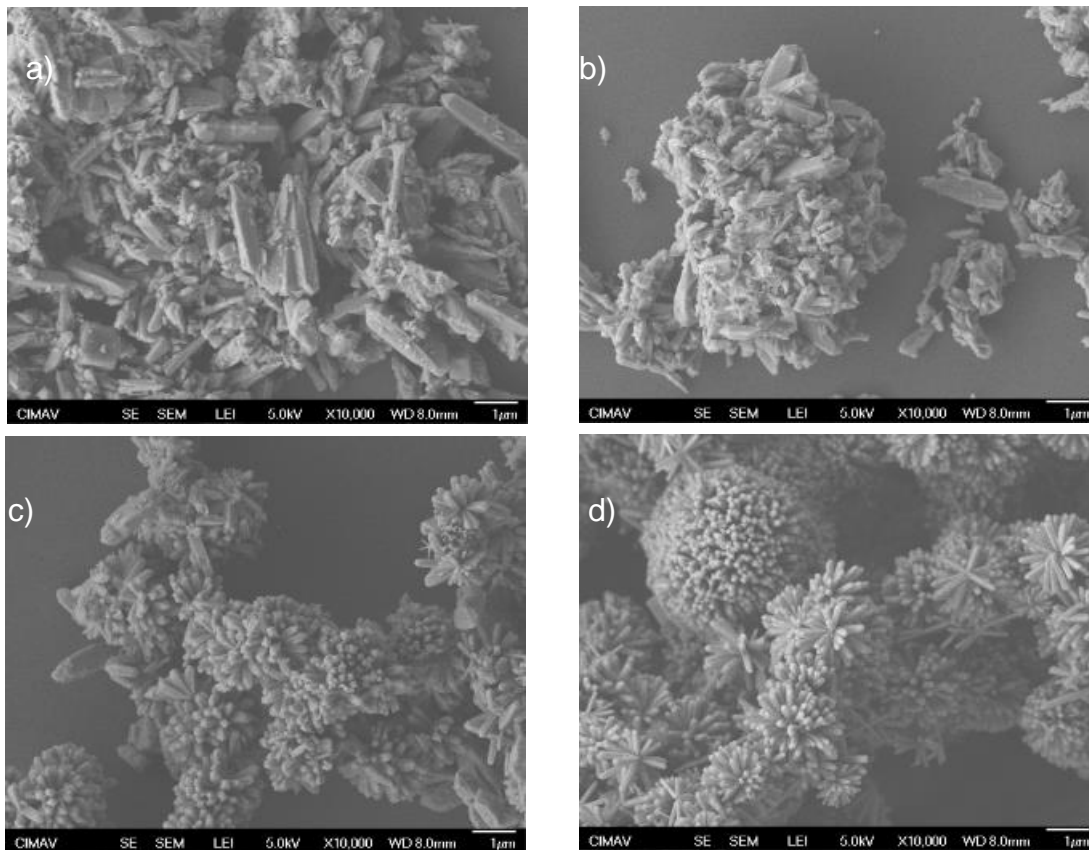
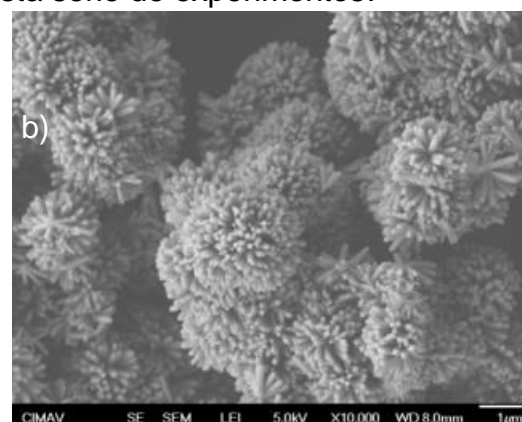
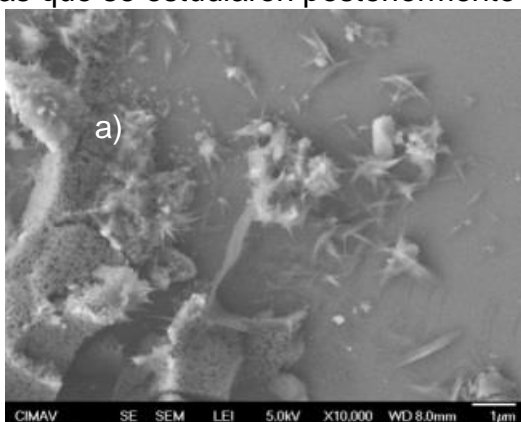


Figura 5 Imágenes SEM de los cambios morfológicos en el SnO₂ inducidos por la variación del volumen de etanol en la solución precursora a) 5, b) 9, c) 10 y d) 15 ml.

El tercer parámetro a cambiar fue la cantidad de Tetracloruro de estaño ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) la figura 6 muestra los resultados morfológicos, las cantidades utilizadas fueron: 0.2501, 0.5046, 0.751 y 1.0005 gr de SnCl_4 , en este experimento se dejaron fijos 0.54 gr de NaOH y 15 mililitros de Etanol, ya que fueron los valores más óptimos en los resultados anteriores, la imagen 6a muestra la morfología obtenida usando 0.2501 grs de SnCl_4 , se observan partículas aglomerados sin orden y algunas partículas alargadas terminadas en punta, en la imagen 6b se presentan los materiales obtenidos usando 0.5046 grs de SnCl_4 los cuales muestran partículas en forma de nanoflores conformadas por rods cuadrados de punta piramidal y de tamaños homogéneos, en la imagen 6c los materiales obtenidos con 0.751 grs de SnCl_4 se observan nanoflores homogéneas pero de menor tamaño. En la figura 6d donde se utilizaron 1.0005 grs de SnCl_4 se observa que la forma como nanoflores se pierde y la morfología resultante son partículas.

Se puede observar que debe haber un equilibrio adecuado entre la cantidad de reactivos, para el $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se observa que los parámetros óptimos van de 0.5 a 0.72 gr para obtener la morfología de flores, la mejor morfología con rods mas definidos y de mayor longitud se logran con 0.5 gr del SnCl_4 , si la cantidad sale del rango de 0.5 a 0.72 gr de dicho reactivo la morfología de flores se pierde, y los materiales obtenidos no pueden ser controlados en su forma y tamaño.

Algo importante es la cantidad de reactivo $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y el NaOH, las proporciones son importantes y críticas, ya que de ellas se pueden obtener 2 morfologías bien definidas: nanoflores y nano partículas (figura 4a y 6b), ambas morfologías fueron las que se estudiaron posteriormente a esta serie de experimentos.



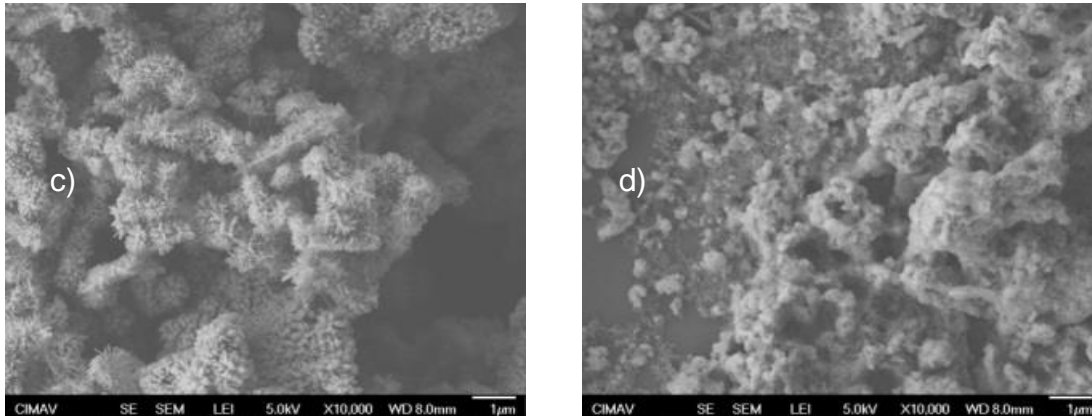


Figura 6 Imágenes SEM del SnO_2 , cambios morfológicos resultantes de la cantidad utilizada de la sal precursora $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. a) 0.25, b) 0.5, c) 0.75 y d) 1.05 grs.

Influencia del Tiempo de reacción:

Se utilizaron los valores previos que se han optimizado para obtener morfologías de flores, se realizaron corridas con diferentes tiempos de tratamiento térmico (12, 18, 24, 36, 48, 60 y 72 hrs), con el fin de determinar la relación que existe entre el tiempo de tratamiento y el desarrollo y crecimiento de las morfologías. Todas las imágenes muestran varillas ensambladas como flores enfatizando en el hecho que se utilizaron los valores optimizados de los demás parámetros. Se realizaron mediciones del ancho de las varillas y del diámetro de las flores para determinar el crecimiento en base al tiempo de tratamiento sobre las muestras obtenidas. Las figuras 11a y 11b muestran como fueron tomadas las mediciones, *la figura 7 muestra un importante crecimiento de las varillas durante las primeras 24 horas de tratamiento, mientras que el ancho de las barras se mantiene constante, esto se relaciona a la saturación o a la ausencia de reactivo para continuar creciendo el diámetro de las flores.* El ancho de las barras alcanza su tamaño máximo a las 36 horas de tratamiento, este valor se mantiene en un valor en el rango de los 120 a los 180 nm (figura 7a).

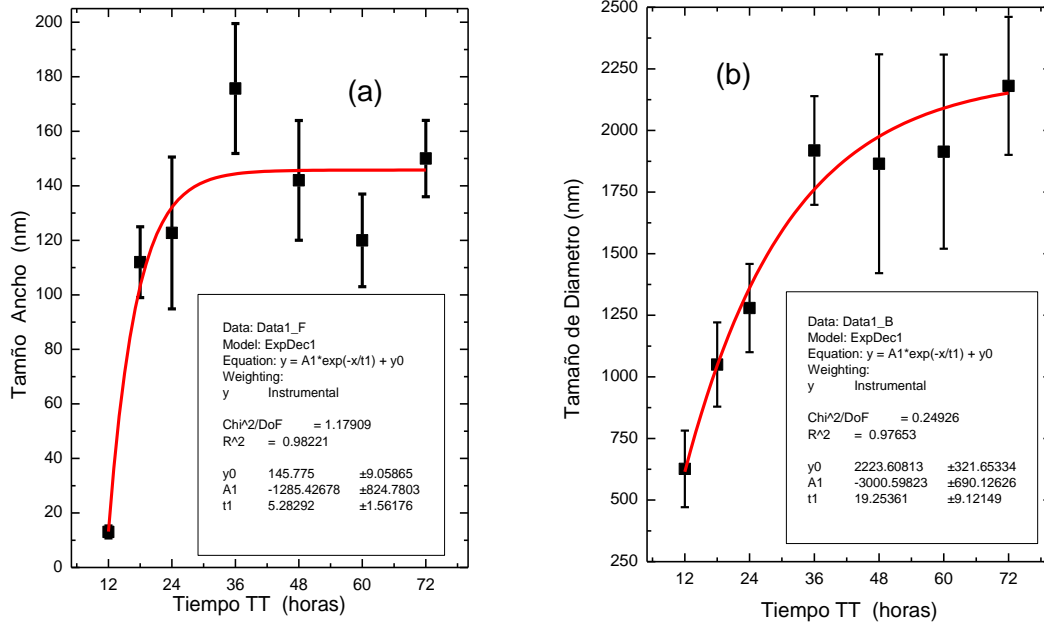


Figura 7 muestra el grafico obtenido de los promedios de las mediciones de los materiales con desviación estándar la figura 7a corresponde al ancho de las varillas, 7b corresponde al diámetro de las flores (aglomerados de varillas).

