



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN
NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**“ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE
NANOPOLVOS DE ÓXIDO DE ZINC SINTETIZADOS MEDIANTE
PRECIPITACIÓN HOMOGÉNEA Y MICROEMULSIONES”**

TESIS

Que presenta:

M en C. Ana María Pineda Reyes

Para obtener el grado de:

Doctora en Ciencias

En:

Nanociencias y Nanotecnología

Directora de tesis:

Dra. María de la Luz Olvera Amador

RESUMEN

Las notables propiedades del óxido de zinc (ZnO) y la versatilidad de su morfología entre otras características de gran importancia para las aplicaciones industriales, han permitido una particular atención en la obtención del ZnO nanoestructurado. Este material es considerado como uno de los óxidos metálicos más importantes a nivel nanoescala, particularmente debido a sus propiedades eléctricas y ópticas; todo ello ha demandado el estudio de la preparación y el control de las nanopartículas. Las aplicaciones del ZnO se basan en las propiedades físicas y químicas que dependen del tamaño, forma, defectos superficiales, polidispersión, así como de su estructura cristalina, entre otras. Por otro lado, las propiedades de las partículas dependen de los métodos de síntesis empleados, los cuales buscan controlar las propiedades del ZnO.

Diferentes métodos de preparación han sido usados por varios investigadores como sol-gel, precipitación homogénea, descomposición térmica, calentamiento por microondas convencional o asistido, hidrotermal, entre otros, sin embargo, se presenta una variación importante entre una técnica y otra, derivando en un amplio rango de variación en el tamaño de partícula que puede oscilar desde 5 hasta 500 nm. En los últimos años, la literatura científica ha evidenciado un especial interés en utilizar métodos de síntesis que permiten un mejor control de las propiedades del ZnO. Al respecto, se han intentado diferentes alternativas, como es el caso del aumento del número de variables estudiadas, el uso de métodos asistidos y la adición de diversos coadyuvantes, entre otros.

Entre las principales aplicaciones del ZnO nanoestructurado, podemos mencionar a los dispositivos emisores de luz de onda corta, celdas solares, sensores de gases, detectores UV, transductores piezoeléctricos, materiales electroluminiscentes y fotoluminiscentes, biodetectores, transistores de alta movilidad de electrones, nanoestructuras electrónicas, etc.

En el presente trabajo, dos técnicas de preparación de nanopolvos de ZnO fueron evaluadas con el objetivo de comparar las propiedades de los polvos entre sí. En fechas recientes la técnica de precipitación homogénea ha dado lugar a la obtención de partículas con un tamaño del orden de 25 nm de polidispersión amplia, en su mayoría con una estructura tipo wurtzita hexagonal de morfología preferentemente esférica. Por su parte la técnica a través de microemulsiones proporciona una nueva ruta que puede ser novedosa para la obtención de materiales nanoestructurados, de tamaño uniforme y polidispersión estrecha. Si bien, este grupo de investigación ha explorado la técnica de precipitación homogénea, no así el efecto de otras variables y su comparación con otra metodología de síntesis que también es a través de una precipitación. Estamos interesados en obtener polvos de ZnO con un tamaño de partícula mínimo con una distribución reducida, utilizando la técnica de precipitación homogénea y mediante microemulsiones.

La preparación de los nanopolvos de ZnO para el caso de precipitación homogénea utilizó como materiales de partida acetato de zinc y nitrato de zinc como fuente de zinc y como agentes precipitantes hidróxido de sodio, carbonato de amonio e hidróxido de amonio. Como solventes se utilizaron agua desionizada, metanol y etanol, separadamente. En el caso de precipitación a través de microemulsiones se utilizó como material de partida, acetato de zinc e hidróxido de sodio, ambos disueltos en agua desionizada. Ambas técnicas forman un precipitado que es secado a 100°C en un horno convencional y calcinado a 400 y 800 °C, según la técnica de síntesis. Los polvos fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y de transmisión con el fin de estudiar las propiedades físicas de los mismos.

ABSTRACT

The remarkable properties of zinc oxide (ZnO) and the versatility of its morphology, among other main characteristics for industrial applications, have increased the interest in obtaining nanostructured ZnO. This material is considered as one of the most important metallic oxides at the nanoscale-level, particularly due to its electrical and optical properties. This fact has demanded more studies on the preparation and control of the ZnO nanoparticles. The ZnO applications are based on their physical and chemical properties, which depend on the size, shape, surface defects, polydispersion, as well as its crystalline structure, among others. On the other hand, the properties of the particles depend on the synthesis methods used, which seek to control the ZnO properties.

Several research groups have used different preparation methods, such as sol-gel process, homogeneous precipitation, thermal decomposition, conventional or assisted microwave heating, hydrothermal method, among others. However, there is a significant variation among the different preparation methods, resulting in a wide particle size that can range from 5 to 500 nm. In recent years, the scientific literature has evidenced a special interest in using synthesis methods that allow a better control of the physical properties of ZnO. In this regard, different alternatives have been tried, such as the increase in the number of variables studied, the use of assisted methods, and the addition of diverse adjuvants, among others.

In general, many applications for ZnO in different form are reported, among these it can be mentioned the following: short-wavelength light-emitting devices, solar cells, gas sensors, UV detectors, piezoelectric transducers, electro- and photoluminescent materials, biodetectors, high electron mobility transistors, electronic nanostructures, etc.

In the present work, two techniques of preparation of ZnO nanopowders were evaluated in order to compare the physical properties of the obtained powders. Recently, the homogeneous precipitation technique has given rise to particles with a size of the order of 25 nm of wide distribution, mostly with a hexagonal wurtzite type structure with a dominant spherical morphology. On the other hand, the technique via microemulsions,

provides a new route that can be novel for the obtaining nanostructured materials, with small particle size and narrower distribution. Although, this research group has explored the homogeneous precipitation technique previously, are missing more studies on the effect of other variables, as well as the comparison of the physical properties of the ZnO nanopowders with other methodologies of synthesis, based on a precipitation process as well. In this regard, in this work we are reporting the influence of the different variables studied on the physical characteristics of ZnO powders synthesized by the two mentioned techniques. Additionally, a comparative analysis of the results is presented.

For preparing the ZnO nanopowders by the homogeneous precipitation technique, the starting materials were, zinc acetate and zinc nitrate, as Zn source. As precipitating agents, sodium hydroxide, ammonium carbonate, and ammonium hydroxide were used; and as solvents, deionized water, methanol and ethanol. In the case of precipitation through microemulsions, zinc acetate and sodium hydroxide, both dissolved in deionized water, were used as the starting material. In both techniques a precipitate was obtained, which is dried at 100 ° C in a conventional oven and calcined at 400 and 800 ° C, according to the synthesis technique. The powders were characterized by X-ray diffraction techniques, scanning electron microscopy and transmission, in order to study the physical properties of the powders.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **-CONACYT-** por el apoyo económico parcial otorgado a través de la beca número 267478, durante mis estudios de Doctorado.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN), Unidad Zacatenco, por abrirme sus puertas y brindarme las facilidades para desarrollar este trabajo de tesis que me permitió fortalecer el conocimiento hacia el extenso camino de la Investigación.

Quiero agradecer en especial a mi asesora la **Dra. Maria de La Luz Olvera**, quien en momentos críticos me brindó su apoyo y comprensión, y que decir de su paciencia, confianza y calidad humana, siendo clave importante en la conclusión de este trabajo de tesis. Gracias infinitas por aceptarme en su grupo de investigación.

A la **Dra. Josefina Barrera Cortés**, por la invaluable oportunidad de iniciar mis estudios de doctorado en esta Institución y que, por situaciones adversas, el proyecto no se pudo concluir.

A todos mis **maestros**, por compartir sus conocimientos en favor de fortalecer el conocimiento en el área de Nanociencias y la Nanotecnología.

Al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica **-LANE-** del CINVESTAV, por el apoyo brindado en la caracterización del material, en especial a Josué Romero, Daniel Bahena y Jorge Roque.

Al **Laboratorio de Rayos X**, Sección de Electrónica del Estado Sólido, por el apoyo brindado en la caracterización del material, en especial a Adolfo Tavira.

“A todos los que me acompañaron en este camino brindando en mayor o menor medida su apoyo intelectual y/o humano, mis más sinceros y profundos agradecimientos”.

DEDICATORIAS

A **Dios**, a quien en estos momentos de mi vida siento más cerca y puedo ser más sensible a sus enseñanzas.

A **mi madre**[†], quien con su ejemplo me enseñó el amor a Dios, a mi familia y a mis semejantes, y que aún no se ha ido del todo de mi vida, descansa en Paz Madre adorada!

A **mi padre**, por mostrarme la bondad, la fuerza y la ayuda incondicional hacia mis semejantes, grabando en mi nobleza y humildad.

A las Madres **Auxiliadora de la Torre** y **María de la Luz Hernández Lima**, quienes sin esperar nada a cambio me brindaron palabras de motivación, fe y esperanza para que siguiera adelante en este camino que Dios tiene preparado para mí.

A **Jacobo Martínez Reyes**, por compartir sus conocimientos y palabras de aliento a lograr este sueño, hoy hecho realidad.

“Desearía escribir el nombre de cada una de las personas a quienes les dedico el presente trabajo, por que hicieron posible su culminación, no obstante, los llevaré a cada uno tatuados en mi corazón”.

CONTENIDO DE FIGURAS

Fig. 2.1. Estructura cristalina del ZnO ($a= 3.2495 \text{ \AA}$ y $c= 5.2069 \text{ \AA}$) [11].....	10
Fig. 2.2. Procedimiento esquemático de la ruta 1 por microemulsiones [21]	19
Fig. 3.1. Etapas de síntesis de nanopulvos de ZnO	28
Fig. 3.2. Clasificación de Winsor y secuencia de fases en microemulsiones [3]	33
Fig. 3.3. Barridos unidimensionales de concentración -Span 20, 80, 85 y Tween 80.....	34
Fig. 3.4. Barrido unidimensional de concentración -Tween 20.....	35
Fig. 3.5. Diagrama de fases pseudo-ternario de sistemas surfactante/aceite de emú/agua/	37
Fig. 3.6. Sistemas SOW surfactante/aceite de emú/agua.....	39
Fig. 3.7. Barrido unidimensional de HLB	40
Fig. 3.8. Diagrama de fases pseudo-ternario de sistemas Span-Tween 80/aceite de emú/solución acuosa de acetato de zinc o hidróxido de sodio	42
Fig. 3.9. Diagrama de fases pseudo-ternario de los sistemas microemulsionados Span-Tween 80/aceite de emú/solución acuosa de acetato de zinc o hidróxido de sodio.....	44
Fig. 3.10. Sistemas microemulsionados con aceite de emú.....	44
Fig. 3.11. Esquema de síntesis de ZnO por dos rutas: primera (a) y segunda (b)	45
Fig. 3.12. Síntesis de ZnO por la ruta 2	46
Fig. 3.13. Diagrama de fase pseudo-ternario de sistemas surfactante/aceite de emú/agua .	48
Fig. 3.14. Síntesis de ZnO por la ruta 1	48
Fig. 4.1. Precipitados obtenidos de la síntesis por PH.....	55
Fig. 4.2. Gráficas-respuesta de Taguchi para el rendimiento obtenido de la síntesis de polvos de ZnO mediante Precipitación Homogénea	57
Fig. 4.3. Difractogramas de polvos de ZnO obtenidos por Precipitación Homogénea	58
Fig. 4.4. Gráficas-respuesta de Taguchi para el tamaño de partícula promedio de polvos de ZnO obtenidos mediante Precipitación Homogénea.....	61
Fig. 4.5. Micrografías de SEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando NaOH como agente precipitante	62
Fig. 4.6. Micrografías de SEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante	64

Fig. 4.7. Micrografías de SEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea de los experimentos elaborados con NH ₄ OH.....	65
Fig. 4.8. Micrografías de SEM de polvos de ZnO de las muestras S5, 15 y 18	66
Fig. 4.9. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando NaOH como agente precipitante	67
Fig. 4.10. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando (NH ₄) ₂ CO ₃ como agente precipitante.....	68
Fig. 4.11. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando NH ₄ OH como agente precipitante.....	69
Fig. 4.12. Micrografías de HR-TEM (a), patrón SAED (b) de nanopulvos de ZnO de la muestra S3	70
Fig. 4.13. Micrografías de HR-TEM (a y b), patrón SAED (c) de nanopulvos de ZnO de la muestra S15	70
Fig. 4.14. Micrografías de HR-TEM (a), profile (b) y patrón SAED (c) de nanopulvos de ZnO de la muestra S6	70
Fig. 4.15. Espectros de rayos X-EDS de la muestra S3.....	71
Fig. 4.16. Difractogramas de polvos de ZnO obtenidos mediante microemulsiones	75
Fig. 4.17. Micrografías de SEM de polvos de ZnO sintetizados por microemulsiones a través de la ruta 1.....	76
Fig. 4.18. Micrografías de SEM de los polvos de ZnO sintetizados por Microemulsiones.....	78
Fig. 4.19. Distribución del tamaño de partícula por análisis TEM de polvos sintetizados por la ruta 1	80
Fig. 4.20. Distribución de tamaño de partícula por análisis TEM de polvos sintetizados por la ruta 1.....	80
Fig. 4.21. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizados por Microemulsiones a través de la ruta 1.....	81
Fig. 4.22. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizados por Microemulsiones de las muestras M5 y 23	82
Fig. 4.23. Distribución de tamaño de partícula por análisis TEM de polvos sintetizados por la ruta 2.....	82
Fig. 4.24. Espectros de rayos X-EDS de la muestra M32	83
Fig. 4.25. Micrografías de SEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea (der.) y Microemulsiones (izq.).....	88

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 2.1. Contribuciones de algunos métodos de síntesis de ZnO.....	14
Tabla 2.2. Síntesis de ZnO utilizando diversos precursores y agentes precipitantes.....	15
Tabla 3.1. Lista de reactivos químicos.....	29
Tabla 3.2. Parámetros de síntesis de ZnO por Precipitación Homogénea.....	31
Tabla 3.3. Arreglo ortogonal $L_{18} (2^1 \times 3^7)$	31
Tabla 3.4. Surfactantes utilizados en el barrido de formulación, marca Sigma-Aldrich....	34
Tabla 3.5. Fases formadas para concentraciones de 20 a 40%, según Winsor.....	36
Tabla 3.6a. Comportamiento de fases de sistemas SOW con diferentes surfactantes.....	37
Tabla 3.6b. Comportamiento de fases de sistemas SOW con Span 80.....	38
Tabla 3.6c. Comportamiento de fases de sistemas SOW con Span 85 y Tween 80.....	39
Tabla 3.7. Comportamiento de Sistemas Microemulsionados de aceite de emú/ surfactante/ solución.....	43
Tabla 3.8. Microemulsiones bicontinuas de aceite emú/surfactante/solución.....	49
Tabla 4.1. Rendimiento de polvo de ZnO sintetizado por Precipitación Homogénea.....	56
Tabla 4.2. Tamaño de cristalitas estimados de los espectros de DRX y la ecuación de Scherrer.....	60
Tabla 4.3a. Distribución y tamaño de partícula estimados de las imágenes de SEM de polvos de ZnO, utilizando NaOH como agente precipitante.....	62
Tabla 4.3b. Distribución y tamaño de partícula estimados de las imágenes de SEM de polvos de ZnO, utilizando $(NH_4)_2CO_3$ como agente precipitante.....	63
Tabla 4.3c. Distribución y tamaño de partícula estimado de las imágenes de SEM de polvos de ZnO, utilizando NH_4OH como agente precipitante.....	65
Tabla 4.4. Peso y composición atómica de muestras sintetizadas por Precipitación Homogénea.....	71
Tabla 4.5. Rendimiento de polvo de ZnO sintetizado por microemulsiones.....	73
Tabla 4.6. Tamaño de partícula por la ecuación de Scherrer.....	74
Tabla 4.7. Tamaño de partícula de sistemas con 50% de surfactante Vs. las relaciones WSR y WOR.....	76
Tabla 4.8a. Distribución y tamaño de partícula de polvos de ZnO.....	77

Tabla 4.8b. Distribución y tamaño de partícula de polvos de ZnO	79
Tabla 4.9. Peso y composición atómica de algunas muestras sintetizadas por Microemulsiones.....	84
Tabla 4.10. Variables de síntesis de polvos de ZnO por Precipitación Homogénea y Microemulsiones.....	85
Tabla 4.11. Características estructurales de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea y Microemulsiones.....	86
Tabla 4.12. Correlación de variables y la morfología de polvos de ZnO	86
Tabla 4.13. Características morfológicas de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea y Microemulsiones.....	87
Tabla 4.14. Características de nanopolvos de ZnO por TEM de formas nanoesféricas	88
Tabla 4.15. Rendimiento y costos.....	90

CONTENIDO

RESUMEN	I
ABSTRACT.....	III
AGRDECIMIENTOS.....	V
DEDICATORIAS	VII
CONTENIDO DE FIGURAS	VIII
CONTENIDO DE TABLAS	X
CAPÍTULO	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivos.....	4
1.1.1. Objetivo General.....	4
1.1.2. Objetivos específicos	4
1.2. Metas	5
1.3. Estructura del Trabajo.....	5
1.4. Trabajos científicos publicados y participaciones en congresos	6
Referencias	7
CAPÍTULO II	9
2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1. Óxido de Zinc, ZnO.....	9
2.2. Métodos de Síntesis.....	12

2.3.	Síntesis de Óxido de Zinc	14
2.4.	Síntesis por precipitación homogénea	16
2.5.	Síntesis por Microemulsión	17
2.6.	Antecedentes.....	20
2.6.1.	Método de Síntesis por Precipitación Homogénea	20
2.6.2.	Método de Síntesis por Microemulsiones.....	21
	Referencias	23

CAPÍTULO III..... 27

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 27

3.1.	Etapa 1: Precipitación Homogénea.....	29
3.1.1.	Preparación de Soluciones.....	29
3.1.2.	Diseño Experimental por el Método de Taguchi	29
3.1.3.	Síntesis de Nanopulvos de ZnO por Precipitación Homogénea	30
3.1.4.	Recuperación de los nanopulvos de ZnO	31
3.2.	Etapa 2: Formación de una Microemulsión “agua en aceite (W/O).....	32
3.2.1.	Barridos Unidimensionales de Concentración a 40 °C.....	33
3.2.2.	Diagrama de Fases Pseudo-ternario SOW	36
3.2.3.	Barridos Unidimensionales de HLB	40
3.2.4.	Diagrama de Fases Pseudo-ternario a 60 °C y HLB 9.7.....	41
3.2.5.	Síntesis de Nanopulvos de ZnO Mediante Microemulsiones W/O	44
3.2.6.	Microemulsiones Bicontinuas W/O.....	46
3.3.	Caracterización de Nanopulvos de ZnO	49
3.3.1.	Difracción de Rayos X, XRD	49
3.3.2.	Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.....	50
3.3.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM.....	51
3.3.4.	Espectroscopia de Energía Dispersiva, EDS	51
	Referencias	52

CAPÍTULO IV..... 54

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 54

4.1	Etapa 1: Síntesis de Nanopulvos de ZnO por Precipitación Homogénea.....	54
4.1.1	Caracterización de Nanopulvos de ZnO por DRX Sintetizados por Precipitación Homogénea.....	56
4.1.2	Análisis por el Método de Taguchi de Nanopulvos de ZnO Sintetizados por Precipitación Homogénea.....	60
4.1.3	Caracterización de Nanopulvos de ZnO por SEM Sintetizados por Precipitación Homogénea.....	61
4.1.4	Caracterización de Nanopulvos de ZnO por TEM Sintetizados por Precipitación Homogénea.....	66
4.1.5	Caracterización de Nanopulvos de ZnO por EDS Sintetizados por Precipitación Homogénea.....	71
4.2	Etapa 2: Síntesis de Nanopulvos de ZnO por Microemulsiones	72
4.2.1	Caracterización de Nanopulvos de ZnO por DRX Sintetizados por	

Microemulsiones	73
4.2.2 Caracterización de polvos de ZnO por SEM sintetizados por Microemulsiones ..	76
4.2.3 Caracterización de Nanopolvos de ZnO por TEM sintetizados por Microemulsiones	79
4.2.4 Caracterización de polvos de ZnO por EDS sintetizados por Microemulsiones...	81
4.3 Etapa 3: Análisis Comparativo de las Propiedades de Nanopolvos de ZnO Sintetizados mediante Precipitación Homogénea y Microemulsiones	84
4.3.1 Análisis Comparativo de las Propiedades Estructurales.....	85
4.3.2 Análisis Comparativo de las Propiedades Morfológicas	86
4.3.3 Análisis Comparativo del Tamaño y la Distribución de Partícula por TEM.....	86
4.3.4 Análisis Comparativo del Rendimiento, tiempos de proceso y costos	89
Referencias	90
 CAPÍTULO V	 92
5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	92
5.1 Conclusiones.....	93
5.2 Trabajos Futuros	94
ANEXOS.....	96
Anexo 1: Difractogramas correspondientes a nanopolvos de ZnO obtenidos por el método de Precipitación Homogénea.....	96
Anexo 2: Espectros correspondientes a nanopolvos de ZnO calcinados, obtenidos por el método de Precipitación Homogénea.....	101
Anexo 3: Difractogramas correspondientes a nanopolvos de ZnO obtenidos por el método de Microemulsiones y calcinados a 800 °C, así como polvos secados a 100 °C por 1 hora de las muestras M21 y 7.....	103
Anexo 4: Espectros de algunas muestras de nanopolvos de ZnO calcinados, obtenidos por el método de Microemulsiones.....	110
 APÉNDICES	 113
Apéndice A: Synthesis of ZnO nanoparticles from water-in-oil (w/o) microemulsions ..	113
Apéndice B: Nanoparticles of Zinc Oxide Obtained by Water in Oil Microemulsion System	120
Apéndice C: Sensing properties of pellets based on mesoporous structures of ZnO	124
Apéndice D: Synthesis and Characterization of ZnO Powders by Homogeneous Precipitation from Different Precursors.....	131

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los óxidos semiconductores más importantes que presentan interesantes propiedades optoelectrónicas es el óxido de zinc (ZnO) [1]. Éste posee características muy relevantes, como son: conductividad tipo n, propiedades eléctricas controlables mediante su impurificación intencional, un amplio ancho de banda (~ 3.3 eV), energía de enlace del excitón libre grande (~ 60 meV), entre otras [2,3]. La versatilidad de sus propiedades físicas es de gran interés científico para diferentes aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, en el campo de la optoelectrónica como sensores de gases, diodos emisores de luz, fotodetectores, capas antirreflejantes, electrodos transparentes, espejos térmicos, entre otras [2].

Adicionalmente a las aplicaciones optoelectrónicas, el óxido de zinc tiene un amplio potencial en diversas aplicaciones en otros campos, por ejemplo en la medicina para detectar el colesterol a través de biosensores [4-6], en la industria farmacéutica en protectores solares, pastas y yesos para el tratamiento de heridas [7,8]; en especial en el campo de la cosmética, en cremas solares como filtro de radiaciones ultravioleta [9], además de aplicaciones en la salud, la electrónica y el deporte; recientemente y debido a su estabilidad térmica y física, bajo costo y sostenibilidad ambiental, el ZnO es muy atractivo en el sector textil para la fabricación de fibras multifuncionales y muy resistentes mecánicamente [10].

El ZnO también puede ser considerado como una adecuada alternativa del dióxido de titanio, porque presenta buena actividad fotocatalítica [10]. Por otro lado, el óxido de zinc se utiliza como aditivo en varios materiales y/o productos para modificar alguna propiedad física, incluyendo cerámica plástica, lubricantes de caucho de cemento a base de vidrio, pinturas, ungüentos, pigmentos para sellar, alimentos, baterías, etc. [11].

Es bien sabido que el ZnO se puede sintetizar en cualquier presentación, esto es, en forma de películas delgadas o gruesas, polvos, o bien de forma masiva o volumétrica; y en cualesquiera de estas formas se puede presentar en forma nanoestructurada. El interés tecnológico del ZnO nanoestructurado se debe a que es uno de los materiales que presenta mayor número de nanoestructuras, como son, nanovarillas, nanohilos, nanofibras, nanoflores, nanobarras, nanocables, nanohojuelas, nanoplacas, y muchas otras estructuras más; dando lugar a diversos nanosistemas como: dispositivos optoelectrónicos, biosensores, como pigmentos en pinturas, etc. Como ejemplo se puede citar la estructura tipo flor para su aplicación en sensores de gases, la cual tiene una alta sensibilidad y un buen límite de detección [4,10].

Las propiedades del ZnO dependen fuertemente de su estructura cristalina, tamaño de grano, compactación, entre otros; así que el control de la estructura implica conocer y controlar de forma adecuada el método de preparación. En otras palabras, los métodos de síntesis permiten obtener y controlar el tamaño y la morfología, a través del control de los parámetros físicos y químicos.

Las exigencias de la tecnología actual requieren de optimizar los procesos de síntesis con el objetivo de potencializar las propiedades de los materiales, como, la pureza química, la morfología, el tamaño de partícula y su distribución, entre otros. Diversas metodologías para la obtención de nanopartículas han sido utilizadas, tales como: procesos sol-gel, síntesis hidrotérmica, precipitación homogénea o química, pirólisis por pulverización, evaporación térmica, descomposición térmica, microondas, depósito por baño químico, microemulsiones, métodos en fase gaseosa, co-precipitación química, entre otras [2,12]. Todas las técnicas de síntesis tienen ventajas y desventajas respecto de una sobre las otras y son empleadas dependiendo del tipo de nanoestructuras que se desea obtener, del medio en el cual se dispersa el material, de los recursos disponibles, etc.

Estudios recientes de síntesis de ZnO por precipitación homogénea han mostrado la posibilidad de obtener tamaños de partículas del orden de 25 nm con una amplia polidispersión, implicando la implementación de otras variantes al proceso para obtener reducciones en el tamaño de partícula. Por otro lado, en el caso de síntesis de ZnO por microemulsiones han permitido la obtención de tamaños de partículas monodispersas hasta

de 6 nm. Ambas técnicas se han utilizado en la producción de nanopartículas de diversas formas y tamaños.

La fabricación de nanopartículas en forma fácil y con bajo costo es actualmente un gran reto en el desarrollo de rutas alternativas que sean respetuosas con el medio ambiente y con el ser humano y otros seres vivos. No obstante, de que existen varias nanoestructuras de ZnO que se han fabricado, la distribución del tamaño de partícula puede ser aún optimizado, así como el control de su morfología, a pesar de la existencia de diversos métodos de obtención.

En el presente trabajo se estudiaron dos métodos de síntesis diferentes, precipitación homogénea y microemulsiones para la obtención de nanopulvos de ZnO. Se estudiaron algunas de las propiedades de los polvos nanométricos de ZnO obtenidos por ambos métodos. Este nanomaterial es de gran importancia tecnológica, y sus propiedades dependen principalmente de su estructura cristalina, asimismo su morfología depende drásticamente del método de preparación. En este sentido, los polvos sintetizados se sometieron a un proceso de secado y a un tratamiento térmico posterior a su síntesis. Este último proceso es muy apropiado para mejorar la estructura de los nanocristales y uniformizar su tamaño. El estudio de la estructura cristalina, la morfología y el tamaño de las partículas se realizó mediante diferentes técnicas de caracterización, como son: la difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Adicionalmente, la caracterización química de las muestras fue analizada por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Es importante resaltar que en este trabajo se exploraron otras variables en la síntesis de polvos por precipitación homogénea, derivado de que se contaba con resultados de trabajos que anteceden a éste y que sirvieron de partida para su desarrollo; no así, para el caso de síntesis de polvos por microemulsiones, la cual da inicio con el desarrollo del mismo, partiendo desde la formulación hasta la determinación de las condiciones necesarias para establecer un sistema isotrópico y estable; sistema formulado con componentes que son compatibles con el medio ambiente y el ser humano, con la finalidad de Inspirar a nuevas líneas y áreas de investigación. Asimismo, es de resaltar el uso del aceite de emú como fase continua en la microemulsión, por su valioso uso en la industria farmacéutica y

cosmética, debido a sus propiedades particulares relacionadas con efectos potenciales sobre la salud y ventajas terapéuticas [13].

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Realizar un estudio comparativo de las propiedades físicas de los polvos nanométricos de ZnO sintetizados por los métodos de precipitación homogénea y microemulsiones.

1.1.2. Objetivos específicos

1. Obtener nanopolvos de ZnO por el método de precipitación homogénea y microemulsiones.
2. Caracterizar la estructura mediante difracción de rayos X para la confirmación de la fase.
3. Caracterizar la morfología mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM, y de barrido, SEM, y espectroscopía de energía dispersiva, EDS.
4. Optimizar las condiciones de síntesis de acuerdo a los resultados de la caracterización de los polvos.
5. Analizar comparativamente los resultados de la caracterización estructural y morfológica de los polvos de ZnO.
6. Discutir los resultados.

1.2. Metas

Las metas del presente trabajo fueron el desarrollo de un sistema microemulsionado de componentes bio-compatibles, utilizando surfactantes no iónicos para sintetizar nanopolvos de ZnO con estructura wurtzita hexagonal de tamaño nanométrico y distribución estrecha. La corroboración de los procedimientos ya establecidos en el grupo de investigación para la obtención de polvos de ZnO mediante el método de precipitación homogénea. La comparación de los nanopolvos procesados mediante microemulsiones con los obtenidos por el método de precipitación homogénea, realizando un estudio comparativo de sus propiedades estructurales y morfológicas a través de una discusión profunda de los resultados obtenidos, y finalmente proponer las perspectivas del trabajo.

1.3. Estructura del Trabajo

La distribución del presente trabajo se desarrolló en los siguientes capítulos:

En el capítulo I se proporciona la introducción donde se plantea la importancia del ZnO, su interés tecnológico y los objetivos del trabajo. En el capítulo II se describen las propiedades más importantes del ZnO, algunos aspectos teóricos relevantes, los métodos de síntesis comunes en la literatura, procurando poner especial énfasis en los métodos de precipitación homogénea y microemulsiones utilizados en este trabajo, asimismo el planteamiento de los antecedentes de dichos métodos. El capítulo III presenta las etapas del procedimiento experimental, el cual describe los métodos de síntesis empleados en la obtención de nanopolvos de ZnO, incluyendo las variables de estudio, las condiciones de síntesis, el diseño experimental para el método de precipitación homogénea, las sub-etapas para la síntesis por microemulsiones, la caracterización de los nanopolvos y sus técnicas; además de los equipos utilizados. En el capítulo IV se comentan los resultados obtenidos de las síntesis y se discuten los resultados. El capítulo V presenta las conclusiones y las posibles perspectivas de este trabajo. Adicionalmente, como documentos relevantes para este trabajo los anexos del 1 al 4. Finalmente, se presentan en los apéndices A, B, C y D las publicaciones derivadas de este trabajo de tesis

1.4. Trabajos científicos publicados y participaciones en congresos

A continuación, se enlistan los trabajos publicados derivados del trabajo de tesis y las participaciones en congresos internacionales.

Ana M. Pineda-Reyes, M. de la L. Olvera, “Synthesis of ZnO nanoparticles from water-in-oil (w/o) microemulsions”, *Materials Chemistry and Physics* (2017), *Materials Chemistry and Physics*, vol. 203 (2018), pp. 141-147.

A.M. Pineda y M. de la L. Olvera, “Nanoparticles of Zinc Oxide Obtained by Water in Oil Microemulsion System”. 2016 13th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE). 978-1-5090-3511-3/16/\$31.00 ©2016 IEEE.

R. Herrera-Rivera, **A.M. Pineda**, M. de la L. Olvera and A. Maldonado Sensing properties of pellets based on mesoporous structures of ZnO. *MRS Advances*, Available on CJO 2016 doi:10.1557/adv.2016.267.

A.M. Pineda, R. Herrera-Rivera, M. de la L. Olvera, “Synthesis and Characterization of ZnO Powders by Homogeneous Precipitation from Different Precursors”. 2014 11th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE). 978-1-4799-6230-3/14/\$31.00 ©2014 IEEE.

Congresos Internacionales:

A.M. Pineda, M. de la L. Olvera, “Fabrication of zinc oxide nanoparticles. Effect of synthesis variables”, XXV International Materials Research Congress, August 14-19, 2016, Cancun, Quinta Roo, México.

A.M. Pineda, M. de la L. Olvera, “Synthesis of ZnO nanoparticules by microemulsion route”, XXV International Materials Research Congress, August 14-19, 2016, Cancun, Quinta Roo, México.

A.M. Pineda, M. de la L. Olvera, “Study of homogeneous precipitation of Zinc Oxide”, XXIII International Materials Research Congress, August 17-21, 2014, Cancun, Quintana Roo, México.

A.M. Pineda, M. de la L. Olvera, “Effect of Zinc Precursors on the yield synthesis of ZnO powders”, XXIII International Materials Research Congress, August 17-21, 2014, Cancun, Quintana Roo, México.

Referencias

[1] D. Gültekin, M. Alaf & H. Akbulut, “Synthesis and Characterization of ZnO Nanopowders and ZnO-CNT Nanocomposites Prepared by Chemical Precipitation Route”, Proceedings of the 2nd International Congress APMAS2012, pp. 26-29, April 2012.

[2] J.Z. Marinho, F.C. Romeiro, S.C.S. Lemos, F.V. Motta, C.S. Riccardi, M.S. Li, E. Longo, & R.C. Lima, “Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature”, Journal of Nanomaterials, Doi:10.11/2012/427172, March 2012.

[3] C.K. Srikanth & P. Jeevanandam, “Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 486, pp. 677–684, July 2009.

[4] M. Willandera, Q.X. Zhao, Q.H. Hu, P. Klason, V. Kuzmin, S.M. Al-Hilli, O. Nur y Y.E. “Fundamentals and properties of zinc oxide nanostructures: Optical and sensing applications”, Superlattices and Microstructures, vol. 43, pp. 352–361, April 2008.

[5] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho y H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, Journal of Applied Physics, vol. 98, (102pp), August 2005.

[6] M. C. Vicente, “El Oxido de Zinc”, Recuperado de <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2009/11/03/eloxidodezinc>, Noviembre 2009.

[7] B. Ludi & M. Niederberger, “Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization”, Dalton Trans., vol. 42, pp. 12554–12568, April 2013.

[8] J. Pulit, J. Chwastowski, A. Kucharski & M. Banach, “Functionalization of textiles with silver and zinc oxide nanoparticles”, Applied Surface Science, vol. 385, pp. 543–553, November 2016.

[9] M. Miksits, C. Tiburtius, J. Kischkewitz, K. Bütje, A. Warth, F. Herzig & R. Langner, “Polvo de óxido de zinc neutro, de alta pureza, de un tamaño de partícula fino, procedimiento para su obtención y su uso”, N.º de publicación ES 2 085 707, Oficina española de Patentes y Marcas, España, Enero 1996.

[10] M.A. Arfaouia, P.I. Dolez, M. Dubé & É. David, “Development and characterization of a hydrophobic treatment for jute fibres based on zinc oxide nanoparticles and a fatty acid”, Applied Surface Science, vol. 397, pp. 19–29, November 2016.

- [11] P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen & R.k. Tamrakar, “Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method”, *Journal of radiation research and applied sciences*, vol. 8, pp. 433-438, April 2015.
- [12] D. Dasa, A. Kumar, D. Vishambhar, B. Ghosha, A. Pramanika, & S. Gupta, “Conditional optimisation of wet chemical synthesis for pioneered ZnO Nanostructures”, *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 9, pp. 26–30, January 2017.
- [13] A.M. Pineda, “Caracterización del perfil de ácidos grasos del aceite de emú (*Dromaius novaehollandia*)”, Trabajo de maestría, CIIDIR-OAXACA, 2010.

CAPÍTULO II

2. Marco Teórico

En los últimos años las aplicaciones nanotecnológicas han ganado un posicionamiento revolucionario en la tecnología debido a la manipulación de la materia a una escala menor de una micra, atrayendo un gran interés en la investigación y el uso de nanomateriales debido a su tamaño reducido (1-100 nm), así como en las nuevas estructuras que poseen propiedades biológicas, físicas y químicas significativamente mejoradas y en comparación con sus precursores moleculares. Esto ha priorizado la atención en el campo de la Nanociencia y la Nanotecnología, avanzando rápidamente como una rama de la ciencia multidisciplinaria, permitiendo integrar a la ingeniería con las ciencias de la biología, la química y la física, ampliando el campo de aplicación; tal es el caso de los nanomateriales reportados por su capacidad de potenciar las propiedades físicas de diversos materiales, sin embargo la síntesis de nanopartículas de formas y tamaños uniformes sigue siendo uno de los problemas principales en la obtención de las mismas a través de rutas sencillas. Como es el caso del ZnO, en el que se han adoptado diferentes métodos de síntesis con diferentes parámetros y varias condiciones de crecimiento, han sido exploradas con el fin de obtener diferentes formas de nanopolvos.

2.1. Óxido de Zinc, ZnO

El óxido de zinc es un compuesto químico de color blanco o ligeramente amarillento, se encuentra en la naturaleza en forma de mineral conocido como zincita [1-4]. Sus propiedades eléctricas pueden ser moduladas mediante su impurificación intencional con diferentes elementos del grupo III (Ga, Al, B, In) y VII (F, Cl) de la tabla periódica.

El ZnO es uno de los semiconductores más importantes debido a que tiene un excelente desempeño en la electrónica, la óptica y la fotónica [5]; su conductividad es tipo n, pertenece al grupo II-VI del Sistema Periódico [2,6-8], de amplio ancho de banda de energía prohibida entre $\sim 3.3 - 3.4$ eV, gran energía de enlace del excitón libre de ~ 60

meV [1-7,9], resistividad de amplio rango entre 10^{-4} a 10^{12} Ω -cm [3,6], baja toxicidad [2], fuerte luminiscencia en la región visible, amplia constante piezoeléctrica [3,4,8,9], alta energía térmica a temperatura ambiente de ~ 25 meV [9] y reflectancia en el infrarrojo, alta movilidad de portadores, alta transparencia a temperatura ambiente > 90 % en algunos casos, así como propiedades fotoeléctricas, piezoeléctricas y termoeléctricas [3,6,7].

El ZnO se cristaliza tanto en la estructura blenda como wurtzita hexagonal, en esta última los átomos de oxígeno están ordenados espacialmente formando un hexágono cerrado y los átomos de Zn están en el centro en forma de hexágono distorsionado (**Fig. 2.1**) [10-12]. En condiciones ambientales normales la fase más estable es la wurzita. La estructura de blenda puede ser obtenida creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica y puede obtenerse a presiones relativamente altas como en cualquier semiconductor, los defectos puntuales afectan las propiedades eléctricas y ópticas [10].

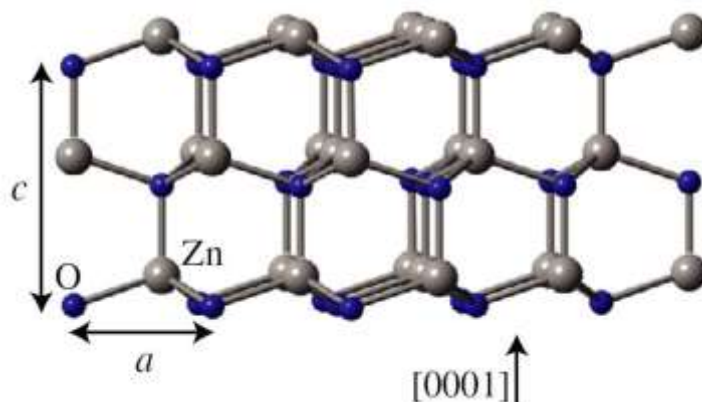


Fig. 2.1. Estructura cristalina del ZnO ($a= 3.2495$ Å y $c= 5.2069$ Å [11]).

Una de sus principales aplicaciones es como un emisor de luz por su alta energía de enlace de excitones antes mencionada [10]. Entre sus aplicaciones podemos resaltar a los dispositivos emisores de luz de onda corta [12,13], celdas solares, sensores de gas [14,15], detectores de UV, transductores piezoeléctricos, dispositivos de onda acústica de superficie y dispositivos termoeléctricos [6,16], materiales electro- y fotoluminiscentes [15], dispositivos termoeléctricos y bio-sensores [7], detectores UV, láseres, electrodos transparentes en celdas solares de película delgada y pantallas planas [1,6-10,17], varistores, transductores, nanoestructuras electrónicas, etc. Adicionalmente, el ZnO tiene

una amplia aplicación en la industria [1,6-10]. También es económico y no es tóxico al medio ambiente [8].

El crecimiento de cristales de ZnO puede ser en forma de polvos, películas y nanopolvos [18,19]. Los nanopolvos de ZnO por su tamaño de partícula por debajo de 100 nm, pueden presentar comportamientos diferentes debido a su alta energía y elevada área superficial, además posee el hueco más grande entre la banda de valencia y la banda de conducción [2]. Su reducido tamaño ha proporcionado nuevas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas; siendo el resultado de ello en gran parte por su alta energía de superficie y el efecto del confinamiento cuántico [18]. Todo ello ha incrementado los usos potenciales del ZnO [2]. En los últimos años el ZnO nanoestructurado ha recibido especial atención por ser un material prometedor para el desarrollo de diferentes dispositivos electrónicos de nueva generación y dispositivos fotónicos [16,18]. El material en alusión tiene una amplia familia de nanoestructuras como son: nanocintas, nanotubos, nanoalambres, nanoanillos, nanoagujas, nanobastones y nanohélices adicionales a las mencionadas anteriormente, entre otras [1,18,20], permitiendo una amplia versatilidad de sus aplicaciones; razón por la que, en años recientes se ha presentado un notorio interés por las diferentes nanoestructuras obtenidas y sus técnicas de crecimiento [1,20,21].

Las aplicaciones del ZnO se basan en el control de las propiedades físicas y químicas de las partículas que dependen de su tamaño, forma, defectos superficiales, así como de su estructura cristalina [8,22]. Razón por lo que, en los últimos años los métodos de síntesis han tenido especial interés en buscar controlar las propiedades del ZnO, incrementando el número de variantes reportadas [21]. Algunos autores han investigado que, como resultado de la reacción de varios precursores y sus condiciones, el ZnO se puede obtener en una forma u otra, lo que puede influir considerablemente en el tamaño de partícula y la fase resultante [23,24].