Esto significa que un tratamiento de calentamiento mínimo debe ser de 36 horas y es necesario para alcanzar el grosor máximo de las barras con un valor promedio de 140 nm. El grafico obtenido fue correlacionado con una ecuación matemática con un valor de $R^2=0.98$

$$W = -1285.4 \exp(-t/5.3) + 145.8 \tag{1}$$

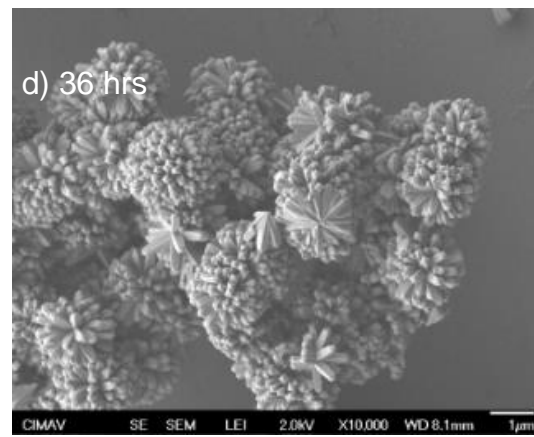
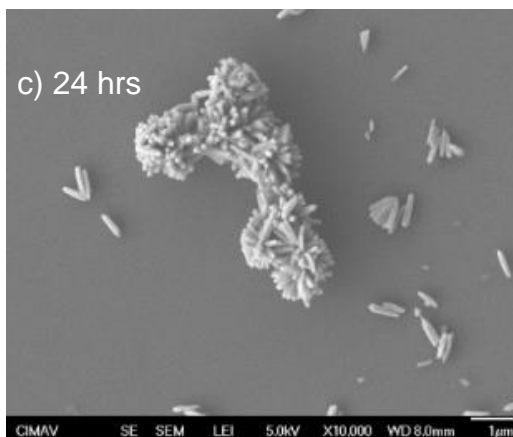
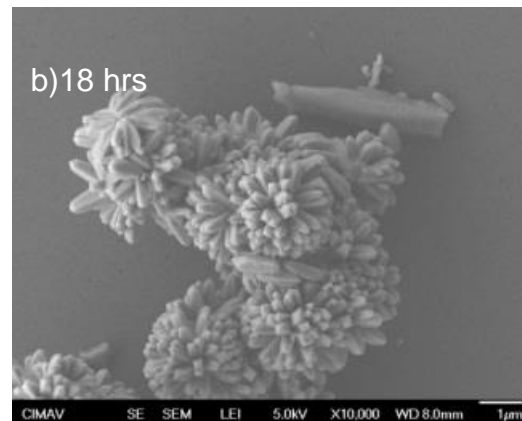
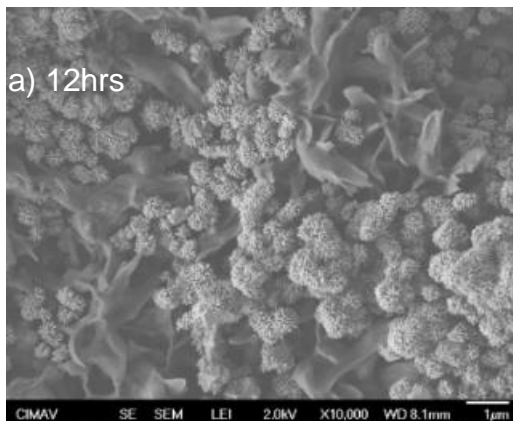
Dónde: t es el tiempo de tratamiento térmico.

La figura 8 muestra la evolución del crecimiento de la morfología como flores en función del tratamiento térmico. El tamaño tiende a crecer continuamente con el incremento del tratamiento térmico el cual tiende a decelerar después de 36 horas de tratamiento (fig. 8d). Esto es atribuido al consumo total de los reactivos usados en el experimento. Para que continúe el crecimiento de la morfología elongada es necesaria la recarga de reactivos en el sistema reactor. Los datos de los valores pueden ser incluidos en función del tiempo con un valor alto de correlación ($R^2=0.97$).

$$D = -3000 \exp(-t/19.2) + 2223.6 \tag{2}$$

Donde D es el diámetro de los ensambles con forma de flor.

Las micrografías muestran que cuando la reacción química esta alrededor de 48 horas, las barras continúan creciendo en ensambles como nanoflor mientras que el diámetro de las barras no cambia más mostrando que cada nanovarilla crece en longitud preferentemente más que en el ancho para este caso (figura 7b). Esto sugiere que los reactivos en solución fueron consumidos. Se considera que las partículas como flores pueden seguir creciendo en un mecanismo de agregación orientada como sugiere Zhang et al¹⁶. Las imágenes SEM (fig. 8a - 8g) también evidencian claramente la forma de varillas elongadas prismáticas con sección cuadrada con punta y base piramidal. Después de 48 horas fue seleccionado como el valor óptimo de tratamiento térmico para consumir el total de reactivo utilizado en la solución.



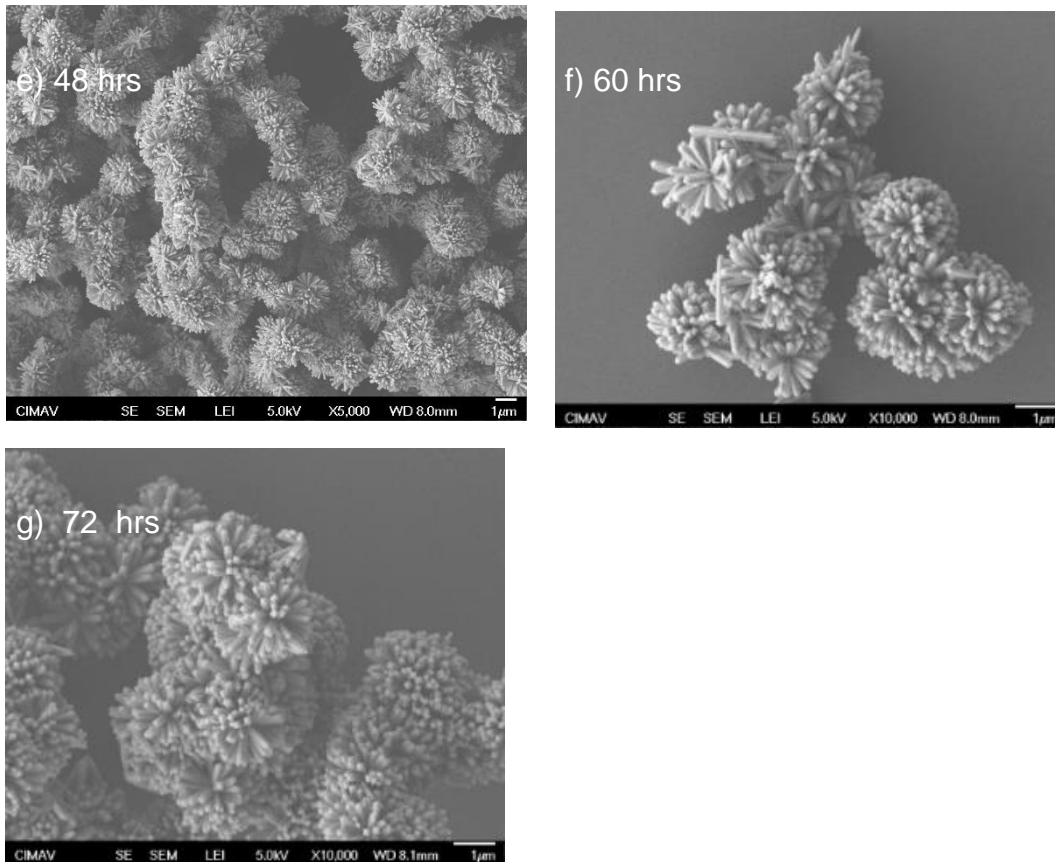


Figura 8 Se observa material de SnO₂ sintetizado a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico, la figura 8a corresponde a material con 12 horas, 8b 18 horas, 8c 24 horas, 8d 36 horas, 8e 48 horas, 8f 60 horas, 8g 72 horas de tratamiento respectivamente.

La imagen 8a (12hrs de tratamiento), presenta materiales con formas como flores pequeñas formadas de rods que parten del centro a los extremos; en la imagen 7b-g se forman nanoflores en reacciones de 18 a 72 horas, las micrografías muestran como conforme se incrementa el tiempo de reacción los rods que conforman las morfología crecen en ancho y preferentemente en largo de los rods que son de forma cuadrada con punta piramidal de base cuadrada.

A partir de 36 hrs(figura 8 d) se observa que la morfología ya no crece, se deduce que no hay crecimiento debido a que se han consumido el 100 % de los reactivos, por lo que el siguiente experimento consistió en recargar el sistema, el cual lo describimos como cargar solución nueva y realimentar el sistema, al terminar el procedimiento típico en el vial existen polvos sedimentados y sobrenadantes transparentes, estos últimos son desechados y en su lugar cargamos solución con

reactivos nuevos que pretendemos alimenten y lleven a un mayor crecimiento de las nanoflores.

Parámetros óptimos encontrados para las dos morfologías resultantes.

Los valores y cantidad de reactivos que analizaron y después de realizar experimentos los experimentos, se obtiene como resultado que para obtener partículas con forma como flores que son unos aglomerados de varillas cuadradas con punta y base como una piramidal Así como para la obtención de morfología de nanopartículas puede observarse en la tabla 5 :

Parámetro	Valor optimo nanoflores	Valor optimo nanopartículas
Hidróxido de sodio	0.54 gr	0.18 gr
Tetracloruro de Estaño	0.5 gr	0.5 gr
Agua tridestilada	15 ml	15 ml
Etanol	15 ml	15 ml
Tiempo de tratamiento	48 hrs	48 hrs

Tabla 5 parámetros óptimos para sinterizar material con morfología de nanoflores y nanopartículas.

A partir de este punto solo se analizaran 2 morfologías la forma de flores y la forma de partículas de las cuales los parámetros óptimos de síntesis fueron mostrados anteriormente en la tabla 5.

EFFECTOS DE LA RECARGA DE SOLUCIÓN PRECURSORA EN EL CRECIMIENTO DE LAS VARILLAS DE SnO_2

Además de obtener los parámetros óptimos de síntesis. Otro aspecto para evaluar es para conocer hasta que valor pueden crecerse el diámetro de las partículas en forma de flor. Para poder responder el efecto de la recarga se realizaron experimentos en los que la solución sobrenadante obtenida después del proceso de síntesis fue desechada, las partículas obtenidas fueron lavadas y dispersadas en

solución con precursores nuevos, Se realizó una corrida con un tiempo de tratamiento térmico de 48 horas para posteriormente repetir el proceso de lavado de material obtenido, posterior a eso se realizó una vez el procedimiento de preparar solución precursora nueva, las partículas obtenidas fueron dispersadas en la solución precursora y una vez más se corrió el tratamiento térmico. La figura 9a muestra la morfología como flores después de la primera síntesis, la cual será comparada con las muestras obtenidas con las diferentes cargas de relleno. Las imágenes SEM obtenidas después de un relleno (fig. 9b) corresponde a 96 horas de tratamiento térmico, mientras que dos (fig. 9c) y tres (fig. 9d) procedimientos de recarga se llevaron a cabo, con 144 y 192 horas de tratamiento respectivamente. De esas imágenes, se puede observar que todas las muestras exhiben morfología como nanoflores. Los aglomerados de varillas siguen creciendo tanto en diámetro como en ancho de las mismas, esto se debe al procedimiento de la segunda recarga de reactivos, se observa alta heterogeneidad en el diámetro, largo y ancho de los materiales debido al procedimiento de la nueva solución precursora, la cual además de crecer el material que ya había sido sintetizado, se generan nuevas flores y las mismas también crecen.