Brillson et al. [25] estudiaron el ZnO en polvo y películas, como un material prometedor en aplicaciones optoelectrónicas y microelectrónicas, enfocando principalmente su estudio a contactos electrónicos de alta calidad, libres de impurezas, defectos morfológicos y defectos nativos puntuales. Sin embargo, el rápido progreso de los dispositivos, el ZnO requiere aumentar la complejidad y reducir sus dimensiones hasta que

permitan una baja resistencia, buena interfase, morfología superficial y una excelente estabilidad térmica a largo plazo.

Khalil, et al. [26] prepararon nanopartículas de ZnO por descomposición térmica de un complejo binuclear de Zn (II). La descomposición del precursor tomó 49 minutos mediante una reacción exotérmica, obteniendo partículas monodispersas de promedio 117 ± 4 nm de estructura zincita hexagonal.

Hamedani & Farzaneh [14] usaron radiaciones de microondas para preparar nanocristales de ZnO, utilizando acetato de zinc e hidróxido de sodio y agua como disolvente. Los nanocristales fueron de estructura wurtzita hexagonal de tamaño de partícula entre 35-45 nm de morfología esférica.

El ZnO como material nanoestructurado proporciona nuevas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas; siendo el resultado de ello en gran parte por su alta energía de superficie y el efecto del confinamiento cuántico [18]. Los nanopolvos se distinguen de otros óxidos semiconductores por sus principales aplicaciones optoelectrónicas [11]. Razón por la que la industria de los semiconductores tiene la necesidad por reducir el tamaño de sus dispositivos, lo cual ha permitido ver, medir, modificar y manipular átomos y moléculas a escala nanométrica.

2.2. Métodos de Síntesis

Son utilizados una gran variedad de métodos para sintetizar nanopartículas de diversos materiales, entre ellos los semiconductores, los cuales han sido desafíos científicos y técnicos en su diseño y caracterización hasta el día de hoy. Los semiconductores como el ZnO, poseen propiedades eléctricas y ópticas únicas, derivado de sus estados electrónicos agrupados en bandas de energía que hacen de ellos componentes esenciales en dispositivos electrónicos y de comunicación. Las formas y tamaños son investigadas directamente en los procesos de síntesis. Los métodos más empleados se encuentran dentro de aquellos que utilizan procedimientos químicos, los cuales inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, luego la agregación controlada de estos átomos.

Los métodos de síntesis son determinantes para la obtención de los diferentes tipos de nanoestructuras. En general existen dos procesos *top down* (métodos físicos) y *bottom up* (métodos químicos), ambos cuentan con ventajas y desventajas. Los métodos químicos parten de átomos o moléculas que reaccionan bajo condiciones específicas para formar nanomateriales; entre sus ventajas se encuentran el control del tamaño, la morfología y una reducida distribución de tamaño de la estructura, siendo objeto de materiales nanoestructurados [27,28].

Algunos métodos como síntesis hidrotermal, técnica en la que un precursor metálico en un medio acuoso es calentado en un recipiente cerrado a una temperatura por encima de 100 °C y una presión de 1 bar. Cuando se utilizan líquidos diferentes al agua, se conoce como síntesis solvotermal [29].

El método de Sol-Gel comprende dos etapas, una es la dispersión de partículas sólidas de tamaño coloidal en una fase líquida (sol) y la otra es una suspensión de esferas líquidas dentro de otro líquido (gelificación del sol) y posteriormente un tratamiento térmico [30].

El método de adsorción iónica permite la adsorción a través de interacciones electrostáticas con grupos superficiales de un soporte cargado negativamente o positivamente, esto se logra cuando el pH de la solución en la que está suspendido el soporte es superior al punto isoelectrico del soporte; al contrario de las especies aniónicas que pueden ser adsorbidas en los grupos superficiales del soporte cuando el pH de la solución es inferior al punto isoelectrico. Las superficies de óxidos o hidróxidos pueden ser protonadas o desprotonadas dependiendo del pH de la solución [31].

Un método convencional es la co-precipitación, utiliza sales precursoras disueltas en agua u otro solvente, las cuales reaccionan por la adición de una solución básica, formando hidróxidos de metales que precipitan al formarse un núcleo y su posterior crecimiento. Los hidróxidos son lavados, filtrados y calcinados para obtener un polvo del óxido correspondiente. En este método se debe tener particular cuidado en controlar los parámetros de concentración, pH, temperatura y velocidad de mezclado [32].

Otros métodos requieren altas temperaturas de procesamiento, tiempos de reacción largos, agitaciones vigorosas; proporcionando un crecimiento de partículas heterogéneas y una amplia distribución de tamaño de partícula.

En la **tabla 2.1** se muestran algunas contribuciones importantes derivadas de diversos métodos utilizados para obtener ZnO.

Tabla 2.1. Contribuciones de algunos métodos de síntesis de ZnO.

Año	Método	Contribución	Referencia
2015	Ruta química	Propiedades fotoluminiscentes.	[33]
2013	Hidrotérmico	Excelente control de la morfología, pureza, cristalinidad y composición del ZnO.	[34]
2012	Microemulsiones	La estructura de las microemulsiones y la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante pueden prevenir el crecimiento preferencial del ZnO.	[35]
2011	Sol-gel	Mejora de la cristalinidad del ZnO en un medio gelatinoso.	[36]
2011	Pirólisis	Síntesis de nanopellets de alto rendimiento.	[37]
2009	Epitaxial	Influencia del dopaje del ZnO en sus propiedades ópticas y control de su conductividad.	[11]
2009	Pirólisis	Control de la morfología y el tamaño de partícula de ZnO en materiales carbonosos.	[5]
2004	Hidrotérmico	Obtención de nanobarillas de ZnO de diferentes aspectos.	[38]
1999	Inyección de flujo	Desarrollo de una nueva técnica para el control de la morfología de nanopartículas de ZnO.	[39]
1993	Reacción homogénea en fase gaseosa	Variación de las propiedades físicas con la temperatura.	[40]

2.3. Síntesis de Óxido de Zinc

Entre los métodos más comunes para la síntesis de nanopartículas de ZnO se encuentran: a) spray pirólisis, b) sol-gel, c) precipitación, d) descomposición térmica, e) microondas, f) síntesis hidrotérmica, g) baño químico, h) sputtering, i) precipitación por emulsión [1,8,22,23,28] entre otros. Todos estos métodos involucran componentes moleculares como materiales de inicio enlazados a través de reacciones químicas, nucleación y procesos de crecimiento para promover la formación de complejos

aglomerados, conocidos como química suave, que permiten el uso de bajas temperaturas para los mecanismos de formación del producto. Sin embargo, existe una variación importante entre una técnica y otra debido a que se puede presentar un crecimiento de partícula regular o irregular, dependiendo de la técnica, de igual forma el tamaño de partícula puede presentar un amplio rango de variación que puede oscilar desde 5 hasta 500 nm [10,23,24].

Como resultado de la reacción de diversos precursores, el ZnO se puede obtener en diversas formas dependiendo de las condiciones de la reacción, la cual puede influir considerablemente en el tamaño de partícula, así como en la fase resultante (**Tabla 2.2**). En estas reacciones el Zn metálico en forma de sales o compuestos, sirven como precursores.

Tabla 2.2. Síntesis de ZnO utilizando diversos precursores y agentes precipitantes.

Método	Asistido	Precursor	Agente Precipitante	Temperatura/	Tamaño de	Tamaño de	Distribución	Morfología		Referencia
				Tiempo	Partícula	crystal		Forma	Estructura	
				^o C/ h	nm	nm	nm			
Precipitación	No	Zn(NO ₃) ₂	KOH	25/ -	20-40	-	20	Semi esférica	-	[41]
Precipitación	SI	AcZn/ Zn(NO ₃) ₂	NaOH	60/ -	100-300	21-44	≈400	Elipsoides, esféricas, prismas e irregulares	-	[42]
Precipitación	SI	AcZn/ Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ HCO ₃	60/ 2	-	4-18	6	Flor	Wurtzita	[22]
Precipitación	No	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	27/ 2	40	19	-	Esférica	Wurtzita	[43]
Precipitación	SI	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	-	50	-	-	Barras	Wurtzita	[44]
Precipitación	SI	AcZn/ Zn(NO ₃) ₂	NaOH	-/ 0.30	4.5-7.3	-	-	Esférica	Wurtzita	[45]
Sol-gel	No	AcZn/ Zn(NO ₃) ₂	Acido Citrico	-/ 0.05	-	13.45- 15.88	Estrecha	Esférica/ agujas	Wurtzita	[4]
Precipitación	No	AcZn/ Zn(NO ₃) ₂	CO(NH ₂) ₂	70/ 6	118-205	-	-	Esférica/ Irregular	-	[46]

Recientemente se ha despertado el interés por sintetizar diversos materiales mediante técnicas químicas. Este es el caso de las técnicas de precipitación homogénea y a través de microemulsiones, proporcionando nuevas rutas que pueden ser novedosas para la obtención de materiales nanoestructurados, de volumen y tamaño uniforme [47,48].

2.4. Síntesis por Precipitación Homogénea

La técnica de precipitación homogénea es un método convencional del tipo química suave “Soft Chemistry”, denominación utilizada para rutas de síntesis donde la temperatura no es muy elevada, típicamente $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, establecida en el año de 1970 por los químicos Jacques Livage y Jean Rouxel [49]. Podría ser considerada como un proceso de cristalización rápida determinada por la sobresaturación a la que ocurre, donde la relación de la concentración inicial de los reactivos y la solubilidad del precipitado determinan principalmente las características de las partículas formadas, las cuales son dependientes de las condiciones experimentales, la concentración de los reactivos, el pH del sistema, la intensidad iónica y la temperatura entre otros, influyen en la velocidad y crecimiento de la nucleación [48].

La sobresaturación es un parámetro muy importante que representa una barrera de energía que al ser superada se forma un núcleo estable de fase sólida; adicionalmente, determina la velocidad de los diferentes procesos por estar relacionada con la diferencia del potencial químico entre la disolución sobresaturada y la saturada estable. Los valores altos de sobresaturación son el resultado de compuestos relativamente insolubles, permitiendo una velocidad de nucleación rápida, obteniendo una gran cantidad de cristales de crecimiento limitado que podrían ocasionar un número pequeño de cristales afectados por el envejecimiento, la aglomeración entre otros procesos secundarios que ocasionan una distribución de tamaño de partícula amplia. Sin embargo, se desconoce completamente los mecanismos de formación de cristales [48].

El precipitado formado a partir de una fase aparentemente homogénea que involucra el uso de sales como precursores disueltos en agua u otro solvente formando una fase líquida, solución acuosa que favorece la difusión de las especies iónicas o moleculares obteniendo una mezcla homogénea de los precursores. La adición de una solución básica forma una fase sólido-líquido [50].

Este método se considera de cristalización rápida, dicha rapidez está determinada por la sobresaturación a la que se lleva a cabo el proceso [48]. Razón por la que la

concentración, el pH, la temperatura y la velocidad de mezclado son algunos parámetros importantes que deben ser controlados de forma cuidadosa, tal como se menciona en el método de co-precipitación.

El precipitado es separado generalmente mediante un proceso de centrifugación de la solución; con esto, el componente líquido separado después del centrifugado puede ser desechado, quedando la fase sólida, la cual es posteriormente secada o calcinada para obtener el óxido como producto final [50].

La dificultad para controlar el tamaño y la distribución de partícula es una desventaja de este método, debido a que es una precipitación rápida sin control. El uso de otras sustancias o de la asistencia de otras técnicas son alternativas en la optimización de las características morfológicas de los polvos obtenidos [50].

2.5. Síntesis por Microemulsión

En 1940 Schulman y Friend definieron el término de microemulsión, dando lugar a una amplia gama de aplicaciones desde la recuperación del petróleo hasta la síntesis de nanopartículas [51].

Las microemulsiones se definen generalmente como mezclas isotrópicas, transparentes, estables termodinámicamente, formadas al menos por tres componentes, surfactante-agua-aceite [47,50,52]. Dependiendo de la proporción de los componentes, las microemulsiones puede tener dos tipos de estructuras, como pequeñas gotas de agua dispersas en aceite, conocidas como microemulsión (W/O) o gotas de aceite dispersas en agua (microemulsiones O/W) [47,53]. Las gotas son estabilizadas por un surfactante, el cual al estar en contacto se agrupan formando micelas, debido a la reducción interfacial entre el aceite y el agua, permitiendo la dispersión uno del otro [53].

Diversos surfactantes en solventes no polares forman micelas inversas capaces de solubilizar grandes cantidades de agua y otros compuestos polares. El agua solubilizada en la cavidad de las micelas (gotas) ha sido reportada con propiedades especiales, permitiendo

que el medio sea diferente del agua común, menos micropolaridad, así como alteración de la nucleofilicidad y su viscosidad. La polaridad en el núcleo (agua solubilizada en las micelas) se encuentra entre la polaridad del alcohol isopropílico y el metanol.

El sistema microemulsionado es de naturaleza dinámica por el movimiento browniano de las nano-gotas (5-20 nm) que colisionan constantemente unas con otras, intercambiando material con una constante de intercambio (K) [23]. Debido a los espacios tipo compartimientos formados por las gotas, que se aíslan una de otra por la monocapa formada por el surfactante (película interfacial), se obtienen un gran número de sitios de nucleación [48], los cuales han sido utilizados como nanoreactores para la formación de nanopartículas de tamaños uniformes, a través de reacciones químicas necesarias, así como la nucleación y el crecimiento [8].

Las microemulsiones se han empleado ampliamente como medio de reacción para la preparación de nanomateriales, permitiendo una nucleación uniforme debido a que los reactivos se dispersan en toda la micela. También permiten un buen control del tamaño de partícula por la protección de la monocapa de la micela, evitando el exceso de agregación [55]. A pesar de que se han utilizado, en muy pocos intentos se han preparado nanopartículas en microemulsiones del tipo agua en aceite (W/O), este método puede ser utilizado para producir nanopartículas monodispersas a temperatura y presión ambiente usando aparatos simples de vidrio, además de ser un método robusto y eficiente en la preparación de nanopartículas de óxidos funcionales [53].

La síntesis a partir de una microemulsión permite la interacción del precursor y del precipitante, ambos contenidos en las nano-gotas del sistema microemulsionado [4,8]. La preparación de nanopartículas por microemulsión involucra dos rutas: a) mezcla de dos microemulsiones (**Fig. 2.2**), una conteniendo el precursor metálico y otra el agente precipitante, las cuales se mezclan para su homogeneización poniendo a los reactantes en contacto por las colisiones y coalescencia de las gotas, induciendo a la formación de un precipitado a escala nanométrica, resultante de la reacción y quedando confinado en las gotas de la microemulsión [18,19], y b) la formación de una microemulsión conteniendo el precursor a la que se le añade directamente el precipitante, el cual se difunde a través de la fase continua hacia la interfase aceite-agua [18].

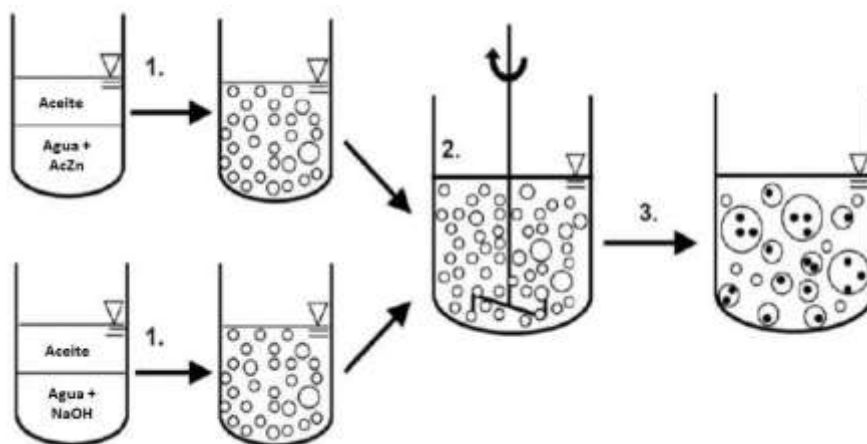


Fig. 2.2. Procedimiento esquemático de la ruta 1 por microemulsiones [21].

Como se mencionó, en las reacciones de precipitación se mezclan disoluciones de dos sustancias iónicas para formar una sustancia iónica sólida, precipitado, que es un compuesto solido insoluble [22]. El ZnO es un compuesto insoluble debido a que todos los óxidos (O^{2-}) son insolubles en agua, con sus excepciones.

Ahmad et al. [54] consideraron que el tiempo de reacción química es instantáneo y el tiempo de nucleación como el más rápido del proceso. Las moléculas producidas por la reacción, son formadas instantáneamente cuando los reactivos son mezclados por el intercambio entre las gotas.

La caracterización de las microemulsiones es muy importante para la producción de nanopartículas, debido a que el tamaño y forma de las micelas determina las características de las nanopartículas sintetizadas en el interior de la micela. La solubilización de los reactantes dentro de las micelas es otro factor importante, debido a que la adición de iones puede provocar cambios en la morfología de las micelas, interfiriendo en una reacción química deseada. Si bien, una de las rutas que ayudaría con este inconveniente es el uso de surfactantes con grupos funcionales específicos, mejorando el método de síntesis [55].

En el caso de microemulsiones, se han sintetizado numerosos nanocristales como Pt, Au, Cu-Ni, AgCl, $In_2O_3iO_2$ y CeO_2SiO_2 de tamaño de partícula entre 1-100 nm [56].

Recientemente se ha reportado la síntesis de nanopartículas de ZnO de varias morfologías mediante microemulsión por tratamiento hidrotérmico usando PEG-400 (polietilenglicol 400) o por hidrólisis, sin embargo, se utilizan altas temperaturas haciendo costoso el proceso, así como los materiales de partida son caros. Además, reportan una síntesis directa de nanopartículas de ZnO a temperatura ambiente por hidrólisis básica de nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2$ mediante una microemulsión W/O de triton X-100/ hexano/ ciclohexano. Mencionan que la forma de las partículas depende del pH y la concentración de los reactantes [8].

2.6. Antecedentes

El tamaño de partícula determina significativamente las propiedades geométricas, eléctricas, ópticas, etc., sin embargo, la síntesis de nanopartículas a través de numerosos métodos, sus combinaciones y variaciones tienen sus ventajas y desventajas respecto uno de otro; por tanto, si las propiedades dependen del tamaño de partícula, es razonable asumir que su disminución y estructura es relevante para la modificación de las características del material. En este trabajo se utilizan dos métodos, sistemas coloidales como nanoreactores (microemulsiones) en comparación con el método de precipitación homogénea para la síntesis de nanopartículas de ZnO. Estos métodos han sido utilizados en la obtención de diversos materiales, tamaños de partículas, estructuras, etc. Son métodos de química suave a temperaturas moderadas y presión atmosférica y no requieren de equipo costosos.

2.6.1. Método de Síntesis por Precipitación Homogénea

La técnica de precipitación homogénea se ha utilizado desde hace más de un siglo y ha contribuido a mejorar considerablemente la separación de fases [57].

En fechas recientes, el método de síntesis de polvos de ZnO por precipitación homogénea ha dado lugar a la obtención de partículas con un tamaño promedio de 25 nm con una amplia polidispersión, en su mayoría con una estructura tipo wurtzita hexagonal. La implementación de otras variantes en el proceso condujo a la reducción del tamaño de

partícula a valores del orden de 11 nm [1,20-23]. Recientes referencias entorno a la técnica de precipitación homogénea para la obtención de ZnO se mencionan a continuación.

Abdul [1] precipitaron nanocristales de ZnO a través de polvos de Zn (Zinc) y I₂ (yodo molecular) catalizando la reacción con oxígeno y calcinando el precipitado a 550, 700 y 850 °C. Los nanocristales tuvieron un diámetro de 21 a 33 nm.

Khoshhesab [22] reportaron la síntesis de nanoestructuras de ZnO utilizando una solución de carbonato ácido de amonio (NH₄HCO₃), en presencia de tiourea [CS(NH₂)₂] y calcinando el precipitado a 400 °C durante 1 hora, obteniendo un tamaño de partícula de aproximadamente 18 nm.

Tang [23] prepararon nanopartículas de ZnO a partir de amida de ácido carbónico [CO(NH₂)₂] y calcinando el precipitado a 350 °C por 2 horas. Las nanopartículas fueron entre 10 y 14 nm de morfología esféricas.

Goswami [58] sintetizaron nanocristales de ZnO en una solución de acetato de zinc dihidrato Zn(CH₃(CCO)₂·2H₂O como precursor y como agente precipitante hidróxido de sodio (NaOH). Los polvos fueron secados a 100 °C por 12 horas. El tamaño estimado de los cristales fue de 20.5 nm, de morfología esférica.

En contraste con un trabajo reportado por Rodríguez [50], hace referencia a la baja eficiencia del proceso de precipitación homogénea, a pesar de ser potencialmente uno de los más adecuados para su aplicación en la industria.

2.6.2. Método de Síntesis por Microemulsiones

Pocos estudios se encuentran en la literatura sobre la obtención de ZnO a través de microemulsiones. No obstante, unos cuantos trabajos reportan sobre la preparación de nanopartículas mediante microemulsiones del tipo agua en aceite (W/O). Por ejemplo:

Yu et al. [21] prepararon nanoestructuras de ZnO con diferentes morfologías por microemulsiones de dodecilsulfato sódico/ Bromuro dehexadeciltrimetilamonio/ Tween 80,

n-octano y agua, adicionando sulfato de zinc y amoniaco para la formación de ZnO. Ellos obtuvieron una estructura cristalina tipo wurtzita hexagonal, un tamaño de partícula entre 15 a 20 nm con morfología casi esférica; asimismo reportan una morfología tipo barras de 20 a 60 nm de diámetro y 40 a 500 nm de longitud no homogéneas en una microemulsión bicontinua.

Romo et al. [59] sintetizaron nanopartículas de ZnO en una microemulsión bicontinua de bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico/dodecilsulfato sódico, tolueno y solución acuosa de nitrato de zinc 0.7 M, adicionando el hidróxido de sodio como agente precipitante. La morfología de los polvos fue de tipo varillas semicirculares con una estructura wurtzita hexagonal con tamaño de cristal 30 nm.

Sarkar et al. [8] reportaron la síntesis de nanopartículas de ZnO monodispersas por microemulsiones de octilfenol etoxilado, ciclohexano/hexanol y solución de nitrato de zinc/hidróxido de amonio o de sodio. La estructura fue wurtzita hexagonal de morfología tipo bastones y rectángulos. El tamaño de partícula mostró una dependencia de la concentración y el tipo de reactivos, variando entre 4.2 y 39.1 nm.

López et al. [57] sintetizaron nanopartículas de alta pureza a través de una microemulsión bicontinua bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico/dodecilsulfato sódico, tolueno y solución acuosa de nitrato de zinc. La estructura fue wurtzita hexagonal, con un diámetro de las partículas entre 6 y 22 nm de morfología casi esférica.

Yıldırım et al. [60] obtuvieron nanopartículas de ZnO mediante una microemulsión inversa de bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato, n-heptano y glicerol con acetato de zinc o hidróxido de sodio, ambos a una concentración de 0.5 M. La morfología fue esférica y de tipo varilla, dependiendo de la concentración del surfactante; el tamaño de partícula fue de 15 nm y 22-28 nm, respectivamente.

El objetivo del presente trabajo y tomando como referencia algunos resultados reportados en la literatura, fue sintetizar polvos de ZnO mediante los métodos de precipitación homogénea y microemulsiones para realizar un estudio comparativo de las propiedades estructurales y morfológicas a través de técnicas de difracción de

rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, asimismo determinar las condiciones óptimas de síntesis.

Referencias

- [1] A. Abdul, M.D. Johan, & M.J. Abdullah, “The effects of oxygen-catalysed and heat treatment on the precipitation synthesised ZnO nanoparticles”, *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 9 (1), pp. 27-40, May 2013.
- [2] B. Martinello, L. Rodriguez, A.M. Bernardin, “Síntesis de nanopartículas de ZnO por el proceso de sol-gel” en BM Savi. Disponible en Internet <www-qualicer-org recopilatorio ponencias pdf2012200-pdf>. [Fecha de acceso: Diciembre, 2013].
- [3] D. Gültekin, M. Alaf & H. Akbulut, “Synthesis and Characterization of ZnO Nanopowders and ZnO-CNT Nanocomposites Prepared by Chemical Precipitation Route”, *Proceedings of the 2nd International Congress APMAS2012*, pp. 26-29, April 2012.
- [4] G. Swati, S. Mishra, D. Yadav, R.K. Sharma, D. Dwivedi, N. Vijayan, J.S. Tawale, V. Shanker y D. Haranath, “High yield synthesis and characterization of aqueous stable zinc oxide nanocrystals using various precursors”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 571, pp. 1-5, March 2013.
- [5] X. Wei, H. Li, C. Yuan, Q. Li y S. Chen, “Preparation of nano-ZnO supported on porous carbon and the growth mechanism”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 118, pp. 307-313, September 2009.
- [6] C.-Y. Tsaya, K.-S.Fana, S.-H. Chena y C.-H. Tsaib, “Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, pp. 126-130, February 2010.
- [7] Z. Raza, M. Shoeb, M. Zulfequar¹, M. Shahid, “Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel”, *Method Materials Sciences and Applications*, vol. 2, pp. 340-345, March 2011.
- [8] D. Sarkar, S. Tikku, V. Thapar, R.S. Srinivasa, y K.C. Khilar, “Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsión”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 381, pp. 123-129, April 2011.
- [9] P. Singh, A. Kumar, A. Kaushal, D. Kaur, A. Pandey & R.N. Goyal, “In situ high temperature XRD studies of ZnO nanopowder prepared via cost effective ultrasonic mist chemical vapour deposition”, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31 (3), pp. 573-577, June 2008.
- [10] D.C. Reynolds, y T.C. Collins, “Zinc Oxide Materials for electronic and Optoelectronic Device Applications”, Editorial Wiley, ISBN: 978-0-470-51971-4, 2011.
- [11] A. Janotti y C.G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 72 (12), pp. 1-29, October 2009.
- [12] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho y H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp. 1-102, August 2005.

- [13] S. Larcheria, C. Armellinia, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalbac, R. Graziolac, J. Puransc, D. Pailharey y F. Jandard, “X-ray studies on optical and structural properties of ZnO nanostructured thin films”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 39, pp. 267-274, April 2006.
- [14] N.F. Hamedani y F. Farzaneh, “Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation”, *Journal of Sciences*, vol. 17(3), pp. 231-234, Summer 2006.
- [15] A. Khorsand, W.H. Abd, M. Darroudi, y R. Yousefi, “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media”, *Materials Letters*, vol. 65, pp. 70-73, January 2011.
- [16] L.J. Brillson y Y. Lu, “ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts”, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, (12), pp. 1-33, June 2011.
- [17] B. Ludi & M. Niederberger, “Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization”, *The Royal Society of Chemistry*, vol. 42, pp. 12554-12568, April 2013.
- [18] Z. Lin, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”. *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, pp. 829-858, June 2004.
- [19] M. Willandera, Q.X. Zhaoa, Q.H. Hu, P. Klason, V. Kuzmin, S.M. Al-Hilli, O. Nur y Y.E. “Fundamentals and properties of zinc oxide nanostructures: Optical and sensing applications”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 43, pp. 352-361, April 2008.
- [20] L. Schmidt y J.L. MacManus, “ZnO – nanostructures, defects, and devices”, *Materials Science*, vol. 10, pp. 40-48, May 2007.
- [21] N. Yu, X. Li, X. Ma, Z. Mao, & B. Dong, “Sunflower arrays ZnO nanostructures on patterned sapphire”, *Materials Today*, vol. 16, pp. 44-45, January 2013.
- [22] Z.M. Khoshhesab, M. Sarfaraz, M.A. Asadabad, “Preparation of ZnO Nanostructures by Chemical Precipitation Method”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, vol. 41, pp. 814-819, August 2011.
- [23] E. Tang, B. Tian, E. Zheng, C. Fu y G. Cheng, “Preparation of Zinc Oxide Nanoparticle via Uniform Precipitation Method and Its Surface Modification by Methacryloxypropyltrimethoxysilane”, *Chem. Eng. Comm.*, vol. 195, pp. 479-491, January 2008.
- [24] B.P. Lim, J. Wang, S.C. Ng, C.H. Chew y L.M. Gan, “A Bicontinuous Microemulsion Route to Zinc Oxide Powder”, *Ceramics International*, vol. 24, pp. 205-209, May 1998.
- [25] L.J. Brillson & Y. Lu, “ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts”, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, pp. 121-301, June 2011.
- [26] M.I. Khalil, M.M. Al y A.M. Al, “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex”, *Arabian Journal of Chemistry*, vol.7 (6), pp. 1178-1184, October 2013.
- [27] C. Dupas, P. Houdy y M. Lahmani, “Nanoscience Nanotechnologies and Nanophysics”, Printed on acid-free paper, Springer, pp. 41-42, April 2016.
- [28] R. Zanella, “Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño”, *Mundo Nano*, vol. 5 (1), January 2012. www.mundonano.unam.mx.

- [29] B. Bazan, G. Barandika, A. Calderon, A. Fidalgo, F. LLano, M.K. Urtiaga, M.I. Arriortua, "Metodologías Sintéticas para la Obtención de Compuestos de Coordinación Metal-Orgánicos", *Revista de la sociedad española de mineralogía*, vol. 16, pp. 162, Junio 2012.
- [30] M. P. Gutiérrez y M. A. Castellanos, "Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂", *Mundo Nano*, vol. 4 (1), pp. 67-73, Enero 2011.
- [31] F. Castillo, "Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones", *Conciencia Tecnológica*, (49), pp. 52-56, Enero 2015.
- [32] D.A. Skoog, D.M. West y F.J. Holler, "Fundamentos de química analítica", 4ª Edición, vol. 2, Editorial Reverte, 1997.
- [33] P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen & R.k. Tamrakar, "Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method", *Journal of radiation research and applied sciences*, vol. 8, pp. 433-438, April 2015.
- [34] N. Yu, X. Li, X. Ma, Z. Mao, & B. Dong, "Sunflower arrays ZnO nanostructures on patterned sapphire", *Materials Today*, vol. 16, pp. 44-45, January 2013.
- [35] X. Yu, S. Xu, Y. Han, T. Hou, Y. Zhao, B. Fan, D. Chen, L. Zhang, H. Wang, H. Xu, R. Zhang y H. Lu, "Controlled synthesis of ZnO nanostructures with different morphologies in microemulsions", *Cryst. Res. Technol.*, DOI: 10.1002/crat.201100635, pp. 1-9, June 2012.
- [36] A.K. Zak, W.H. Abd., M. Darroudi y R. Yousefi, "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media, *Materials Letters*, vol 65, pp. 70-73, September 2011.
- [37] P. Khiew, W. Chiu, T.K. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M.A. Abd-Hamid y C. Chia, "Synthesis and Characterization of ZnO and Fe₃O₄ Nanocrystals from Oleat-based Organometallic Compounds", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 5, pp. 7-28, 2011.
- [38] B. Cheng y E.T. Samulski, "Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios", *Chem. Commun.*, DOI: 10.1039/b316435g, pp. 986-987, March 2004.
- [39] L. Wang y M. Muhammed, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology", *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 2871-2878, September 1999.
- [40] L. F. Verdeja, M.P. García y M.A. Huerta, "Variación de las propiedades físicas del óxido de cinc con la temperatura, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 32 (4), pp. 267-271, 1993
- [41] H.R. Ghorbani, F.P. Mehr, H. Pazoki & B.M. Rahmani, "Synthesis Of Zno Nanoparticles By Precipitation Method *Oriental Journal Of Chemistry*", vol. 31 (2), pp. 1219-1221, April 2015.
- [42] M. Jitianu y D.V. Goia, "Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 309, pp. 78-85, January 2007.
- [43] A.S. Lanje, S.J. Sharma, R.S. Ningthoujam, J.-S. Ahn y R.B. Pode, "Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method", *Advanced Powder Technology*, vol. 24, pp. 331-335, January 2013.
- [44] B. Liu y H. C. Zeng, "Direct Growth of Enclosed ZnO Nanotubes" *Nano Res.*, vol. 2, pp. 201-209, January 2009.
- [45] J.Y. Liang, L. Guo, H.B. Xu, L. Jing, L.X. Dong, W.Z. Hua, W.Z. Yu y J. Weber, "A novel synthesis route and phase transformation of Zno nanoparticles modified by DDAB", *Journal of crystal growth*, vol. 252 (1), pp. 226-229, January 2003.

- [46] C.K. Srikanth y P. Jeevanandam, “Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 486, pp. 677-684, July 2009.
- [47] R. Najjar, “Microemulsions – An Introduction to Properties and Applications”, Croatia: Published by InTech, pp. 10-13, 2012.
- [48] M. Singbal, V. Cbbabra, P. Kang, y D.O. Shah, “Synthesis of ZnO Nanoparticles for Varistor Application Using Zn-Substituted Aerosol OT Microemulsión”, *Materials Research Bulletin*, vol. 32 (2), pp. 239-247, July 1996.
- [49] J. Prado y E. Morán, “Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos” *An. Quím.*, vol. 107(2), pp. 129-136, Septiembre 2011.
- [50] J. E. Rodríguez, “Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, vol. 40 (3), pp. 173-184, June 2001.
- [51] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, “Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 265, pp. 207-219, March 2004.
- [52] R. Aboofazeli, y M.J. Lawrence, “Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. II. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water-lecithin-isopropyl myristate and alcohol: influence of purity of lecithin”, *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 106, pp. 51-61, May 1994.
- [53] B.K. Paul & S.P. Moulik, “Microemulsions: An Overview”, *J. Dispersion Science And Technology*, vol. 18(4), pp. 301-367, 1997.
- [54] M. Ahmad, M. Younus & M. Ali, “Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials”, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, pp. 397-417, October 2012.
- [55] A. Gutiérrez, M. Bárcena, N. Casillas, J.I. Escalante, “Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Metal Hexacianoferrato Obtenidas en Microemulsiones Inversas”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 11(7), pp. 457-470, Diciembre 2010.
- [56] X. Li, G. He, G. Xiao, H. Liu, M. Wang, “Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 333, pp. 465-473, March 2009.
- [57] R.G. López, E. Mendizabal & J.E. Puig1, “High-Yield Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from Bicontinuous Microemulsions”, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 431382, pp. 1-6, August 2011.
- [58] N. Goswami, y D.K. Kumar, “Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique”, *Physica E.*, vol. 42, pp. 1675-1682, March 2010.
- [59] L.E. Romo, H. Saade, B. Puente, M.L. López, R. Betancur, & R.G. López, “Precipitation of Zinc Oxide Nanoparticles in Bicontinuous Microemulsions”, *Journal of Nanomaterials*, ID 145963, September 2011.
- [60] Ö.A. Yıldırım & C. Durucan, “Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, pp. 944-949, July 2010.

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla la síntesis de nanopulvos de óxido de zinc por los métodos de Precipitación Homogénea (PH) y Microemulsiones (M), dividido en dos etapas. En la **primera etapa** se prepararon polvos de ZnO por el método de PH variando el precursor y el agente precipitante, preparando soluciones de partida a concentraciones diferentes del precursor, de acuerdo al cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y el ZnO; el agente precipitante fue disuelto en diferentes solventes, todo ello bajo un diseño experimental por el método de Taguchi para obtener el menor tamaño de partícula. Los precipitados fueron separados y lavados para su posterior tratamiento térmico. El rendimiento de los polvos obtenidos fue analizado de acuerdo con las gráficas-respuesta de Taguchi. En esta etapa las muestras de los polvos se identificaron con la inicial **S**, seguido de un número consecutivo.

En la **segunda etapa** se utilizó el método de M con un precursor y un agente precipitante, el método se dividió en 4 sub-etapas. En la primera sub-etapa se prepararon barridos unidimensionales de concentración variando la composición de diversos surfactantes, para identificar el comportamiento de fase al equilibrio e identificar un acercamiento a la formulación óptima del sistema en estudio surfactante/aceite de emú, con una fase acuosa-DI (sistemas SOW), lo que permite localizar las fronteras entre las zonas mono-di y trifásicas. En la segunda sub-etapa mediante el uso de un diagrama de fases pseudo-ternario se desarrollaron sistemas SOW para determinar la aproximación de un sistema real observando el comportamiento de fase de los puntos de ensaye. En la tercera sub-etapa y tomando como partida los resultados de las sub-etapas anteriores, se sustituyó la fase acuosa por las soluciones acuosas de acetato de zinc e hidróxido de sodio, y a través de barridos de HLB se define el valor apropiado para este sistema microemulsionado. En la cuarta sub-etapa se desarrollaron sistemas mediante el uso del diagrama de fases pseudo-ternario y bajo las condiciones determinadas en las sub-etapas antes mencionadas. Por último, se llevó a cabo la síntesis mediante microemulsiones por dos rutas; algunos

sistemas resultaron homogéneos y todos los sistemas fueron estabilizados durante 24 horas. Las muestras fueron identificadas con la letra **M**, seguido de un número consecutivo.

Adicionalmente se describen las técnicas utilizadas en la caracterización de los polvos obtenidos por las técnicas de PH y M: Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS). En la **Fig. 3.1** se muestra el esquema de las etapas antes descritas.

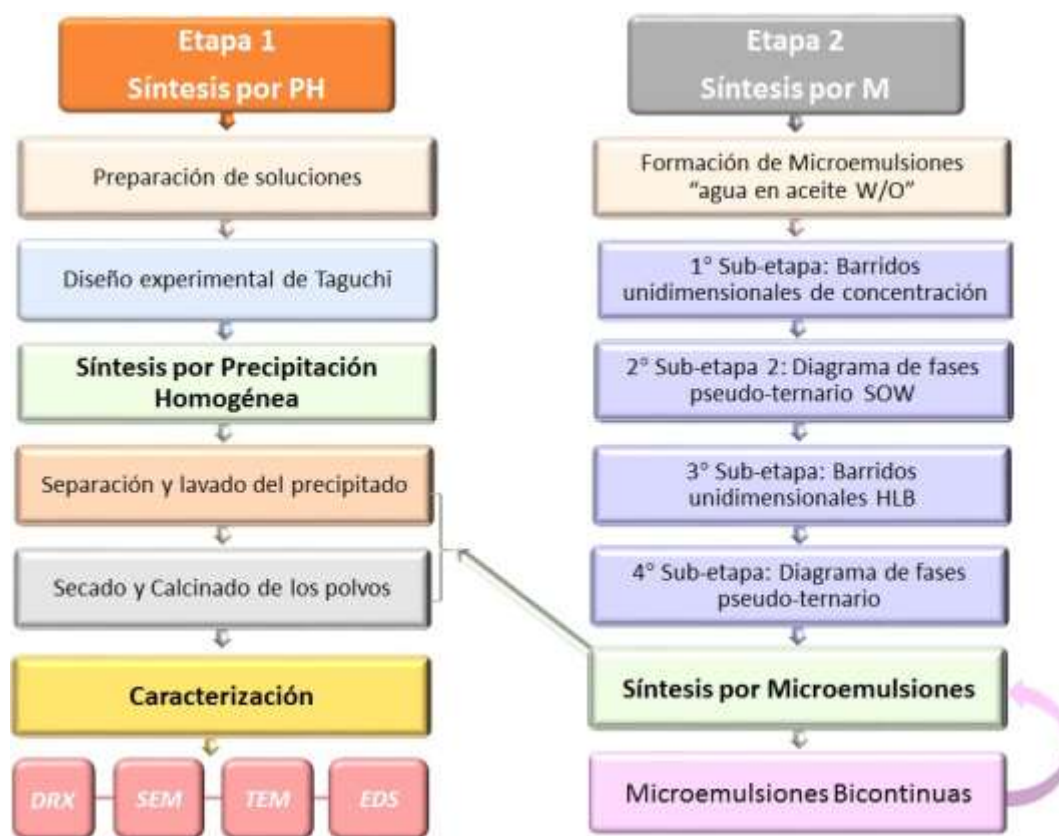


Fig. 3.1. Etapas de síntesis de nanopolvos de ZnO.

Todos los reactivos fueron grado analítico y sin tratamiento previo (**Tabla 3.1**). El agua fue desionizada en un sistema PURELAB Option, ELGA.

Tabla 3.1. Lista de reactivos químicos.

Nombre	Fórmula	Marca	Pureza
Acetato de zinc, AcZn	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich	ACS \geq 98.0%
Nitrato de zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	\geq 98.0%
Hidróxido de sodio	NaOH	Sigma-Aldrich	ACS \geq 97.0%
Carbonato de amonio	NH_4CO_3	Sigma-Aldrich	ACS \geq 30.0%
Hidróxido de amonio	NH_4OH	Sigma-Aldrich	ACS 28.0-30.0%
Metanol	CH_3OH	J.T. Baker	ACS 99.97%
Etanol	CH_3-CH_2OH	-	Alta pureza

3.1. Etapa 1: Precipitación Homogénea

3.1.1. Preparación de Soluciones

En la **etapa 1** se sintetizaron polvos de ZnO mediante PH utilizando los precursores: acetato de zinc y nitrato de zinc; los agentes precipitantes fueron: hidróxido de sodio, carbonato de amonio e hidróxido de amonio. De acuerdo con el diseño experimental indicado en la **Tabla 3.2**, los precursores fueron preparados a diferentes concentraciones molares y disueltos en H₂O-DI, los agentes precipitantes fueron disueltos en diferentes solventes: metanol, etanol y H₂O-DI.

3.1.2. Diseño Experimental por el Método de Taguchi

Basados en arreglos ortogonales, Taguchi propone un diseño robusto que permite obtener las mejores condiciones para un proceso óptimo, en el que los experimentos consideran los factores de ruido (no controlables) de manera explícita o implícita, donde su efecto es minimizado de forma indirecta a través de la combinación de niveles de los factores del diseño que, si se controlan, se considera como mínimo el efecto del ruido. Esto se logra determinando la matriz de diseño que proporciona los experimentos a realizar para evaluar los factores controlables con sus niveles correspondientes, reduciendo el número de combinaciones experimentales a un número práctico de pruebas, tomando en cuenta todos los factores y sus niveles; razón por la que se consideraron aquellas variables que

tienen influencia sobre el tamaño de partícula, tomando en consideración el rendimiento como otra variable dependiente [1].