Para identificar cuantitativamente como la recarga de reactivo influencia el tamaño de las flores, el desarrollo del diámetro de las barras y del tamaño de las flores fueron determinados de la figura 10 a y b en función del número de procedimientos de recargas. Para cuantificar los cambios de tamaño, ancho de las varillas (W) (figura 10a) y el diámetro de las flores (D) fueron medidos y graficados como una función del tiempo de tratamiento térmico (t) de la figura 10b puede observarse la evolución del diámetro de las varillas sigue una curva exponencial donde la desviación estándar después de cada recarga se incrementa mostrando mayor dispersión en términos de tamaño de las varillas, el diámetro de las varillas creció después de cada resurtido de acerca 25, 50 y 130 nm respectivamente para cada relleno. El promedio de las mediciones fueron incluidos con un buen valor de correlación ($R^2=0.99$) cuando se usa la siguiente ecuación:

$$W = 8 \exp(t/57.4) + 116 \quad (3)$$

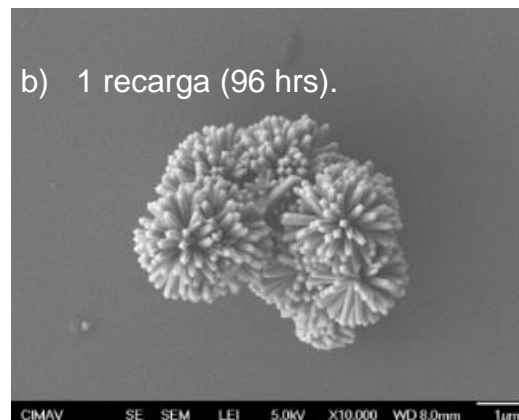
Dónde: t es el tiempo acumulado de tratamiento térmico.

En el caso del diámetro (tamaño) de las flores, los valores promedio se incrementan de forma lineal, la desviación estándar se incrementa fuertemente después de cada procedimiento de recarga mostrando altos valores de dispersión. Para cada recarga el tamaño se incrementa 750 nm. Los datos promedio de las mediciones se incluyen en una alta correlación ($R^2=0.99$) de una ecuación lineal:

$$D=14.5t + 1168 \quad (4)$$

Debido al incremento del valor de desviación estándar se concluye que el tamaño de las flores muestra una alta heterogeneidad en sus tamaños se confirma indirectamente que el crecimiento de nuevos ensambles de nanoflores resulta del proceso de recarga.

El muy diferente comportamiento en crecimiento entre el diámetro de las varillas y el tamaño de las flores después de cada proceso de recarga sugiere un diferente mecanismo de recarga para las varillas y el aglomerado en forma de flores. El diámetro de las varillas podría incrementarse por el consumo de nuevos monómeros que se agregan a las varillas ya existentes, mientras que los ensambles como flores podrían crecer por una mayor agregación y más varillas nuevas además de las partículas en forma de flor ya existentes.



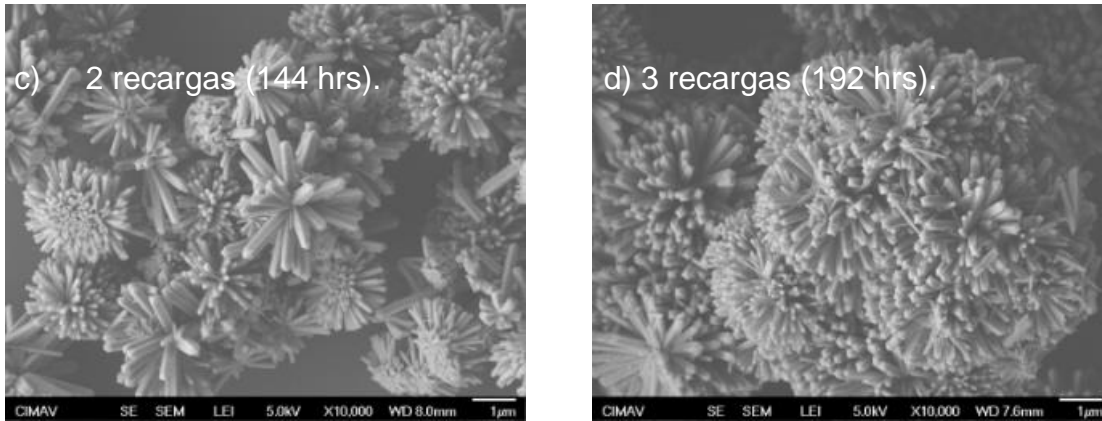


Figura 9 La imagen 9a muestra las nanoflores sin recarga y de esta manera poder compararla con las muestras con recargas, la imagen 9b tiene 1 recarga, 96 hrs de tratamiento, la imagen 9c tiene 2 recargas 144 hrs de tratamiento, la imagen 9d tiene 3 recargas 192 hrs de tratamiento.

En la Figura 9, se observa que conforme se incrementa la cantidad de recargas se da un mayor desarrollo de la morfología, con rods mejor formados y de mayor tamaño, también se observa que a partir de 2 recargas hay más dispersión en el tamaño de las nanoflores esto dado porque al agregar solución nueva, además de crecer las flores ya formadas, también se generan nuevas nanoflores.

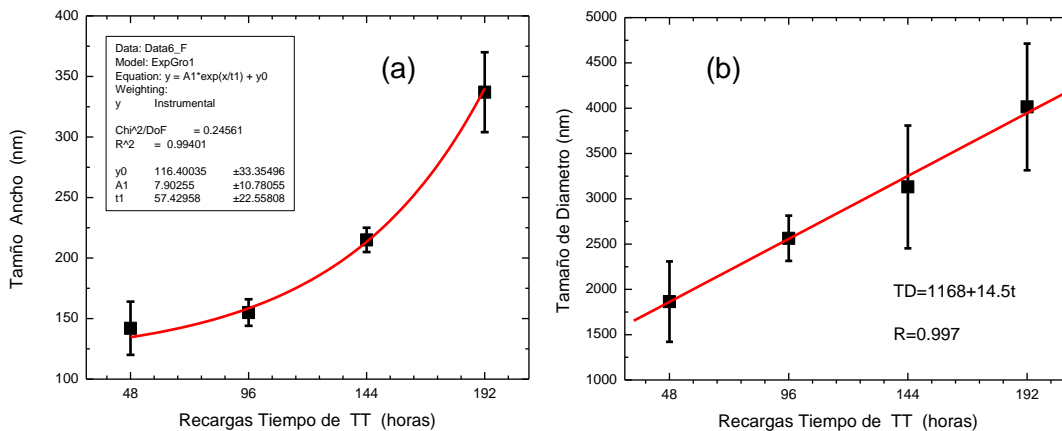


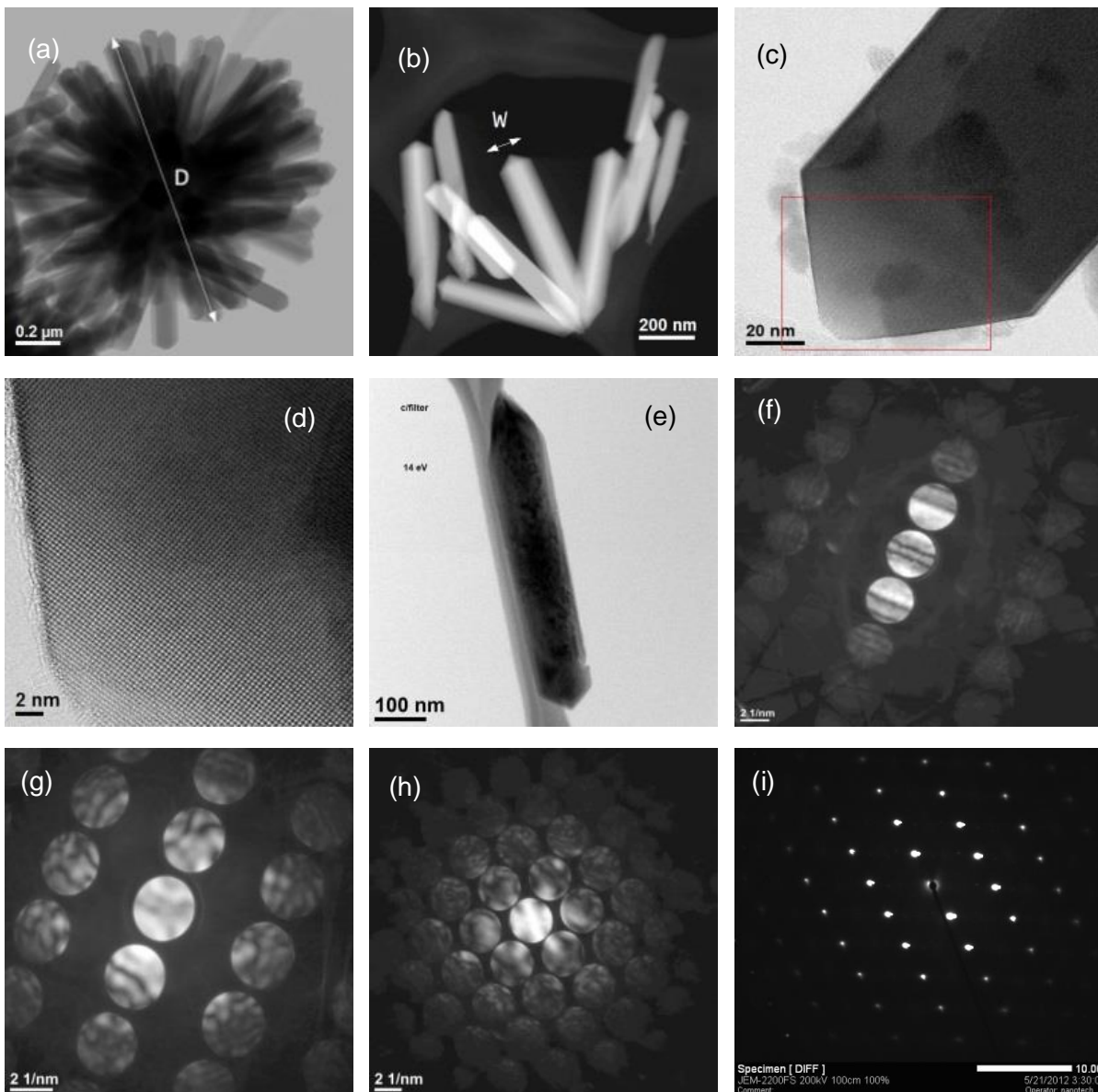
Figura10 muestra el grafico obtenido de los promedios de las mediciones de los materiales después de varias recargas la figura 10a corresponde al ancho de las varillas, 10b corresponde al diámetro de las flores (aglomerados de varillas).

Estudio morfológico y microestructural por TEM.

De los experimentos previos y cuya información es mostrada arriba, dos tipos de morfologías fueron observadas, Nanovarillas ensambladas en una flor y nanopartículas. Ambos tipos de partículas fueron estudiados por microscopía electrónica usando modos TEM y STEM. Imágenes modo STEM en la figura 11 a corresponde a campo claro y 11b campo oscuro (anular de alto ángulo HAADF), respectivamente de ensambles de varillas, figura 11a muestra la morfología completa de una flor formada por nanovarillas cada una de ellas presenta terminaciones en punta de pirámide de base cuadrada que parten de un mismo punto central del aglomerado. La definición del diámetro (D) fue trazando una línea desde una terminación en punta piramidal atravesando por el centro del arreglo hasta la terminar en la punta de la varilla del otro lado. Los resultados fueron graficados en la figura 7a y 7b. El ancho de las varillas (W) y su descripción de la medición es mostrado en la figura 11b, para ambas imágenes, el centro de los arreglos como flores, la punta y la base pueden ser claramente distinguidas. La imagen TEM de fig. 11c muestra en detalle los ángulos de las puntas de la nanovarilla de SnO₂ evidenciando la alta cristalinidad que fue obtenida. Esto es confirmado en la fig. 11d donde claramente los arreglos (d-spacing) pertenecen a la estructura rutilo del SnO₂. La imagen TEM en la figura 11e muestra una varilla típica alongada cuya cristalografía fue estudiada por difracción de electrones por haz convergente (CBED); las partículas fueron orientadas con el instrumento del equipo que permite inclinar para adquirir patrón de difracción de electrones en diferentes ejes de zona, cuyos patrones son mostradas en la figura 11f, 11g y 11h. Esos patrones fueron indexados los ejes de zona [121], [001] y [010] respectivamente. Esos patrones confirman la naturaleza como monocristal de cada nanovarilla figura 11i y 11j muestran patrón de difracción de área selecta (SAED) a lo largo de los ejes de zona [011] y [010] respectivamente, ambos patrones SAED muestran claros puntos correspondientes a nanovarillas como monocristales.

El material sintetizado con una baja cantidad de NaOH en la solución precursora está compuestas por nanopartículas (imágenes SEM Fig. 4a y fig. 5a); sus

micrografías fueron tomadas en campo claro y HAADF en modo STEM son mostradas en la figura 11 k y 11l respectivamente. Morfología como nanopartículas fueron observadas. El patrón de difracción de electrones de Área Selecta (CBED) mostrado en la figura 11k correspondiente a los SnO₂ nanopartículas muestra una baja cristalinidad para este caso. El diámetro promedio de esas nanopartículas es alrededor de 8 nm.



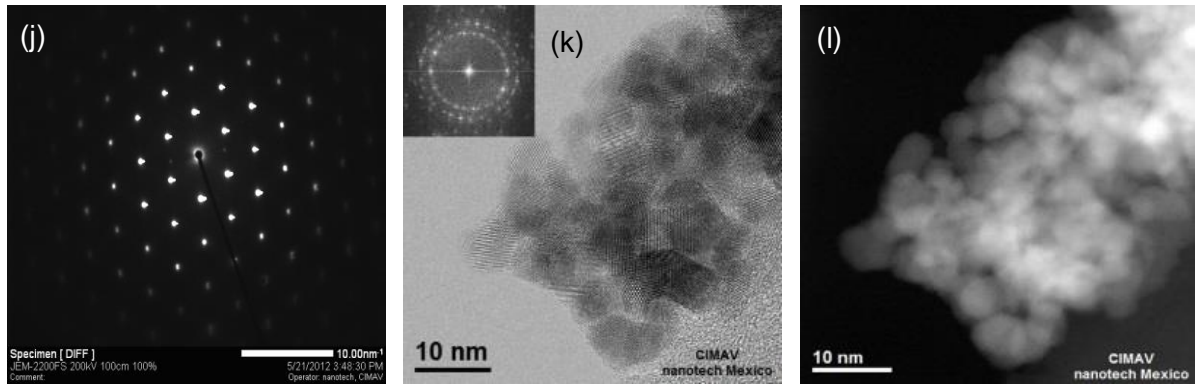


Figura 11 Micrografías electrónicas de partículas de SnO₂: a) campo claro modo STEM y b) campo oscuro modo STEM de ensambles como flores, c) imagen TEM campo claro mostrando la punta de una varilla SnO₂, d) imagen TEM de Alta resolución correspondiente a la región resaltada por un rectángulo en la figura c, e) imagen TEM de campo claro de una sola nanovarilla; f), g) y h) pertenece a patrones de haz convergente (CBED) de la varilla mostrada en la imagen e que pertenece a los ejes de zona [121], [011] y [010] respectivamente; i) y j) corresponden a patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) de un nanovarilla a lo largo de los ejes de zona [011] y [010] respectivamente; nanopartículas fueron obtenidas a baja concentración de NaOH fueron visualizadas: k) campo claro STEM y l) campo oscuro STEM HAADF, en la imagen k) se presenta un patrón de difracción de área selecta (SAED)

RAMAN

Figura 12 muestra el espectro RAMAN de los materiales como nanovarillas y nanopartículas. Cada tipo de materiales presenta diferencias claras en la vibración. Las nanovarillas tienen cuatro bandas claras de vibración mientras que en el caso de las nanopartículas únicamente se observa una banda ancha correspondiente al modo vibracional A_{1g}. Ese espectro muestra la presencia de tres picos característicos localizados a 479, 629 y 772 cm⁻¹ para las nanovarillas que pertenecen a los modos vibracionales E_g, A_{1g} y B_{2g} para el SnO₂ en estructura rutilo respectivamente.

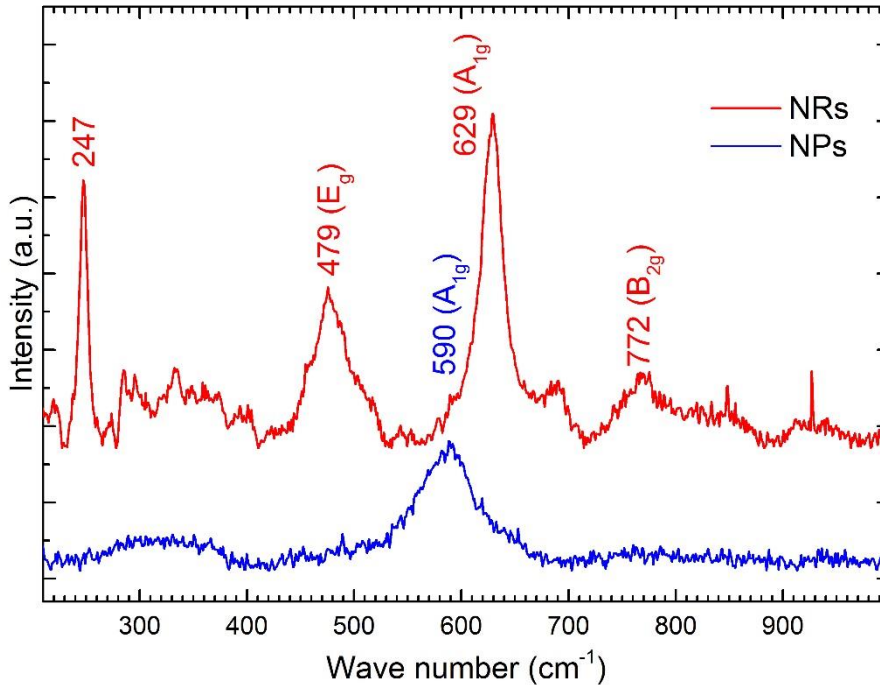


Figura 12 Espectros raman de nanovarillas y nanopartículas.

Curiosamente el modo vibracional A_{1g} red-shifted por 30 cm^{-1} para las nanopartículas esto es debido a las al tamaño de las partículas. Esta banda es atribuida al estiramiento del modo vibracional Sn-O y aparece más amplia que el modo vibracional que para el SnO₂ en bulto debido a la amplia área superficial de este tipo de material. En el caso de las nanopartículas, esta banda es aún más amplia para la sensibilidad del tamaño.

Los picos que aparecen están en 475, 629, 766 cm^{-1} , que corresponden a los 493, 626, y 751 cm^{-1} que pueden ser asignados a los modos fundamentales activos RAMAN del SnO₂. El pico a 626 cm^{-1} es atribuido al Sn-O estiramiento en modo vibracional (A_{1g}). Los picos a 470 y 750 cm^{-1} corresponden al modo fundamental vibracional de E_g y B_{2g} respectivamente. Mientras que la posición del pico a 208 cm^{-1} es asignado al modo activo del SnO.

Propiedades Ópticas.

Nanopartículas y nanoflores del SnO₂ fueron estudiadas por espectroscopia de reflectancia difusa por UV-vis (DRS). El espectro fue adquirido principalmente para determinar los respectivos valores para el band Gap. La figura 13a muestra las curvas DRS para nanopartículas y nanovarillas, el primero presenta reflexión máxima a una menor longitud de onda que las nanovarillas. Este comportamiento puede ser debido al tamaño de las partículas, porque las nanovarillas tienen dimensiones cerca de la longitud de onda visible. Los datos del espectro resultante fue transformada a la función de Kubelka-Munk (K-M) para determinar el band gap (figura 13b). La parte lineal de la absorción fue extrapolado para determinar la intercepción con el eje X (energía) y por lo tanto los valores de band gap. Los valores resultantes son 3.7 y 3.6 e.V. para nanopartículas y nanovarillas respectivamente. La diferencia es primordialmente debido a la forma y tamaño de las partículas de SnO₂, ambos tipos tienen la misma composición y estructura cristalina.

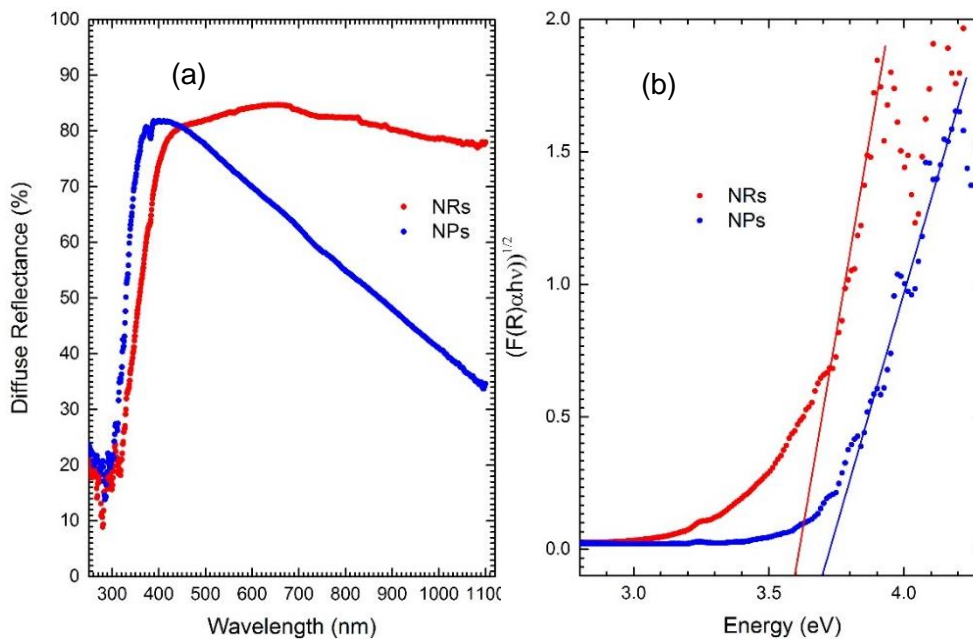


Figura 13 propiedades ópticas para nanopartículas y nanovarillas a) espectro de reflectancia difusa y b) band gap determinado por metodología K-M.