En este sentido, la base de ensayos preliminares, se seleccionaron los factores del diseño (8 variables) para el proceso de síntesis, con dos niveles para 1 factor y tres niveles para el resto de los factores; los factores dependientes son el tamaño de la partícula y el rendimiento (**Tabla 3.2**). En este contexto, se utilizó el diseño experimental basado en la matriz ortogonal L_{18} ($2^1 \times 3^7$) consistiendo de 18 experimentos (**Tabla 3.3**). Taguchi a través de la respuesta en estudio definida, analiza la tendencia en función de los valores asignados. A partir de esto se determina la magnitud de la importancia de cada variable y su nivel de influencia, por la preparación del diseño generado y la evaluación de las respuestas para la optimización estadística de los sistemas mediante la investigación del efecto de los principales factores en las respuestas con un número mínimo de ensayos.

Se eligió el método de Taguchi porque es fácil de adoptar, se aplica sin conocimiento estadístico, ahorra tiempo y dinero al reducir la cantidad de productos químicos utilizados durante el experimento. Sin embargo, este diseño experimental combina técnicas matemáticas y estadísticas, que incorpora un estudio empírico y se ha aplicado previamente en el desarrollo de productos farmacéuticos [2,3], tecnología de polvos [4], síntesis de nanopartículas por precipitación y microemulsiones [5-7]. Todos los factores, condiciones óptimas, se determinan estimando las condiciones experimentales que tienen variabilidad mínima usando tablas de análisis estadístico.

3.1.3. Síntesis de Nanopolvos de ZnO por Precipitación Homogénea

Acorde con el diseño experimental, los sistemas fueron preparados con 60 ml de solución de la sal de zinc y 100 ml de solución del agente precipitante, adicionando el precipitante al precursor lentamente manteniendo la temperatura de reacción; la solución resultante (solución estándar), se mantuvo bajo agitación a diferentes velocidades, tiempos de agitación y temperaturas, de acuerdo a Herrera [8].

Tabla 3.2. Parámetros de síntesis de ZnO por Precipitación Homogénea.

Factor		Nivel			Variable Dependiente
Letra	Descripción	1	2	3	
A	Precursor	ZnAc	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	Rendimiento Y ₁ Tamaño de Partícula Y ₂
B	Agente precipitante	NaOH	(NH ₄) ₂ CO ₃	NH ₄ OH	
C	Concentración de Zn ⁺² (M)	0.05	0.2	0.5	
D	Sobresaturación (%)	5	25	50	
E	Solvente	DI-H ₂ O	CH ₃ -OH H ₂ O	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	
F	Temperatura (°C)	30	50	70	
G	Agitación (rpm)	300	500	1000	
H	Tiempo de agitación (min)	30	60	120	

Tabla 3.3. Arreglo ortogonal L₁₈ (2¹ x 3⁷).

Experimento	Factor							
	A	B	C	D	E	F	G	H
S1	1	1	1	1	1	1	1	1
S2	1	1	2	2	2	2	2	2
S3	1	1	3	3	3	3	3	3
S4	1	2	1	1	2	2	3	3
S5	1	2	2	2	3	3	1	1
S6	1	2	3	3	1	1	2	2
S7	1	3	1	2	1	3	2	3
S8	1	3	2	3	2	1	3	1
S9	1	3	3	1	3	2	1	2
S10	2	1	1	3	3	2	2	1
S11	2	1	2	1	1	3	3	2
S12	2	1	3	2	2	1	1	3
S13	2	2	1	2	3	1	3	2
S14	2	2	2	3	1	2	1	3
S15	2	2	3	1	2	3	2	1
S16	2	3	1	3	2	3	1	2
S17	2	3	2	1	3	1	2	3
S18	2	3	3	2	1	2	3	1

3.1.4. Recuperación de los nanopulvos de ZnO

Para obtener el precipitado, las soluciones estándar fueron decantadas y centrifugadas a 5000 rpm por 6 minutos para separar las nanopartículas de ZnO en forma de pasta de la solución; los precipitados fueron lavados tres veces con CH₃OH y secados a 100 °C por 1 hora, de acuerdo a Herrera [8]. Para remover los compuestos volátiles y

favorecer la orientación de los cristales de ZnO, los polvos fueron calcinados a 400 °C por 2 horas. Los polvos fueron pesados directamente en una balanza analítica para obtener el rendimiento de cada sistema.

3.2. Etapa 2: Formación de una Microemulsión “agua en aceite (W/O)”

El objetivo principal de la **etapa 2**, dividida en cuatro sub-etapas, fue determinar la formulación apropiada del sistema surfactante/aceite de emú/solución acuosa de acetato de zinc 0.5 M o hidróxido de sodio 1.0 M como precursor y agente precipitante, respectivamente; para identificar un acercamiento a la formulación óptima del sistema en estudio utilizando la técnica de barridos unidimensionales y diagramas de fases pseudo-ternarios, donde la composición interfacial del sistema fue basada en el concepto de formulación óptima, esto es cuando el surfactante adsorbido en la interfase presenta igual afinidad por la fase oleosa y acuosa; sin embargo se pueden presentar tres fases que corresponden a la solubilización del surfactante, las cuales fueron monitoreadas visualmente mediante la clasificación de la propuesta de Winsor (**Fig. 3.2**), donde el comportamiento de fases en equilibrio forma una o varias fases, la fase Winsor I consiste de una microemulsión (O/W) en equilibrio con una fase oleosa en exceso, la fase Winsor II consiste de una microemulsión (W/O) en equilibrio con una fase acuosa en exceso, la fase Winsor III presenta tres fases, una microemulsión en equilibrio con una fase oleosa y una acuosa; por último una sola fase Winsor IV [9]. Esta última fase es considerada una microemulsión estable, clara y transparente por su naturaleza isotrópica y su claridad óptica [10].

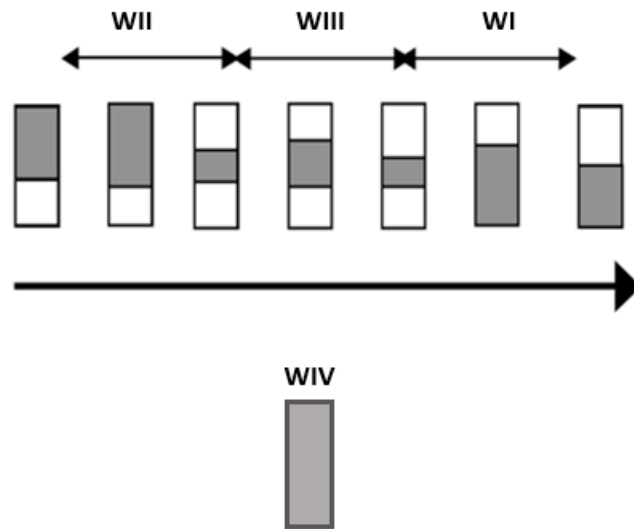


Fig. 3.2. Clasificación de Winsor y secuencia de fases en microemulsiones [3].

3.2.1. Barridos Unidimensionales de Concentración a 40 °C

En la primera sub-etapa se utilizaron barridos de concentración, preparados variando sistemáticamente la concentración de los surfactantes entre 20 y 40% con un tamaño de paso de 2% (**Tabla 3.4**), manteniendo constante la concentración de agua y aceite en la unidad para un volumen total de 3.82 ml. Los componentes se vertieron en tubos de ensayo con tapa rosca en el orden siguiente: agua, aceite y surfactante. Los tres componentes se mezclan suavemente bajo agitación con un balanceo manual para promover la transferencia de masa, dejándolos en reposo a una temperatura de 40 °C hasta que no se observó variación en la turbidez y/o cambios en las fases formadas. Los sistemas mostraron un comportamiento de fase al equilibrio en 60 días, permitiendo visualizar las fronteras de las zonas mono-di y trifásicas, observando la afinidad de los surfactantes por la fase oleosa o acuosa (**Fig. 3.3**).

Tabla 3.4. Surfactantes utilizados en el barrido de formulación, marca Sigma-Aldrich.

Nombre Comercial	Surfactante	HLB
Span 80	Éster de sorbitan monooleato	4.3
Span 20	Ester de sorbitan monolaurato	8.6
Span 85	Ester de sorbitan trioleate	1.8
Tween 80	Polioxietileno sorbitan monooleato Polietoxilado	15
Tween 20	Monooleato de sorbitol Polioxietilado	16.7

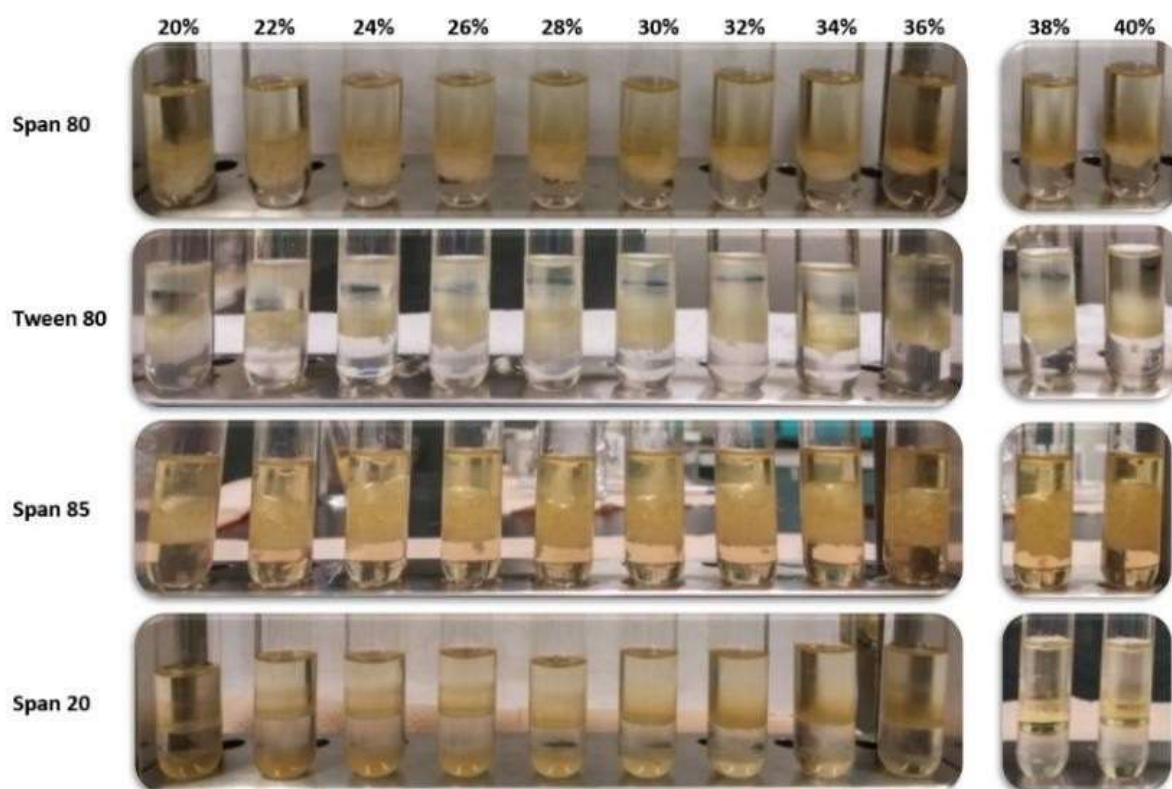


Fig. 3.3. Barridos unidimensionales de concentración con Span 20, 80, 85 y Tween 80.

El surfactante Span 80 presentó una afinidad hacia la fase acuosa (WI). Conforme se incrementó la concentración, presentó afinidad por la fase oleosa. El Tween 80 mostró una afinidad por la fase oleosa (WII). El Span 85 a concentraciones de 36 a 40% presentó 3 fases: una oleosa, una acuosa y al centro coexistiendo con ambas fases, formando micelas

hinchadas (microemulsión); esto se puede considerar un acercamiento a un sistema tipo WIII (formulación óptima) debido a la presencia de micelas hinchadas, donde la curvatura de la capa del surfactante disminuye, tomándose como casi cero y al aumentar la concentración del surfactante las cantidades de agua y aceite podrían ser semejantes [11].

En el caso del Span 20 no mostró transición de fase, lo que pudo deberse a que el surfactante no es adecuado para el tipo de aceite y no pudo tener afinidad por la fase oleosa o acuosa. Sin embargo, es importante explorar dichos sistemas aumentando la concentración del barrido o en una mezcla con otro surfactante.

El surfactante Tween 20 se concentró en la fase acuosa, presentando una pequeña solubilidad de la fase oleosa a una concentración de 30%, formando una fase media, sin embargo, la concentración debió influir en el comportamiento de fase, mostrando en subsecuentes concentraciones nuevamente una fase rica del surfactante en la fase acuosa (**Fig. 3.4**). Lo anterior no aplica si el anfífilo influyo en el comportamiento de fase, debido a que en general se toma como composición de ensayo un punto que tiene una alta probabilidad de encontrarse en sistemas Winsor II y III [11].

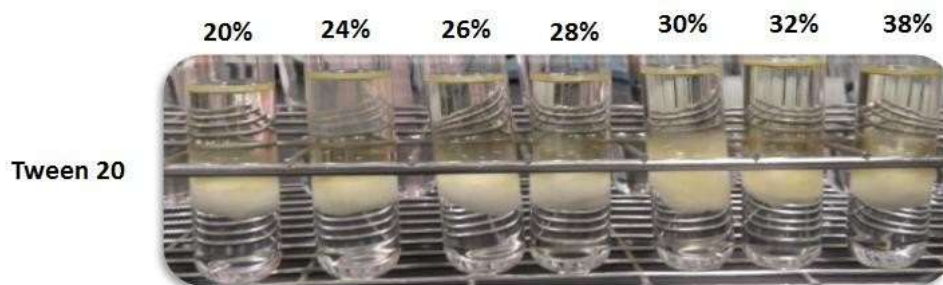


Fig. 3.4. Barrido unidimensional de concentración -Tween 20-.

Las observaciones antes mencionadas mostraron posibles acercamientos a una formulación óptima (**Tabla 3.5**). Esto pudo deberse a factores como la pureza del aceite, su composición entre otros. En consecuencia, es posible que una variación de las proporciones modifique el comportamiento de fase del sistema [11]. Es importante observar que el comportamiento del Span 85 (sistema trifásico) a concentraciones a partir de 32%, aparece en este caso particular, la presencia de micelas hinchadas, la cual es extremadamente importante

porque es un indicio de una formulación óptima. De acuerdo con los resultados observados, también una mezcla de Span 80 y Tween 80 sería importante para obtener un acercamiento a una formulación óptima, debido a que el comportamiento de fase al equilibrio tiene una afinidad hacia una u otra fase, acuosa u oleosa respectivamente.

Tabla 3.5. Fases formadas para concentraciones de 20 a 40%, según Winsor.

Surfactante	HLB	Fase	Tipo de fase (Winsor)
Span 20	8.6	0	Sin transición
Span 80	4.3	2	WI
Span 85	1.8	3	WIII
Tween 20	16.7	2	WI
Tween 80	15	2	WII

3.2.2. Diagrama de Fases Pseudo-ternario SOW

Acorde con los barrios de concentración de la sub-etapa anterior, en esta segunda sub-etapa se desarrollaron sistemas con el uso del diagrama de fases, partiendo de una concentración de surfactante por arriba del 20%. Cada vértice del diagrama representó el 100% de los componentes del sistema (**Fig.3.5**). Los vértices fueron aceite de emú, surfactante y agua; para determinar una composición adecuada termodinámicamente estable del sistema surfactante/aceite de emú/agua-DI. La concentración del surfactante fue variada bajo las relaciones volumétrica WOR y WSR. Los sistemas fueron mezclados iniciando con la fase oleosa junto con el surfactante y adicionando lentamente por goteo; la fase acuosa bajo agitación magnética a 1200 rpm, la temperatura se mantuvo en $\approx 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se estabilizaron por 24 horas. Todos los sistemas fueron preparados a una relación volumétrica % p/p.

La mayoría de los sistemas presentaron un comportamiento de fases tipo WI, WII y WIII. Sin embargo, se identificaron 2 sistemas WIV a niveles altos de concentración con el surfactante Span 85 (**Tabla 3.6a**). Escasos sistemas formaron una fase acuosa saturada de surfactante y otra fase oleosa saturada de surfactante; conforme el surfactante aumento,

la fase acuosa saturada fue disminuyendo [12]. En consecuencia, es posible que una variación de las proporciones modifique el comportamiento de fase del sistema [11].

Tabla 3.6a. Comportamiento de fases de sistemas SOW con diferentes surfactantes.

Experimento	Span 80	Span 85	Span 20	Tween 20
A	WII	WII	IF	WI
B	WII	WIII	IF	IF
C	WII	WIV	IF	WII
D	WIII	WIV	IF	WII
E	WII	WI	IF	WII
F	WIII	WIII	WI	WII
G	WIII	IF	WII	WII
H	WI	IF	IF	WII
I	WIII	WII	IF	WII

IF: Inversión de fase.

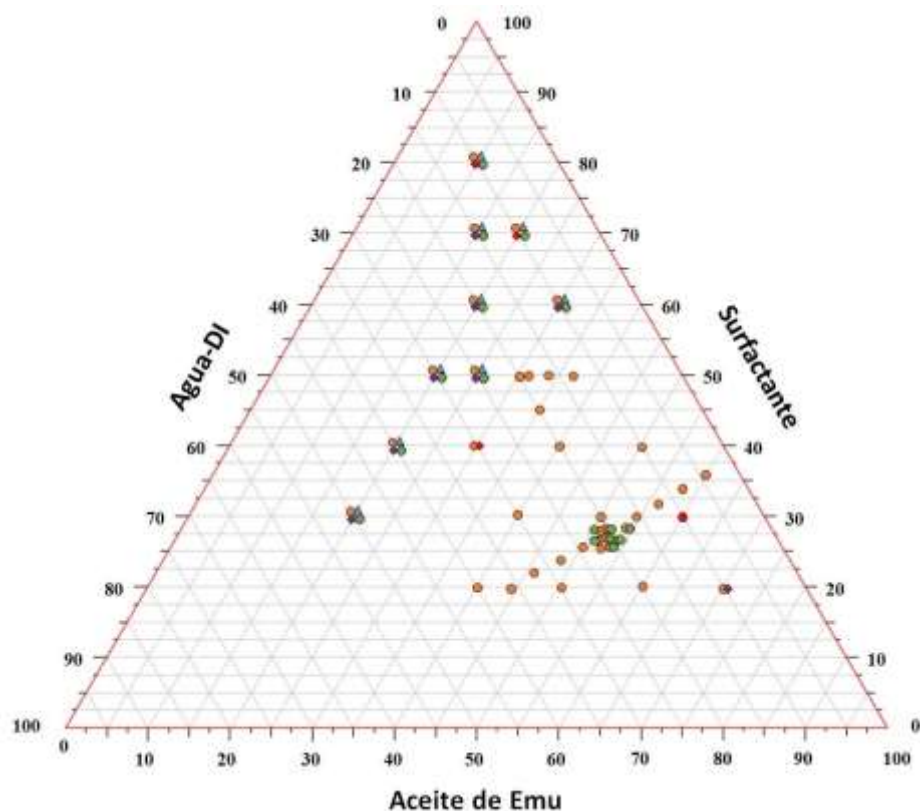


Fig. 3.5. Diagrama de fases pseudo-ternario de sistemas surfactante/aceite de emú/agua -●- Span 80, ▲ Span 20; ◆ Span 85 y ■ Tween 80-.

Adicionalmente, se exploraron sistemas a diferentes temperaturas con Span 80 a una concentración de 20 a 60% (**Tabla 3.6b**), asimismo algunos sistemas con Span 85 y Tween 80 (**Tabla 3.6c**), a fin de observar la afinidad relativa del surfactante por la fase acuosa. Lo anterior derivado de que a medida que se incrementó la concentración, presentó afinidad por la fase oleosa. Lo anterior para buscar un comportamiento trifásico correspondiente a la formulación óptima.

Tabla 3.6b. Comportamiento de fases de sistemas SOW con Span 80.

Sistema	WSR	WOR	Tipo de fase (Winsor)
M1	0.11	0.07	WI-IF
M2	0.17	0.33	WII
M3	0.20	0.25	WII
M4	0.20	0.25	WII-IF
M5	0.22	0.28	WI
M6	0.24	0.14	WI
M7	0.25	0.20	WII
M8	0.25	0.20	WII
M9	0.26	0.35	WII
M10	0.30	0.43	WII
M11	0.33	0.17	WII
M12	0.33	0.17	WIV-IF
M13	0.33	1.00	WII
M14	0.34	0.52	WII
M15	0.38	0.21	WI
M16	0.38	0.61	WI
M17	0.40	0.67	WII
M18	0.40	0.67	WII-IF
M19	0.44	0.57	WI
M20	0.50	0.14	WII
M21	0.50	0.14	WII
M22	0.50	0.50	WII
M23	0.50	0.50	WI
M24	0.53	0.30	WII-IF
M25	0.53	0.30	WI
M26	0.53	0.30	WI
M27	0.64	0.33	WII
M28	0.67	0.40	WII
M29	0.67	0.40	WII-IF
M30	0.71	0.38	WI
M31	0.71	0.38	WI
M32	0.74	0.38	WI
M33	0.75	1.00	WIV-WII
M34	0.75	1.00	WII
M35	0.75	1.00	WIV-WI
M36	0.75	1.00	WIV-IF
M37	0.75	1.00	WIII
M38	0.75	1.00	WIII
M39	0.75	0.41	WII
M40	0.75	0.41	WII
M41	0.78	0.40	WII
M42	0.81	0.40	WII
M43	0.81	0.43	WII
M44	0.81	0.43	WII
M45	0.85	0.42	WII
M46	0.92	0.48	WI
M47	0.92	0.48	WI
M48	1.00	0.33	WII
M49	1.00	0.33	WII-IF
M50	1.00	0.75	WII
M51	1.00	0.75	WII-IF
M52	1.17	0.58	WI
M53	1.45	0.70	WI
M54	1.50	0.60	WII
M55	1.50	0.60	WII-IF
M56	1.80	0.82	WI
M57	1.80	0.82	WI
M58	1.80	0.82	WI
M59	2.00	1.00	WIII
M60	2.00	1.00	WII

Los sistemas WI presentaron una fracción de masa de aceite en la superficie, indicando que la cantidad de surfactante no fue suficiente para solubilizarlo. Asimismo, en los sistemas WII se observó una fracción de agua en el fondo. Los sistemas WIII presentaron una fracción de aceite y agua, así como una fracción microemulsionada. Algunos sistemas mostraron un precipitado por la acción de la gravedad, debido a que la

fase dispersa fue más densa que la fase continua, conocido como inversión de fase (**Fig. 3.6**). Esto pudo deberse a diversos factores como: la secuencia de adición de los componentes, el tamaño de las partículas, la temperatura entre otros.

Tabla 3.6c. Comportamiento de fases de sistemas SOW con Span 85 y Tween 80.

Sistema	WSR	WOR	Tipo de fase (Winsor)
M61	0.50	0.14	IF
M62*	0.64	0.33	WI
M63*	0.74	0.38	WI
M64	0.75	1.00	WIII
M65	0.75	1.00	WI
M66	0.75	1.00	WIV-IF
M67	0.75	1.00	WIV
M68*	0.75	0.41	WI
M69*	0.78	0.40	WI
M70*	0.81	0.40	WI
M71*	0.81	0.43	WI
M72*	0.85	0.42	WI

*Sistemas con Tween 80.

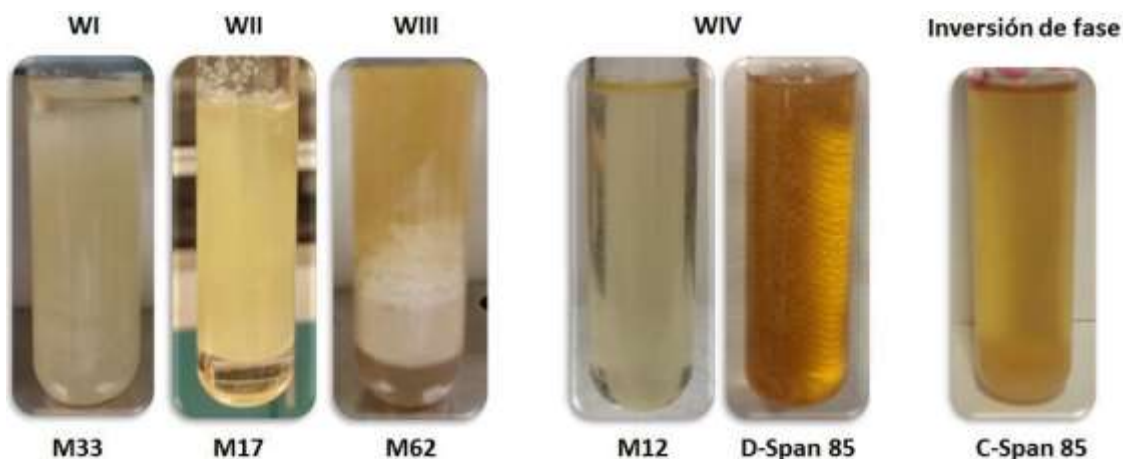


Fig. 3.6. Sistemas SOW surfactante/aceite de emú/agua.

Los sistemas observados en esta sub-etapa WIV fueron analizadas a través de barridos de HLB para encontrar sistemas microemulsionados.

3.2.3. Barridos Unidimensionales de HLB

Acorde con el sistema próximo a la formulación óptima identificado en la segunda sub-etapa, WOR 0.33 y WSR 0.17; en esta tercera sub-etapa se desarrollaron barridos de HLB para buscar la estabilidad máxima del sistema en estudio; lo que resultaría en el HLB requerido para solubilizar el aceite de emú [11]. Los barridos fueron preparados variando sistemáticamente el valor del HLB, tal como se menciona en la primera sub-etapa, utilizando como fase acuosa soluciones de AcZn e NaOH a temperatura ambiente. Los valores de HLB se determinaron por una mezcla de surfactantes acorde con la siguiente ecuación lineal (1) [12]:

$$HLB_M = \frac{X_1 * HLB_1 + X_2 * HLB_2}{X_1 + X_2} \quad (1)$$

HLB_M: es el valor resultante de la mezcla de 2 surfactantes.

X₁ y X₂: son las fracciones en peso de los surfactantes.

HLB₁ y 2: son los valores predefinidos de cada surfactante.

Los barridos mostraron un comportamiento de fase al equilibrio en 48 horas, permitiendo observar la estabilidad de los sistemas (**Fig. 3.7**). La relación entre el sistema en estudio y el HLB óptimo se observó en 9.7.

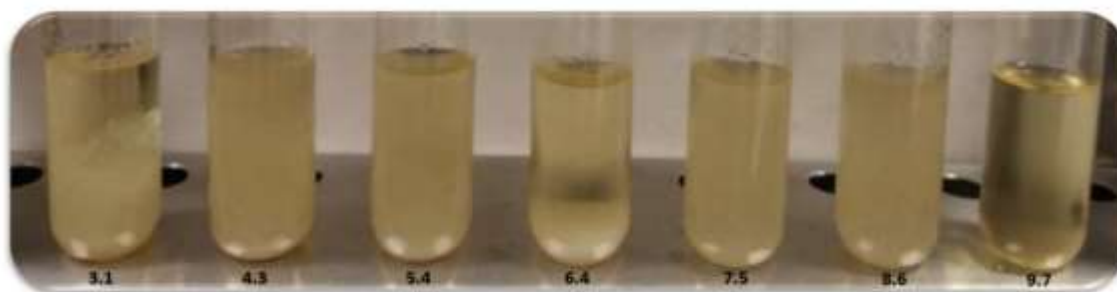


Fig. 3.7. Barrido unidimensional de HLB.

Al incrementar el HLB, en cierto punto, la combinación de los dos surfactantes presentes en la interfase produce la solubilización de las fases agua y aceite, observando la

aparición de una fase turbia. Al continuar incrementando el HLB, el sistema se comportó como WIV, formándose una fase homogénea, transparente e isotrópica a partir de un valor de 9.7 (microemulsión). La fase turbia se debió a que al calentar el sistema se llega a un punto de turbidez y este se vuelve turbio formando un sistema difásico compuesto de una solución saturada de surfactante, y otra saturada de agua. El HLB del sistema disminuye al aumentar la temperatura [11].

Lo anterior pudo deberse a que los surfactantes no iónicos, muestran un comportamiento inverso (micelas inversas), particularmente los polietoxilados, permitiendo la solubilidad del agua por la solvatación de los grupos óxido de etileno, influyendo la temperatura a 60 °C inhibiendo los enlaces por puente de hidrogeno, disminuyendo la solvatación e incrementando el carácter lipofílico de los surfactantes no iónicos.

3.2.4. Diagrama de Fases Pseudo-ternario a 60 °C y HLB 9.7

Para determinar la frontera del sistema microemulsionado Span 80-Tween 80/aceite de emú/soluciones AcZn o NaOH, en esta cuarta sub-etapa se utilizó el diagrama de fases pseudo-ternario a 60 °C (**Fig. 3.8**) para determinar la región de formación de microemulsiones que por su naturaleza isotrópica y su claridad óptica fueron visualmente homogéneas, estables, claras y translucidas o transparentes [10].

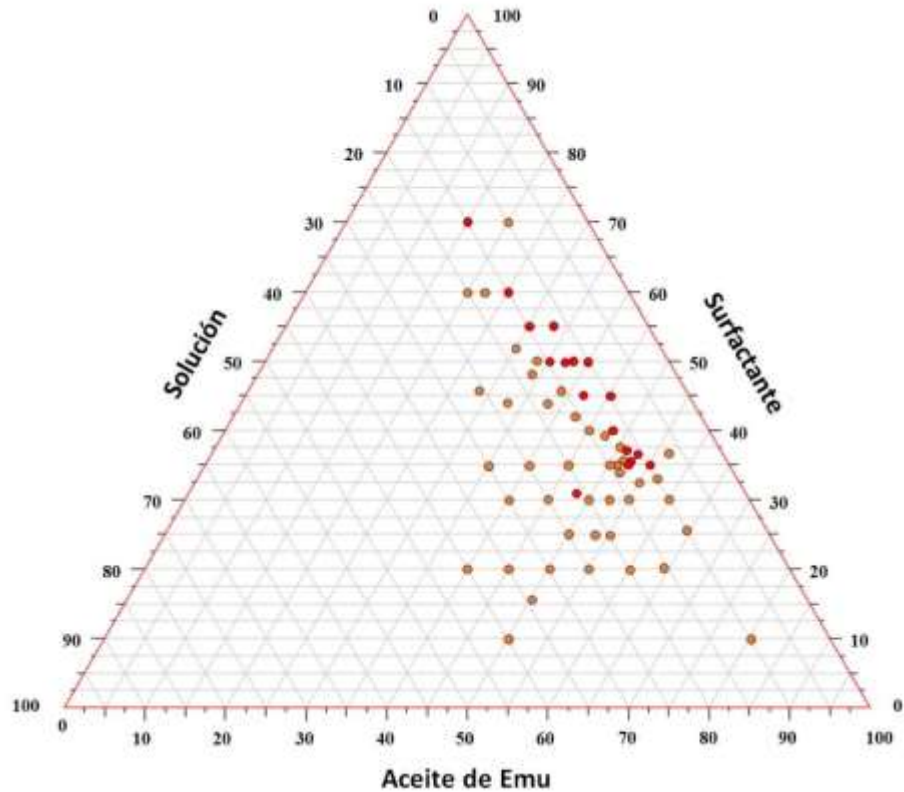


Fig. 3.8. Diagrama de fases pseudo-ternario de sistemas Span-Tween 80/aceite de emu/solución acuosa de acetato de zinc e hidróxido de sodio.

Los sistemas fueron preparados acordes con la segunda y tercera sub-etapa, variando WOR y WRS como se muestra en la **Tabla 3.7**. La región en la que las relaciones de los componentes surfactante/aceite de emu/ solución fueron apropiadas se observa en la **Fig. 3.9** (círculos verdes), deduciendo las concentraciones apropiadas para la formación de microemulsiones, mientras que fuera de esta región los sistemas fueron turbios y no homogéneos (círculos anaranjados). La región del diagrama de fases sugiere la formación de microemulsiones de concentraciones entre 10-21% de solución acuosa y 30-80% de surfactante.

Tabla 3.7. Comportamiento de Sistemas Microemulsionados de aceite de emú/ surfactante/ solución.

Sistema	WSR	WOR	Tipo de fase (Winsor)
M1	0.19	0.13	WI
M2	0.20	0.25	WIV
M3	0.21	1.00	WIV
M4	0.22	0.36	WIV
M5	0.22	0.22	WIV
M6	0.24	0.32	WIV
M7	0.25	0.20	WI
M8	0.25	0.60	WIV
M9	0.26	0.35	WIV
M10	0.27	0.50	WIV
M11	0.29	0.18	WII
M12	0.29	0.18	WIV
M13	0.29	0.31	WIV
M14	0.29	0.24	WI
M15	0.30	0.43	WI
M16	0.30	0.82	WI
M17	0.30	0.25	WI
M18	0.30	0.25	WI
M19	0.30	0.25	WIV
M20	0.30	0.20	WIV
M21	0.31	0.20	WIV
M22	0.30	0.18	WI
M23	0.32	0.24	WIV
M24	0.33	0.40	WI
M25	0.33	0.50	WI
M26	0.33	0.17	WI
M27	0.33	0.25	WI
M28	0.33	1.00	WI-IF
M29	0.35	0.24	WI
M30	0.35	0.60	WI
M31	0.35	0.23	WI
M32	0.36	0.24	WIV
M33	0.37	0.37	WI
M34	0.38	0.33	WI
M35	0.38	0.33	WI
M36	0.38	0.53	WI
M37	0.38	0.16	WI
M38	0.38	0.23	WI
M39	0.40	0.27	WI
M40	0.40	0.27	WI
M41	0.41	0.47	WI
M42	0.43	0.30	WIII
M43	0.50	0.27	WI
M44	0.50	0.14	WI
M45	0.52	0.70	WI
M46	0.57	0.93	WI-IF
M47	0.57	0.44	WI
M48	0.58	0.33	WI
M49	0.66	0.45	WIV
M50	0.67	0.40	WI
M51	0.71	0.63	WI
M52	0.80	0.25	WI
M53	0.80	0.36	WI
M54	0.83	0.56	WI
M55	0.86	0.86	WI
M56	0.88	0.42	WI
M57	1.00	0.75	WIII
M58	1.00	0.33	WI
M59	1.00	0.50	WI
M60	1.00	0.13	WIII
M61	1.25	0.45	WIII
M62	1.50	0.60	WIII
M63	1.75	0.78	WIII
M64	2.00	1.00	WIII
M65	2.13	0.68	WIII
M66	4.00	0.80	WIII

El experimento M12 fue realizado a un HLB de 8.6, observando un comportamiento homogéneo y translucido a una temperatura de 60 °C. Este sistema presentó a un HLB de 9.7 un sistema tipo WII; al modificar el HLB cambió su capacidad de solubilización de la fase acuosa, al incrementar la concentración del Span 80.

Como se mencionó anteriormente, las microemulsiones transparentes o translucidas determinaron la región entre las microemulsiones y las no microemulsiones. Sin embargo, el tipo de estructura no fue posible identificarla solo por su isotropía presente en las microemulsiones, a pesar de su transparencia. Adicionalmente, si el porcentaje de la fase acuosa está por arriba del 15% se sugieren microemulsiones bicontinuas [13].

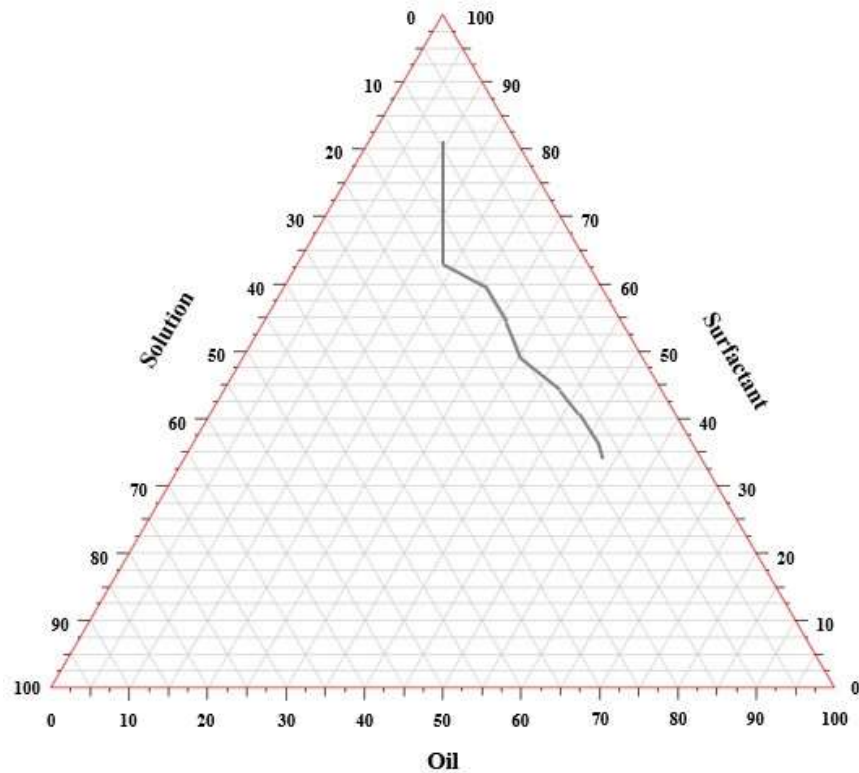


Fig. 3.9. Diagrama de fases pseudo-ternario de los sistemas microemulsionados Span-Tween 80/aceite de emu/solucion acuosa de acetato de zinc e hidróxido de sodio.

En la **Fig. 3.10** se muestran algunos sistemas microemulsionados isotrópicos, obtenidos en esta etapa.



Fig. 3.10. Sistemas microemulsionados con aceite de emú.

3.2.5. Síntesis de Nanopolvos de ZnO mediante Microemulsiones W/O

Las microemulsiones estables fueron utilizadas para la síntesis de ZnO por dos rutas, la primera utilizando dos microemulsiones de igual composición conteniendo una al agente precipitante y la otra al precursor (**Fig. 3.11a**). En la segunda ruta se utilizó una microemulsión conteniendo al precursor y adicionando gota a gota el agente precipitante

(Fig. 3.11b). En ambos casos la reacción fue a 60 °C, bajo agitación a 1200 rpm. Los sistemas se dejaron reposar por 24 horas. Posteriormente fueron centrifugados a 7500 rpm por 15 minutos, lavados con agua caliente, acetona, hexano y mezcla de cloroformo-metanol para separar el precipitado de los residuos de aceite y surfactante, así como las sales solubles obtenidas de la reacción. Los precipitados fueron secados por 1 hora a 100 °C y calcinados a 800 °C por 2 horas para remover los componentes volátiles y favorecer la orientación de los cristales de ZnO.

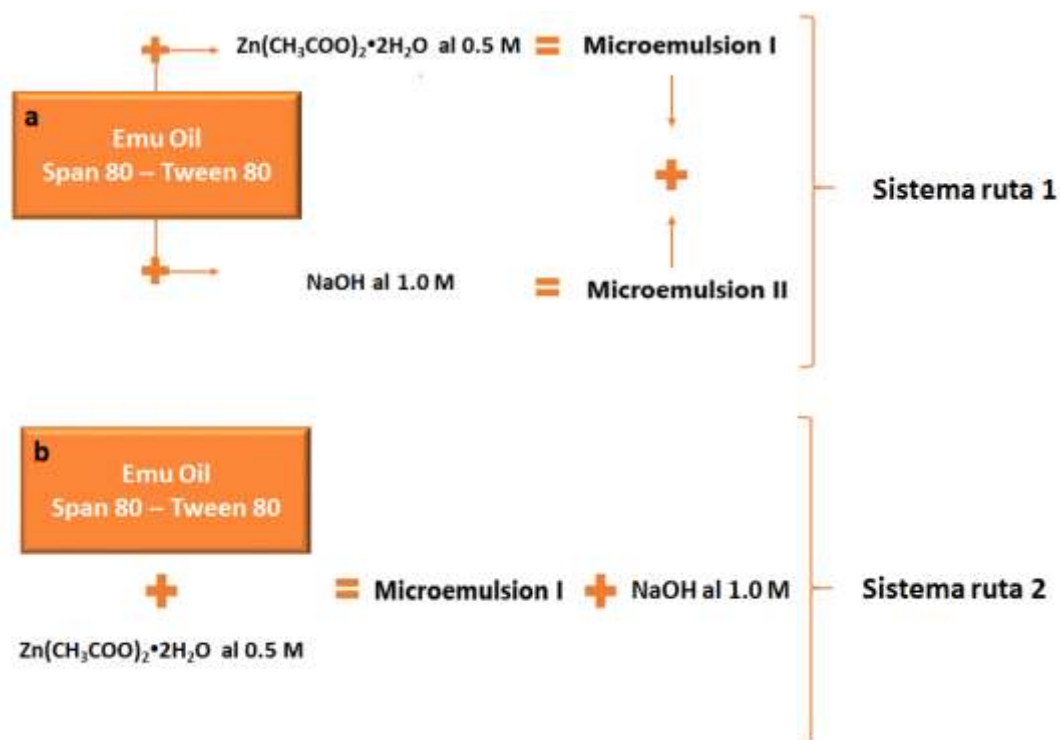
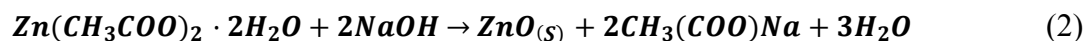


Fig. 3.11. Esquema de síntesis de ZnO por dos rutas: primera (a) y segunda (b).

Todas las reacciones de precipitación a través de la ruta 1 no formaron precipitación. Sin embargo, en el caso de las reacciones de precipitación por la ruta 2, todos los sistemas formaron un precipitado. Lo último sugiere que la reacción es acorde con la ecuación (2); observando que algunas de las microemulsiones mantuvieron su estructura micelar, al visualizar sistemas homogéneos durante la reacción por 24 horas (Fig. 3.12).