La figura 14 presenta el espectro de fotoluminiscencia tomado a temperatura ambiente de las nanopartículas y nanovarillas. El espectro de fotoluminiscencia fue

tomado en el rango de 360-620 nm usando 275 nm para excitar la longitud de onda. El espectro de emisión fotoluminiscente muestra una alta intensidad de la banda de emisión para nanopartículas a 376 nm y dos bandas más pequeñas localizadas a 455 y 550 nm. La fuerte intensidad observada aquí confirma los efectos del confinamiento cuántico para las nanopartículas. El espectro de fotoluminiscencia para nanovarillas revela una ancha banda de emisión en el rango de los 400-600 nm¹⁷ con dos máxima a 440 y 476 nm. Este cambio completo de los perfiles de emisión entre las nanovarillas y nanopartículas puede ser debido principalmente a la cristalinidad y forma de esas partículas. La fotoluminiscencia de las nanopartículas presenta una emisión blue-shifted por 64 nm en comparación a las nanovarillas. Esos dos tipos de partículas presentan propiedades características luminiscentes interesantes convenientes para las aplicaciones en sensado.

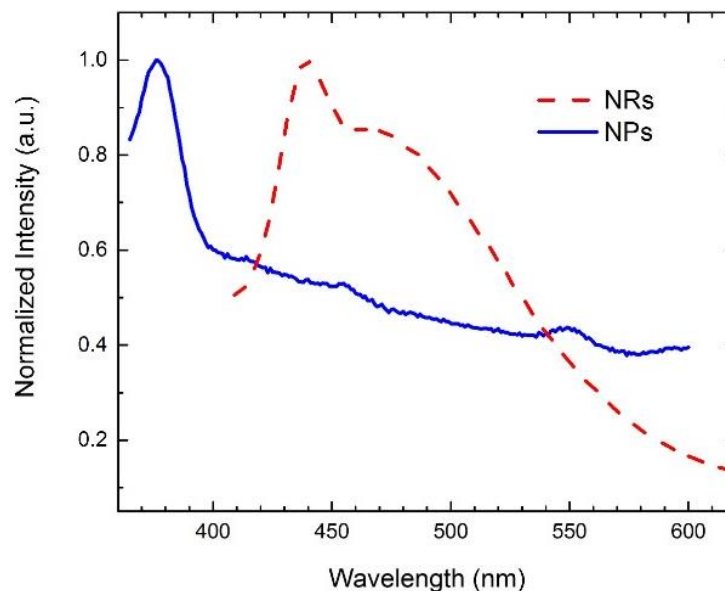


Figura 14 Emisión de fotoluminiscencia ($\lambda_{exc}=275$ nm) para nanopartículas y nanovarillas.

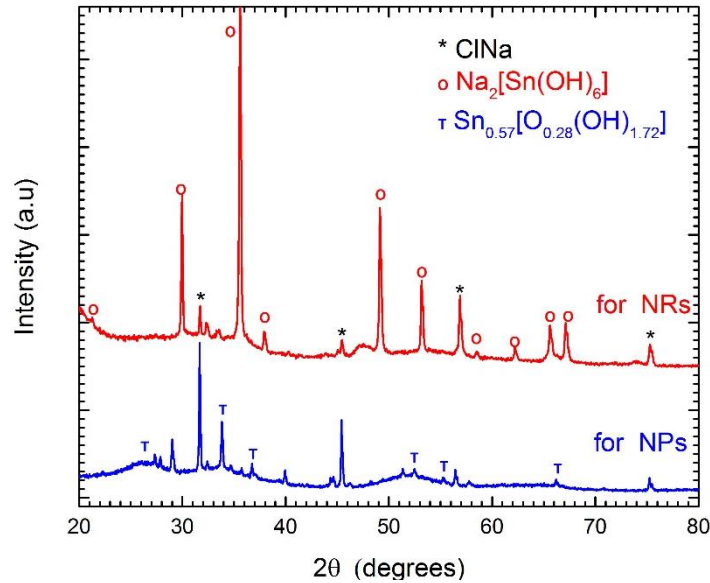


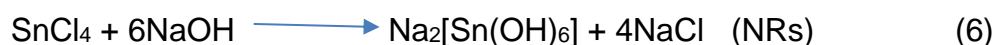
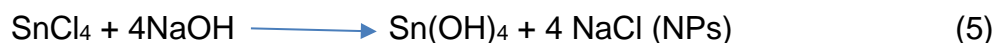
Figura 15 Patrones XRD de precipitados que llevan a la síntesis de nanopartículas y nanovarillas

Mecanismo de crecimiento de las Partículas.

Patrones de difracción de Rayos X fueron adquiridos sobre sólidos obtenidos por precipitación de precursores en solución seguido de la adición gota a gota de etanol (figura 15) en orden para adquirir información acerca del crecimiento del SnO₂. Los patrones obtenidos para el precursor que lleva a la síntesis de nanopartículas pertenecen a hidróxido de estaño (IV) Sn_{0.57}O_{0.28}(OH)_{1.72} que puede ser aproximadamente a (Sn(OH)₄) mientras que los patrones correspondientes a los precursores para nanovarillas es atribuida al disodio hexahidróxido de estaño (Na₂[Sn(OH)₆]). Ambos patrones muestran la presencia de pequeñas cantidades de NaCl como impureza (procedente de la reacción). Para adquirir información adicional acerca de su posterior transformación a SnO₂, los compuestos precipitados Sn_{0.57}O_{0.28}(OH)_{1.72} y (Na₂[Sn(OH)₆]) fueron estudiados por TGA-DSC bajo atmósfera de oxígeno.

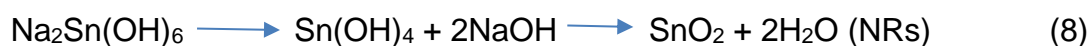
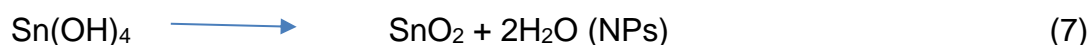
De acuerdo a la metodología de síntesis y los reactivos usados, y después de sus mediciones experimentales y los datos adecuados se podría decir que el desarrollo de morfologías podría llevar a 2 tipos de partículas de SnO₂: nanopartículas y nanovarilla. El mecanismo de crecimiento es selectivo de estos materiales y se

relaciona al procedimiento y secuencia en la adición de los reactivos. La principal diferencia es el contenido de NaOH en la solución precursora. En efecto las cantidades optimizadas para sintetizar nanopartículas y nanovarillas son 0.18 y 0.54 gramos de NaOH respectivamente, de acuerdo a los patrones de difracción de rayos X. Las reacciones químicas (5) y (6) para sintetizar nanopartículas y nanovarillas son las siguientes:



Esos precipitados fueron obtenidos después de agregar ambas sales precursoras juntas ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 4NaOH), después de agitación constante hasta que una solución transparente sea obtenida. Al agregar etanol gota a gota induce la precipitación de partículas de Sn(OH)_4 (para más de 9 ml) muestra que el etanol retarda la formación de restos de Sn(OH)_6^{2-} . Esta solución precursora fue transmitida a una autoclave para el tratamiento térmico para obtener nanopartículas y nanovarillas respectivamente.

Los valores de las cantidades de reactivos químicos se muestran en la tabla 1. Esos valores fueron determinados en unidades molares. Los pesos óptimos fueron 0.18g (0.0045 mol) y 0.54g (0.0135 mol) para NaOH para obtener nano partículas y nanovarillas respectivamente, y 0.5g (0.0015 mol) para el $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El radio molar para ($\text{NaOH}/\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) son por lo tanto 3.16 y 9, para obtener nanopartículas y nanovarillas respectivamente. Estos valores concuerdan y se aproximan con la reacción química Eq. 5 y 6. Finalmente por el calentamiento de la autoclave, partículas de SnO_2 comienzan el crecimiento de los precursores como se muestra en las ecuaciones 7 y 8:



Para adquirir información adicional acerca de esta transformación a SnO_2 , los compuestos precipitados Sn(OH)_4 y $\text{Na}_2\text{Sn(OH)}_6$ fueron estudiados por TGA-DSC

bajo atmosfera de aire. La figura 16 muestra los análisis termogravimétricos desde temperatura ambiente hasta 600°C. El más alto corresponde al precursor de las nanovarillas y el más bajo corresponde al precursor de las nanopartículas, ambos muestran diferentes pasos de descomposición. La curva TGA para el precursor de las nanopartículas muestra 3 pasos de descomposición que son endotérmico (tabla 6) y acorde a la ecuación 8, sugiere la eliminación de 2 moléculas de agua (15 % menos) para dar como material residual el SnO₂ a 300 °C. Para el TGA de los precursores para nanovarillas, la eliminación de 2 moléculas de agua (12%) a baja temperatura (300 °C) fue observado.

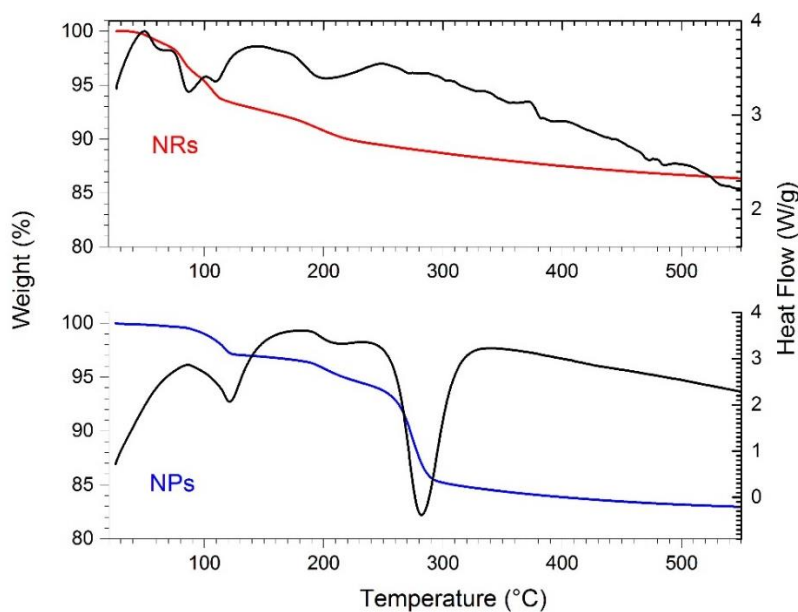


Figura 16 curvas TGA y DTA de los precipitados que llevan a nanopartículas y nanovarillas respectivamente.

Por lo tanto, un mecanismo general puede ser propuesto para explicar el crecimiento de nanovarillas de SnO₂ a expensas de baja cantidad de NaOH para las nanopartículas. Se forman precipitados de Sn(OH)₄. Esos precipitados son partículas como esferas por lo tanto forman nanopartículas de SnO₂ después de la deshidratación una alta cantidad de NaOH, Sn(OH)₂₋₆ es formada. Esas especies se disuelven completamente en el solvente, estos precursores y sucesos son ideales para la nucleación, cuando se realiza la súper-saturación lleva a semillas de SnO₂ disponibles para promover el crecimiento en varillas por la adición de monómeros. Sin embargo si una alta cantidad de NaOH es usada, ocurren muchos

eventos de nucleación limitando el proceso de crecimiento. Esto puede ser controlado mediante la adición de etanol limitando la solubilidad de las especies $\text{Sn}(\text{OH})_2$ y por lo tanto la puesta a punto para los eventos de nucleación en cuya forma se mantiene el crecimiento preferencial de morfologías en 1D.