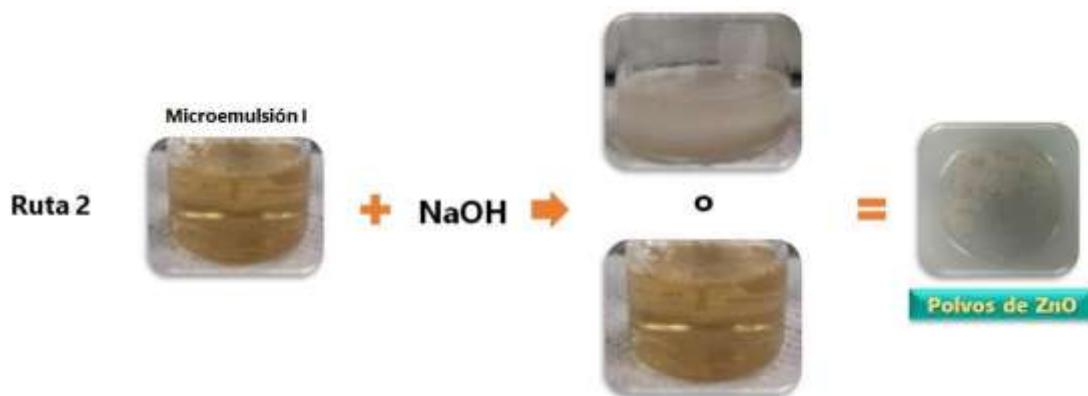


Fig. 3.12. Síntesis de ZnO por la ruta 2.

La ruta 1 no presentó precipitación, esto pudo deberse a factores de influencia como la concentración de los reactivos, la relación WOR y WRS, el tipo de surfactantes, así como a las fases acuosa y oleosa [14]. Otro supuesto sería, si la concentración de la fase acuosa es baja, las micelas dispersas tienen alta repulsión y un tiempo corto de colisión, impidiendo una interacción favorable entre sí [15]. López et al. [16] mencionan que no todas las micelas que colisionan son efectivas para intercambiar material y que depende del tipo de reactivo y de la flexibilidad de la película formada por el surfactante. Lo anterior requiere de la formación de una microemulsión bicontinua que permita que las fases acuosas, conteniendo a los reactivos, se interconecten para permitir la reacción de formación del ZnO. Capek [15] reportó que una región de microemulsiones bicontinuas se forma entre la fase intermedia de las microemulsiones O/W y W/O. Razón por la que se requirió evaluar otras zonas del diagrama pseudo-ternario para el sistema Span 80-Tween 80/aceite de emú/soluciones AcZn o NaOH.

3.2.6. Microemulsiones Bicontinuas W/O

La estructura bicontinua para microemulsiones fue postulada recientemente por Scriven entre los años 1976 y 1977. Esta estructura es compatible con resultados experimentales concernientes a sistemas WIII, la cual refleja una tensión interfacial ultrabaja y una alta solubilidad, con una mayor flexibilidad y posibilidad de fluctuación entre la fase dispersa y la fase continua [11]. Estudios previos han utilizado a las

microemulsiones bicontinuas sólo como un método de preparación, pero poco se ha concentrado en la influencia de las microemulsiones bicontinuas entre otros factores relevantes; por lo tanto, es muy valioso un estudio sistemático sobre la preparación de las nanoestructuras de ZnO utilizando este tipo de microemulsiones [14].

Para determinar si el sistema en estudio Span 80-Tween 80/aceite de emú/soluciones AcZn o NaOH podría formar estructuras bicontinuas (microemulsiones), se desarrollaron sistemas utilizando el diagrama de fases pseudo-ternario, variando el HLB y la temperatura de formación. Las composiciones desarrolladas en esta etapa, y de acuerdo con la región del diagrama de fase de la **Figura 3.13**, fueron dirigidas a explorar una región intermedia donde los dominios (micelas) de la fase acuosa y oleosa estuvieran interconectados aleatoriamente para formar microestructuras similares a esponjosas. En dicha región se exploraron sistemas dirigidos hacia la parte central del diagrama de fase a un HLB de 9.72 y 10.72 y temperaturas de 60, 80 y 100 °C. En el diagrama de fase se observan sistemas WIV identificados con círculos de color rojo (**Fig. 3.13** y **Tabla 3.8**) que podrían presentar una estructura bicontinua, derivado de la obtención de polvos de ZnO (**Fig. 3.14**), con excepción del experimento M101 que no presentó precipitación. La región del diagrama de fases sugiere la formación de posibles microemulsiones bicontinuas a una concentración WOR de 1 y una relación WSR < 0.28. Sin embargo, a temperaturas elevadas de 80 y 100 °C se observaron microemulsiones con una relación WSR de 0.75 a un HLB de 10.72.

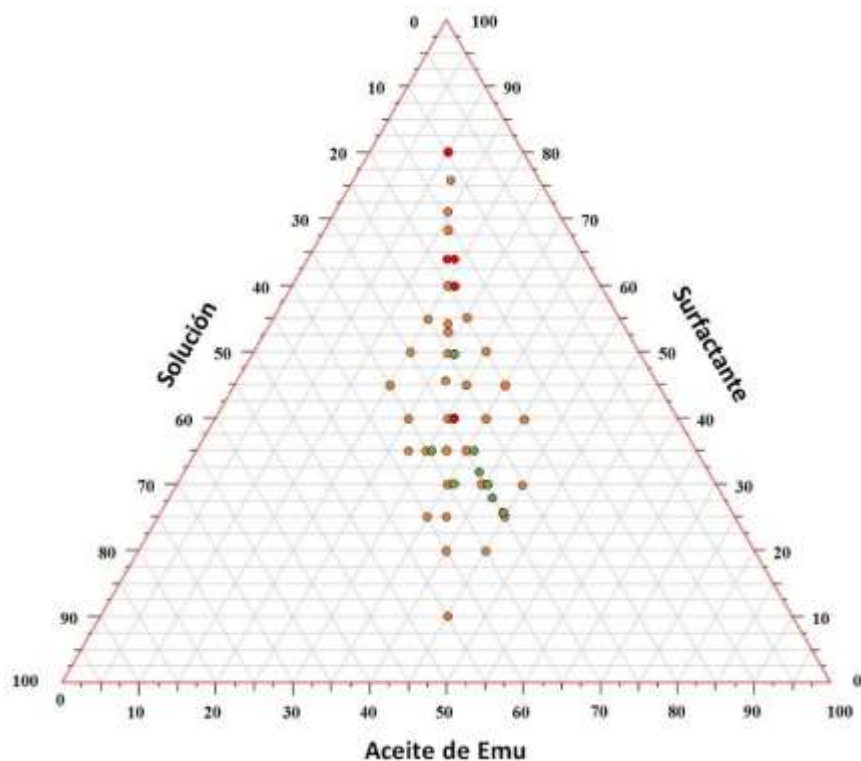


Fig. 3.13. Diagrama de fases pseudo-ternario de sistemas surfactante/aceite de emú/agua.

● HLB 9.7 ● HLB 10.72

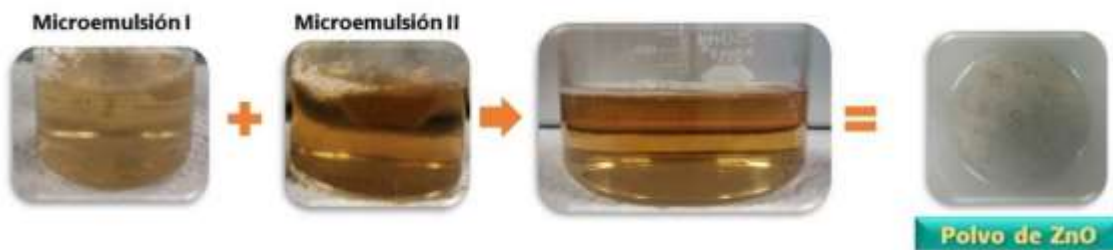


Fig. 3.14. Síntesis de ZnO por la ruta 1.

Los experimentos M72, 78 y 101 fueron realizados a un HLB de 10.72, variando la temperatura de reacción en 60, 80 y 100 °C respectivamente. Por su parte, los experimentos M123 y 124, presentaron un sistema Winsor IV de color blanco, lo que sugiere una emulsión de tamaño de partícula grande y estable al tiempo.

Tabla 3.8. Microemulsiones bicontinuas de aceite emú/surfactante/solución.

Sistema	WSR	WOR	Tipo de fase (Winsor)
M67	0.13	1.00	WIV
M68	0.16	1.00	WIV-IF
M69	0.19	1.00	WIV-IF
M70	0.24	1.00	WIV-IF
M71	0.28	1.00	WIV
M72	0.28	1.00	WIV
M73	0.33	1.00	WI
M74	0.33	1.00	WI
M75	0.33	1.00	WI-IF
M76	0.33	1.00	IF
M77	0.33	1.00	WIV-IF
M78	0.33	1.00	WIV
M79	0.36	0.80	WI
M80	0.40	0.67	WI
M81	0.43	1.00	WI
M82	0.43	1.00	WI
M83	0.43	1.00	WI
M84	0.44	0.57	WI
M85	0.45	1.25	WI
M86	0.50	1.00	WI
M87	0.50	0.50	WI
M88	0.50	1.00	WI-IF
M89	0.50	1.00	WI
M90	0.50	1.00	WI
M91	0.56	0.83	WI
M92	0.59	1.00	WI-IF
M93	0.59	1.00	WI
M94	0.59	1.00	WI
M95	0.60	1.50	WI
M96	0.63	0.71	WI
M97	0.71	0.63	WI
M98	0.75	1.00	WI
M99	0.75	1.00	WIV-IF
M100	0.75	1.00	WI
M101	0.75	1.00	WIV
M102	0.78	1.75	WI
M103	0.83	0.56	WI
M104	0.86	0.86	WI
M105	0.86	0.86	WI
M106	0.88	1.40	WI
M107	0.94	0.79	WIII
M108	0.94	1.00	WIV-IF
M109	1.00	0.75	WI
M110	1.00	1.17	WI
M111	1.00	1.17	WI
M112	1.00	1.17	WI
M113	1.00	1.17	WIII
M114	1.00	1.17	WIII
M115	1.00	0.75	WIII
M116	1.00	1.17	WIV-IF
M117	1.07	0.71	WIII
M118	1.09	1.36	WIV-IF
M119	1.15	0.68	WIII
M120	1.17	1.00	WI
M121	1.20	0.67	WI
M122	1.40	0.88	WI
M123	1.52	1.00	WIV
M124	1.60	1.14	WIV
M125	1.75	0.78	WI
M126	1.75	0.78	WI
M127	2.00	1.00	WI
M128	4.50	1.00	WI

3.3 Caracterización de Nanopulvos de ZnO

3.3.1 Difracción de Rayos X, XRD

La difracción de rayos X se utiliza para caracterizar estructuras cristalinas de nanopartículas y otras variables dependientes de la red cristalina, tales como, el tipo y el tamaño promedio del cristal; también permite identificar los planos y los índices de Miller. El principio de la difracción de rayos X se desarrolla en el estudio de la óptica y se basa en la dispersión de radiaciones electromagnéticas sobre una muestra en polvo. Las radiaciones son de la misma naturaleza que la luz, de longitud de onda mucha más corta (0.5-2.5 Å); la longitud de onda es característica de cada material, al chocar con una muestra en polvo se transfiere la energía de los rayos X a un electrón de la capa más interna del átomo,

emitiendo energía cinética que corresponde a la energía del fotón de rayos X, el cual rebota con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia. Las longitudes de onda producidas por los rayos X emitidos tienen una intensidad (λ) dependiente del voltaje del tubo de rayos X. Los electrones son las partículas utilizadas para la emisión de la radiación. El patrón de difracción generado por la interferencia constructiva de la dispersión de rayos X provee información cristográfica de los materiales, debido a que cada pico del difractograma corresponde a un plano diferente en el cristal [17,18].

Los polvos de ZnO se caracterizaron por difracción de rayos X, para identificar la estructura cristalina y el tamaño de los cristales, usando una radiación de $\text{Cu-}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) en un difractorómetro marca PANalytical, modelo XPERT-PRO. Los espectros fueron tomados en el modo 2θ , en el rango de 20 a 80° , con un incremento de paso de $0.02^\circ/\text{min}$. El tamaño medio de cristal, D fue calculado por la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Donde K es la constante de Scherrer (0.9), λ es la longitud de onda usada en rayos X ($\text{Cu-}\alpha \sim 0.15406 \text{ nm}$), β es la anchura total a medio pico (FWHM, por sus siglas en inglés full width at half maximum), θ es el ángulo de Bragg en radianes.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido, SEM

SEM (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) proporciona imágenes e información fisicoquímica de la superficie de una muestra, permite el análisis de la microestructura morfológica y su composición química a través de la interacción inelástica de un haz de electrones que recorre la superficie de la muestra, emitiendo electrones secundarios, los cuales son detectados y traducidos en señales que se emplean para formar una imagen. Adicionalmente, SEM cuenta con detectores de electrones retrodispersados, entre otros, que permiten el análisis más completo de una muestra [19].

La morfología y el tamaño de partícula de los polvos de ZnO fueron determinadas por las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, equipado con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (Auriga). El tamaño de partícula fue calculado en el software ImageJ 1.42.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM

TEM es una técnica de imágenes de resolución atómica, para estudiar la estructura cristalina de los materiales, trabaja con un haz de energía de electrones entre 100 y 500 kV que interactúa con la muestra, produciendo varios tipos de señales como electrones retrodispersados y secundarios, los cuales proporcionan información sobre la superficie de la muestra, obteniendo imágenes topográficas de la misma. Los electrones Auger y los rayos X dependen de la composición química, siendo éstos utilizados para el análisis químico. Los electrones transmitidos y difractados permiten obtener imágenes de la muestra para su caracterización estructural; si se enfoca el plano focal de la muestra se obtendrá un arreglo de puntos luminosos correspondientes a los haces difractados y transmitidos, que recibe el nombre de patrón de difracción, donde el arreglo geométrico es característico del material [19].

El tamaño de partícula fue determinado utilizando las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, en un Jeol ARM200F con disparo del haz de energía de 200 kV. Las muestras fueron preparadas disolviendo una cantidad apropiada de polvo en alcohol isopropílico colocando una capa muy delgada en una rejilla de formvar®-carbón. Las gráficas de distribución del tamaño de partícula fueron obtenidas en el software OriginPro 8.

3.3.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva, EDS

EDS (por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) permite a través de un Espectrómetro de Dispersión de Energías analizar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, incluyendo los elementos ligeros desde el Boro. Cuando

un electrón con una determinada velocidad choca contra la muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta. Cuando un electrón interactúa con alguno de los electrones de la muestra (orbital interno) y expulsa el átomo (electrón secundario), el que lo ha expulsado se conoce como primario (fundamental en SEM). El electrón primario continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo. El estudio de estos electrones debilitados se utiliza en la técnica de análisis EELS (Electron Energy Loss Spectrometry). Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (ionización), otro de los electrones locales de algún orbital más externo ocupa el lugar del electrón expulsado, más cerquita del núcleo. Dicho movimiento genera un excedente de energía, la cual se ocupa en dos técnicas: Espectroscopia Electrónica Auger (AES) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X [20].

La composición de los polvos de ZnO fue determinada en un microscopio electrónico de barrido equipado con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (Auriga).

Referencias

- [1] Y. Wu y A. Wu, “Diseño robusto utilizando los métodos Taguchi”, Ediciones Díaz de Santos, ISBN: 84-7978-305-2, pp. 3-8, 1997.
- [2] L. Katata, T.C. Lebepe, O.S. Aremu e I. Bahadur, “Application of Taguchi method to optimize garlic essential oil nanoemulsions” *Journal of Molecular Liquids*, September 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.09.007.
- [3] H.C. Sonam y K. Vikash, “Taguchi design for optimization and development of antibacterial drug-loaded PLGA nanoparticles”, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 64, pp. 99 – 105, December 2013.
- [4] D.Y. Park, D.S. Shin, H. Cho, S.J. Park, “Effects of material and processing conditions on powder-binder separation using the Taguchi method”, *Powder Technology* July 2017, doi:10.1016/j.powtec.2017.07.091.
- [5] M. Shamsipura, S.M. Pourmortazavia, S.S. Hajimirsadeghic y M. Roushani, “Applying Taguchi robust design to the optimization of synthesis of barium carbonate nanorods via direct precipitation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 423, pp. 35 - 41, January 2013.
- [6] S. Agarwal, I. Tyagi, V. Kumar, M. Jafari, M. Edrissi y H. Javadian, “Taguchi L8 (27) orthogonal array design method for the optimization of synthesis conditions of manganese

phosphate ($Mn_3(PO_4)_2$) nanoparticles using water-in-oil microemulsion method”, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 219, pp. 1131 – 1136, May 2016.

[7] S.S. Madan y K.L. Wasewar, “Optimization for benzeneacetic acid removal from aqueous solution using CaO_2 nanoparticles based on Taguchi method”, *Journal of Applied Research and Technology*, February 2017, doi.org/10.1016/j.jart.2017.02.007.

[8] M del R. Herrera, “Síntesis y caracterización de polvos de ZnO mediante la técnica de precipitación homogénea y su aplicación como sensores de gases”, Trabajo de maestría, CINVESTAV, 2013.

[9] J.L. Salager y R.E. Antón, “Physico-Chemical Characterization of a Surfactant a Quick and Precise Method”, *J. Dispersion Science and Techonlogy*, vol. 4(3), pp. 253-273, 1983.

[10] Smithkline Beecham Corporation, España. Microemulsiones del tipo agua en aceite. Constantinides, Panayiotis Pericleous. ES 2 093 269. 16-12, December 1996.

[11] J.L. Salager y R.E. Antón, “Comportamiento de fase de los sistemas surfactante-agua-aceite Diagramas y Barridos”, Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes Mérida 5101 Venezuela, Cuaderno FIRP N° S210A, versión #1, pp. 1-21, 1991.

[12] J.L. Salager, “Formulación HLB, PIT, R de Winsor”, Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes Mérida 5101 Venezuela, Cuaderno FIRP N° S210A, versión #2, pp. 2-3, 1998.

[13] L.E. Romo, H. Saade, B. Puente, M.L. López, R. Betancur, y R.G. López, “Precipitation of Zinc Oxide Nanoparticles in Bicontinuous Microemulsions”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, article ID 145963, pp. 1-9, September 2011.

[14] X. Yu, S. Xu, Y. Han, T. Hou, Y. Zhao, B. Fan, D. Chen, L. Zhang, H. Wang, H. Xu, R. Zhang y H. Lu, “Controlled synthesis of ZnO nanostructures with different morphologies in microemulsions”, *Cryst. Res. Technol.*, DOI: 10.1002/crat.201100635, pp. 1-9, June 2012.

[15] I. Capek, “Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsion”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 110, pp. 49-74, 2004.

[16] M.A. López, C. Tojob, M.C. Blanco, L. Garcá y J.R. Leis, “Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 9, pp. 264–278, August 2004.

[17] J. Newell, “Ciencia de Materiales. Aplicaciones en ingeniería”, Primera Edición, Editorial Alfaomega, ISBN: 978-607-707-1143, pp. 45-52, 2016.

[18] J.A. Pérez, J.L. Gallego, W.S. Roman, H. Riascos, “Películas Nanoestructuradas de Óxido de Zinc (ZnO)”, *Scientia et Technica*, vol. 39, pp. 416-421, Septiembre 2008.

[19] G. Vázquez y O. Echeverría, “Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias biológicas”, Primera Edición, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, ISBN: 968-16-6240-7, 2000.

[20] J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda y J.M. Serratos, “Introducción a la Ciencia de Materiales, técnicas de preparación y caracterización”, Consejo Superior de investigaciones Científicas, ISBN: 84-00-07343-6, 1993.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de nanopolvos de ZnO a partir de los dos métodos evaluados, precipitación homogénea (PH) y microemulsiones (M), los cuales se describen en las primeras dos **etapas 1 y 2**, respectivamente. En la **tercera etapa** se llevó a cabo un análisis comparativo de las propiedades de los nanopolvos de ZnO obtenidos de las etapas 1 y 2. Asimismo, se discuten los resultados.

En primer lugar, en la etapa 1 se presentan los resultados observados de la síntesis de PH de acuerdo con la aplicación del diseño experimental de Taguchi, así como el análisis del rendimiento de los nanopolvos de ZnO; en ambos casos dichos análisis fueron de acuerdo con las gráficas respuesta del método de Taguchi. En cada etapa se reportan los resultados de la caracterización de los nanopolvos sintetizados según las técnicas de DRX, SEM, TREM y EDS. En la tercera etapa se presenta el análisis comparativo de las propiedades de los nanopolvos de ZnO sintetizados por los dos métodos utilizadas en este trabajo, haciendo énfasis en las diferencias observadas para cada proceso de síntesis, como: la morfología, el tamaño de partícula y su distribución, entre otras, esto con el fin de hacer evidente las ventajas y desventajas de cada una de los métodos de síntesis empleadas.

4.1 Etapa 1: Síntesis de Nanopolvos de ZnO por Precipitación Homogénea

Las soluciones resultantes de la mezcla del precursor y del agente precipitante, de acuerdo con el diseño experimental, mostraron un precipitado de color blanco, de consistencia diferente. En la **Fig. 4.1** se muestra la consistencia de los precipitados, visualmente se observó que para los precipitados derivados del NH_4OH fue como un gel, para el $\text{NH}_4(\text{CO}_3)_2$ esponjosa y para el NaOH fue como una pasta densa.



Fig. 4.1. Precipitados obtenidos de la síntesis por PH.

De los 18 experimentos derivados de la propuesta del diseño experimental por el método de Taguchi, 17 dieron lugar a la obtención de nanopulvos de ZnO; esto ocurrió en todos los casos una vez que se realizó el secado de los precipitados de la reacción, así como a la calcinación de los mismos. Respecto al experimento 13 que no dio lugar a la precipitación, aun cuando el experimento se encontró en equilibrio estequiométrico, pudo deberse a que la cantidad de soluto no rebasó la solubilidad de equilibrio, esto es porque se tiene una cierta solubilidad para una partícula y un exceso de soluto resulta en su precipitación para formar un cristal [1].

En la **Tabla 4.1** se muestra el rendimiento obtenido de cada experimento, asimismo se reporta el porcentaje del rendimiento, calculado de la relación entre la cantidad en gramos teórica (RT) y la cantidad real (RR), donde RT se calculó con base a la conversión de los gramos utilizados del precursor para obtener la masa de ZnO -rendimiento teórico-, y RR es el peso del polvo obtenido después de su calcinación. Es de mencionar que los rendimientos pudieron ser afectados por el manejo de los precipitados obtenidos, la pureza o la medición de los reactivos, razón por la que en algunos sistemas se reportan rendimientos muy bajos y otros sobrepasan un 100%; lo anterior de acuerdo con el rendimiento obtenido del promedio de tres corridas realizadas, donde el mínimo fue de 54% y el máximo de 149% comparados con los mismos sistemas reportados en la **tabla 4.1** (S16 y 17 respectivamente). Dichas corridas no fueron reportadas en este trabajo por límites de tiempo.

El valor promedio del rendimiento para cada nivel asignado es la respuesta evaluada en el método de Taguchi, expresado gráficamente en cada factor analizado, como se observa en la **Fig. 4.2**, donde el enfoque de Taguchi permitió identificar los factores que más influyeron en la obtención del mayor rendimiento de acuerdo al diseño experimental. Esto es, entre mayor o más vertical es la línea mostrada en cada gráfica para cada factor, mayor será el efecto del factor sobre el rendimiento. Al respecto se puede concluir que, de acuerdo a las gráficas-respuesta del método de Taguchi construidas a partir de los 17 experimentos realizados, la variable que más influyó en el rendimiento del polvo sintetizado fue la concentración del precursor, seguida de la sobresaturación del agente precipitante, el resto de los factores presentaron una contribución menor o de mínima influencia sobre el rendimiento; observando que la interacción entre los factores permitió obtener las condiciones óptimas para el proceso de síntesis por PH, que no fueron exploradas por límites de tiempo de este trabajo. Esto se puede percibir en los experimentos S9 y 15, los cuales mostraron un rendimiento bajo y fueron elaborados a una concentración del precursor mayor y a una sobresaturación menor.

Tabla 4.1. Rendimiento de polvo de ZnO sintetizado por Precipitación Homogénea.

Experimento	Rendimiento (g)		Rendimiento Porcentual (%)
	Teórico	Real	
S1	0.244	0.1460	60
S2	0.977	0.9000	92
S3	2.442	2.3170	95
S4	0.244	0.1580	65
S5	0.977	1.2390	127
S6	2.442	2.4920	102
S7	0.244	0.1740	71
S8	0.977	0.5100	52
S9	2.442	0.8140	33
S10	0.244	0.2088	86
S11	0.977	0.9752	100
S12	2.442	2.4927	102
S13	0.244	-	-
S14	0.977	1.1497	118
S15	2.442	1.1394	47
S16	0.244	0.0263	11
S17	0.977	0.4926	50
S18	2.442	2.1911	90

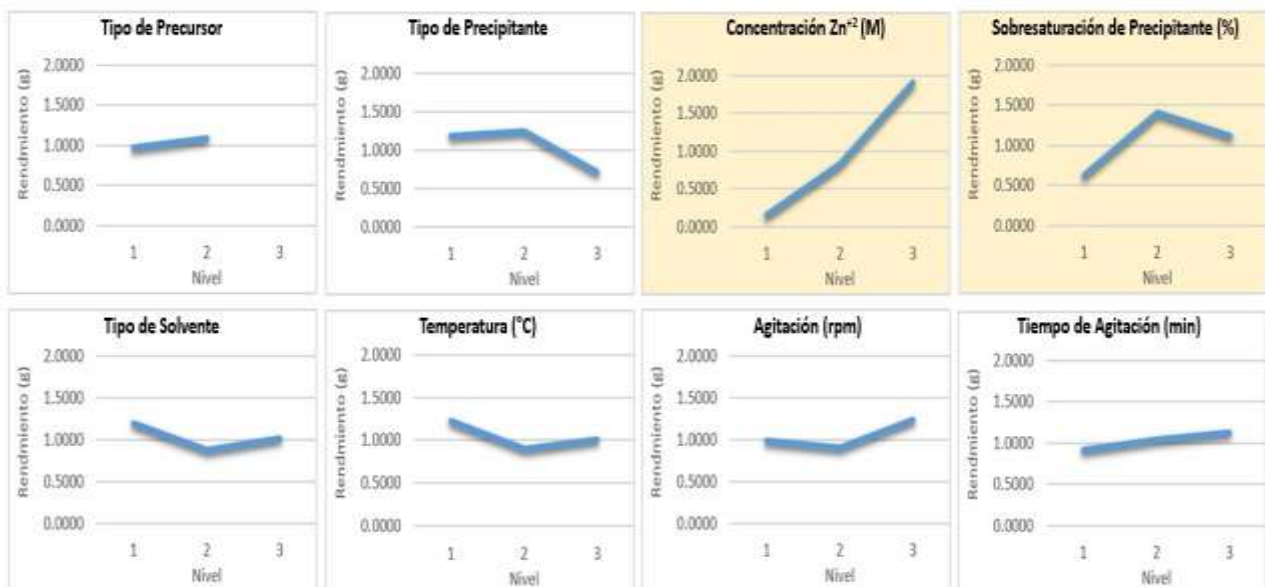


Fig. 4.2. Gráficas-respuesta de Taguchi para el rendimiento obtenido de la síntesis de polvos de ZnO mediante PH.

4.1.1 Caracterización de Nanopulvos de ZnO por DRX Sintetizados por Precipitación Homogénea

Los difractogramas de rayos X de las 17 muestras de polvos de ZnO sintetizados a 60 °C y calcinados a 400 °C mediante el método de PH se reportan en la **Fig. 4.3**. A partir de estos espectros se puede confirmar que la estructura cristalina de los nanopulvos correspondió la fase wurtzita hexagonal, acorde con la carta cristalográfica JCPDS 01-076-0704. Todos los espectros presentan características similares. Adicionalmente y como se mencionó en el capítulo II, la obtención de la estructura wurtzita hexagonal, constituye un indicador de la estabilidad química del compuesto.

Los picos de difracción presentados en el espectro correspondieron a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202). No se observaron fases adicionales en los difractogramas, indicando la obtención de polvos ZnO puros, debido a que todos los iones del Zn^{2+} contenidos en la solución de partida fueron propiamente descompuestos para formar la fase del ZnO. La orientación de crecimiento preferencial en el difractograma fue en el pico [101]. Cabe hacer notar que los dos picos

presentes en ángulos bajos (~ 21 y 23°) corresponden al material utilizado para cubrir los polvos sobre las placas de vidrio empleadas como soporte para el análisis en el difractómetro de rayos X.

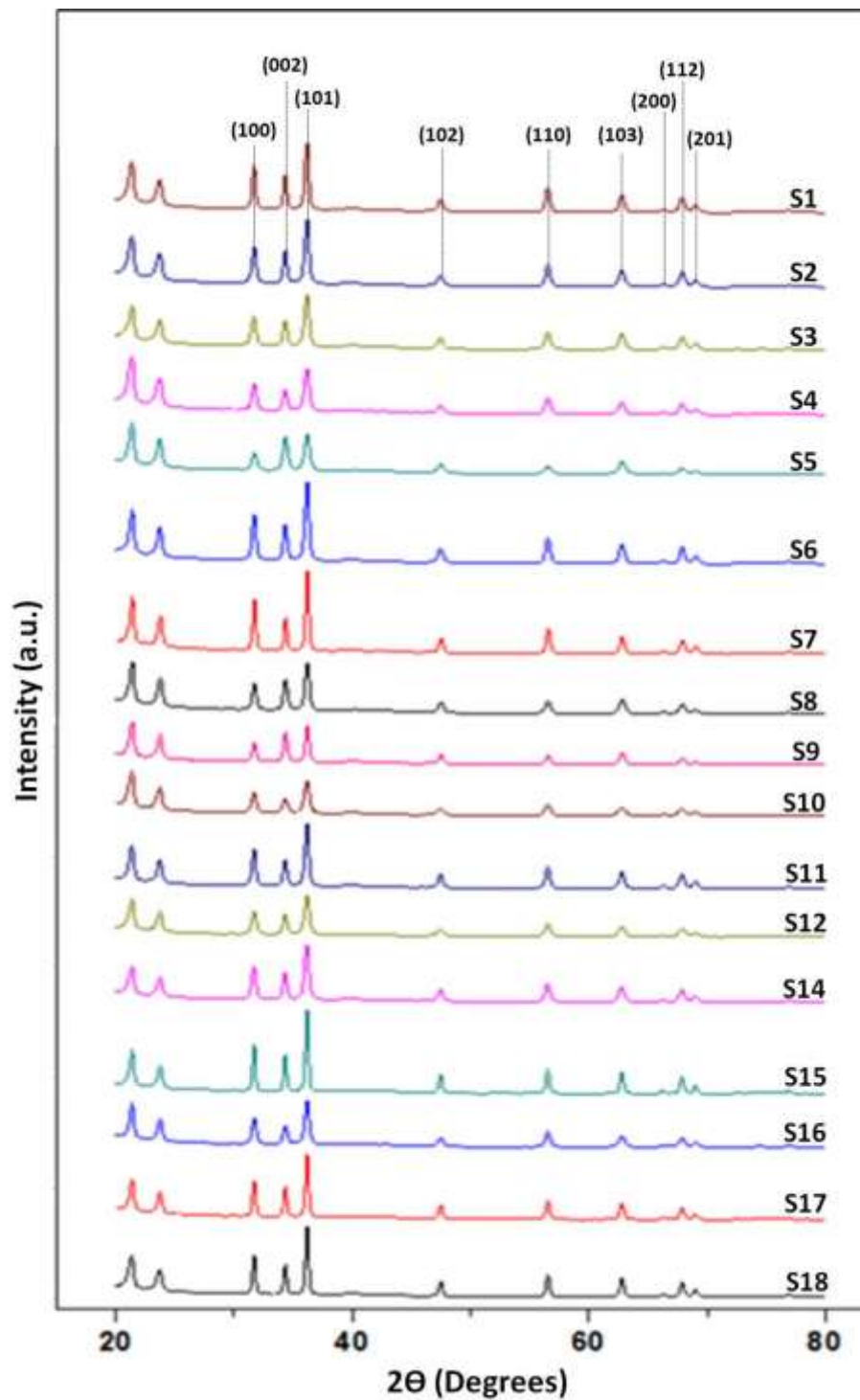


Fig. 4.3. Difractogramas de polvos de ZnO obtenidos por Precipitación Homogénea.

Los difractogramas de nanopulvos secados a 100 °C por 1 hora, previo a la calcinación, se reportan en el **anexo 1**, observando que algunas muestras presentaron indicios de ZnO acompañados de otras fases, las cuales posteriormente se transforman en ZnO después del proceso de calcinación, como se indica en la **Fig. 4.3**. Las fases mencionadas podrían ser complejos de coordinación que se forman en una disolución a partir de iones metálicos, y debido a la adición de los precipitantes de amonio (NH₄) se pueden formar complejos de acetato amónico o de zinc [2]. Sin embargo, no fueron objeto de este trabajo.

En la **Tabla 4.2** se muestra el tamaño medio promedio de los cristalitos *D*, calculados por la ecuación de Scherrer, observando que el tamaño de los cristales osciló entre 35.0 a 57.3 nm, donde el menor tamaño de partícula se presentó en el experimento S3 preparado con acetato de zinc e hidróxido de sodio, como se indica en el **capítulo III, Tabla 3.3**. El mayor tamaño de partícula fue observado en el experimento S15 utilizando nitrato de zinc y carbonato de amonio. En contraste con los experimentos S10 y 5, de los cuales se obtuvieron tamaños de partículas próximos a S3 y 15 de 35.9 y 46.1 nm respectivamente, utilizando los mismos precursores. De lo anterior, podemos concluir que el precursor no influyó en el tamaño de partícula; mientras que el exceso de OH⁻ y el disolvente o las condiciones de proceso podrían ser las variables principales que afectaron las magnitudes del tamaño de los cristalitos.

Tabla 4.2. Tamaño de cristalitas estimados de los espectros de DRX y la ecuación de Scherrer.

Experimento	<i>D</i>
	nm
S1	48.1
S2	41.8
S3	35.0
S4	36.0
S5	46.1
S6	42.8
S7	48.1
S8	39.4
S9	47.8
S10	35.9
S11	47.6
S12	36.5
S13	-
S14	40.4
S15	57.3
S16	40.2
S17	53.1
S18	53.8

4.1.2 Análisis de Respuesta del Diseño por el Método de Taguchi de Nanopolvos de ZnO Sintetizados por Precipitación Homogénea

El análisis del tamaño de partícula como función de las variables evaluadas en el método de PH, se realizó a través de las gráficas-respuesta del método de Taguchi mostradas en la **Fig. 4.4**, reportando los valores promedio del tamaño de partícula para cada variable analizada, así como su nivel o valor establecido. En las gráficas se puede observar las variables que presentaron mayor influencia sobre el tamaño de partícula: la sobresaturación de NaOH y el tipo de precipitante, siendo la de mayor influencia la sobresaturación, seguida del tipo de precipitante; en contraste con las variables de menor influencia: el tipo de precursor, seguido de la temperatura; el tiempo y el tipo de solvente mostraron una influencia intermedia. Los niveles de cada variable permiten determinar las condiciones óptimas, esto es las variables que tienen mayor influencia sobre el menor tamaño de partícula o en su defecto sobre la variable dependiente en estudio. Lo anterior,

con la finalidad de definir el mejor arreglo para un análisis posterior, el cual podría representar a los niveles de los factores que en conjunto producen el mejor resultado sobre el tamaño de partícula. Derivado de lo anterior, se podrían considerar los factores de menor influencia sobre los niveles más sencillos o de menor costo.

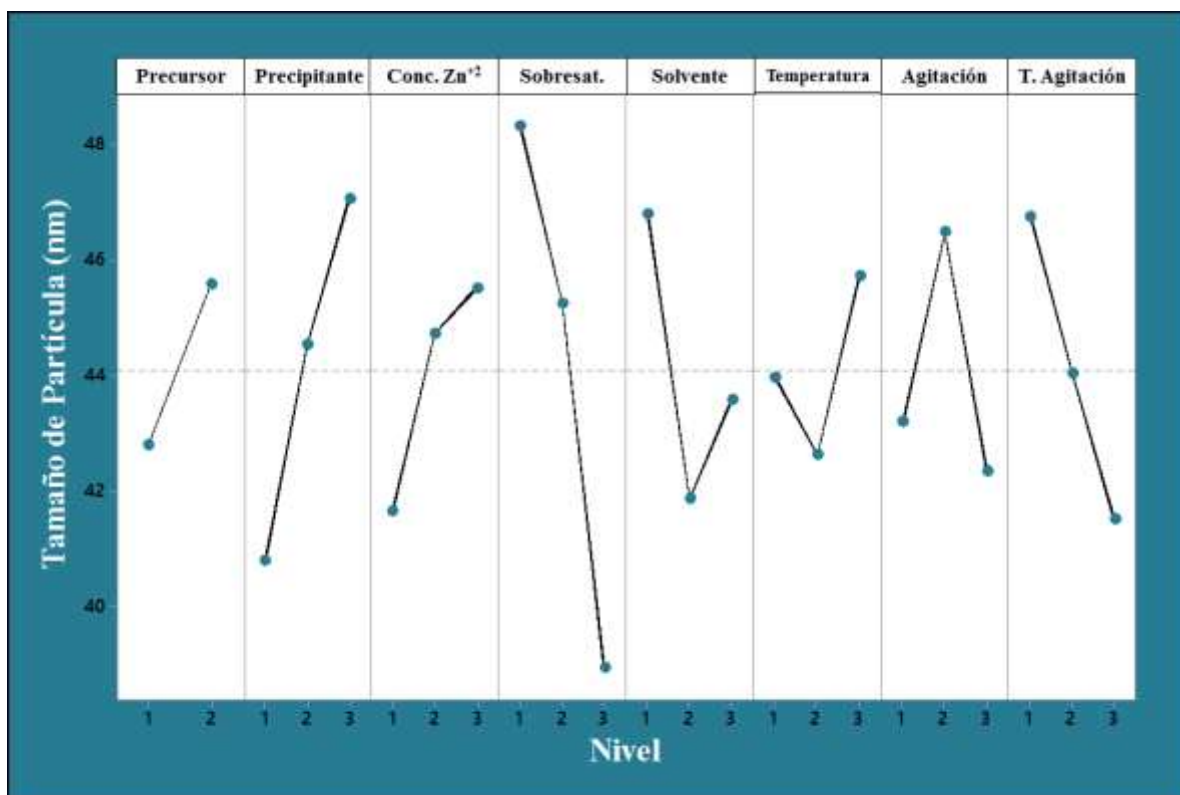


Fig. 4.4. Gráficas-respuesta de Taguchi para el tamaño de partícula promedio de polvos de ZnO obtenidos mediante Precipitación Homogénea.

4.1.3 Caracterización de Nanopolvos de ZnO por SEM Sintetizados por Precipitación Homogénea

El análisis de la morfología de los polvos sintetizados por PH se presenta en tres bloques de imágenes, de acuerdo al tipo de agente precipitante empleado (**Figs. 4.5 a 4.7**). Las imágenes se presentan para la misma magnificación. En la **Fig. 4.5** se muestran las imágenes de los polvos de ZnO sintetizados utilizando NaOH como agente precipitante. En todas las imágenes se observa una morfología pseudo-esférica de amplia distribución de tamaño de partícula promedio, en la mayoría de las mismas, tal es el caso de las muestras

S3 y S10 exhibiendo una distribución moderada (ver **Tabla 4.3a**). Las micrografías muestran una fuerte aglomeración de partículas en todos los experimentos.

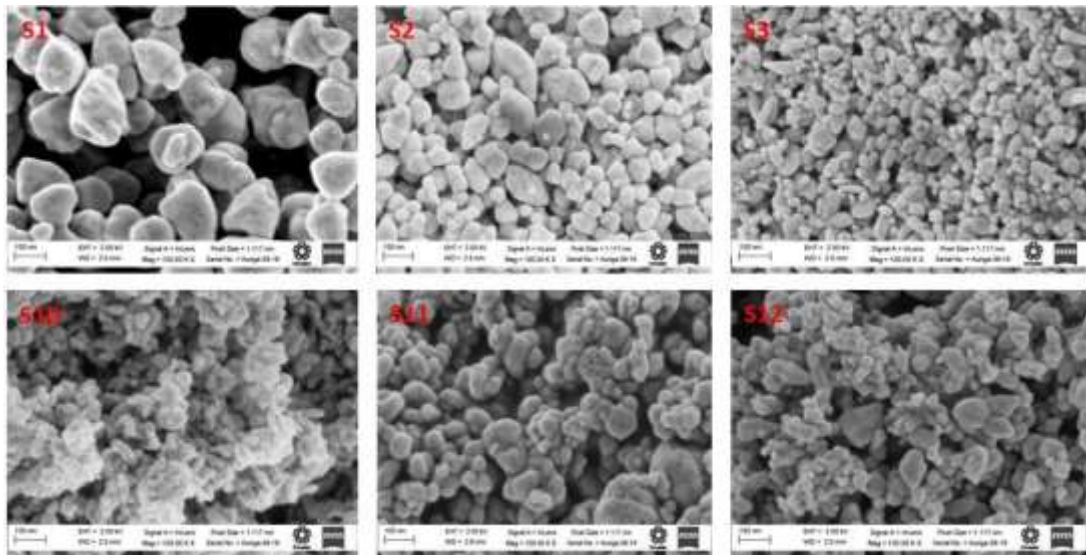


Fig. 4.5. Micrografías de SEM de polvos de ZnO obtenidos por Precipitación Homogénea, utilizando NaOH como agente precipitante.

Tabla 4.3a. Distribución y tamaño de partícula estimados de las imágenes de SEM de polvos de ZnO, utilizando NaOH como agente precipitante.

Experimento	Tamaño de Partícula (nm)	Distribución del Tamaño de Partícula (nm)
S1	133.0	83.8 - 185.8
S2	64.9	61.6 - 189.6
S3	37.1	15.2 - 68.4
S10	32.3	12.8 - 60.0
S11	57.6	26.7 - 105.8
S12	52.2	24.0 - 112.3

En la **Fig. 4.6** se muestran las imágenes de SEM correspondientes a los experimentos sintetizados utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante. Observándose para las muestras S4 y S5 una morfología pseudo-esférica de distribución de tamaño de partícula estrecha. La morfología S5 mostró una posible estructura tipo nanocables sin llegar a una formación bien definida. Este tipo de estructuras son utilizadas en radiación ultravioleta (UV), diodos emisores de luz, fotodetectores, transductores y actuadores piezoeléctricos, almacenamiento de hidrógeno, biosensores, guías de onda acústica, celdas solares y fotocatalizadores [3]. La imagen de la muestra S15 presenta una morfología

pseudo-esférica de distribución de tamaño de partícula amplia (ver **Tabla 4.3b**), con tendencia a autoensablarse. La muestra S14 mostró una morfología tipo bastones de distribución moderada, mientras que la morfología de S6 fue tipo varas alargadas de distribución moderada; esta morfología es conocida como nanorods; utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos a nanoescala, son desarrollados a través de métodos costosos y sofisticados como deposición química de vapor, la más desarrollada para este fin [4]. Los nanorods formados tuvieron aproximadamente una sección transversal de 100 nm y una longitud de 2000 nm formados de nanopartículas esféricas de tamaños muy pequeños; asimismo se observaron áreas de partículas aglomeradas de morfología esférica, dificultando la medición de los nanorods. Por su parte, los bastones fueron reportados por Wang et al., [39] usando carbonato de amonio como agente precipitante, obteniendo un tamaño promedio de partícula de 20 nm aproximadamente, utilizando una síntesis de inyección de flujo.

Las micrografías muestran para este set de experimentos una posible orientación preferencial del eje c; por lo que se observa un autoensamblaje inducido por la interacción dipolo-dipolo entre la polaridad de las nanopartículas [5,6]. La razón por la que la orientación de crecimiento de los nanopulvos de ZnO estén orientados al eje c, no fue examinado en este trabajo. El tipo de precursor pudo influir notablemente en la formación de morfologías tipo bastones o nanorods, asimismo el tipo de solvente y las condiciones de síntesis posiblemente contribuyeron a la formación de dichas morfologías. El promedio del tamaño de partícula aproximado se observa en la **Tabla 4.3b**.

Tabla 4.3b. Distribución y tamaño de partícula estimados de las imágenes de SEM de polvos de ZnO, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante.

Experimento	Tamaño de Partícula (nm)	Distribución del Tamaño de Partícula (nm)
S4	36.1	9.5 - 55.8
S5	22.8	11.9 - 39.6
S6*	100 x 2000	72.9 - 174.2
S14**	170	108.5 - 261.2
S15	91.3	45.8 - 200.6

*.- Sección Transversal. **.- Medida longitudinal.

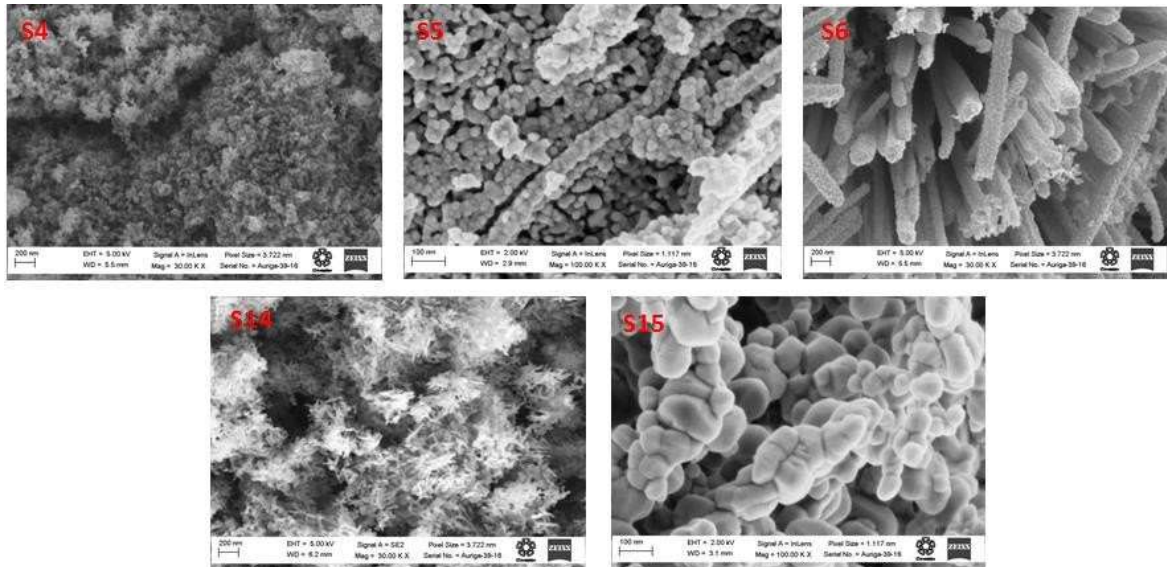


Fig. 4.6. Micrografías de SEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante.

En la **Fig. 4.7** se muestran las imágenes de SEM correspondientes a los experimentos sintetizados por PH utilizando NH_4OH como agente precipitante, para diferentes magnificaciones. En este caso todas las imágenes tienen una morfología pseudo-esférica, con excepción de S7, 17 y 18; donde S7 presenta una morfología alargada de longitud y diámetro promedio próximos a 513.7 y 409.5 nm respectivamente, la cual se encuentra conformada por un conjunto de nanocristales alargados y otros sin forma, mostrando una morfología tipo nanoflores. Dichas partículas fueron descritas por Oliveira et al [6] como elipsoidales, con dimensiones alrededor de 500 a 1100 nm; ellos comentan que estos modelos de partículas son coloides monodispersos que conllevan a un proceso de crecimiento en dos etapas: nucleación/ crecimiento de partículas primarias y formación de partículas secundarias por agregación de partículas primarias; sugiriendo que la agregación de partículas sigue una orientación preferencial de los cristales, debido al resultado del comportamiento polar de los cristales en relación con el eje c, como se mencionó anteriormente dicho crecimiento no fue examinado en este trabajo. Por su parte S17 presentó una morfología esférica y S18 pseudo-cubica.

La distribución de tamaño de partícula fue amplia para S7 y 18, moderada para S9 y 17 y estrecha para S8 y 16. Las micrografías muestran una elevada aglomeración de

partículas en todos los experimentos. El promedio del tamaño de partícula aproximado se observa en la **Tabla 4.3c**.

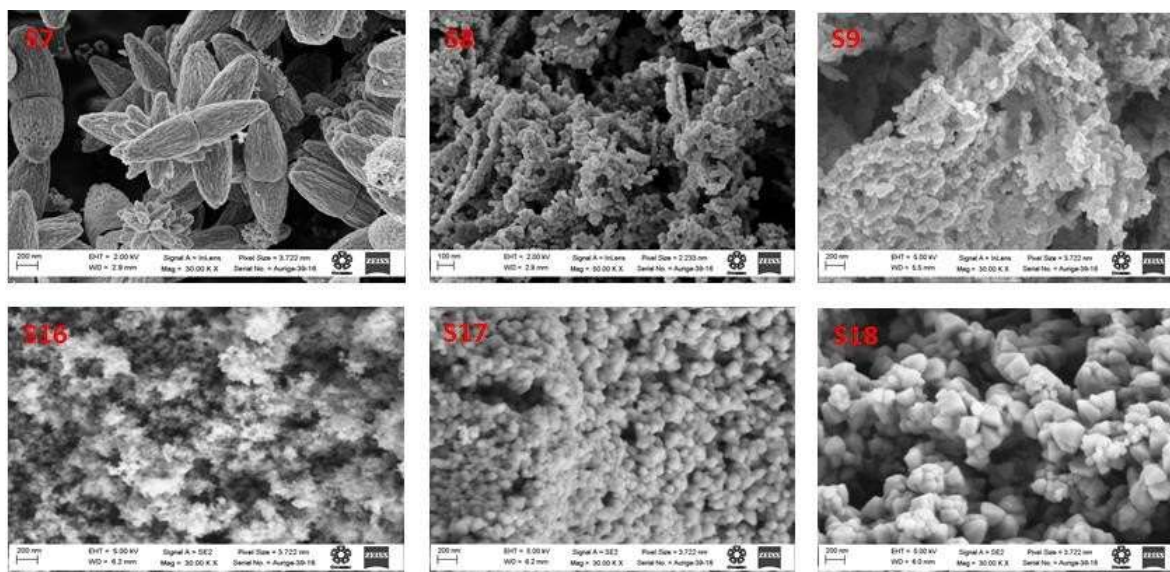


Fig. 4.7. Micrografías de SEM de los polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea de los experimentos elaborados con NH_4OH .

Tabla 4.3c. Distribución y tamaño de partícula estimado de las imágenes de SEM de polvos de ZnO, utilizando NH_4OH como agente precipitante.

Experimento	Tamaño de Partícula (nm)	Distribución del Tamaño de Partícula (nm)
S7*	513.7	220.1 – 716.4
S8	29.4	15.1 - 45.8
S9	62.2	39.8 - 103.0
S16	36.8	22.8 - 55.1
S17	76.7	47.3 - 105.8
S18	151.4	41.0 - 231.9

*.- Sección Transversal.

Adicionalmente se comenta que la muestra S16 por su grado de aglomeración e interacción con la medición, se dificultó la determinación del tamaño de partícula.

En la **Fig. 4.8** se resaltan las imágenes de SEM para diferentes magnificaciones, de las muestras de menor y mayor tamaño de cristal, identificadas por DRX (S5 y 15) y de menor y mayor tamaño de partícula identificadas por SEM (S5 y 18), observando que el menor tamaño de partícula fue confirmado en las imágenes de SEM. Sin embargo, en el

análisis de SEM el mayor tamaño de partícula se observa en la muestra S18, la cual fue en segundo término la de mayor tamaño de cristal por DRX.



Fig. 4.8. Micrografías de SEM de polvos de ZnO de las muestras S5, 15 y 18.

4.1.4 Caracterización de Nanopulvos de ZnO por TEM Sintetizados por Precipitación Homogénea

El análisis de las micrografías de TEM se exhiben en las **Figs. 4.9 a 4.11**. Las imágenes muestran un aspecto general de los nanopulvos de ZnO sintetizados por PH, las cuales se presentan en bloques de acuerdo al tipo de agente precipitante empleados en concordancia con las imágenes de SEM. En la **Fig. 4.9** se presentan las imágenes de TEM de los polvos de ZnO de las muestras S1, S2, 3, 11 y 12, correspondientes a la síntesis con el agente precipitante NaOH. Las micrografías muestran morfologías similares a las presentadas en las imágenes de SEM; sin embargo, el tamaño de partícula no se analizó para las imágenes de las muestras S1, 11 y 12, derivado de un alto grado de aglomeración formándose cúmulos de partículas de ZnO dificultando la medición. La muestra S2 y 3 muestra un tamaño de partícula promedio de 70.3 y 30.1 nm respectivamente, en ambos casos el tamaño es muy próximo a la medición en SEM. En todas las micrografías se muestra una morfología pseudo-esférica.

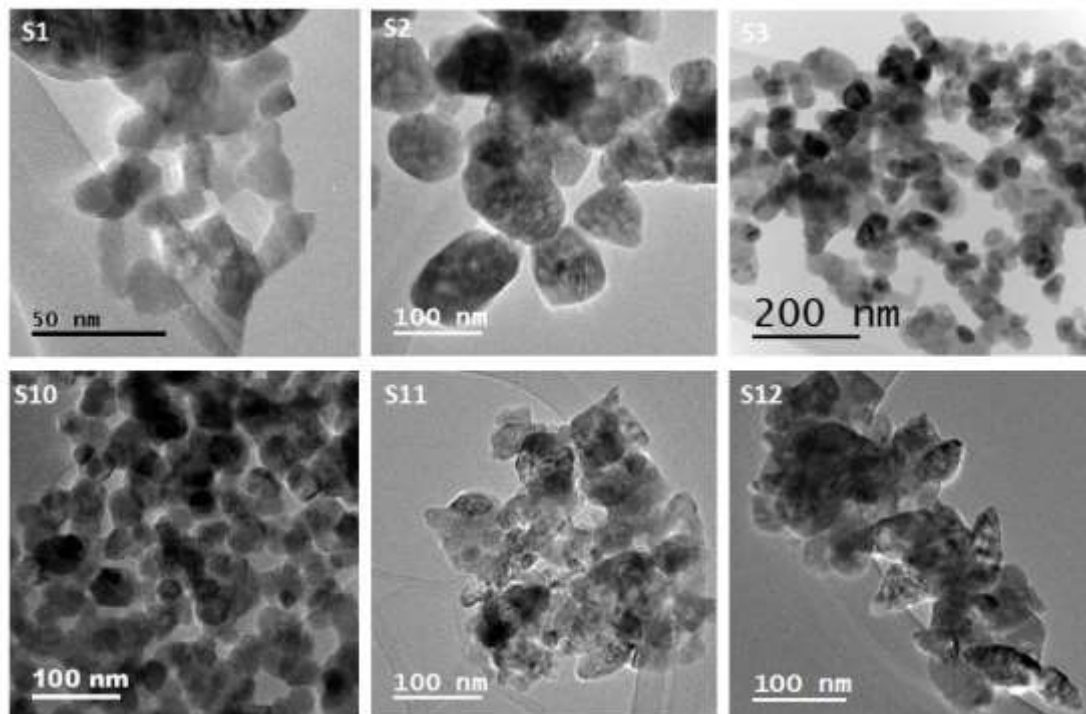


Fig. 4.9. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando NaOH como agente precipitante.

En la **Fig. 4.10** se muestran las imágenes de TEM de las muestras S4, 5, 6, 14 y 15, correspondientes a la síntesis con el agente precipitante $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Todas las muestras mostraron morfologías similares a las presentadas en las imágenes de SEM, observando en la micrografía de la muestra S6 nanopartículas de morfología esférica con diámetro ~ 22 nm que se autoensamblaron formando los nanorods mencionados anteriormente. La imagen S14 muestra una morfología tipo bastón, dificultando su observación en las imágenes de SEM.

En la **Fig. 4.11** se muestran las imágenes de TEM de las muestras de ZnO S7, 8, 9, 17 y 18, correspondientes a la síntesis con al agente precipitante NH_4OH . Todas las muestras mostraron morfologías similares a las presentadas en las imágenes SEM, observando en la micrografía de la muestra S7 una morfología tipo flor que se confirma con las imágenes de SEM, de longitud y diámetro alrededor de 725 y 345 nm respectivamente. En el caso de la medición del tamaño de partícula de la muestra S16 que

difícil su medición en SEM, en TEM se observa un tamaño de partícula promedio de 24 nm, menor a lo observado en DRX de 40 nm.

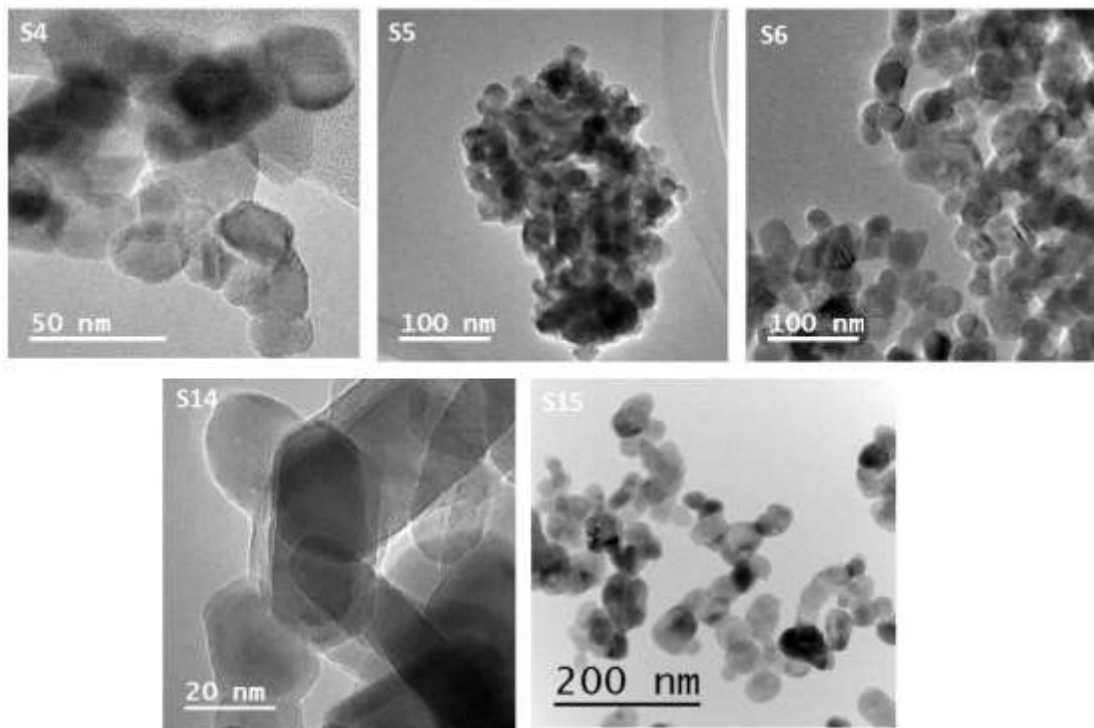


Fig. 4.10. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante.

En la **Fig. 4.12** se muestran dos micrografías del experimento S3, una en alta resolución (HR-TEM) inciso a, y en la otra un patrón de difracción de electrones del área seleccionada SAED (por sus siglas en inglés, Select Area Electron Diffraction) inciso b. En la **Fig. 4.12a** se observa un arreglo atómico periódicamente ordenado, revelando que la distancia interplanar analizada mide 0.26 nm correspondiente a la dirección [002]. En la **Fig. 4.12b** se muestra en el patrón SAED los puntos difractados típicos de un material policristalino. Los puntos representan a una familia de planos orientados de forma diferente con el mismo espacio interplanar [7]. Además, en el patrón SAED se indica el plano (002) de la fase hexagonal de la estructura wurtzita del ZnO [8]. Este resultado está de acuerdo con el análisis DRX, confirmando una cristalinidad local de la muestra.

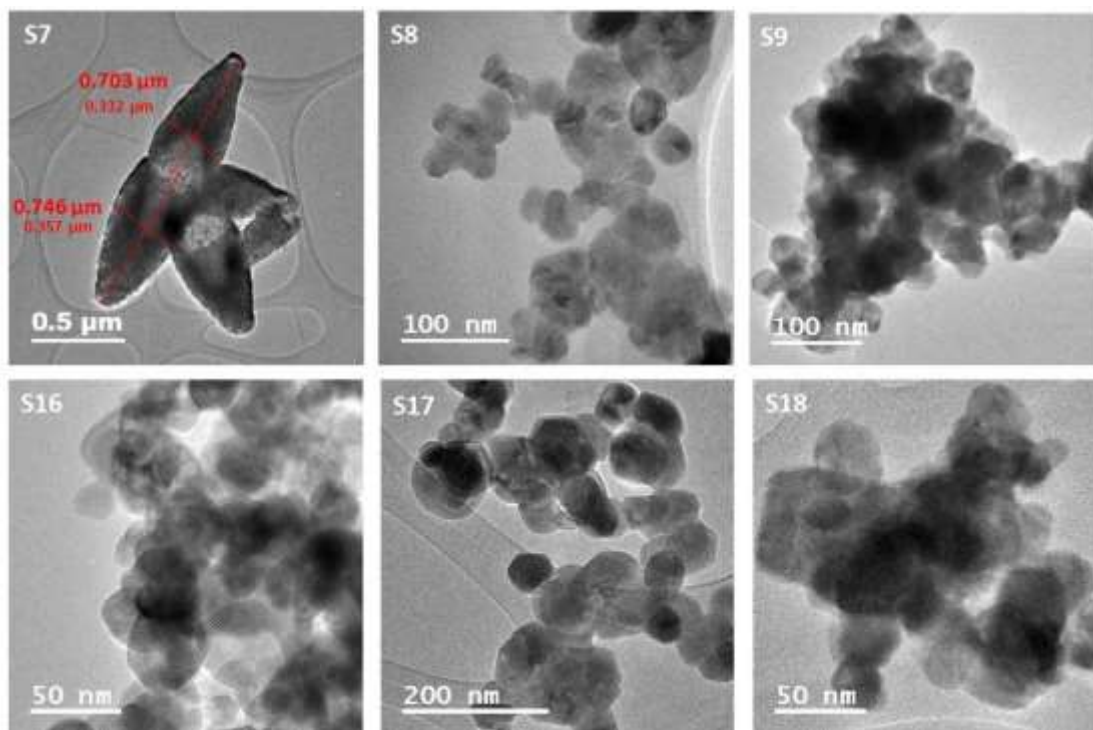


Fig. 4.11. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea, utilizando NH_4OH como agente precipitante.

En la **Fig. 4.13** se muestran las micrografías de la muestra S15, HR-TEM (a,b) y el patrón SAED (c). La **Fig. 4.13a** muestra una estructura hexagonal típica del ZnO con tamaño de partícula aproximado de 65 nm, y en la **Fig. 4.13b** se observa un ordenamiento atómico periódico con una distancia interplanar de 0.28 nm, la cual corresponde a la dirección [100]. En la **Fig. 4.13c** se muestran los puntos difractados de las familias de planos (101), (110) y (100) correspondientes a la fase wurtzita hexagonal del ZnO.

Las partículas de los nanopolvos de ZnO de la muestra S6 se observan en la **Fig. 4.14**. Una estructura cristalina y un crecimiento atómico periódicamente ordenado se pueden observar en la **Fig. 4.14a**. En la **Fig. 4.14b** se observa la medición de la distancia interplanar realizada en DigitalMicrograph versión 3.7.0 correspondiente a la familia de planos (002); asimismo se observa otro plano característico del ZnO (100) de distancia interplanar de 0.28 nm en la **Fig. 4.14c**.

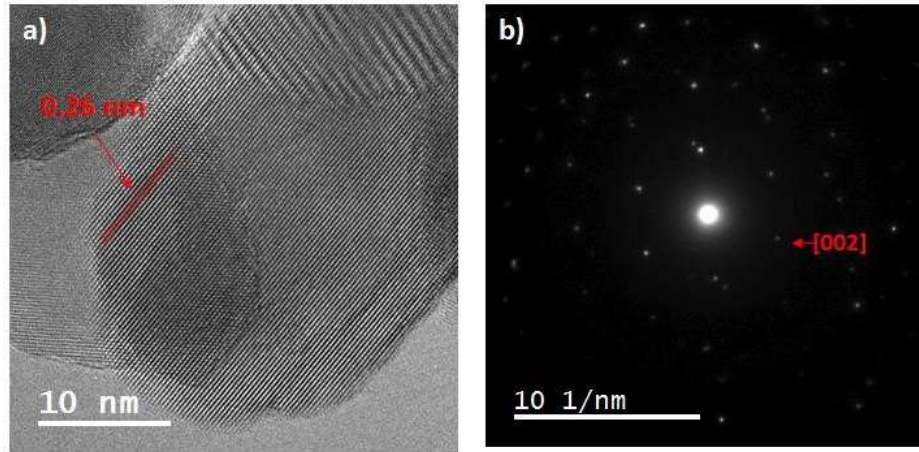


Fig. 4.12. Micrografía de HR-TEM (a), patrón SAED (b) de nanopolvos de ZnO de la muestra S3.

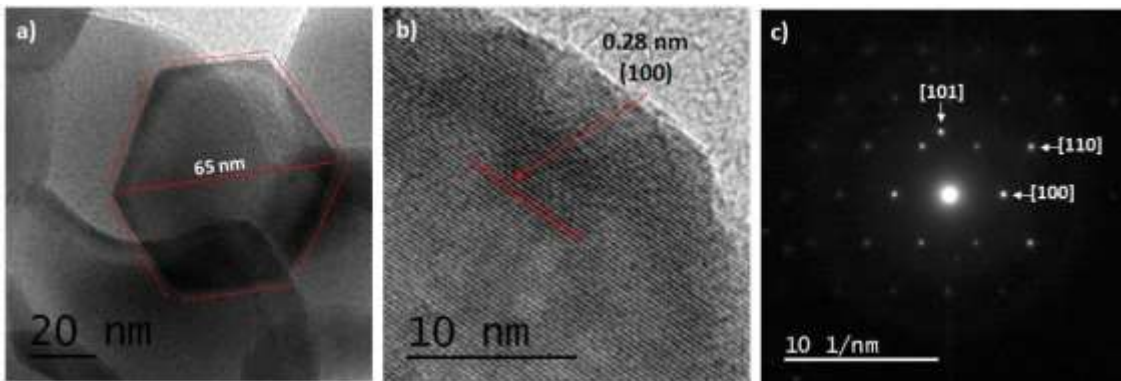


Fig. 4.13. Micrografías de HR-TEM (a y b), patrón SAED (c) de nanopolvos de ZnO de la muestra S15.

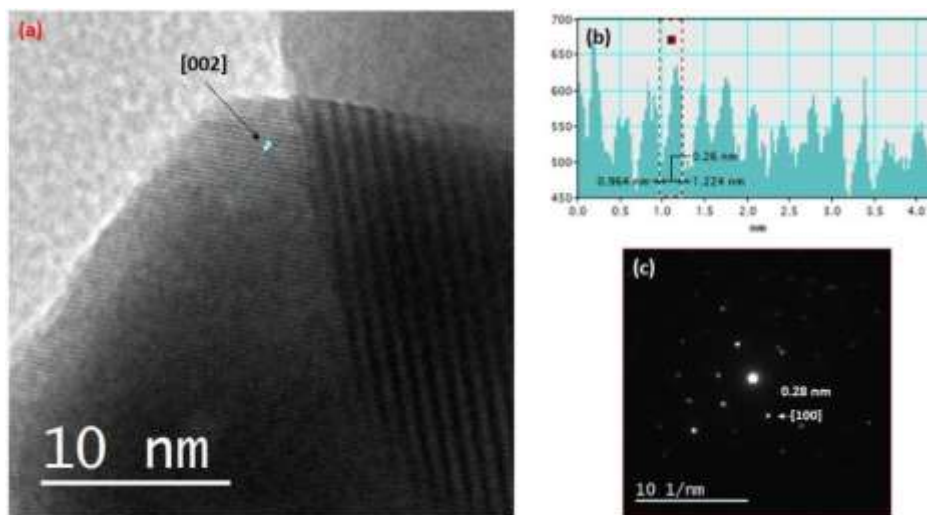


Fig. 4.14. Micrografías de HR-TEM (a), perfil (b) y patrón SAED (c) de nanopolvos de ZnO de la muestra S6.

4.1.5 Caracterización de Nanopulvos de ZnO por EDS Sintetizados por Precipitación Homogénea

La estequiometría de los polvos de ZnO se realizó por EDS en algunas muestras analizadas por SEM. El espectro EDS de la muestra S3 se muestra en la **Fig. 4.15**, sin embargo, todas las muestras analizadas mostraron resultados similares (ver espectros en el **anexo 2**). Esta muestra presenta una composición porcentual elemental de 77.86 y 22.14% para Zn y O respectivamente, equivalente en porcentaje atómico de 46.25:53.75. En la **Tabla 4.4** se presentan las composiciones EDS de algunas muestras analizadas.

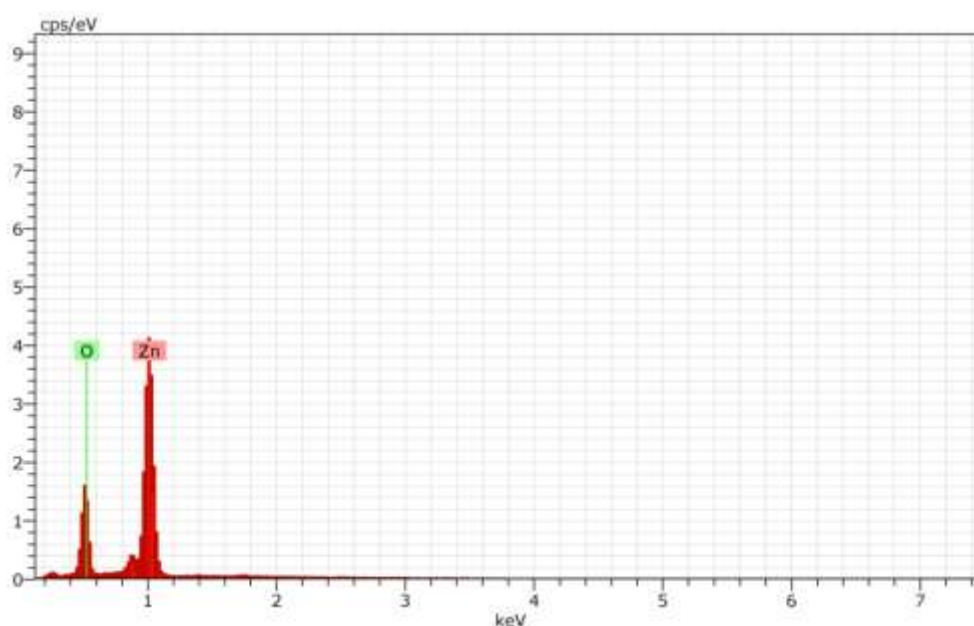


Fig. 4.15. Espectros de rayos X-EDS de la muestra S3.

Tabla 4.4 Peso y composición atómica de muestras sintetizadas por Precipitación Homogénea.

Experimento	Zinc (%)	Oxígeno (%)	Atómica (%)
S4	76.74	23.26	44.67:55.33
S15	77.26	22.74	45.40:54.60
S17	77.41	22.59	45.60:54.40
S3	77.86	22.14	46.25:53.75
S10	77.91	22.09	46.32:53.68
S14	77.93	22.07	46.35:53.65
S18	78.04	21.96	46.51:53.49
S9	78.48	21.52	47.16:52.84
S11	78.49	21.51	47.17:52.83
S1	79.49	20.51	48.67:51.33
S6	80.72	19.28	50.60:49.40

4.2 Etapa 2: Síntesis de Nanopulvos de ZnO por Microemulsiones

A manera de resaltar el alcance de esta etapa que por restricciones de tiempo el trabajo se limitó solo al desarrollo de microemulsiones con variables fijas tales como: una fase continua de aceite de emú, una fase discontinua según el caso de solución de AcZn e NaOH y surfactantes noiónicos mencionados en la **Tabla 3.4**, para llevar a cabo la síntesis de nanopulvos de ZnO, toda vez que cada variación en el sistema conlleva a un estudio independiente para lograr una microemulsión isotrópica y estable.

A partir de los 19 sistemas que resultaron isotrópicos y ópticamente claros -microemulsiones- mencionados en las **Tablas 3.7 y 3.8**, fueron utilizados para sintetizar nanopulvos de ZnO, de los cuales 4 experimentos presentaron reacciones de precipitación a través de la ruta 1 y 15 experimentos por la ruta 2. Lo anterior fue discutido en la **sección 3.2.5**, comentando que para la ruta 1, se sugiere el tipo estructura bicontinua para que se lleve a cabo la interacción de los reactivos y por consecuencia la reacción de precipitación, debido a la coalescencia entre las gotas que permiten la reacción química para formar el ZnO, en contraste con la ruta 2 donde el precipitante se difunde a través de la fase continua hacia la interfase aceite-agua, permitiendo la interacción entre los reactivos para la formación de ZnO [8].

En la **Tabla 4.5** se muestra el rendimiento obtenido de algunos experimentos, reportando el porcentaje del rendimiento teórico de acuerdo con lo descrito en la **sección 4.1**. Al respecto se puede concluir que el rendimiento fue menor comparado con lo esperado teóricamente, sin embargo, López et. al [10] reportaron una productividad de 1.11g/100g que en comparación con el mayor rendimiento obtenido en este trabajo de 0.0314g/5g, este valor podría representar un 56.6% equivalente en cantidad de preparación.

Tabla 4.5. Rendimiento de polvo de ZnO sintetizado por microemulsiones.

Experimento	Rendimiento (g)		Rendimiento Porcentual (%)
	Teórico	Real	
M67	0.185	0.0087	5
M2	0.185	0.0160	9
M10	0.278	0.0194	7
M13	0.241	0.0163	7
M19	0.223	0.0179	8
M15	0.278	0.0092	3
M21	0.204	0.0214	10
M32	0.234	0.0180	8
M23	0.223	0.0143	6
M49	0.389	0.0314	8

4.2.1 Caracterización de Nanopolvos de ZnO por DRX Sintetizados por Microemulsiones

Los difractogramas de nanopulvos secados a 100 °C por 1 hora, previo a la calcinación, se reportan en el **anexo 3**, indicando que las muestras no presentaron otras fases diferentes a las correspondientes al ZnO.

En la **Tabla 4.6** se reporta el tamaño medio de los cristalitas, calculado a través de la ecuación de Scherrer; los parámetros de FWHM y el ángulo de Bragg fueron obtenidos del análisis del pico mayoritario con una distribución gaussiana dada en el software OriginPro 8, mencionado anteriormente. El tamaño de cristal obtenido en la ruta 1 osciló entre 39.8 a 59.6 nm, y en la ruta 2 osciló entre 35.1 a 49.8 nm; donde el menor tamaño de partícula en la ruta 1 se presentó en el experimento M69 y el mayor tamaño de partícula fue observado en el experimento M78; el menor tamaño de partícula en la ruta 2 se presentó en el experimento M15 y el mayor tamaño de partícula fue observado en el experimento M23. De acuerdo con los resultados podemos concluir que el tamaño de partícula no fue influenciado por la concentración del surfactante, lo que pudo deberse a que las dimensiones de las micelas permanecieron relativamente constantes por la relación WSR, siendo el parámetro principal para modular las dimensiones de las micelas [11]. No obstante, se requiere un estudio más profundo relativo a la relación WSR y el tamaño de la

partícula. Sin embargo, el tamaño de partícula observado en los sistemas de la ruta 1 presentaron mayor tamaño respecto de la ruta 2.

Los 19 difractogramas de rayos X de los polvos de ZnO sintetizados mediante microemulsiones se muestran en la **Fig. 4.16**. A partir de estos espectros se puede confirmar que los nanopolvos de ZnO correspondieron a la fase wurtzita hexagonal, según la carta cristalográfica JCPDS 01-076-0704.

Todos los espectros presentan características similares. Los picos de difracción presentados en el espectro correspondieron a los planos de difracción siguientes: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202), evidenciando un crecimiento preferencial en la dirección [101]. No se observaron picos de alguna fase adicional, lo que significa que todos los iones del Zn^{2+} contenidos en la solución de partida fueron propiamente descompuestos para formar la fase del ZnO. Como se mencionó en este capítulo en la **sección 4.1.1**, los dos picos presentes en ángulos bajos (~ 21 y 23°) corresponden al soporte y al plástico utilizados en la preparación de los polvos para su análisis en difracción de rayos X.

Tabla 4.6. Tamaño de partícula por la ecuación de Scherrer.

Sistema	D (nm)	Surfactante (%)
M2	42.4	50.0
M3	45.8	70.0
M4	44.9	55.0
M5	42.4	45.0
M6	45.5	50.0
M8	42.8	60.0
M9	48.7	50.0
M10	47.9	55.0
M13	47.0	45.0
M15	35.1	50.0
M19	49.2	40.0
M21	42.9	35.0
M23	49.8	37.0
M32	39.3	35.0
M49	41.1	32.0
M67	39.8	80.0
M71	46.7	64.0
M72	56.2	64.0
M78	59.6	60.0

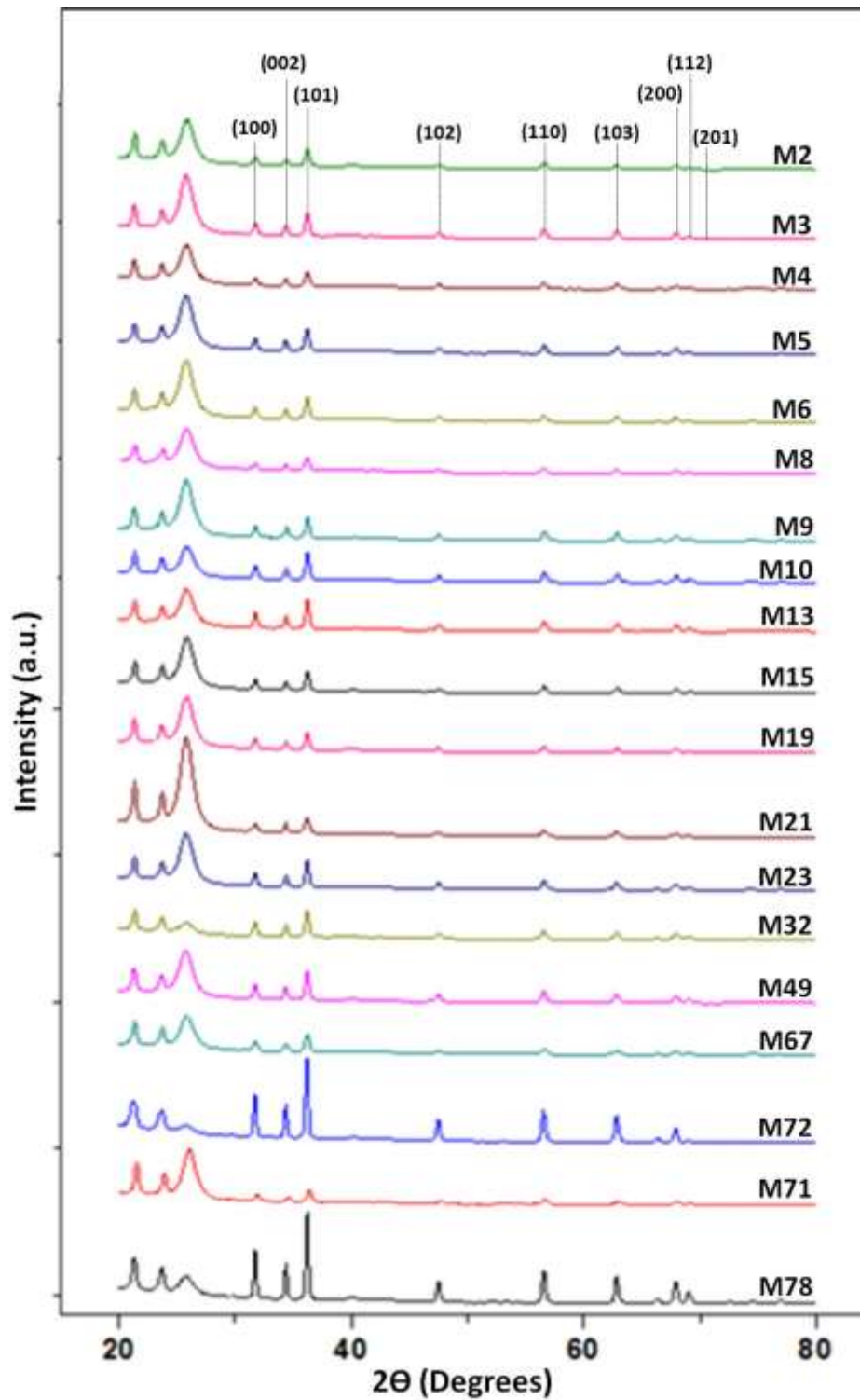


Fig. 4.16. Difractogramas de polvos de ZnO obtenidos mediante microemulsiones.

Tabla 4.7. Tamaño de partícula de sistemas con 50% de surfactante Vs. las relaciones WSR y WOR.

Sistema	D (nm)	WSR	WOR
M5	42.4	0.200	0.250
M6	45.5	0.240	0.316
M9	48.7	0.260	0.351
M15	35.1	0.300	0.429

También se puede observar que, para una misma concentración de surfactante, el tamaño de partícula no fue influenciado por la relación WSR, ni por WOR para estos sistemas microemulsionados (**Tabla 4.7**).

4.2.2 Caracterización de polvos de ZnO por SEM sintetizados por Microemulsiones

El análisis de la morfología de los polvos sintetizados por M se presenta en bloques de acuerdo a la ruta de síntesis. En la **Fig. 4.17** se muestran las imágenes de SEM correspondientes a la ruta 1 para la misma amplificación. Las imágenes muestran una morfología pseudo-esférica de distribución de tamaño de partícula estrecha (ver **Tabla 4.8a**).

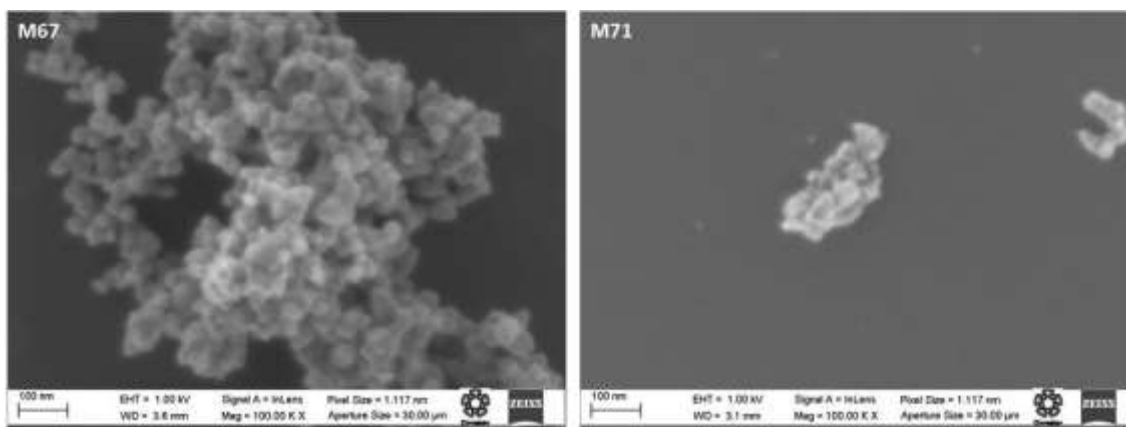


Fig. 4.17 Micrografías de SEM de polvos de ZnO sintetizados por microemulsiones a través de la ruta 1.

En la **Tabla 4.8a** se reportan el diámetro y la distribución de partícula, obtenidas de las imágenes de SEM de las muestras sintetizadas por microemulsiones a través de la ruta 1.

Tabla 4.8a. Distribución y tamaño de partícula de polvos de ZnO.

Experimento	Tamaño de Partícula (nm)	Distribución del Tamaño de Partícula (nm)
M67	29.0	14.8 – 46.9
M71	28.1	12.1 – 53.3
M72	-	-
M78	59.6	-

En la **Fig. 4.18** se muestran imágenes de SEM para diferentes ampliaciones de nanopolvos de ZnO sintetizados por la ruta 2. Todos los experimentos muestran una morfología pseudo-esférica de distribución de tamaño de partícula estrecha o moderada, con excepción de la muestra M2, 15, 19 y 23 de distribución amplia. El tamaño y la distribución de las partículas se reportan en la **Tabla 4.8b**. Las muestras M3 y 8 presentaron una distribución estrecha con una diferencia de ~33 y 40 nm, respectivamente. También se observan algunas imágenes con un grado de aglomeración que puede deberse al tamaño de la partícula y su geometría; el ZnO tiende a aglomerarse debido a fuerzas intermoleculares por su estructura que forma una red hexagonal donde cada ion de Zn se rodea de iones de O formando tetraedros y viceversa, dando lugar a una simetría polar a lo largo de los ejes hexagonales, esta polaridad es responsable, además de otras propiedades, del crecimiento del cristal [12].