Parámetros iniciales	Nanopartículas		Nanovarillas	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
T1 (°C)	300		300	
Δw , wt%	15	19.3	12	13.5
Perdida Asumida	2H ₂ O		2H ₂ O	
% en peso residual	85	78.7	88	86.5
Residual Asumido	SnO ₂		SnO ₂ +NaOH	

Tabla 6 Resultados TGA-DTA para los precursores de nanopartículas y nanovarillas bajo atmosfera de oxígeno.

Las varillas pueden entonces promover el crecimiento mediante la adición de nuevos monómeros hasta el consumo completo de los reactivos en aproximadamente 48 horas. Arreglos como flores darían como resultado la promoción de varillas de SnO₂ para dar paso a partículas en forma de flores a través de un mecanismo orientado de agregación favorecido por la reducción de energía libre de la superficie asociada con el consumo y la terminación en punta induciendo el crecimiento de nanoestructuras de SnO₂ en 1D.

Resultados de materiales Dopados con Zn

Se estudió el procedimiento de síntesis para poder insertar elementos dopantes en la celda unitaria del Oxido de Estaño, el principal metal que se desea introducir en la estructura del SnO₂. Debido a los cambios morfológicos, estructurales y energéticos que ocasiona por la sustitución de átomos de valencia ⁴⁺ del estaño por ²⁺ del Zn. El procedimiento se menciona en la figura 17 en la cual se observa una modificación en el paso donde se debe calcular el porcentaje atómico contenido en el reactivo y escalarlo con el reactivo que contiene el estaño para lograr que los porcentajes sean los adecuados y obtener material de SnO₂:Zn. Los materiales

obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, SEM y TEM. Los resultados se muestran a continuación:

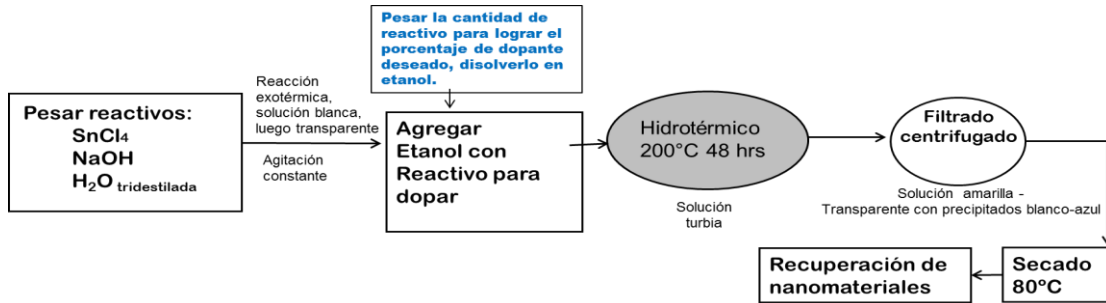


Figura 17. Diagrama del procedimiento experimental en una síntesis para realizar dopaje.

Resultados de Difracción de Rayos X (DRX) de materiales de SnO₂ con dopaje Zn.

En la figura 18 se puede observar los cambios en la estructura atómica del Sn cuando es dopado con el elemento Zn, se puede observar algunos cambios sistemáticos ocasionados por la inserción del Zn en la celda unitaria del SnO₂.

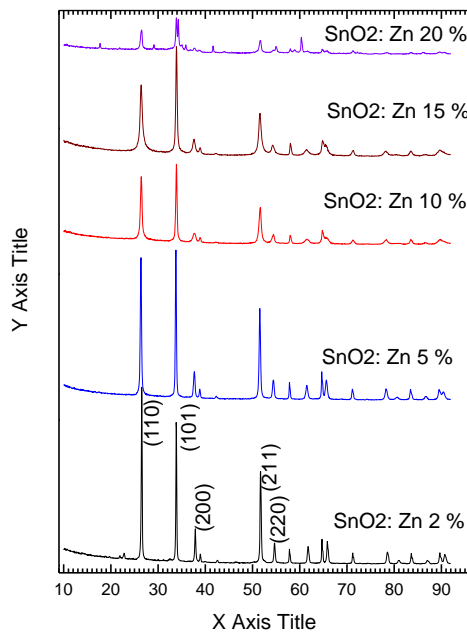


Figura 18. Patrones de difracción a materiales con variación de %at. de dopante las cantidades son: 2, 5, 10, 15 y 10 % at. de Zn respectivamente.

La intensidad correspondiente al plano (1 1 0) empieza a disminuir mientras que el pico sufre un ensanchamiento, respecto al plano (1 0 1) sirve como referencia para determinar la diferencia en proporción de intensidades, aparentemente la intensidad no disminuye lo que indica que al entrar el dopante en la matriz hace que los planos (1 1 0) disminuyan y se refleje en la morfología; la intensidad en los picos correspondientes al (2 0 0) disminuye sistemáticamente conforme se incrementa la cantidad de dopante hasta casi desaparecer para muestras con 20 % at. de Zn. Lo mismo le ocurre a los picos en (2 1 1) y (2 2 0). En el patrón de XRD resultante de muestras con 20 % at de Zn además de los cambios ya mencionados, se observa también la aparición de nuevos picos en otras posiciones para 2θ , lo que indica la aparición de nuevas señales correspondientes a nuevas fases o compuestos de Zn. Por lo tanto está excediendo la capacidad de admitir el dopante en la matriz del SnO_2 .

Estudio morfológico por SEM de SnO_2 dopado con Zn.

Después de realizar los procedimientos de síntesis y analizar el comportamiento microestructural por DRX (ver figura 18) se observó la morfología por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), los resultados se observan en la figura 19, En materiales con 2 % de dopaje Zn (figura 19 a) se observan partículas aglomeradas heterogéneas y algunas agujas, en materiales con 5% de dopaje (figura 19b) se observa un gran cambio morfológicos con conos puntiagudos organizados como una flor donde la parte más gruesa (base) esta aglomerada en un punto y de ahí crecen conos afilados, en gran cantidad. Para material con 10 % de dopaje (figura 19c) se conserva la morfología como conos pero no en tanta cantidad como en la condición anterior, los conos se observan más delgados en la base y los aglomerados están formados por un número menor de conos; En los materiales de SnO_2 con 15 % de dopaje atómico de Zn (figura 19 d) se observan la morfología como conos existe un orden, parecen salir de un centro y terminar en punta, son aglomerados de mayor tamaño, los conos parecen ser más delgados y afilados que para las condiciones anteriores. Picos en forma de conos

aglomerados y sin ningún orden aparente resulta cuando se realiza la síntesis para 20% de dopaje atómico (ver figura 19e)

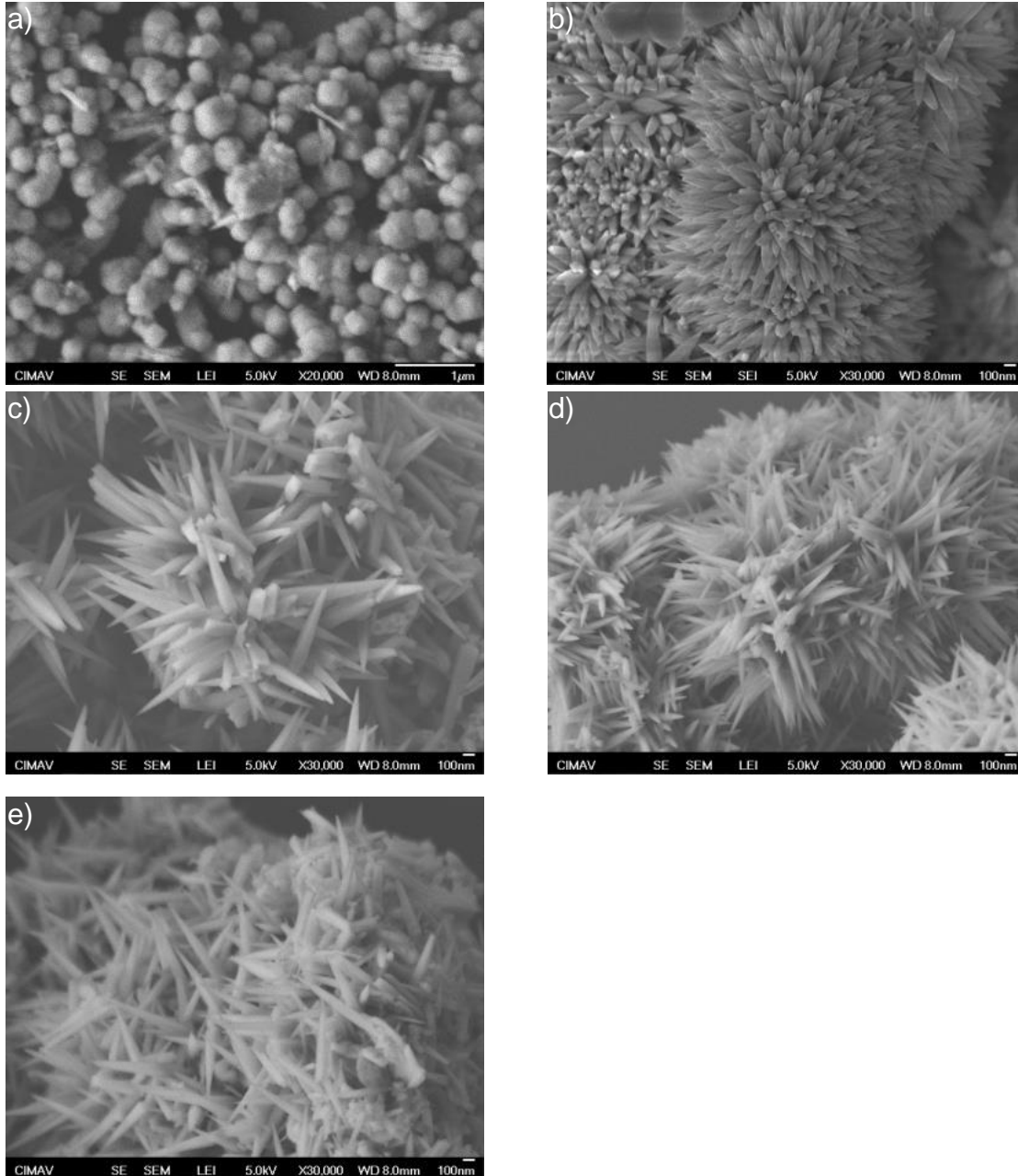
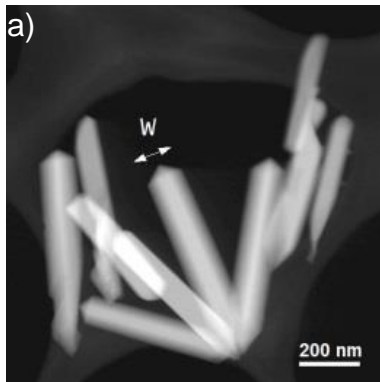


Figura 19. Muestras Observadas en SEM material de SnO₂ con diferentes porcentajes de dopaje atómico de Zn. 19a 2 % de dopaje, 19 b materiales con 5% de dopaje, 19 c material con 10 % de dopaje, 19 d materiales de SnO₂ con 15 % de dopaje atómico de, 19 e corresponde a 20% de dopaje atómico.

Estudio morfológico por TEM de SnO₂ dopado con Zn.

Para analizar particularmente los cambios morfológicos del material sin dopar (SnO₂) y compararlos con el material dopado se realizaron análisis morfológicos por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y verificar que las varillas sin dopar son cuadradas con punta y base piramidal se analizó una varilla (figura 20a), así



también los materiales en forma de conos (SnO₂:Zn) fueron analizados corroborando que no son planos, fueron tomadas micrografías en campo claro y de campo oscuro para observar diferencias y la presencia de alguna fase que haya resultado del proceso de síntesis.

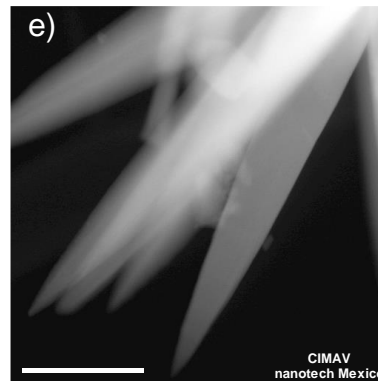
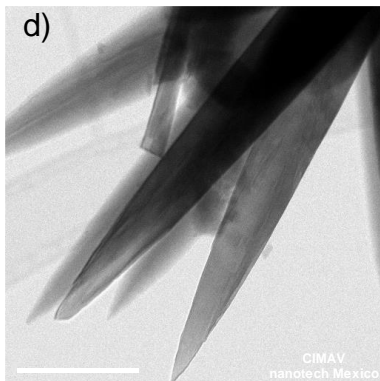
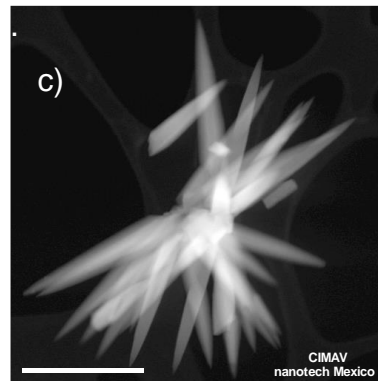
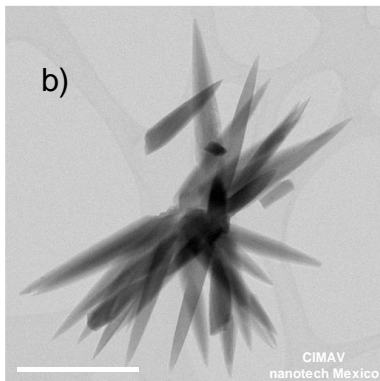


Figura 20. Muestras Observadas en TEM de material de SnO₂ sin dopante y con dopante; 20a material sin dopar, varillas cuadradas alargadas con terminación en pirámide de base cuadrada. 20b y 20 d material SnO₂:Zn tomadas en campo claro; 20 c y 20 e corresponden a micrografías tomadas en modo STEM en campo oscuro.

Aplicación como sensor de NAFTOL usando electroquímica.

El material, se precedió a utilizarlo como sensor de naftol en solución acuosa.

Aplicaciones ambientales

En la naturaleza, muchos hidrocarburos aromáticos policíclicos se degradan fácilmente a metabolitos hidroxilados, los cuales pueden exhibir una mayor toxicidad que el compuesto original. Sin embargo, el destino medio ambiental de los metabolitos hidroxilados, incluyendo las interacciones con superficies minerales absorbentes es poco conocida. Por ejemplo, el 1-hidroxinaftaleno o 1-naftol es un metabolito tóxico del naftaleno. También es un componente importante del plaguicida napropamida y un producto de la reacción principal de hidrolisis del plaguicida carbaril.

El 1-naftol es débilmente ácido ($pK_a = 9.34$), con una hidrofobicidad intermedia ($K_{ow} = 700$) y una solubilidad en agua de $10^{-2.22}$ M; su estabilidad en sistemas acuosos se cree que está afectada por la irradiación, la oxigenación y la descomposición microbiana, pero las relaciones funcionales no son bien conocidas¹⁸.

El 1-naftol es un contaminante fenólico bien conocido con un valor de dosis letal media (DL_{50}) de 1700-3300 mg/Kg de peso corporal. Los investigadores han demostrado que el 1-naftol mostró genotoxicidad, reproductiva y toxicidad de las proteínas. El 1-naftol es comúnmente utilizado como un intermedio en la síntesis de compuestos orgánicos, colorantes, pigmentos y en la industria farmacéutica. La distribución del 1-naftol es muy amplia, sobretodo en medios acuosos; debido a esto es importante el desarrollo de métodos de detección sensibles para el 1-naftol.

Hasta el momento, se han desarrollado diversos métodos para la determinación de 1-naftol, tales como métodos cromatográficos y espectrofotométricos. Sin embargo, estos métodos son costosos y tardados, así como algunos de los reactivos empleados son tóxicos como el metanol y pueden causar daño tanto al analizador como al medio ambiente. Los métodos electroquímicos presentan la ventaja de ser fáciles, de tiempo de análisis corto, y de bajo costo; debido a esto los métodos de

análisis electroquímicos son una alternativa prometedora en las determinaciones de contaminantes del medio ambiente, en medios acuosos.

En base a estas características se decidió estudiar los materiales de SnO_2 nanoestructurados como sensores para la detección de 1-naftol¹⁹.

Determinaciones electroanalíticas de 1-naftol

Las determinaciones electroquímicas fueron realizadas en un potencióstato/galvanostato marca Basi modelo EC Epsilon en una celda convencional de tres electrodos. La celda empleada se muestra en la figura 21, está compuesta por un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, un espiral de platino como contraelectrodo y como electrodo de trabajo se empleó una barra de grafito el cual se modificó con los nanomateriales a base de SnO_2 ; Todos los experimentos fueron realizados en una solución acuosa de Na_2SO_4 al 0.1 M a temperatura ambiente (25 °C) en un intervalo de potencial de 0.2 a 0.6 V a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .

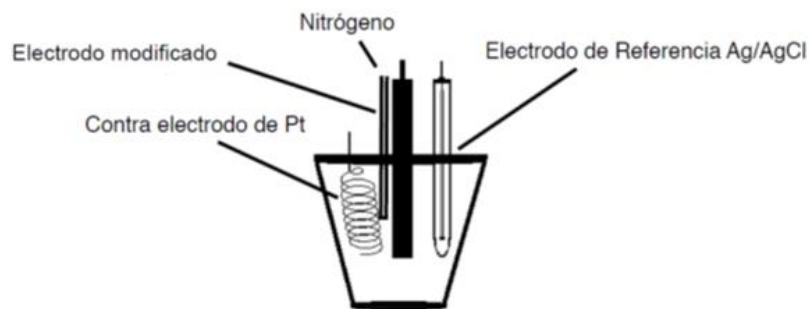


Figura 21 Esquema de una celda de tres electrodos utilizada para la realización de los experimentos de detección de catecolaminas.

Preparación de electrodos de trabajo modificados con SnO_2

Una barra de carbón fue pulida con una suspensión de alumina de 5 μm y fue posteriormente limpiada con agua destilada y metanol. Después fue preparada una dispersión del SnO_2 en etanol; colocándose 2 mg del SnO_2 en 80 μL de etanol y se

colocaron 20 μL de la dispersión sobre la barra de carbón colocándolo a secar en un horno a 75 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min.

Detección electroanalítica de 1-naftol.

Los resultados como material catalítico en la reacción de oxidación de 1-naftol para su detección de 1-naftol en intervalos de concentración de 1-5 μM y 10-50 μM en un intervalo del potencial de 0.25 a 0.6 V. La reacción que ocurre es una oxidación del 1-naftol como se muestra en la figura 22. Zn 13 SnO₂ ti 1

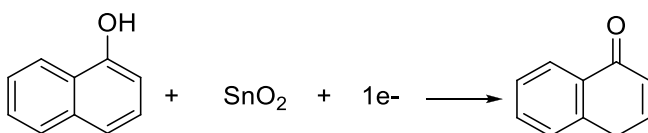


Figura 22 Reacción de oxidación del 1-naftol.

(Naftalenona 1 4h)

En el caso del electrodo de grafito, la detección del 1-naftol se realizó en un intervalo de detección de 10-50 μM a un potencial de 0.3789 V y un límite de detección de 1.74×10^{-5} M y una sensibilidad de 0.0261 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$, los resultados de la volta amperometría de pulso diferencial se muestran en la Figura 23. El corrimiento del potencial de oxidación puede deberse a cuestiones de transferencia de masa en la superficie del electrodo o ensuciamiento de la misma superficie.

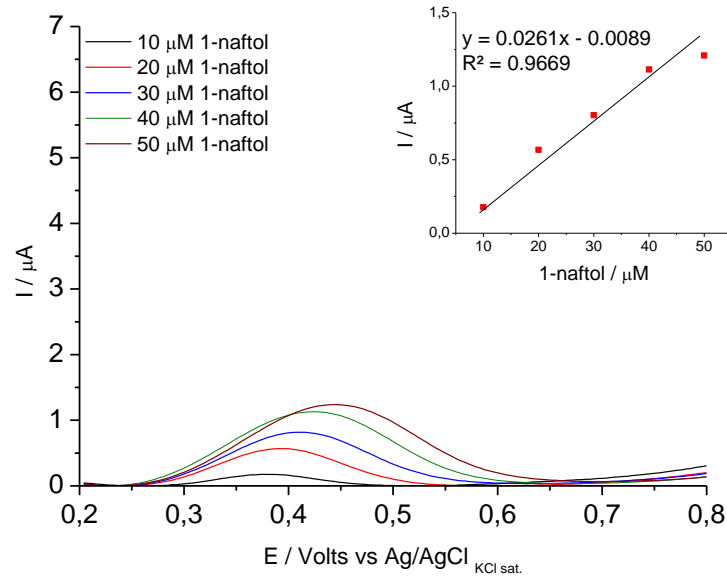


Figura 23 Determinación de 1-naftol por VPD con electrodo de grafito desnudo.

En el caso del electrodo modificado con NpSnO_2 , la detección del 1-naftol se realizó en un intervalo de detección de 1-7 μM a un potencial de 0.3781 V y un límite de detección de 1.12×10^{-7} M y una sensibilidad de $0.1121 \mu\text{A}/\mu\text{M}$, los resultados de la voltamperometría de pulso diferencial se muestran en la Figura 24.

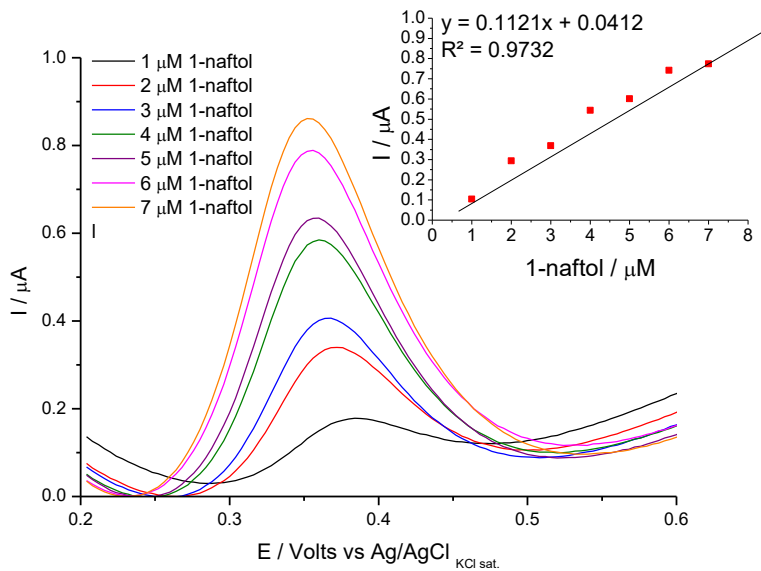


Figura 24 Determinación de 1-naftol por VPD con electrodo de grafito modificado con NP SnO_2 .