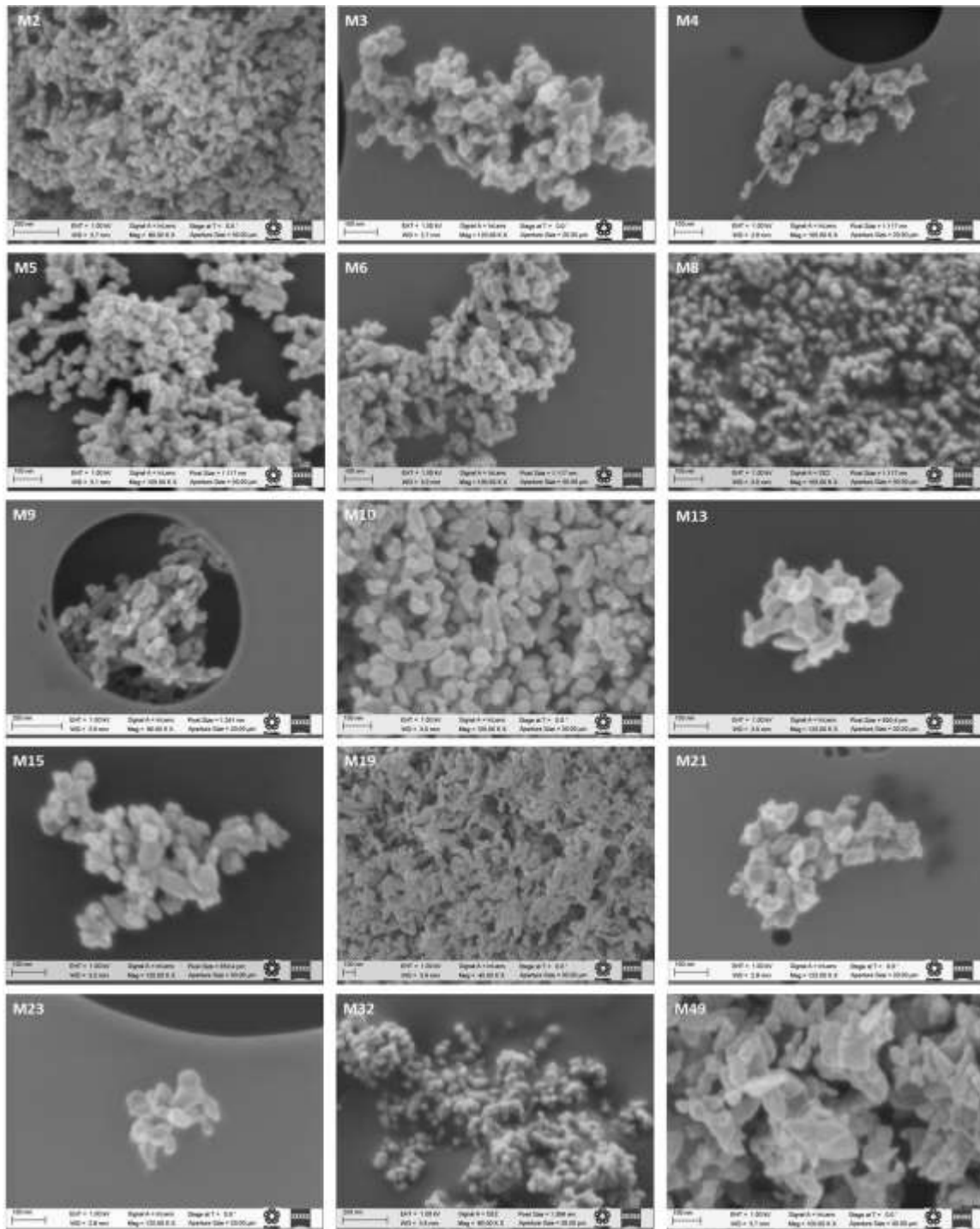


Fig. 4.18. Micrografías de SEM de los polvos de ZnO sintetizados por Microemulsiones.

Tabla 4.8b. Distribución y tamaño de partícula de polvos de ZnO.

Experimento	Tamaño de Partícula (nm)	Distribución del Tamaño de Partícula (nm)
M2	34.2	15.6 - 99.5
M3	39.7	23.7 - 56.6
M4	35.9	11.6 - 62.0
M5	35.7	21.9 - 79.4
M6	32.9	14.2 - 60.5
M8	25.3	10.9 - 50.9
M9	39.5	18.4 - 76.8
M10	46.3	25.8 - 73.1
M13	49.2	20.1 - 85.9
M15	39.8	20.6 - 98.0
M19	56.2	21.3 - 116.7
M21	38.2	18.6 - 67.3
M23	67.7	20.6 - 130.5
M32	35.5	17.9 - 58.4
M49	58.4	27.8 - 94.0

La topografía de todas las imágenes de SEM presentó una conformación de partículas bien definida y de morfología similar, asimismo se observa un grado importante de aglomeración de las partículas. Estos resultados muestran que la síntesis por Microemulsiones permitió obtener nanopolvos de ZnO de morfología próxima a una esfera y de distribución reducida.

4.2.3 Caracterización de Nanopolvos de ZnO por TEM sintetizados por Microemulsiones

El análisis de algunas micrografías de TEM se muestran en las **Figs. 4.19, 4.20 y 4.21**. En general los nanopolvos de ZnO presentan un aspecto similar al descrito en las imágenes de SEM. Algunas muestras de nanopolvos sintetizados a través de la ruta 1 se observan en la **Fig. 4.19**, indicando una morfología ligeramente alargada y redondeada, de distribución de tamaño de partícula estrecha en muestras de nanopolvos M67 y 71, las partículas se caracterizan de forma irregular, de tamaños ~ 32 y 33 nm y de distribución ~ 35 y 21 nm respectivamente; predominando tamaños de partículas de 25 a 30 nm en ambas muestras, como se observa en la **Fig. 4.19**.

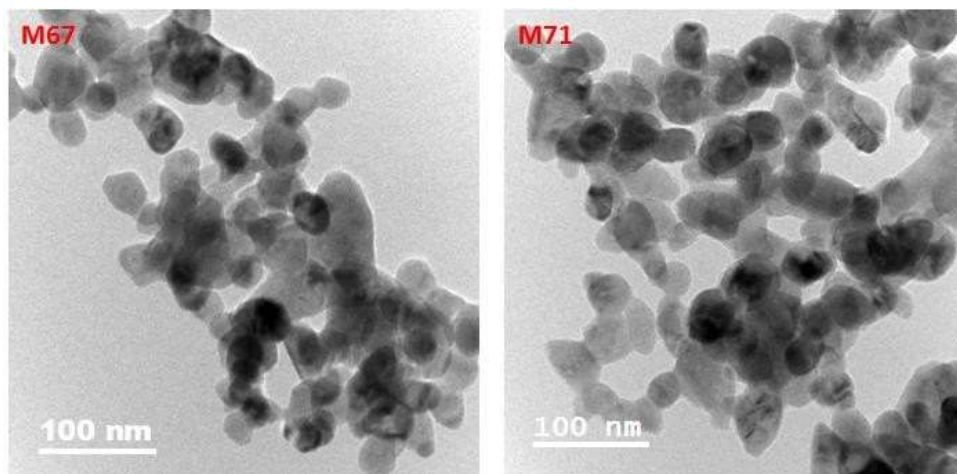


Fig. 4.19. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizadas por Microemulsiones a través de la ruta 1.

En la **Fig. 4.20** se muestran los histogramas de distribución de tamaño de partícula correspondientes a las muestras M67 y 71, indicando un porcentaje de los tamaños de la cantidad total de los nanopolvos en las muestras. El histograma correspondiente a la muestra M71 revela una distribución de tamaño de partícula con tendencia más uniforme.

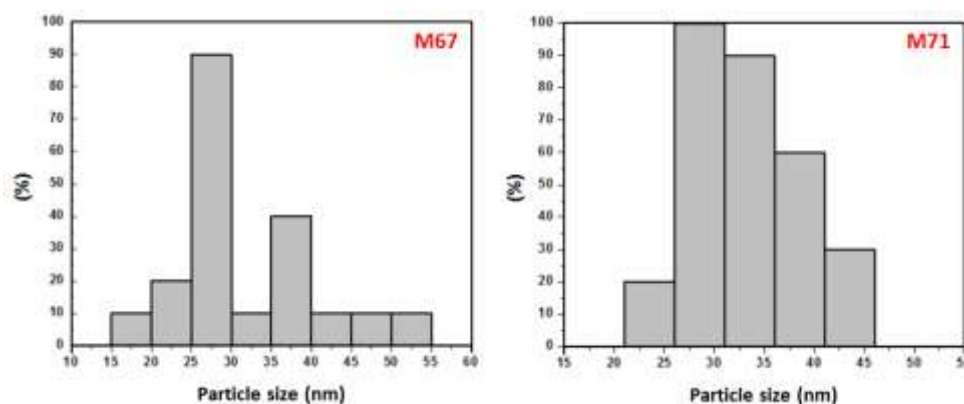


Fig. 4.20. Distribución del tamaño de partícula de acuerdo al análisis TEM de polvos sintetizados por la ruta 1.

En la **Fig. 4.21** se reportan las imágenes de los nanopolvos sintetizados por la ruta 2, observando partículas de forma irregular, de diferentes tamaños, con lados más alargados en comparación con los nanopolvos de la ruta 1.

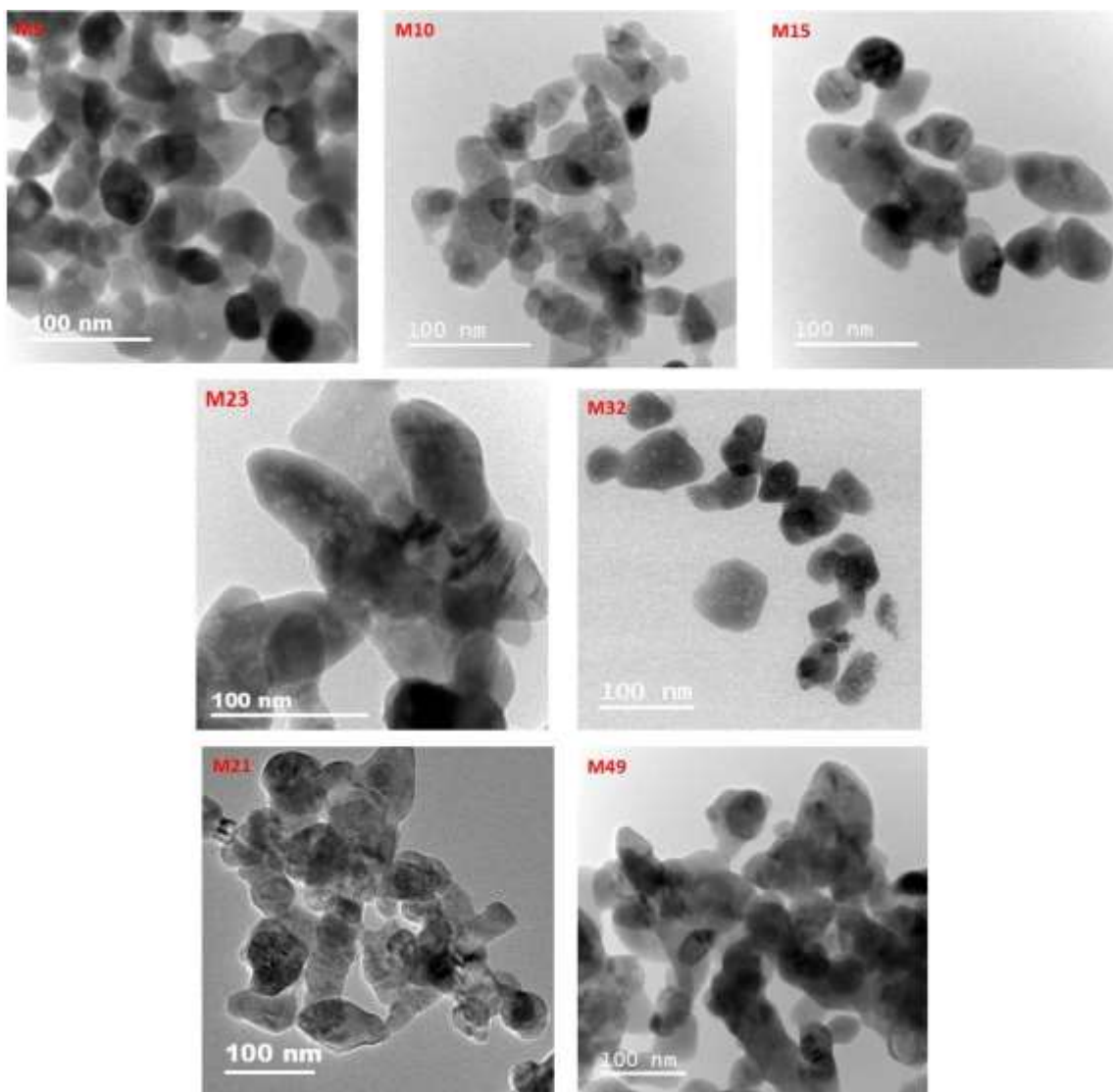


Fig. 4.21. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizadas por Microemulsiones a través de la ruta 2.

En la **Fig. 4.22** se observan las imágenes de las muestras de menor y mayor tamaño de partícula, identificadas del análisis TEM, M5 y 23. Al respecto se comenta que el sistema M5 no fue coincidente en su tamaño de partícula respecto del análisis en DRX; sin embargo, este fue muy similar al observado en las imágenes de SEM. Para M5 se observa una morfología pseudo-esférica que, a diferencia de las muestras antes mencionadas, esta es menos alargada y más redondeada, de distribución estrecha. Las muestras referidas anteriormente fueron elaboradas a concentración de surfactante relativamente similares de 45 y 37% respectivamente. La morfología de M23 fue similar a

M5, de partículas más alargadas, considerando una forma pseudo-esférica, de distribución estrecha amplia.

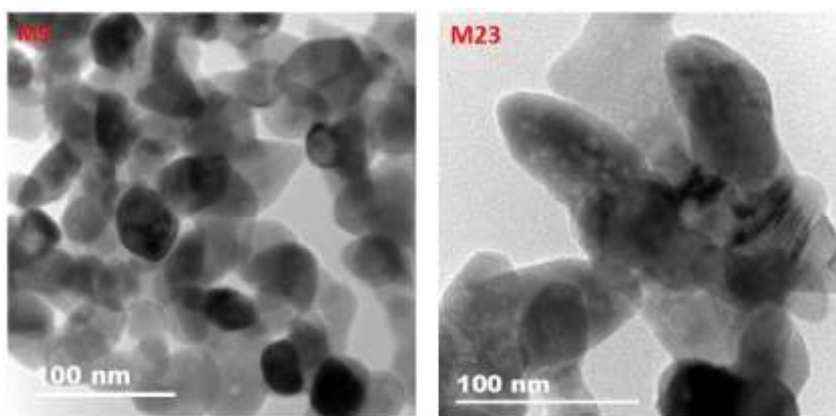


Fig. 4.22. Micrografías de TEM de polvos de ZnO sintetizadas por Microemulsiones de las muestras M5 y 23.

En la **Fig. 4.23** se muestran algunos histogramas de distribución de tamaño de partícula correspondientes a las muestras sintetizadas por la ruta 2, indicando un porcentaje de la cantidad total de los nanopolvos de los tamaños en las muestras. Los histogramas revelan una distribución de tamaño de partícula estrecha en M5, 10 y 15, una distribución moderada en M32 y 49 y una distribución amplia en M23 y 21.

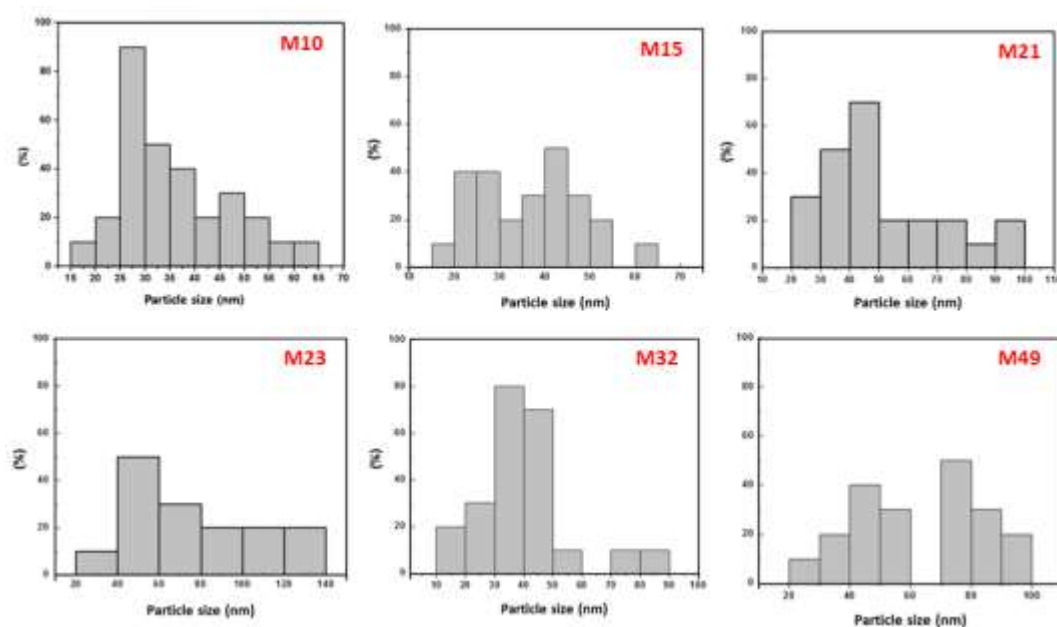


Fig. 4.23. Distribución de tamaño de partícula de acuerdo al análisis TEM de polvos sintetizados por la ruta 2.

4.2.4 Caracterización de polvos de ZnO por EDS sintetizados por Microemulsiones

La estequiometría de los polvos de ZnO sintetizados por Microemulsiones se realizó por EDS en algunas muestras. El espectro EDS de la muestra M32 se exhibe en la **Fig. 4.24**, todas las muestras analizadas presentaron resultados similares. Esta muestra presenta una composición porcentual elemental de 79.22 y 20.13% para Zn y O, respectivamente, equivalente en un porcentaje atómico de 48.60:50.47. En la **Tabla 4.9** se reportan las composiciones EDS de algunas muestras analizadas. Se presentaron trazas de Silicio (Si) que se observan en algunos espectros, sin embargo, el origen es desconocido para nosotros.

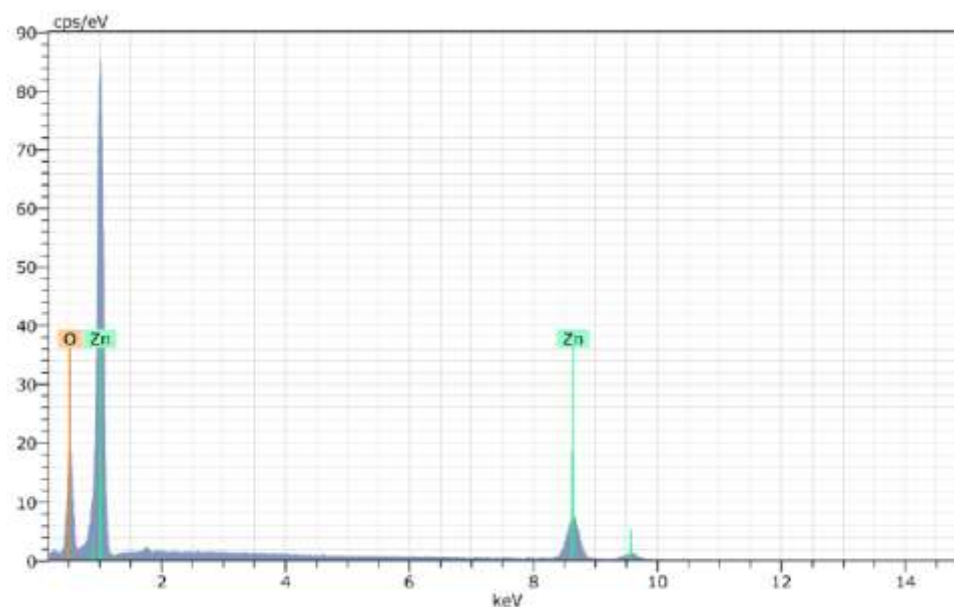


Fig. 4.24. Espectros de rayos X-EDS de la muestra M32.

Tabla 4.9. Peso y composición atómica de algunas muestras sintetizadas por Microemulsiones.

Experimento	Zinc (%)	Oxígeno (%)	Atómica (%)
M2	78.91	20.26	48.22:50.59
M3	80.34	19.66	50.00:50.00
M8	80.34	19.66	50.00:50.00
M10	78.95	20.24	48.28:50.57
M19	80.34	19.66	50.00:50.00
M21	78.92	20.25	48.23:50.59
M23	79.34	20.08	48.74:50.42
M32	80.34	19.66	50.00:50.00
M49	80.34	19.66	50.00:50.00
M67	79.04	20.2	48.39:50.54

4.3 Etapa 3: Análisis Comparativo de las Propiedades de Nanopulvos de ZnO Sintetizados mediante Precipitación Homogénea y Microemulsiones

Como tercera y última etapa de resultados de este trabajo, se presenta un estudio comparativo de los polvos de ZnO sintetizados a través de dos metodologías empleadas, precipitación homogénea, **PH**, y mediante microemulsiones, **M**. Respecto a la primera técnica, cabe mencionar que se contaba con resultados preliminares que sirvieron como punto de partida para este trabajo, no obstante para la síntesis mediante microemulsiones se partió desde una primera propuesta basada únicamente en el comportamiento de fase de sistemas ternarios y el efecto de la variación sistemática de algunas variables (barridos) sobre el comportamiento de fase.

De acuerdo con la información anterior, se justifica porque en la técnica de precipitación homogénea se estudia el efecto de un número mayor de variables, comparada con la técnica basada en microemulsiones, donde se utilizaron las mismas variables, pero a valores fijos. Cabe mencionar nuevamente que, la limitación de variables en la técnica basada en microemulsiones se debió a la restricción de tiempo para el desarrollo de este trabajo, toda vez que cada variación en el sistema conlleva a un estudio independiente para

lograr una microemulsion isotrópica y estable. No obstante, consideramos que quedan registradas las bases para futuros trabajos sobre esta línea de investigación. La **Tabla 4.10** presenta la lista de variables exploradas en cada metodología.

Tabla 4.10. Variables de síntesis de polvos de ZnO por Precipitación Homogénea y Microemulsiones.

Variable	Nivel	
	PH	M
Precursor (tipo)	ZnAc y Zn(NO ₃) ₂	ZnAc
Agente precipitante (tipo)	NaOH, (NH ₄) ₂ CO ₃ e NH ₄ OH	NaOH
Concentración de Zn ⁺² (M)	0.05, 0.2 y 0.5	0.5
Concentración de OH ⁻ (M)	-	1.0
Sobresaturación (%)	5, 25 y 50	-
Solvente (tipo)	DI-H ₂ O, CH ₃ -OH y CH ₃ -CH ₂ -OH	DI-H ₂ O
Temperatura (°C)	30, 50 y 70	60
Agitación (rpm)	300, 500 y 1000	1200
Tiempo de agitación (min)	30, 60 y 120	5

4.3.1 Análisis Comparativo de las Propiedades Estructurales

Respecto a las propiedades estructurales de los nanopolvos de ZnO, se comenta que de acuerdo con los resultados, estos presentan indistintamente una fase wurtzita hexagonal en ambas técnicas, observando en todos los experimentos 10 picos característicos a los planos indicados en la carta cristalográfica JCPDS 01-076-0704. La orientación de crecimiento preferencial fue en el pico [101]. De acuerdo la metodología, los reactivos y las condiciones, el tamaño de cristal promedio oscilo entre 35.0 y 59.6 nm; exhibiendo partículas de alta cristalinidad. Es importante comentar que, desde los primeros indicios de los polvos secos, se identificó la presencia de ZnO en ambas técnicas, analizados por DRX (**anexo 1 y 3**), lo que podría permitir la obtención de nanopolvos, sin la exposición de los polvos al proceso de calcinación. La **Tabla 4.11** presenta las características estructurales de los nanopolvos de ZnO exploradas en DRX de cada metodología.

Tabla 4.11. Características estructurales de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea y Microemulsiones.

Metodología	Fase	Planos									Crecimiento Preferencial	Tamaño de cristal (nm)
		100	200	101	102	110	103	200	112	201		
PH	Wurtzita Hexagonal	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	[1 0 1]	35.0 - 57.3
M	Wurtzita Hexagonal	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	[1 0 1]	35.1- 59.6

4.3.2 Análisis Comparativo de las Propiedades Morfológicas

Los resultados observados de las propiedades morfológicas permitieron identificar las formas que se presentaron en la morfología, su correlación con las variables analizadas, permitiendo controlar la morfología respecto de dichas variables. Se obtuvieron morfologías tipo nanobarras, nanoflores, nanobastones, nanocubos y nanoesferas. Las morfologías observadas fueron sintetizadas por el método de PH, observando solo para microemulsiones una morfología tipo nanoesferas en todos los sistemas evaluados. En la **Tabla 4.12** se resumen las morfologías y su correlación con algunas variables, no obstante, se requiere de trabajo experimental adicional, en todos los casos, toda vez que las morfologías no se definieron en su totalidad. Las morfologías fueron corroboradas en el análisis de TEM.

Tabla 4.12. Correlación de variables y la morfología de polvos de ZnO.

Metodología	Morfología	Precursor		Agente precipitante		Solvente	
		Tipo	Concentración (M)	Tipo	Concentración (M)	Precursor	Agente precipitante
PH	Nanobarras	AcZn	0.5	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.45	Agua-DI	Etanol
	Nanoflores	AcZn	0.05	NH ₄ OH	0.075	Agua-DI	Agua-DI
	Nanobastones	Zn(NO ₃) ₂	0.2	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.18	Agua-DI	Agua-DI
	Nanocubos	Zn(NO ₃) ₂	0.5	NH ₄ OH	0.75	Agua-DI	Agua-DI
	Nanoesferas	Zn(NO ₃) ₂	0.2	NH ₄ OH	0.25	Agua-DI	Etanol
M		AcZn	0.5	NaOH	1.0	Agua-DI	Agua-DI

La **Tabla 4.13** presenta las características morfológicas exploradas en SEM de cada metodología. Respecto a su composición por el análisis elemental EDS, la

heterogeneidad del Zn y del O tienen un porcentaje en peso mejor distribuido en las muestras obtenidas por Microemulsiones con valores de composición muy similares y acordes con la relación atómica Zn/O; esto significa que los nanopulvos de ZnO tienen en varios de los casos una composición de 50:50.

Tabla 4.13. Características morfológicas de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea y Microemulsiones.

Metodología	Morfología	Tamaño de partícula (nm)	Composición por EDS (% Atómico)
PH	Nanobarras*	100 x 2000	Min. 44.67:55.33 Máx. 50.60:49.40
	Nanoflores*	513.7 x 409.5	
	Nanobastones**	170	
	Pseudo-cubos	24.2 - 181.3	
	Pseudo-esferas		
M	Pseudo-esferas	25.3 - 67.7	Min. 48.22:50.59 Máx. 50.00:50.00

*.- Sección transversal. **.- Medida longitudinal.

Como ejemplo, se tiene el caso de la síntesis por PH, a las mismas concentraciones utilizadas en la síntesis por M: 0.5 M de AcZn y 1.0 M de NaOH, asimismo la temperatura de calcinación de 800 °C; obteniendo una morfología tipo hojuelas, de dimensiones ~ 168 x 65 nm con una distribución de partícula amplia; en contraste con los nanopulvos sintetizados por M de morfología pseudo-esférica, con un tamaño de partícula ~ 25 nm de distribución de partícula estrecha. En la **Fig. 4.25** se presentan morfologías diferentes aun cuando son iguales las condiciones, condujeron a diferencias morfológicas.

Lo antes expuesto, permite resumir que dependiendo de la aplicación de los nanopulvos de ZnO, se puede elegir la metodología, las variables y las condiciones del proceso, no obstante, se debe considerar que todas las estructuras obtenidas, requerirán de más trabajo experimental para mejorar su forma y definir las mejores condiciones con base al costo-beneficio esperado.

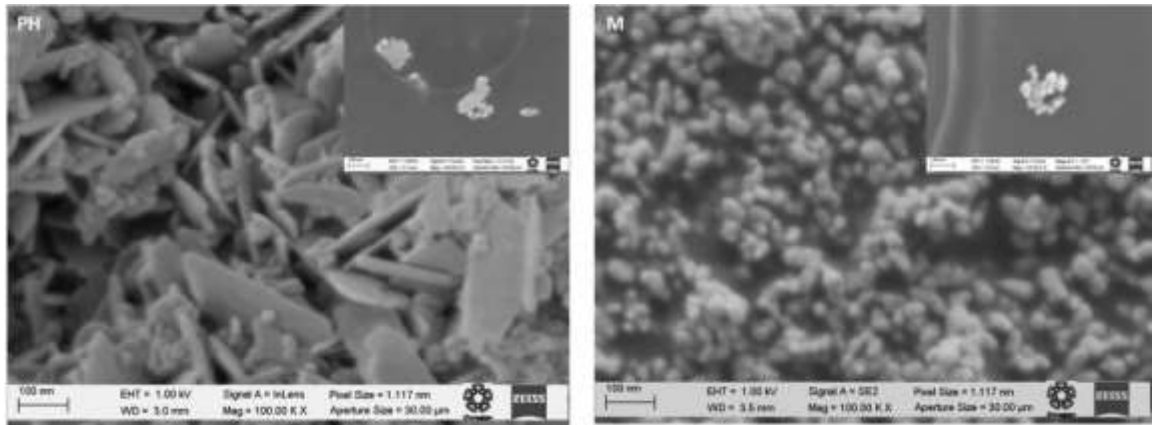


Fig. 4.25. Micrografías de SEM de polvos de ZnO sintetizados por Precipitación Homogénea (der.) y Microemulsiones (izq.).

4.3.3 Análisis Comparativo del Tamaño y la Distribución de Partícula por TEM

En general, los resultados de TEM evidenciaron tamaños de partículas similares a las reportadas por DRX y SEM, de distribución de tamaño de partícula con variaciones amplias, moderadas y estrechas; puntualizando que, aún hay trabajo experimental por realizar que podría minimizar el tamaño y su distribución, en particular en microemulsiones. Lo último derivado del confinamiento que guardan las micelas durante el proceso de nucleación. En la **tabla 4.14.** se reportan las características de nanopolvos de ZnO por TEM.

Tabla 4.14. Características de nanopolvos de ZnO por TEM de formas nanoesféricas.

Metodología	Tamaño de partícula (nm)	Distribución del TP (nm)
PH	21.7 - 155.2	21.4 – 185.8
M	32.2 - 96.3	32.0 – 129.0

TP.- Tamaño de Partícula.

4.3.4 Análisis Comparativo del Rendimiento, tiempos de proceso y costos

Adicionalmente, se comparan en este estudio otras características relevantes tales como: el rendimiento, los tiempos de proceso y el costo aproximado de acuerdo con los reactivos utilizados y la energía consumida. Los rendimientos más bajos obtenidos se reportan en los experimentos de Microemulsiones, seguidos del rendimiento obtenido de los experimentos relacionados con el agente precipitante hidróxido de amonio. En la **Tabla 4.15** se reporta el rendimiento.

En cuanto al tiempo observado en el desarrollo de las metodologías de aproximadamente 1 hora por experimento, se puede comentar que, de acuerdo con las variables analizadas, se detectaron tiempos adicionales en ambos procesos:

Proceso de PH: La solubilidad del hidróxido de sodio requirió de aprox. 30 minutos, incrementándose a mayor concentración hasta 1 hora. La complejidad presentada en la disolución del carbonato en los solventes metanol y etanol con llevo a 3 horas de preparación.

Proceso de M: Se registraron tiempos adicionales de 1 hora derivado de lavados extras para eliminar el aceite y surfactantes de los nanopolvos, a través del uso de una mezcla Cloroformo-Metanol (%v/v 50:50).

De lo antes expuesto, se observaron tiempos adicionales para PH entre 1 y 3 horas y para M de 1 hora.

De acuerdo con el rendimiento obtenido, se estimaron los costos de cada sistema (**Tabla 4.15**), proyectando el costo a 1 g de polvo de ZnO, incluyendo el costo de energía de los procesos por calentamiento, centrifugado, secado y calcinado, considerando el costo por Kwh de \$2.602 pesos. Los costos aproximados para PH fueron entre \$23.10 a \$4,025.00 pesos y para M de \$1,100.00 a \$3,936.00 pesos.

Tabla 4.15. Rendimiento y costos.

Metodología	Rendimiento (%)	Costo de 1 g de ZnO (\$)
PH	11 - 127	23.1 - 4,025
M	Máx. 57	1,100 a 3,396

En consecuencia, de todo lo expuesto en esta etapa, aunque ambas técnicas obtienen nanopartículas de ZnO con resultados importantes, queda pendiente trabajo experimental para definir la forma y obtener un tamaño uniforme, de acuerdo con la técnica, la aplicación y el costo beneficio, toda vez que ambas técnicas son sencillas, sin embargo, se requieren nanopartículas con una alta relación superficie a volumen, sin dejar a un lado la aglomeración de las partículas que se ve favorecida conforme se reduce el tamaño, así como el uso de sistemas biológicos amigables con el ser humano y el medio ambiente.

Referencias

- [1] Métodos Gravimétricos de Análisis Químico. Unidad de Bioquímica Analítica (CIN) 2009. http://www.cin.edu.uy/bqa/pdf/metodos_gravimetricos_de_analisis_quimico.pdf.
- [2] E.J. Andrade, H. Aristizabal, J.E. Rodríguez, “Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (mpe) y su uso como refuerzo de elastómeros, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 45 (4), pp. 283-288, April 2016.
- [3] F.J. Solís, “Síntesis de nanoestructuras en 1d de zno para su uso en aplicaciones de energía y ambientales, Trabajo de doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, 2012.
- [4] Z.L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and application”, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, pp. 829-858, June 2004.
- [5] J. Wang, Y. Qi, Z. Zhi, J. Guo, M. Li & Y. Zhang, “A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films” Smart Materials and Structures IOP Publishing, vol. 16, pp. 2673-2679, November 2007
- [6] A.P.A. Oliveira, J.F. Hocheplid, F. Grillon & M.H. Berger, “Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature”, Chem. Mater., vol. 15, pp. 3202-3207, March 2003.
- [7] C. Suryanarayana, “Experimental techniques in materials and mechanics”, CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN 978-1-4398-1904-3, pp. 63-65, June 2011.
- [8] N. Yu, X. Li, X. Ma, Z. Mao, & B. Dong, “Sunflower arrays ZnO nanostructures on patterned sapphire”, Materials Today, vol. 16, pp. 44-45, January 2013.

- [9] Z. Lin, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, pp. 829–858, June 2004.
- [10] R.G. López, E. Mendizabal & J.E. Puig1, “High-Yield Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from Bicontinuous Microemulsions”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, pp. 1-6, August 2011.
- [11] I. Capek, “Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 110, pp. 49–74, 2004.
- [12] J.C. Moore, S.M. Kenny, C.S. Baird, H. Morkoç, & A.A. Baski, “Electronic behavior of the Zn- and O-polar ZnO surfaces studied using conductive atomic force microscopy”, *Journal of Applied Physics*, vol. 105(116102), pp. 1-3, June 2009.

5 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

A lo largo del presente trabajo se ha descrito la síntesis de nanopulvos de ZnO mediante dos metodologías distintas, con el objetivo de evaluar las propiedades físicas de los polvos y compararlos entre sí. Las variables analizadas en cada metodología son comentadas en los resultados, así como en el análisis comparativo de los nanopulvos. El desarrollo de la formulación para obtener una microemulsión isotrópica y estable se discute a detalle en el capítulo III.

Una recapitulación de este trabajo, permite resumir que, a través de la estequiometría y la metodología de Taguchi, los nanopulvos de ZnO pueden variar en su morfología, tamaño y distribución de partícula. Por su parte, a través de la síntesis por microemulsiones la distribución del tamaño de partícula puede ser controlada, mayormente por la concentración del surfactante -a concentraciones mayores de surfactante, menor distribución de tamaño de partícula-, no obstante, se obtuvieron tamaños de partículas indistintamente de la concentración. La estabilidad de las microemulsiones preparadas con aceite de emú como fase continua, pueden ser logradas por la mezcla de los surfactantes Span 80 y Tween 80. De todas las formulaciones probadas, solo diecinueve microemulsiones fueron isotrópicas y estables, dando lugar a la formación de nanopulvos de ZnO, observando que la distribución del tamaño de partícula fue estrecha para la mayoría de los nanopulvos sintetizados; este resultado podría deberse a la rigidez de la película formada por el surfactante, interfiriendo con el crecimiento de las partículas. Asimismo, no se observó influencia importante en el tamaño de partícula por la variación de las relaciones: agua/aceite y agua/surfactante.

Con respecto al proceso, se estableció que, se requiere de un tiempo de preparación para solubilizar los agentes precipitantes evaluados, esta depende de la concentración y el tipo de solvente. Por su parte, en microemulsiones se requiere de tiempo

adicional para el proceso de eliminación de residuos de aceite y surfactante adherido a las nanopartículas.

5.1 Conclusiones

En este trabajo, nanopulvos de ZnO fueron sintetizados con diferentes morfologías y tamaños de partículas que oscilaron entre 35.0 y 59.6 nm, mediante los métodos de Precipitación Homogénea y a través de Microemulsiones bio-compatibles con el ser humano y el medio ambiente. Todas las muestras analizadas presentaron una fase de wurtzita hexagonal con dirección de crecimiento preferencial [101], confirmada a partir del análisis de XRD. Los espectros EDS ponen de manifiesto una desviación estequiométrica del zinc y el oxígeno en cada sistema evaluado, obteniendo una mejor estequiometría en nanopulvos sintetizados mediante microemulsiones.

El estudio de la síntesis por el método de Taguchi demostró que, al cambiar el método de preparación y las variables de síntesis, es posible modificar la morfología, el tamaño de las nanopartículas y en su defecto la distribución de las misma. Asimismo, las condiciones de síntesis pueden ser optimizadas por la identificación en las gráficas respuesta de los niveles que resultaron en sus variables con valores más bajos, dilucidando las mejores condiciones.

Las condiciones de síntesis para el método de microemulsiones fueron optimizadas a través del desarrollo de microemulsiones bicontinuas obteniendo uno de los resultados con menor variación en la distribución del tamaño de partícula ~ 20 nm, observada en el análisis TEM. Los resultados obtenidos muestran que es una ruta potencial para sintetizar nanopartículas de ZnO; además, es un método simple y directo para obtener materiales nanoestructurados con un tamaño de partícula pequeño, y de distribución estrecha.

Respecto a la morfología observada en las imágenes de SEM y TEM, se puede dilucidar una tendencia a formar partículas tipo nanobarras, nanoflores, nanobastones, pseudo- cubos y esferas, a través de Precipitación Homogénea y pseudo-esferas por la técnica de microemulsiones. En su mayoría el tamaño de partícula fue coincidente en su

medición para ambas técnicas oscilando de 21.7 a 155.2 nm, analizadas en TEM. Todas las imágenes presentadas muestran una conformación de partículas definida y de morfología variada.

En resumen, se puede comentar que dependiendo de la aplicación de los nanopolvos de ZnO, se puede elegir, la metodología, las condiciones del proceso y las variables óptimas para obtener una morfología y tamaño de partícula definidos de acuerdo con la aplicación y el costo-beneficio esperado.

5.2 Trabajos Futuros

Aunque se logró la síntesis de los polvos de ZnO por las dos técnicas propuestas, es evidente del trabajo reportado que, se requirió de una cantidad de trabajo experimental importante, y que además quedan varias líneas de investigación abiertas para su estudio. Entre las actividades pendientes se pueden mencionar las siguientes:

Precipitación Homogénea

- De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis de Taguchi, se deben sintetizar nuevos polvos de ZnO para continuar la optimización de las condiciones de síntesis.
- Realizar estudios a las soluciones de partida para analizar sus propiedades como función de las magnitudes de sus componentes y condiciones de preparación. Asimismo, correlacionar estas propiedades con las diferentes morfologías obtenidas.

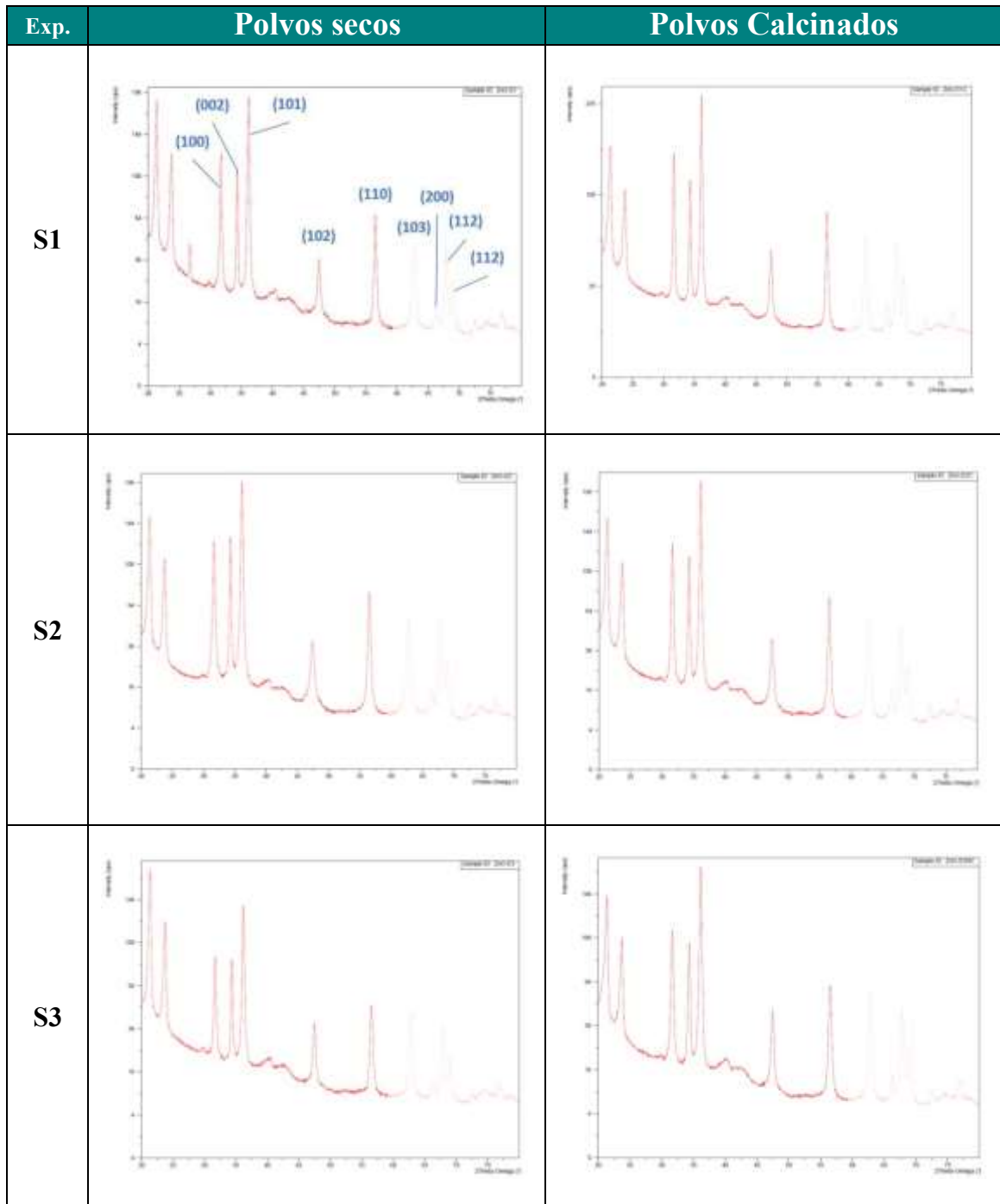
Microemulsiones

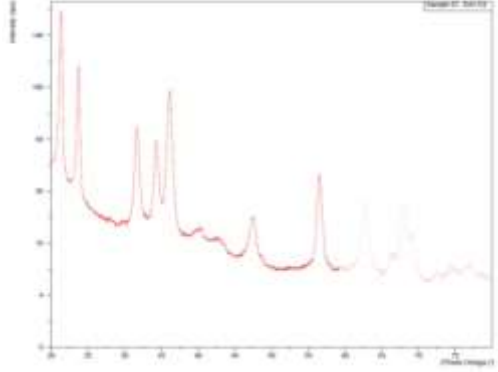
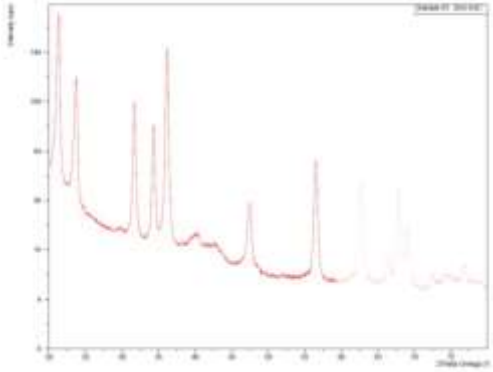
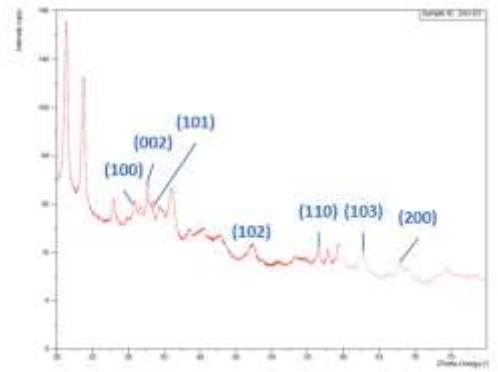
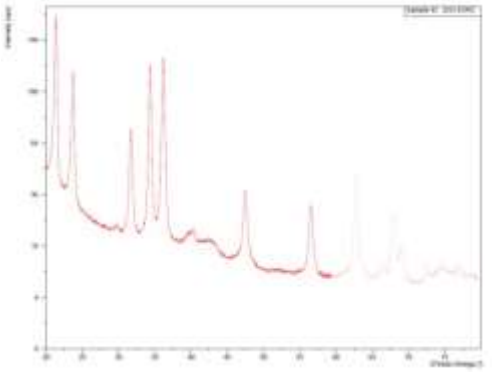
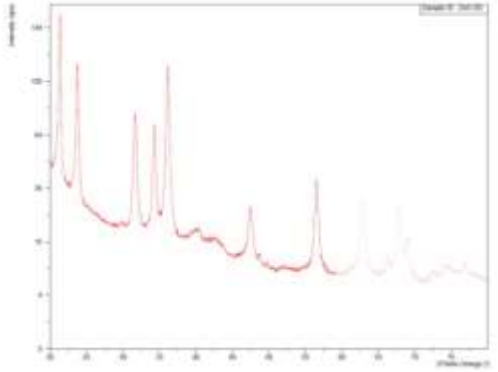
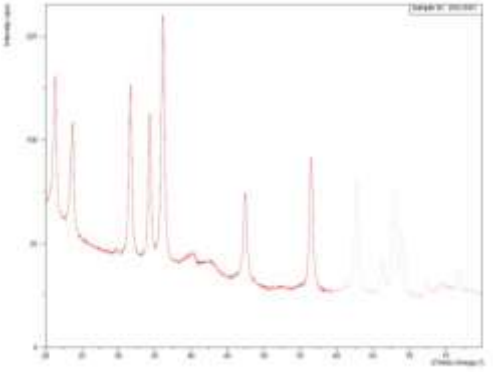
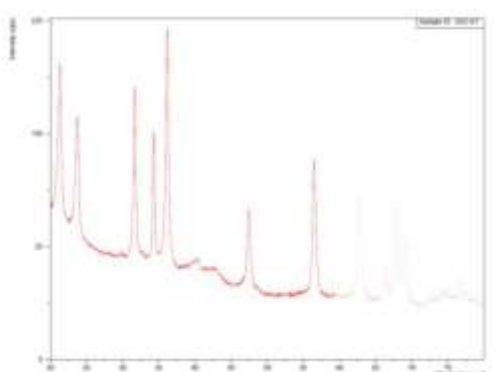
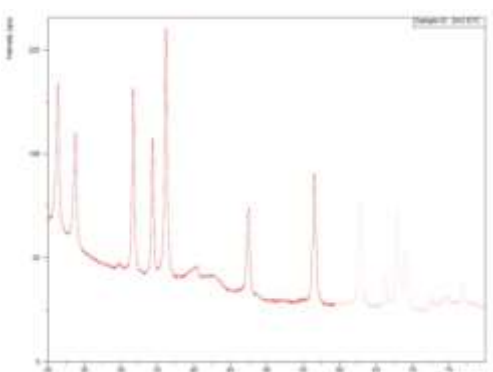
- Obtener formulaciones optimizadas de aceite de emú/ surfactantes (Span's y Tween's)/ soluciones de Zn y agentes precipitantes, para reducir el tamaño de gota tan bajo como sea posible.

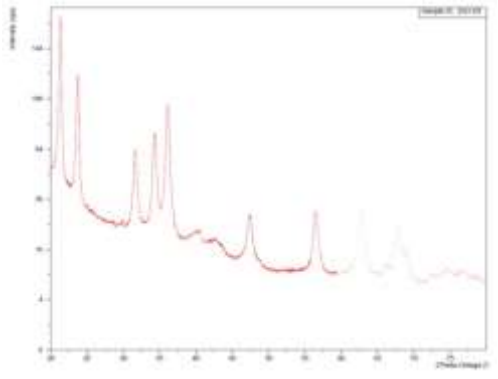
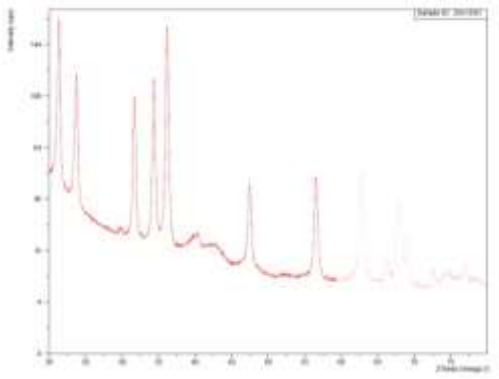
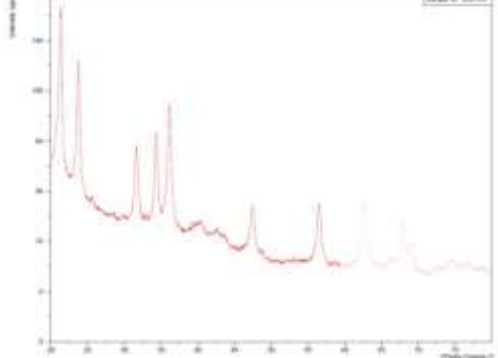
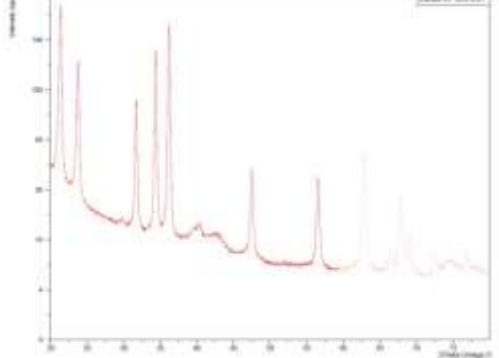
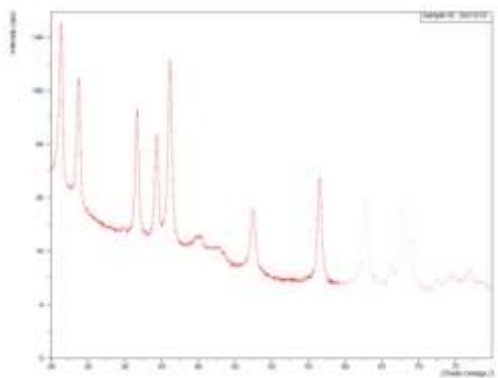
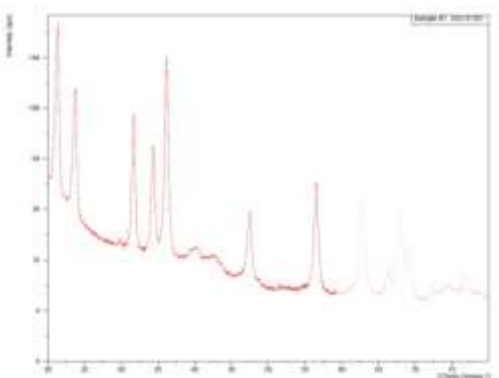
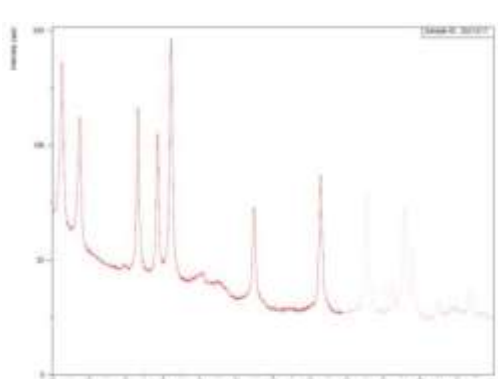
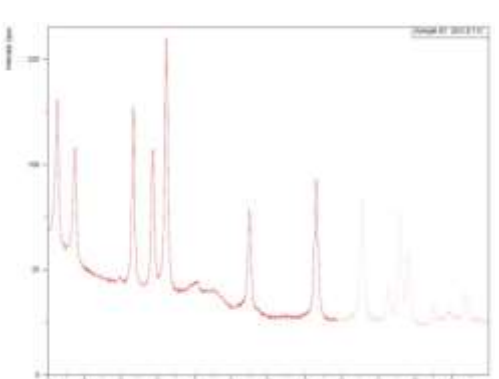
- Evaluar el sistema microemulsionado aceite de emú/ Span 80-Tween 80/ soluciones de AcZn y NaOH, con el objetivo de controlar y definir la morfología de las partículas de ZnO.
- Aplicar la técnica de Taguchi a este método de síntesis, tal como se llevó a cabo con la técnica de precipitación homogénea, con el fin de evaluar de manera más rápida y directa la influencia de cada una de las variables empleadas.
- Finalmente, aplicar los conocimientos adquiridos para desarrollar emulsiones de aceite de emú/ surfactantes tipo Span y Tween, que contengan nanopartículas de ZnO y de platino u oro para obtener un sistema biocompatible, para su potencial aplicación en el campo de la cosmetología como crema de protección solar con elementos antioxidantes.
- Sintetizar y caracterizar polvos de ZnO de acuerdo con los resultados del análisis de Taguchi, para verificar y optimizar estadísticamente las mejores condiciones del método.

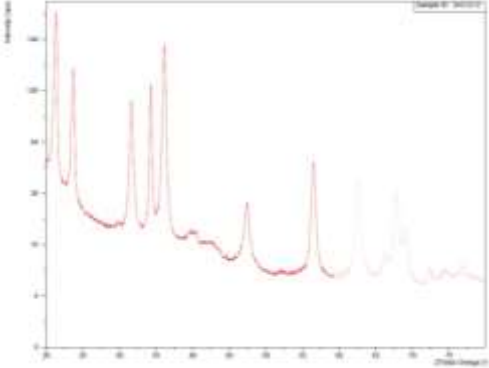
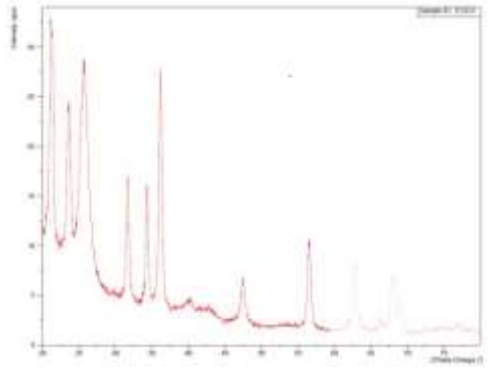
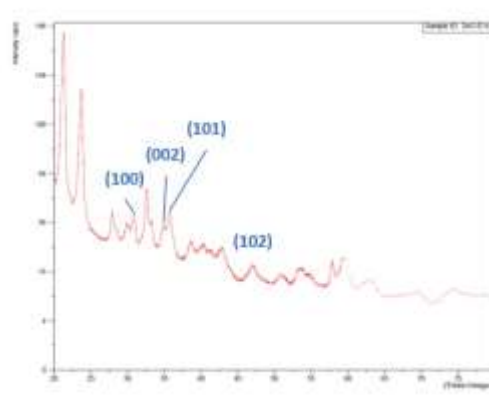
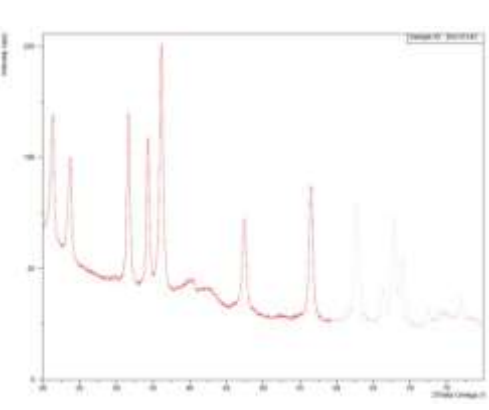
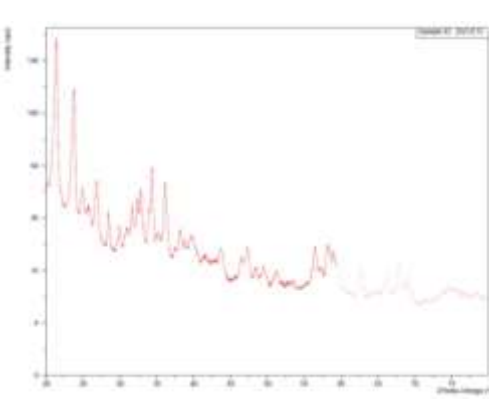
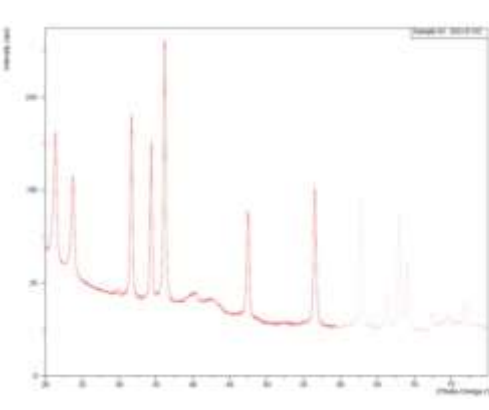
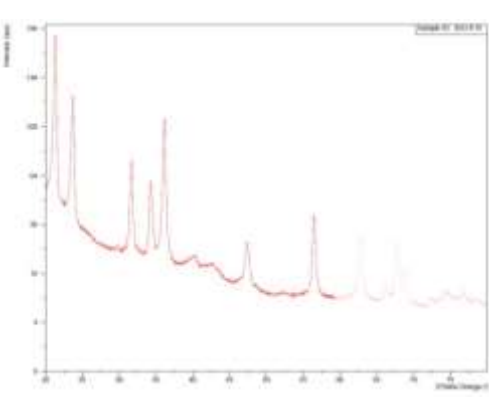
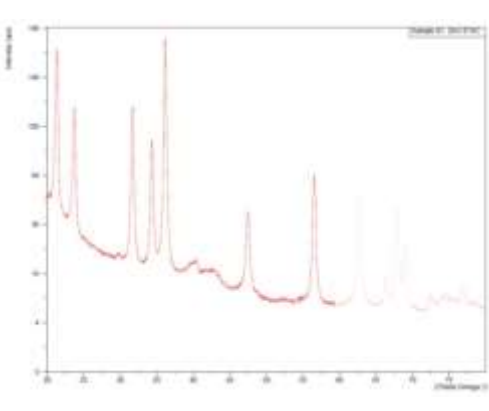
ANEXOS

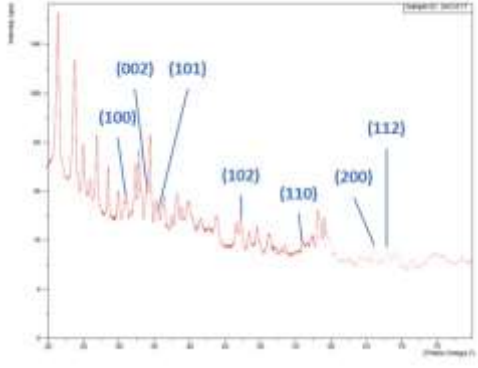
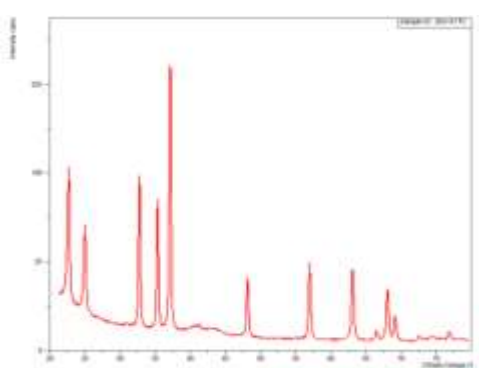
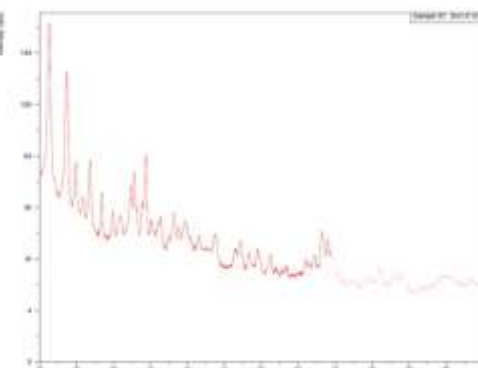
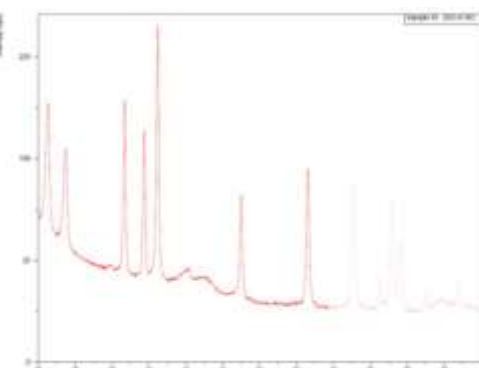
Anexo 1: Difractogramas correspondientes a nanopolvos de ZnO obtenidos por el método de Precipitación Homogénea.



Exp.	Polvos secos	Polvos Calcinados
S4		
S5		
S6		
S7		

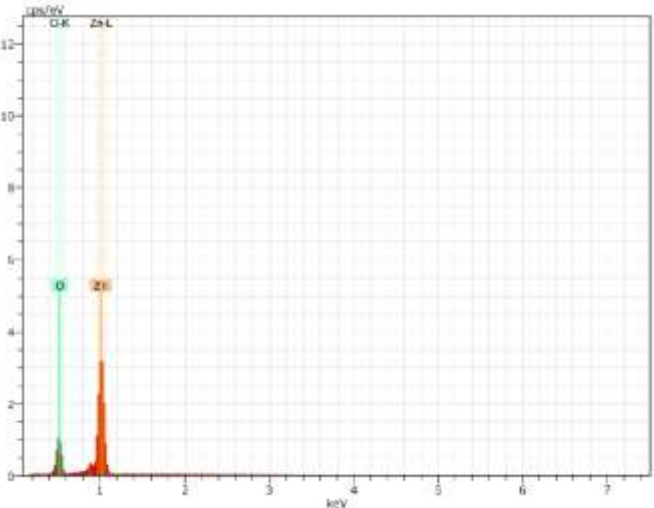
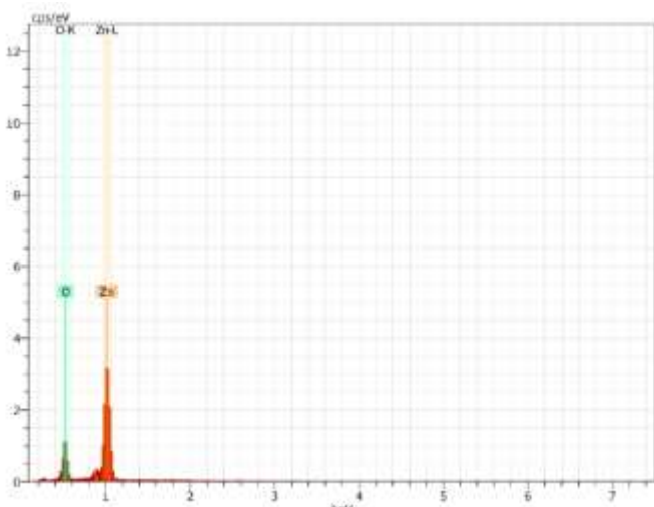
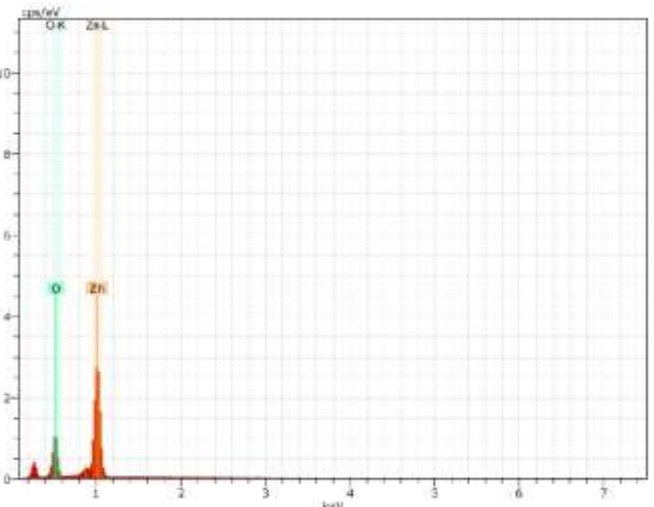
Exp.	Polvos secos	Polvos Calcinados
S8	 <p>XRD pattern for S8 Polvos secos. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 75. The y-axis ranges from 0 to 100. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>	 <p>XRD pattern for S8 Polvos Calcinados. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 75. The y-axis ranges from 0 to 100. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>
S9	 <p>XRD pattern for S9 Polvos secos. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 75. The y-axis ranges from 0 to 100. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>	 <p>XRD pattern for S9 Polvos Calcinados. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 75. The y-axis ranges from 0 to 100. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>
S10	 <p>XRD pattern for S10 Polvos secos. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 75. The y-axis ranges from 0 to 100. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>	 <p>XRD pattern for S10 Polvos Calcinados. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 75. The y-axis ranges from 0 to 100. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>
S11	 <p>XRD pattern for S11 Polvos secos. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 75. The y-axis ranges from 0 to 100. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>	 <p>XRD pattern for S11 Polvos Calcinados. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 75. The y-axis ranges from 0 to 100. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>

Exp.	Polvos secos	Polvos Calcinados
S12	 <p>XRD pattern for S12 Polvos secos. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 65. The pattern features several sharp peaks, with the most prominent ones between 10 and 30 degrees 2θ.</p>	 <p>XRD pattern for S12 Polvos Calcinados. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 65. The pattern is very similar to the 'Polvos secos' sample, showing sharp peaks in the same positions.</p>
S14	 <p>XRD pattern for S14 Polvos secos. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 65. Four specific peaks are labeled with blue arrows and text: (100) at approximately 11.5°, (002) at approximately 17.5°, (101) at approximately 22.5°, and (102) at approximately 35.5°.</p>	 <p>XRD pattern for S14 Polvos Calcinados. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 65. The pattern shows sharp peaks similar to the 'Polvos secos' sample.</p>
S15	 <p>XRD pattern for S15 Polvos secos. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 65. The pattern shows a series of sharp peaks, with a notable peak around 15 degrees 2θ.</p>	 <p>XRD pattern for S15 Polvos Calcinados. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 65. The pattern shows sharp peaks similar to the 'Polvos secos' sample.</p>
S16	 <p>XRD pattern for S16 Polvos secos. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 65. The pattern shows sharp peaks, with a prominent peak around 15 degrees 2θ.</p>	 <p>XRD pattern for S16 Polvos Calcinados. The plot shows intensity versus 2θ (degrees) from 5 to 65. The pattern shows sharp peaks similar to the 'Polvos secos' sample.</p>

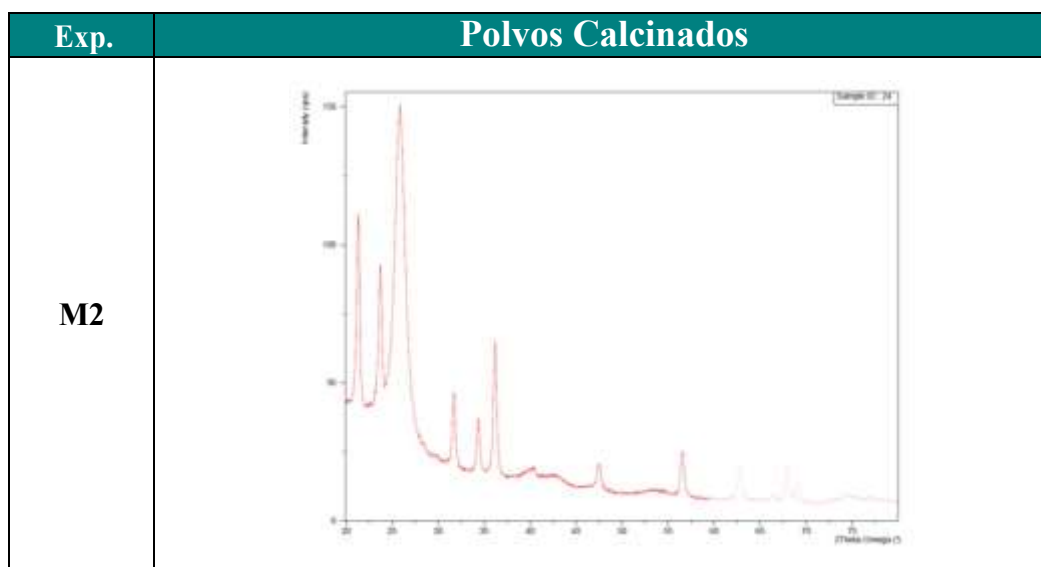
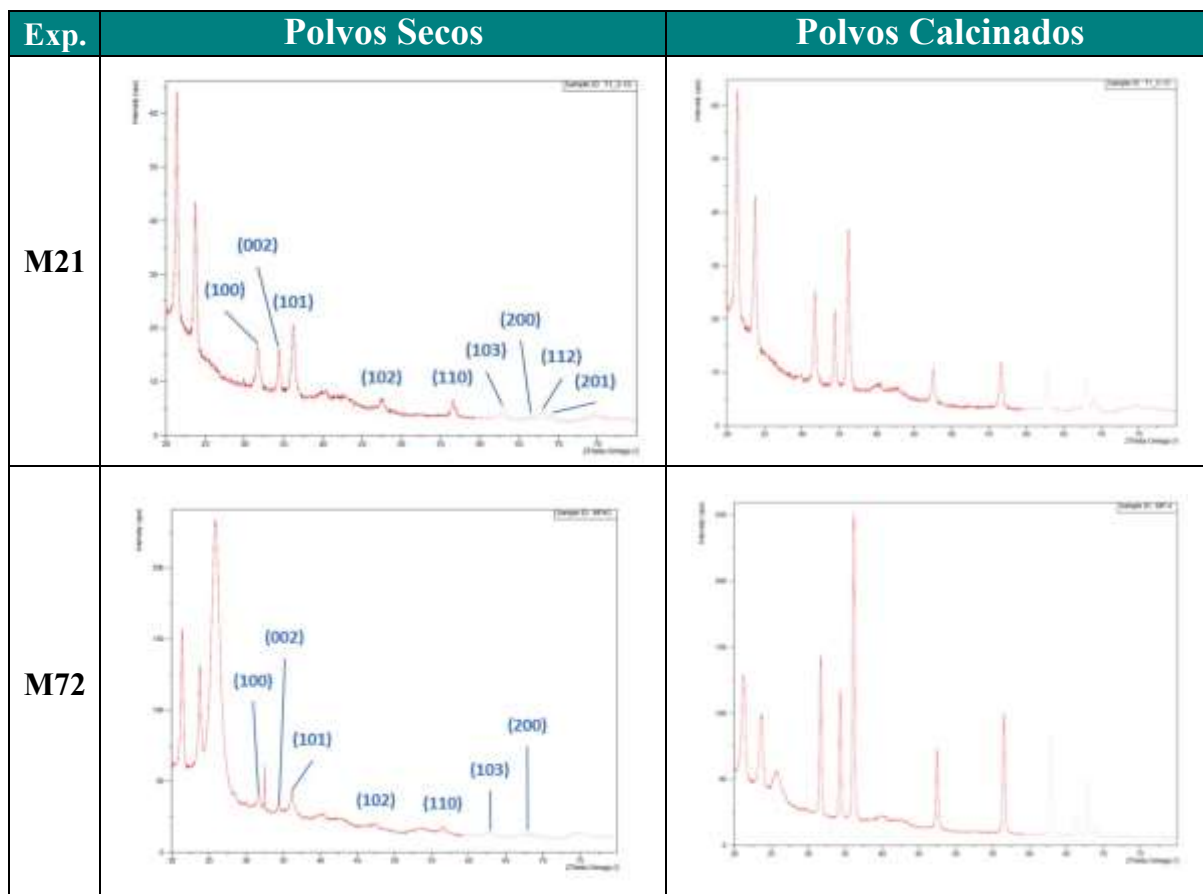
Exp.	Polvos secos	Polvos Calcinados
S17		
S18		

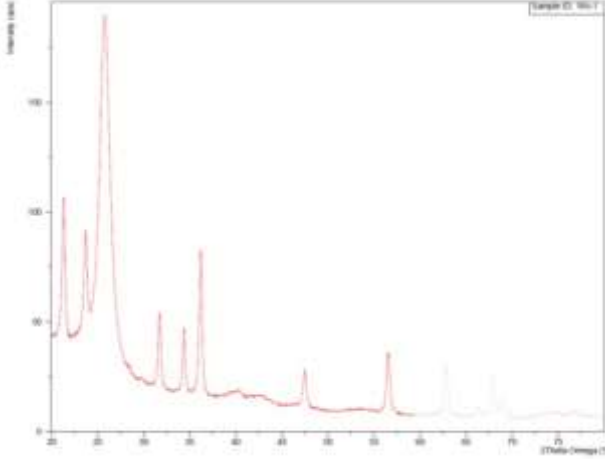
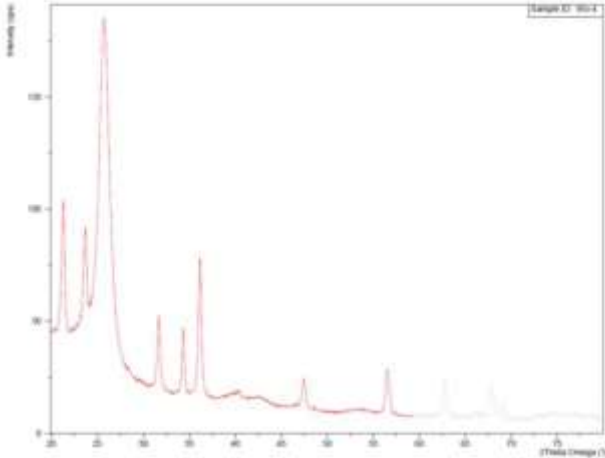
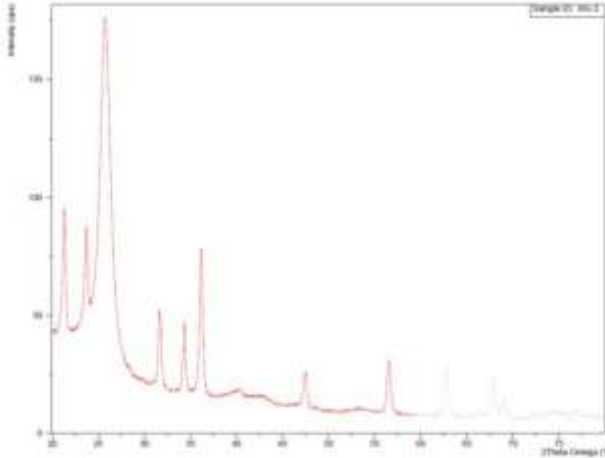
Anexo 2: Espectros correspondientes a nanopolvos de ZnO calcinados, obtenidos por el método de Precipitación Homogénea.

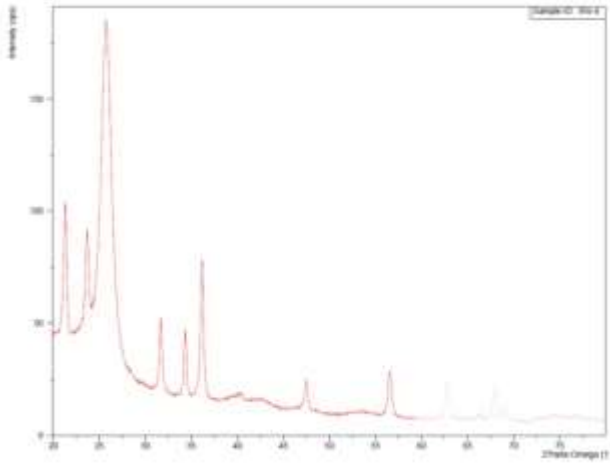
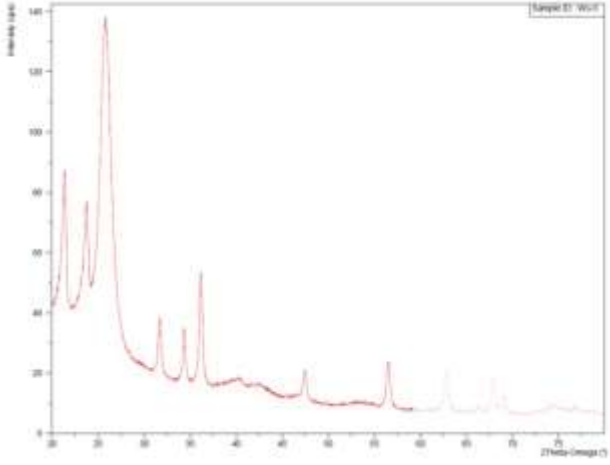
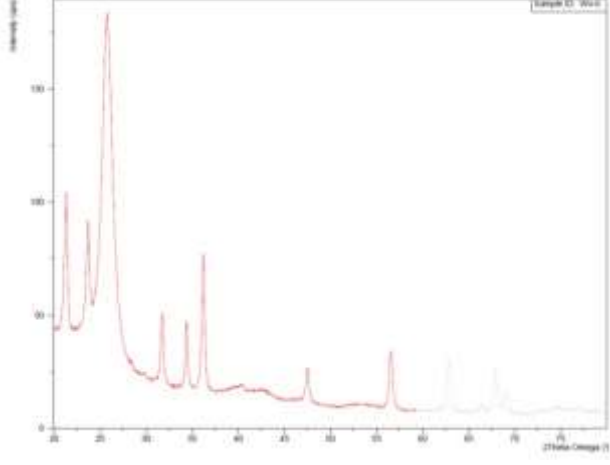
Exp.	Polvos Calcinados
S1	<p>EDS spectrum for sample S1. The y-axis represents counts per electron volt (cps/eV) from 0 to 10. The x-axis represents energy in keV from 0 to 7. Two peaks are identified: O 1s at approximately 0.5 keV and Zn L2,3 at approximately 1.0 keV.</p>
S3	<p>EDS spectrum for sample S3. The y-axis represents counts per electron volt (cps/eV) from 0 to 8. The x-axis represents energy in keV from 0 to 7. Two peaks are identified: O 1s at approximately 0.5 keV and Zn L2,3 at approximately 1.0 keV.</p>
S4	<p>EDS spectrum for sample S4. The y-axis represents counts per electron volt (cps/eV) from 0 to 7. The x-axis represents energy in keV from 0 to 7. Two peaks are identified: O 1s at approximately 0.5 keV and Zn L2,3 at approximately 1.0 keV.</p>

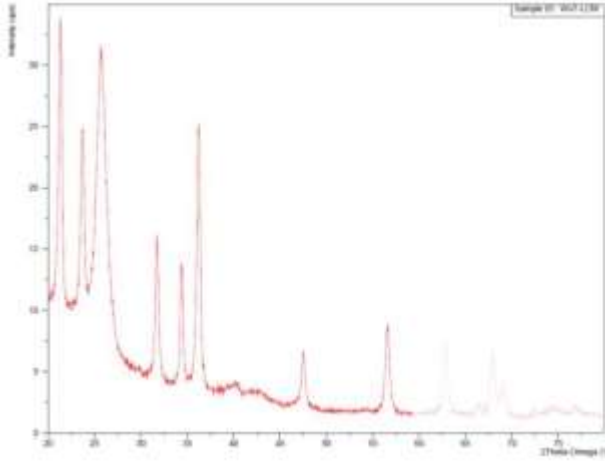
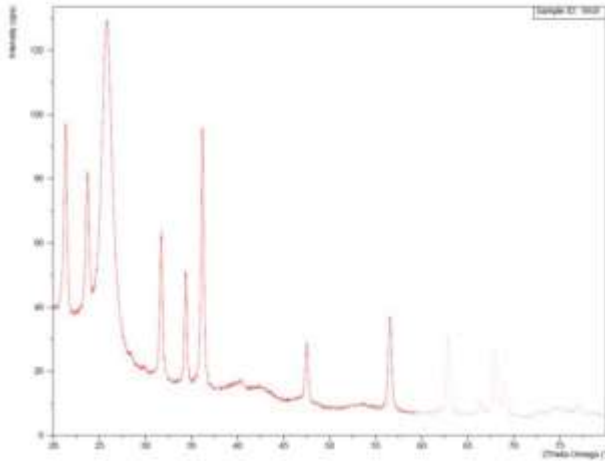
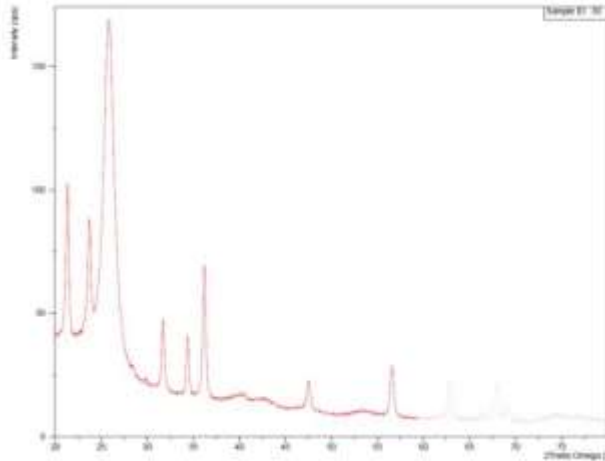
Exp.	Polvos Calcinados
S6	 <p>EDS spectrum for sample S6. The y-axis represents counts per electron volt (cps/eV) from 0 to 12. The x-axis represents energy in keV from 0 to 7. Two peaks are identified: Oxygen (O) at approximately 0.5 keV and Zinc (Zn) at approximately 1.0 keV. The Zn peak is significantly more intense than the O peak.</p>
S9	 <p>EDS spectrum for sample S9. The y-axis represents counts per electron volt (cps/eV) from 0 to 12. The x-axis represents energy in keV from 0 to 7. Two peaks are identified: Oxygen (O) at approximately 0.5 keV and Zinc (Zn) at approximately 1.0 keV. The Zn peak is significantly more intense than the O peak.</p>
S10	 <p>EDS spectrum for sample S10. The y-axis represents counts per electron volt (cps/eV) from 0 to 12. The x-axis represents energy in keV from 0 to 7. Two peaks are identified: Oxygen (O) at approximately 0.5 keV and Zinc (Zn) at approximately 1.0 keV. The Zn peak is significantly more intense than the O peak.</p>

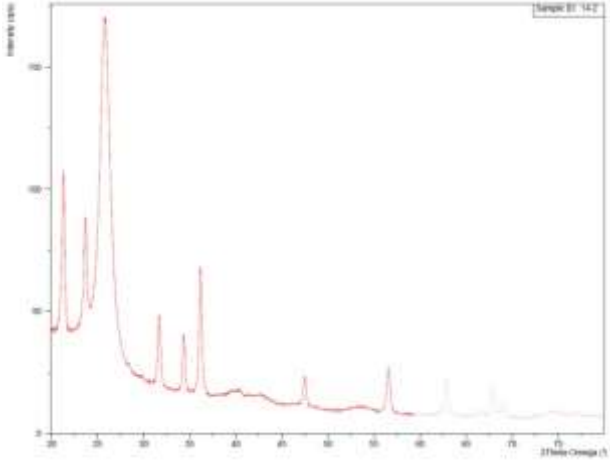
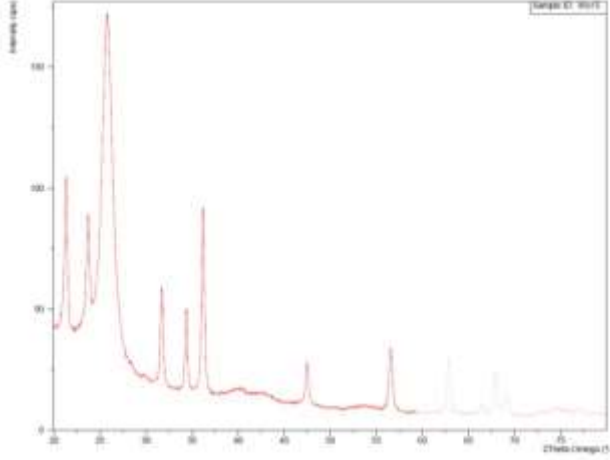
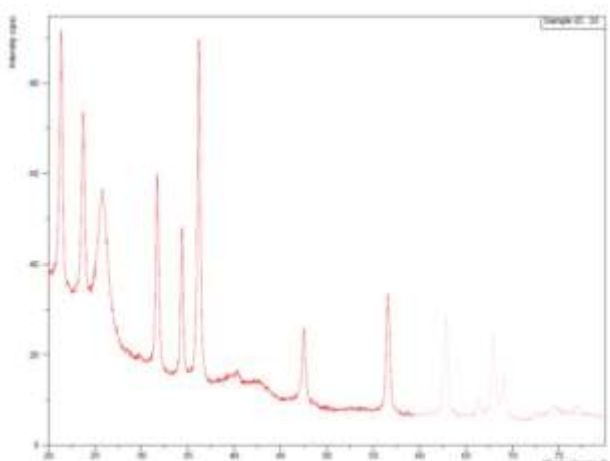
Anexo 3: Difractogramas correspondientes a nanopulvos de ZnO obtenidos por el método de Microemulsiones y calcinados a 800 °C, así como polvos secados a 100 °C por 1 hora de las muestras M21 y 72.