La alta sensibilidad de este electrodo se puede explicar en base al incremento del área superficial que presenta las nanopartículas de SnO_2 y a la conductividad del material, mejorando el desempeño del electrodo de grafito modificado para la detección del 1-naftol en un menor intervalo de concentración.

En el caso del electrodo de grafito modificado con nanoflores de SnO_2 , mostro un intervalo de detección de 1-7 μM a un potencial de 0.3400 V y un límite de detección de 7.37×10^{-6} M y una sensibilidad de $0.1195 \mu\text{A}/\mu\text{M}$, los resultados de la voltamperometría de pulso diferencial se muestran en la Figura 25.

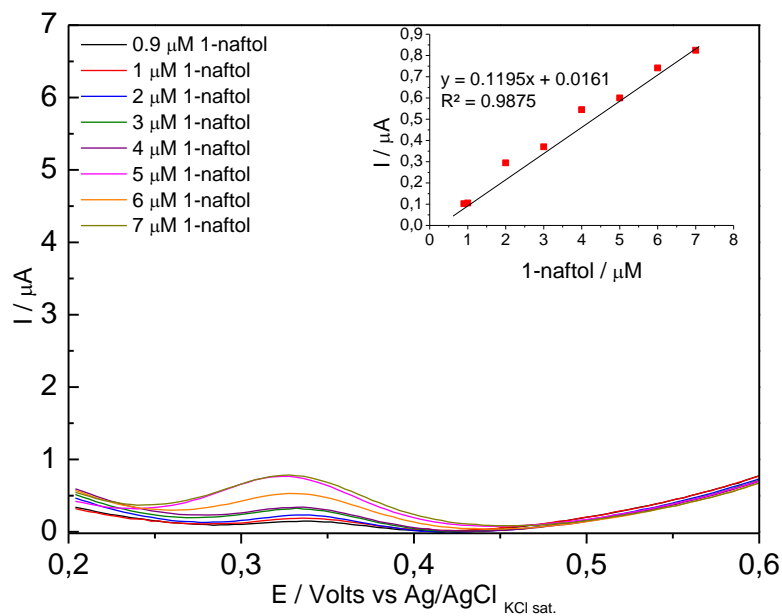


Figura 25 Determinación de 1-naftol por VPD con electrodo de grafito modificado con NF SnO_2 .

El desplazamiento en el potencial de oxidación del 1-naftol puede deberse al cambio de morfología que presenta las partículas de SnO_2 ; pero la sensibilidad del sistema es igual para las partículas con morfología de esferas y las con morfología de flores.

En el caso de los nanomateriales de SnO_2 con morfología de flores fueron dopados con Zn y Co a diferentes % atómicos. En el caso de las pruebas de detección de los electrodos modificado nanoflores de SnO_2 dopados con Zn, se observó una disminución de la sensibilidad en la detección de 1-naftol con respecto al incremento de la concentración del dopante. Los voltamperogramas de pulso diferencial del

electrodo modificado con $\text{NFSnO}_2\text{-Zn}$ 2-15 % se muestran en la figura 26. Mostrando que la oxidación del 1-naftol se lleva a cabo a un potencial de 0.3904 V, con una sensibilidad de $0.1529 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ y un límite de detección de $4.41 \times 10^{-7} \text{ M}$. Los resultados de sensibilidad, potencial de oxidación y límite de detección de los materiales dopados con Zn se resumen en la tabla 7.

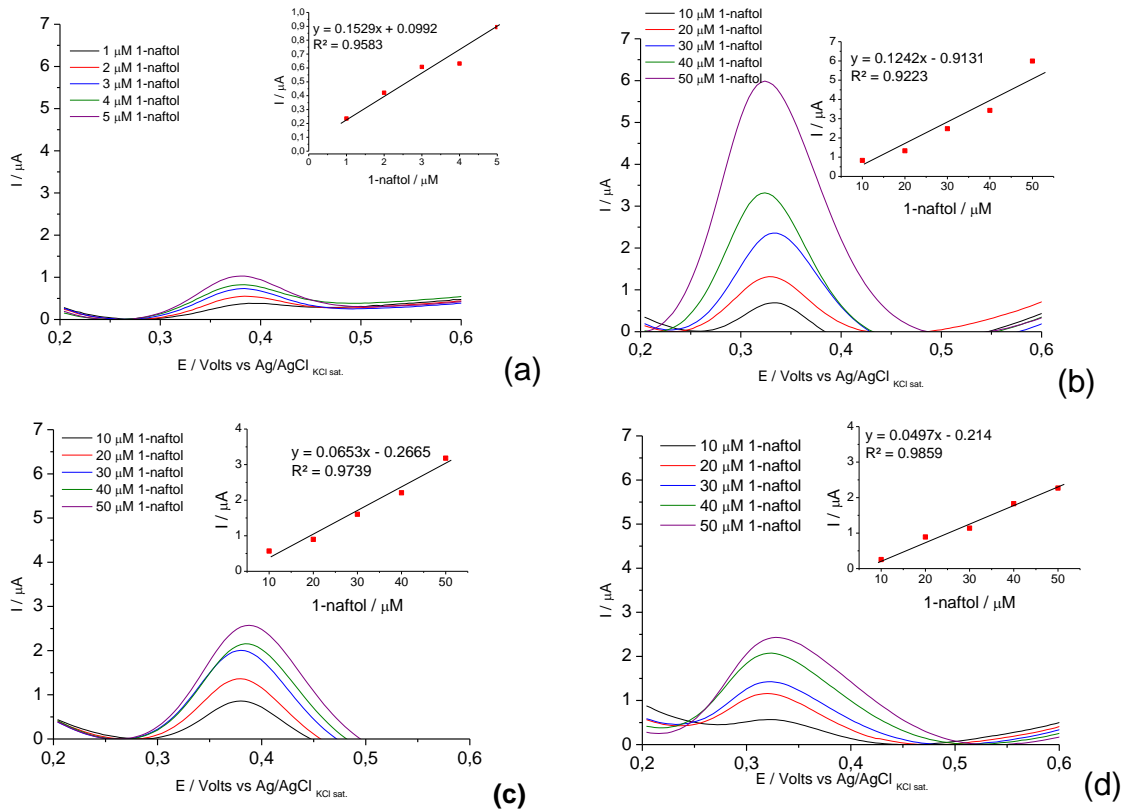


Figura 26 Determinación de 1-naftol por VPD con electrodo de grafito modificado con $\text{SnO}_2\text{:Zn}$ xx % 26 a con Zn 2 % atómico. 26 b con Zn 5 % atómico. 26 c con 10 % atómico. 26 d con Zn 15 % atómico.

% at. de Zn	Intervalo de detección (μM)	Potencial de oxidación (Volts)	Sensibilidad (μA/μM)	Límite de detección (Molar)
1 Partículas	1-7	0.3781	0.1121	1.12x10 ⁻⁷
2 Flores	1-7	0.3400	0.1195	0.74x10 ⁻⁷
2	1-7	0.3904	0.1529	4.41x10 ⁻⁷
5	10-50	0.3332	0.1242	4.46x10 ⁻⁷
10	10-50	0.3790	0.0653	6.65x10 ⁻⁷
15	10-50	0.3240	0.0497	0.18x10 ⁻⁷

Tabla 7 Efecto del dopaje con Zn sobre la actividad electrocatalítica de las NF-SnO₂ en la detección electroquímica de 1-naftol.

Conclusiones

- Optimización de los valores de los parámetros de síntesis se realizaron en el presente estudio para obtener sistemáticamente dos tipos diferentes de morfologías de partículas de SnO_2 por método hidrotérmico: nanopartículas y aglomerados como flores compuestas de nanovarillas.
- Diferentes variables fueron experimentadas (cantidad de NaOH , SnCl_4 , etanol, tiempo de calentamiento, el número de procedimientos de recarga) con el fin de ajustar el tamaño y el aspecto de cada morfología. Imágenes TEM revelan la naturaleza monocristalina única de la nanovarilla mientras que las nanopartículas presentan una morfología menos cristalina de forma anular.
- Los resultados UV-Vis DRS muestran un ligero cambio de los valores de band-gap con la morfología, mientras que los espectros de emisión presentan fuertes cambios. Esto se debe principalmente a los efectos de tamaño y forma.
- Los parámetros optimizados para la síntesis de una morfología determinada para los materiales de SnO_2 abren caminos a varias aplicaciones como la optoelectrónica o sensores electroquímicos que utilizan determinadas caras de superficies de las nanopartículas.
- Es posible insertar dopantes en la celda unitaria del SnO_2 por el procedimiento hidrotérmico.
- La inserción de dopante Zn tiene consecuencias en la morfología, estructura y propiedades en materiales de SnO_2 .
- El SnO_2 presenta actividad electrocatalítica para la oxidación y detección de 1-naftol empleando como electrolito Na_2SO_4 , donde no se observó cambios en la sensibilidad, ni en el intervalo de detección con respecto al cambio en la morfología de las partículas de SnO_2 .
- El dopaje con Zn de las nanoflores de SnO_2 disminuye la sensibilidad de los electrodos de trabajo con respecto al incremento de la concentración de zinc, así como presenta cambios en el límite de detección del 1-naftol.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 The surface science of Metal Oxides V.E.Henrich, P.A. Cox ISBN 0-521-44389-X
- 2 Metals and non-metals N-m05-12 (© N. Saunders 2000)
- 3 Biochem. J. (1984) 219, 1-14 Printed in Great Britain
- 4 Y. Zhang, A. Kolmakov, Y. Lilach, M. Moskovits, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 1923.
- 5 E.N. Dattoli, Q. Wan, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, W. Lu, Nano Lett. 7 (2007) 2463.
- 6 Z. Li, H. Wang, Z. Qin, Vacuum 83 (2009) 1340.
- 7 Electrochimica Acta 83 (2012) 478– 484
- 8 Matthias Batzill, Ulrike Diebold, Progress in Surface Science 79 (2005) 47–154
- 9 Y. Zhang, A. Kolmakov, Y. Lilach, M. Moskovits, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 1923.
- 10 J. Xu, D. Wang, L. Qin, W. Yu, Q. Pan, Sens. Actuators B 137 (2009) 490.
- 11 E.N. Dattoli, Q. Wan, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, W. Lu, Nano Lett. 7 (2007) 2463.
- 12 Z. Li, H. Wang, Z. Qin, Vacuum 83 (2009) 1340.
- 13 Y. Wang, J.Y. Lee, H.C. Zeng, Chem. Mater. 17 (2005) 3899.
- 14 J. Hu, Y. Bando, Q. Liu, D. Golberg, Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 493.
- 15 C. Kim, M. Noh, M. Choi, J. Cho, B. Park, Chem. Mater. 17 (2005) 3297.
- 16 D.F. Zhang, L.D. Sun, J.L. Yin, C.H. Yan, Adv. Mater 15 (2003) 1022e1025.
- 17 R. Sanchez Zeferino, U. Pal, R. Meléndrez, H.A. Durán-Muñoz, M. Barboza Flores, J. Appl. Phys. 113 (2013) 064306.
- 18 Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 4009-4015
- 19 Electrochimica Acta 83 (2012) 478– 484