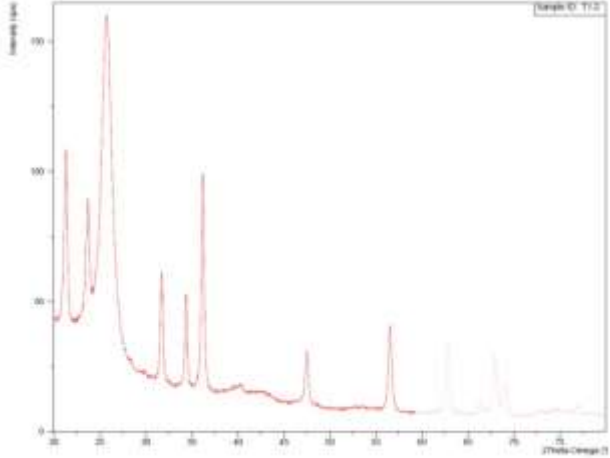
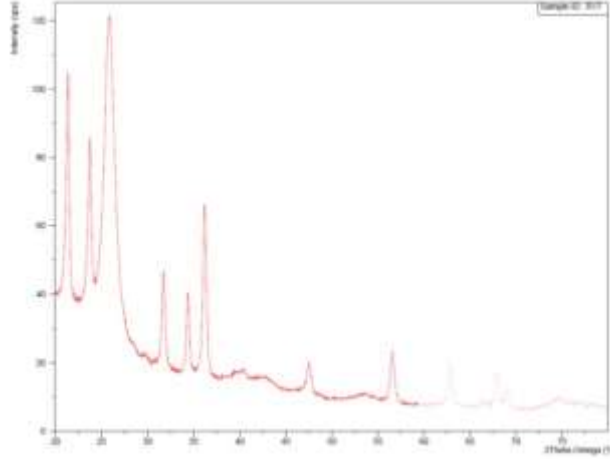
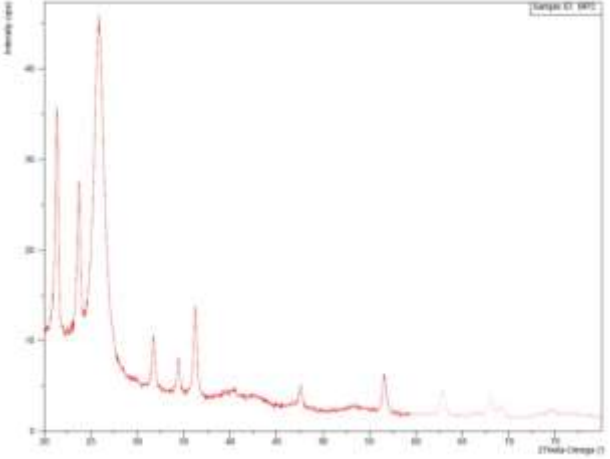


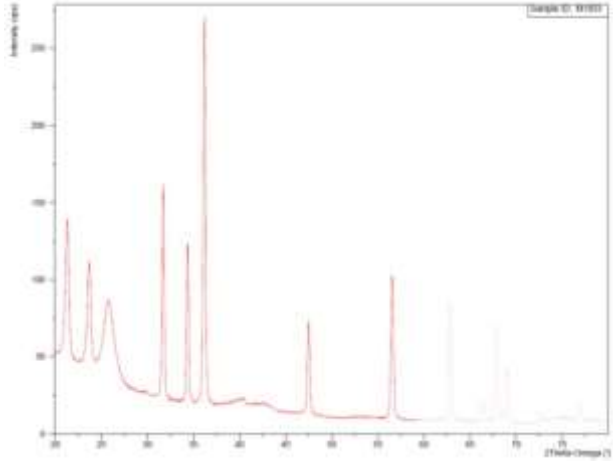
Exp.	Polvos Calcinados
M3	
M4	
M5	

Exp.	Polvos Calcinados
M6	 <p>The XRD pattern for sample M6 shows a red curve representing the experimental data and a grey curve representing the reference pattern. The x-axis is labeled '2-theta (degrees)' and ranges from 20 to 75. The y-axis is labeled 'Intensity (a.u.)' and ranges from 0 to 140. The red curve exhibits several sharp peaks, with the most prominent ones at approximately 20, 22, 24, 26, 32, 34, 36, 48, 52, 58, and 62 degrees. The grey reference curve shows a similar profile, indicating a high degree of phase purity.</p>
M8	 <p>The XRD pattern for sample M8 shows a red curve representing the experimental data and a grey curve representing the reference pattern. The x-axis is labeled '2-theta (degrees)' and ranges from 20 to 75. The y-axis is labeled 'Intensity (a.u.)' and ranges from 0 to 140. The red curve exhibits several sharp peaks, with the most prominent ones at approximately 20, 22, 24, 26, 32, 34, 36, 48, 52, 58, and 62 degrees. The grey reference curve shows a similar profile, indicating a high degree of phase purity.</p>
M9	 <p>The XRD pattern for sample M9 shows a red curve representing the experimental data and a grey curve representing the reference pattern. The x-axis is labeled '2-theta (degrees)' and ranges from 20 to 75. The y-axis is labeled 'Intensity (a.u.)' and ranges from 0 to 140. The red curve exhibits several sharp peaks, with the most prominent ones at approximately 20, 22, 24, 26, 32, 34, 36, 48, 52, 58, and 62 degrees. The grey reference curve shows a similar profile, indicating a high degree of phase purity.</p>

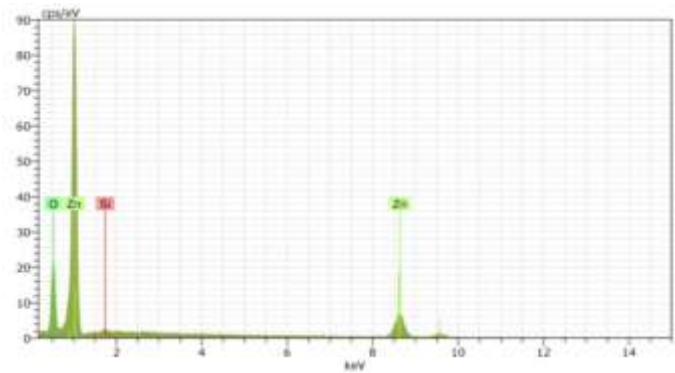
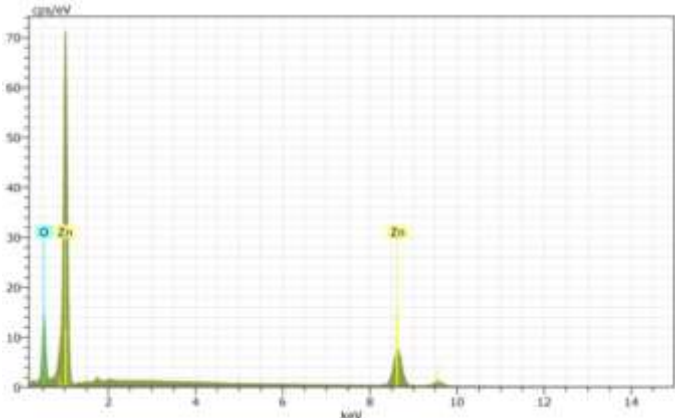
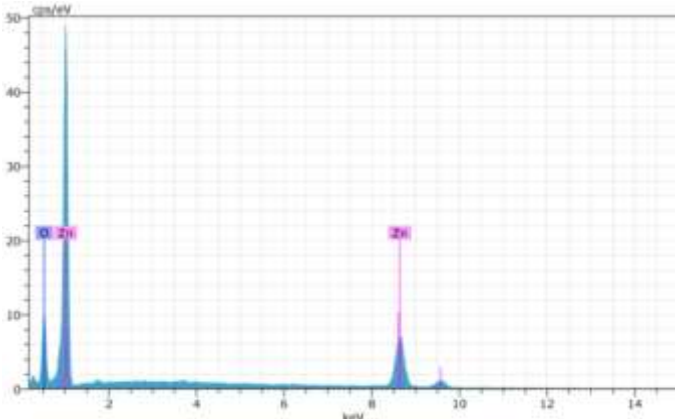
Exp.	Polvos Calcinados
M10	 <p>The XRD pattern for sample M10 shows a series of sharp diffraction peaks. The most intense peak is at approximately 20 degrees 2-theta. Other significant peaks are observed at 10, 15, 25, 30, 35, 45, 55, 65, 75, and 85 degrees. The baseline is relatively flat, indicating a well-crystallized material.</p>
M13	 <p>The XRD pattern for sample M13 is very similar to M10, showing a series of sharp diffraction peaks. The most intense peak is at approximately 20 degrees 2-theta. Other significant peaks are observed at 10, 15, 25, 30, 35, 45, 55, 65, 75, and 85 degrees. The baseline is relatively flat, indicating a well-crystallized material.</p>
M15	 <p>The XRD pattern for sample M15 is very similar to M10 and M13, showing a series of sharp diffraction peaks. The most intense peak is at approximately 20 degrees 2-theta. Other significant peaks are observed at 10, 15, 25, 30, 35, 45, 55, 65, 75, and 85 degrees. The baseline is relatively flat, indicating a well-crystallized material.</p>

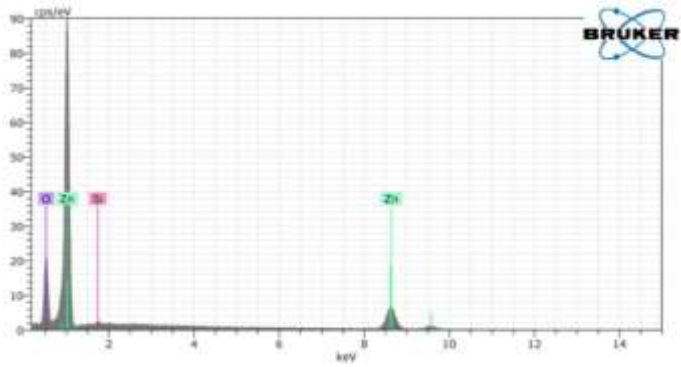
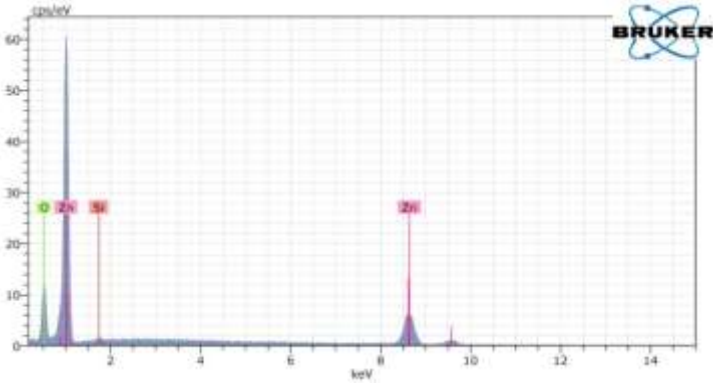
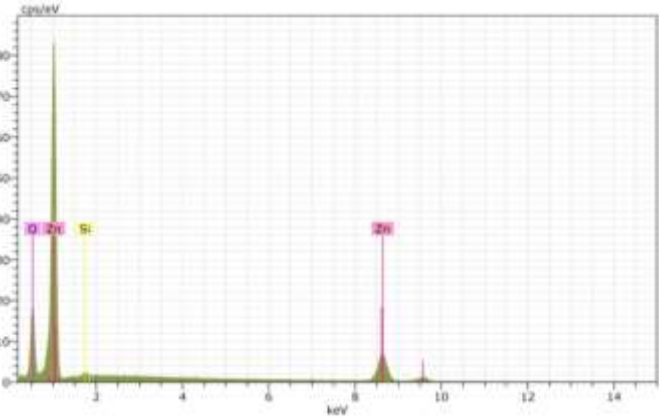
Exp.	Polvos Calcinados
M19	 <p>The XRD pattern for sample M19 shows a series of sharp diffraction peaks. The most intense peak is at approximately 25.5° 2θ. Other significant peaks are observed at approximately 18.5°, 20.5°, 22.5°, 32.5°, 35.5°, 47.5°, 55.5°, 62.5°, and 70.5° 2θ. The baseline is relatively flat, indicating a well-crystallized material.</p>
M23	 <p>The XRD pattern for sample M23 shows a series of sharp diffraction peaks. The most intense peak is at approximately 25.5° 2θ. Other significant peaks are observed at approximately 18.5°, 20.5°, 22.5°, 32.5°, 35.5°, 47.5°, 55.5°, 62.5°, and 70.5° 2θ. The baseline is relatively flat, indicating a well-crystallized material.</p>
M32	 <p>The XRD pattern for sample M32 shows a series of sharp diffraction peaks. The most intense peak is at approximately 25.5° 2θ. Other significant peaks are observed at approximately 18.5°, 20.5°, 22.5°, 32.5°, 35.5°, 47.5°, 55.5°, 62.5°, and 70.5° 2θ. The baseline is relatively flat, indicating a well-crystallized material.</p>

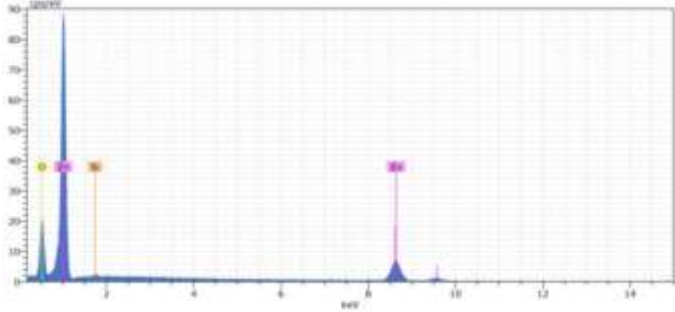
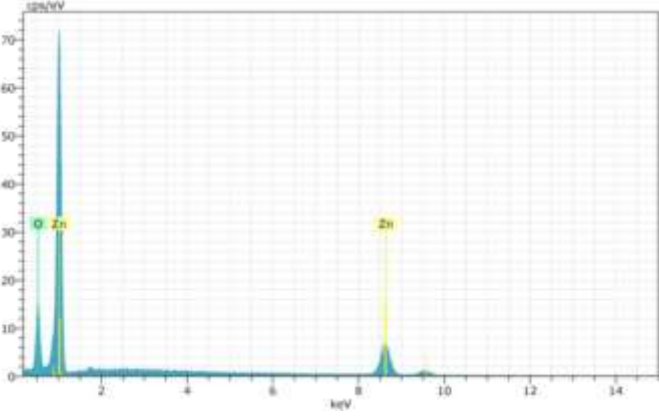
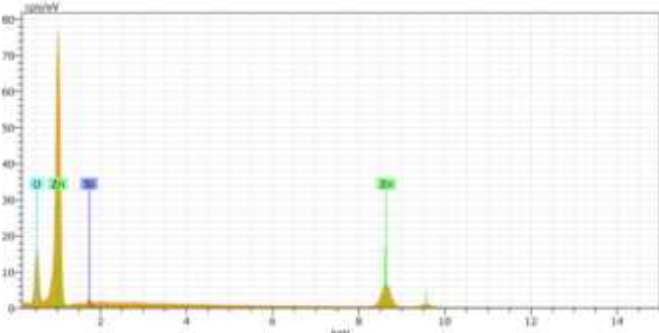
Exp.	Polvos Calcinados
M49	 <p>The XRD pattern for sample M49 shows a series of peaks. The most prominent peak is at approximately 20 degrees 2-theta. Other significant peaks are observed at approximately 25, 30, 35, 40, 50, 60, and 70 degrees. The intensity of the peaks decreases as the 2-theta angle increases.</p>
M67	 <p>The XRD pattern for sample M67 shows a series of peaks. The most prominent peak is at approximately 20 degrees 2-theta. Other significant peaks are observed at approximately 25, 30, 35, 40, 50, 60, and 70 degrees. The intensity of the peaks decreases as the 2-theta angle increases.</p>
M71	 <p>The XRD pattern for sample M71 shows a series of peaks. The most prominent peak is at approximately 20 degrees 2-theta. Other significant peaks are observed at approximately 25, 30, 35, 40, 50, 60, and 70 degrees. The intensity of the peaks decreases as the 2-theta angle increases.</p>

Exp.	Polvos Calcinados
M78	

Anexo 4: Espectros de algunas muestras de nanopulvos de ZnO calcinados, obtenidos por el método de Microemulsiones.

Exp.	Polvos Calcinados
M2	 <p>EDS spectrum for sample M2. The y-axis is cps/eV (0-90) and the x-axis is keV (0-14). Peaks are labeled: O (~0.5 keV), Zn (~1.0 keV), Cu (~1.0 keV), and Zn (~8.6 keV).</p>
M3	 <p>EDS spectrum for sample M3. The y-axis is cps/eV (0-70) and the x-axis is keV (0-14). Peaks are labeled: O (~0.5 keV), Zn (~1.0 keV), and Zn (~8.6 keV).</p>
M8	 <p>EDS spectrum for sample M8. The y-axis is cps/eV (0-50) and the x-axis is keV (0-14). Peaks are labeled: O (~0.5 keV), Zn (~1.0 keV), and Zn (~8.6 keV).</p>

Exp.	Polvos Calcinados
M10	 <p>EDS spectrum for sample M10. The y-axis represents cps/keV (0 to 90) and the x-axis represents keV (0 to 14). The spectrum shows peaks for O (~0.5 keV), Zn (~1.0 keV), Si (~1.7 keV), and Zn (~8.6 keV). A BRUKER logo is present in the top right corner.</p>
M19	 <p>EDS spectrum for sample M19. The y-axis represents cps/keV (0 to 60) and the x-axis represents keV (0 to 14). The spectrum shows peaks for O (~0.5 keV), Zn (~1.0 keV), Si (~1.7 keV), and Zn (~8.6 keV). A BRUKER logo is present in the top right corner.</p>
M21	 <p>EDS spectrum for sample M21. The y-axis represents cps/keV (0 to 80) and the x-axis represents keV (0 to 14). The spectrum shows peaks for O (~0.5 keV), Zn (~1.0 keV), Si (~1.7 keV), and Zn (~8.6 keV).</p>

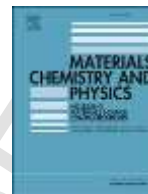
Exp.	Polvos Calcinados
M23	 <p>EDS spectrum for sample M23. The x-axis represents energy in keV (0 to 14), and the y-axis represents intensity in cps/eV (0 to 90). The spectrum shows a large peak for Oxygen (O) at approximately 0.5 keV, a smaller peak for Zinc (Zn) at approximately 1.0 keV, a small peak for Silicon (Si) at approximately 1.7 keV, and a distinct peak for Copper (Cu) at approximately 8.9 keV.</p>
M49	 <p>EDS spectrum for sample M49. The x-axis represents energy in keV (0 to 14), and the y-axis represents intensity in cps/eV (0 to 70). The spectrum shows a large peak for Oxygen (O) at approximately 0.5 keV, a smaller peak for Zinc (Zn) at approximately 1.0 keV, and a distinct peak for Copper (Cu) at approximately 8.9 keV.</p>
M67	 <p>EDS spectrum for sample M67. The x-axis represents energy in keV (0 to 14), and the y-axis represents intensity in cps/eV (0 to 80). The spectrum shows a large peak for Oxygen (O) at approximately 0.5 keV, a smaller peak for Zinc (Zn) at approximately 1.0 keV, a small peak for Silicon (Si) at approximately 1.7 keV, and a distinct peak for Copper (Cu) at approximately 8.9 keV.</p>



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com



Synthesis of ZnO nanoparticles from water-in-oil (w/o) microemulsions

Ana M. Pineda-Reyes^{a,*}, M. de la L. Olvera^b^a *Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, CDMX, 07360, México.*^b *Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Estado Sólido, CINVESTAV-IPN, CDMX, 07360, México.*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2017

Received in revised form 19 August 2017

Accepted 19 September 2017

Available online xxx

Keywords:

Water-in-oil microemulsion

Zinc oxide

Nanoparticles

Pseudo-ternary phase diagram

ABSTRACT

Water-in-oil, w/o, microemulsions, human and environmentally friendly, were used to synthesize zinc oxide, ZnO, nanopowders based on a simple process. The synthesis route consisted in using w/o microemulsions, where the continuous phase was emu oil, whereas the discontinuous phase was a 0.5 M zinc acetate aqueous solution, both stabilized by a layer of surfactant molecules of a 1:1 Span 80 and Tween 80 mixture. The precipitation is reached with the addition of a 1.0 M aqueous solution of sodium hydroxide. The resultant precipitates were dried at 100 °C in air and then calcined at 800 °C during 2 h. The procedure allowed the obtaining of nanoparticles with an average size of around 31.2 nm, with reduced polydispersity and pseudo-spherical morphology. The zinc oxide powders were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, confirming the hexagonal wurtzite phase of ZnO.

© 2017.

1. Introduction

Zinc Oxide (ZnO) is a direct band II-VI semiconductor oxide with a bandgap around 3.4 eV, high optical transparency in the visible region (>80%), n-type conductivity, and high exciton binding energy, in the order of 60 meV [1,2], among other important characteristics. The versatility of its morphology is of enormous importance for different optoelectronic applications and other industrial areas. ZnO nanostructured has also aroused much interest for different applications [1]. In this regard, important advances have been reached as a result of the study of the preparation conditions, which have allowed the control of the morphology and distribution of particle size [1–5].

Many articles have reported about the ZnO synthesis in powder form and thin or thick films [3–5]. The characteristics of the powders are determined by its crystallite size, morphology, porosity, structure type, and particle size distribution [1]. It is well-known that the main crystalline structure presented in ZnO is the hexagonal wurtzite phase; nevertheless, in presence of manganese or iron the zincite structure has been reported [6]. According to the reports, ZnO is a material with a wide family of nanostructures that have been processed by different synthesis methods, among these morphologies, we can mention the nanoneedles, nanosticks, nanocouples, nanoflakes, nanosprings nanotubes, nanorods, and nanowires [3,4,7,8].

The interest on ZnO for diverse technological applications has led to study different routes of synthesis, obtaining several geometries and size of the particles [6]. In the scientific literature, nanostructures with particle size ranging from 5 to 250 nm have been reported [9,10]. Among the synthesis techniques, the method based on microemulsions has been very versatile and reproducible, allowing to

obtain nanoparticles with homogeneous morphology and size, as well as a narrow particle size distribution [10,11].

Microemulsions are generally defined as thermodynamically stable, isotropic, visually transparent, and formed by at least three components, namely, surfactant, water and oil [10,12,13]. Depending on the proportion of the components (formulation), the microemulsions can present two main types of structures, mainly, small droplets (micelles) of water dispersed in oil, known as microemulsion (w/o), or drops of oil dispersed in water (o/w) [12,14]. The micelles are stabilized by using one or more surfactants, which in contact with water or oil are grouped when the surfactant is dissolved at a concentration above its critical micellar concentration; these micelles are known as microreactors [14]. Due to the dynamic nature of the micelles, it is said that, when they collide, coalesce, and are separated in a periodic way, a bicontinuous microemulsion is formed [15].

Surfactants act reducing the interfacial tension between the oil and aqueous phase; this reducing process decreases the free energy and increases the interfacial area, allowing the dispersion of one component in the other [14]. The interfacial tension, in thermodynamic terms, is the contact area between two immiscible liquids, measured in terms of the energy stored in the system (mN/m). The energy in a microemulsified system is not relevant because it is so low that it is difficult to be measured (<0.1 mN/m), which is related to the finding of an optimal formulation.

Only a few works about ZnO synthesized by microemulsions route can be found in the literature; and many less reports concerning preparation of ZnO nanoparticles from w/o microemulsions (reverse micellar systems) and none about synthesis by microemulsions used an organic phase and surfactants human and environment-friendly. In this regard, Chuan et al. [16] synthesized nanoparticles via microemulsion polyethylene glycol tert-octylphenyl ether (Triton X-100)/n-butanol/toluene/0.2 M zinc nitrate solution. The irregular ZnO nanoparticles was obtained (two-faced hexagonal clubs, intergrown

* Corresponding author.

Email address: mpineda@cinvestav.mx (A.M. Pineda-Reyes)

nanoparticles and two-faced hexagonal plates) with particle size of 20–50 nm. Saboor et al. [17] synthesized in a Triton X-100/hexanol/cyclohexane/water microemulsion system. The particle size showed an average of 95 nm and the spherical morphology. Yu et al. [3] prepared ZnO nanostructures with different morphologies by microemulsions of sodium dodecyl sulfate (SDS)/n-Butanol/n-Octane/water, adding zinc sulfate and ammonia for the synthesis of ZnO. They obtained ZnO powders with a hexagonal wurtzite crystal structure, particle size oscillating between 15 and 20 nm, and an almost spherical morphology. Additionally, they reported a morphology with round grains of 20–60 nm in diameter, and 40–500 nm of nonhomogeneous lengths in a bicontinuous microemulsion. Romo et al. [11] synthesized ZnO nanoparticles in a bicontinuous microemulsion of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)/SDS/0.7 M zinc nitrate solution/toluene, and sodium hydroxide as a precipitating agent. They describe the powders with an acicular rod-like morphology, a hexagonal wurtzite structure, and crystal size of 30 nm. Sarkar et al. [18] reported the synthesis of monodisperse ZnO nanoparticles by microemulsions of polyethylene glycol tert-octylphenyl ether (Triton X-100)/hexanol/cyclohexane by reaction of zinc nitrate with ammonium hydroxide and sodium hydroxide. A hexagonal wurtzite-type structure, and morphology conformed of rods and rectangular particles were obtained. The particle size showed a dependence of the concentration and the type of reagents, varying between 4.2 and 39.1 nm. López et al. [19] synthesized high purity nanoparticles through a bicontinuous AOT/SDS/0.9 M zinc nitrate solution/toluene microemulsion and sodium hydroxide as a precipitating agent. The structure was hexagonal wurtzite, with a diameter of the particles between 6 and 22 nm of closely spherical particles. Yıldırım et al. [20] obtained nanoparticles of ZnO by a reverse microemulsion of AOT/n-heptane/glycerol/0.5 M zinc acetate solution and sodium hydroxide as a precipitating agent. The morphology was spherical with particle size of 15 nm, as well as rod type with a size varying between 22 and 28 nm, which depended on the concentration of the surfactant.

The goal of the present work is to synthesize ZnO powders by using microemulsions based on human and environmental-friendly reagents in order to obtain nanometric particles of reduced size distribution, as well as to evaluate its obtaining by a simple and direct route without using sophisticated and expensive equipment. We are reporting the use of microemulsions as media for synthesizing ZnO nanopowders with moderate size distribution particles. The results show that the reagents concentration in the microemulsions plays an important influence on the size of ZnO. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM).

2. Experimental procedure

2.1. Preparation of W/O microemulsions

The composition of the microemulsions was determined by a pseudo-ternary phase diagram at 60 °C (Fig. 1); each vertex of the diagram represents 100% of the system components. The components are, emu oil (Willow Spring, Canada), a 1:1 binary mixture of surfactant Span 80 (Sigma-Aldrich, sorbitane monooleate) and Tween 80 (Sigma-Aldrich, POE (20) sorbitan monooleate) with a HLB (hydrophilic-lipophilic balance) of 9.7 [21], and the third vertex corresponds to the zinc precursor, 0.5 M aqueous solution of zinc acetate, ZnAc Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (Sigma-Aldrich, ACS reagent ≥ 98.0%). The data in the phase diagram was determined by varying the water/surfactant ratio (WSR) and water/oil ratio (WOR). The starting reagents were not purified, and de-ionized water was used for preparing the aqueous solutions.

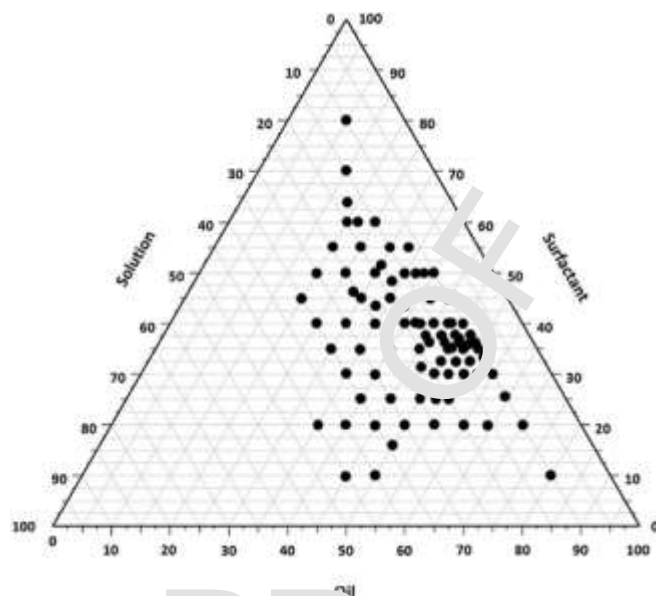


Fig. 1. Pseudoternary phase diagram of all emu oil/surfactant/ZnAc aqueous solution systems used.

The microemulsions were prepared in the following way; firstly, different proportions of emu oil and surfactant (1:1, Span 80:Tween 80) were mixed to form an organic phase. Then, the 0.5 M aqueous solution of zinc acetate was slowly added dropwise to the previous mixture. The systems were mixed under magnetic stirring at 1200 rpm during 5 min, and then stored for 24 h at room temperature. The dots in the phase diagram (Fig. 1) represent the different formulations given in Table 1, where Mi corresponds to the i-th microemulsion.

2.2. Synthesis of zinc oxide prepared by W/O microemulsions

The ZnO powders were synthesized by adding a 1.0 M aqueous solution of sodium hydroxide, NaOH (Sigma-Aldrich, ACS reagent ≥ 97.0%) to the prepared microemulsions. The NaOH acts as precipitant agent, and it was dropwise added. The mixtures were kept at 60 °C and stirred at 1200 rpm during 5 min. In this step, the precipitating agent is diffused into the continuous phase up to reach the oil-solution interface, inducing a chemical reaction appropriate for the ZnO formation (see eq. (1)) [4]. Afterwards, the mixtures were consecutively washed by centrifugation at 7500 rpm in water, acetone, and hexane, in order to separate the oil and surfactant residues from the precipitate, as well as water soluble salts resultants of the reaction. Finally, the precipitates were dried during 1 h at 100 °C, and then calcined at 800 °C during 2 h.

2.3. Zinc oxide powder characterization

The ZnO powders were characterized by X-ray diffraction to identify the phase structure from a PANalytical X'Pert PRO diffractometer by using the Cu-ka radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The spectra were taken in the 2 θ mode, in the 20–80° range, with a 0.02°/min scan increment. The morphology of the ZnO powders was determined by a scanning microscope equipped with X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS), Auriga, and a transmission microscope, Jeol ARM200F, with a field emission gun at an acceleration voltage of 200 kV. Samples for TEM analysis were prepared by dispersing an appropriate amount of ZnO powder in isopropyl alcohol by sonica-

Table 1
Systems of emu oil/surfactant/ZnAc aqueous solution.

System	WSR	WOR	System	WSR	WOR	System	WSR	WOR	System	WSR	WOR
M1	0.13	1.00	M22	0.33	1.00	M42	0.50	0.50	M62	0.88	0.42
M2	0.20	0.25	M23	0.33	1.00	M43	0.52	0.70	M63	1.00	0.75
M3	0.21	1.00	M24	0.34	0.24	M44	0.56	0.83	M64	1.00	0.33
M4	0.22	0.36	M25	0.35	0.60	M45	0.57	0.93	M65	1.00	0.50
M5	0.22	0.22	M26	0.36	0.24	M46	0.57	0.44	M66	1.00	0.13
M6	0.24	0.32	M27	0.36	0.80	M47	0.60	1.50	M67	1.00	0.75
M7	0.25	0.20	M28	0.38	0.33	M48	0.63	0.71	M68	1.00	1.17
M8	0.25	0.60	M29	0.38	0.33	M49	0.66	0.45	M69	1.17	1.00
M9	0.26	0.35	M30	0.38	0.53	M50	0.67	0.40	M70	1.20	0.67
M10	0.27	0.50	M31	0.38	0.16	M51	0.71	0.63	M71	1.25	0.45
M11	0.29	0.18	M32	0.38	0.23	M52	0.71	0.63	M72	1.40	0.88
M12	0.29	0.31	M33	0.40	0.27	M53	0.75	1.00	M73	1.50	0.60
M13	0.30	0.43	M34	0.40	0.67	M54	0.78	1.75	M74	1.75	0.78
M14	0.30	0.82	M35	0.41	0.47	M55	0.80	0.25	M75	1.75	0.78
M15	0.30	0.25	M36	0.43	0.30	M56	0.80	0.36	M76	1.75	0.78
M16	0.30	0.18	M37	0.44	0.57	M57	0.83	0.56	M77	2.00	1.00
M17	0.31	0.20	M38	0.45	1.25	M58	0.83	0.56	M78	2.00	1.00
M18	0.31	0.17	M39	0.50	0.27	M59	0.86	0.86	M79	2.13	0.68
M19	0.32	0.24	M40	0.50	0.14	M60	0.86	0.86	M80	4.00	0.80
M20	0.33	0.17	M41	0.50	1.00	M61	0.88	1.40	M81	4.50	1.00
M21	0.33	0.25									

tion, and then a small droplet was placed on a formvar[®]-coated carbon grid to be analyzed.

3. Results and discussions

3.1. Pseudoternary phase diagram

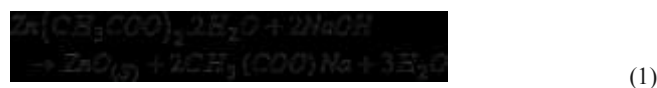
In Fig. 2, the sixteen dots drawn in the diagram correspond to the appropriate ZnAc solution-oil-surfactant formulations, that is, where the microemulsions are stable and transparent [22]. The ID of samples obtained from the adequate formulations is reported in Table 1, whereas the rest of the formulations present a turbid and non-homogeneous appearance. Transparent and stable systems are highlighted in Table 1 in bold font. According to the phase diagram the convenient formulations lie at concentration ranges between 10 and 21% (in weight) for the ZnAc aqueous solution, and 30–80% (in weight)

of surfactant. Some researchers have used successfully the phase diagram as guide to find the area for generating the microemulsions thermodynamically stable, isotropic and visually transparent for some specific components [14,16,17].

As mentioned, transparent or translucent microemulsions determined the appropriate region in the pseudoternary phase diagram, however, the type of structure of the microemulsions is not possible to be identified only by its isotropy and transparency. On the other hand, it is suggested that, if the percentage of the aqueous phase is above 15%, the structure could be associated to a bicontinuous microemulsion [7].

3.2. Synthesis of ZnO by microemulsions

For synthesizing the ZnO powders the sixteen microemulsions above described were used. The suggested reaction is presented in eq. (1) [23],



All the microemulsion systems presented a formation of nanoparticles by the mechanism based on the intramicellar nucleation and growth. Additionally, particle agglomerations, similar to that reported by Zielińska et al. [10] in reverse micelles in a water/AOT/cyclohexane system (these particles could grow through intermicellar exchange followed by agglomeration), were observed. In this respect, Yu et al. [3] suggested that high temperatures help the dispersion of particles, but simultaneously, the liquid phase bridge or solid phase bridge cause high particles aggregation.

According to our experimental work, it was observed that the micellar structure of some microemulsions (Mi) was kept during 24 h; this assertion is corroborated from the homogeneity presented in the microemulsions (see Fig. 3).

3.3. Structural characterization

The X-ray diffractograms of the ZnO powders synthesized at 60 °C and calcined at 800 °C are shown in Fig. 4. From these spectra, it can be corroborated that ZnO nanopowders synthesized present a

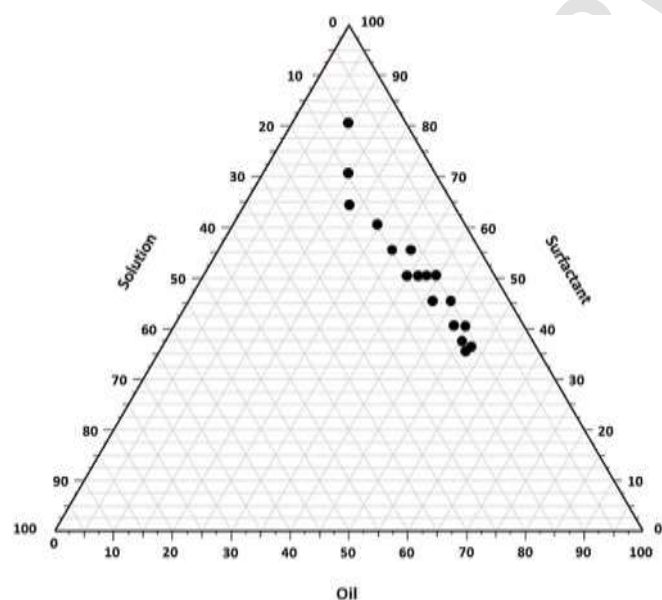


Fig. 2. Pseudoternary phase diagram of the resultant emu oil/surfactant/ZnAc aqueous solution microemulsions at 60 °C.

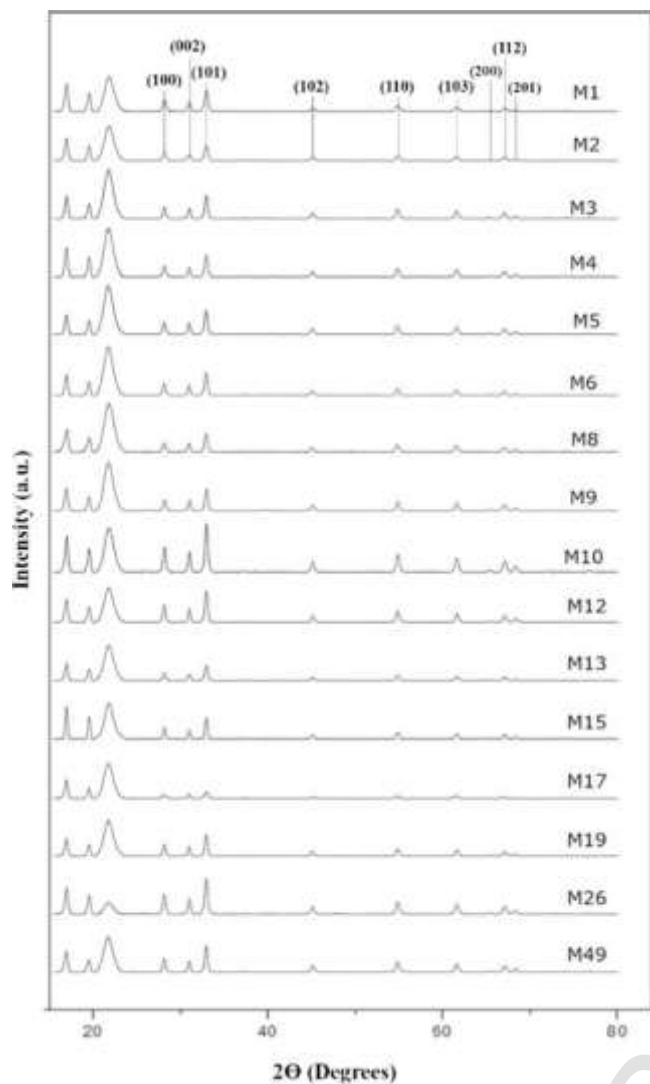


Fig. 4. Diffractograms of ZnO powders obtained from all microemulsions prepared.

hexagonal wurtzite phase, according to the crystal chart JCPDS 01-076-0704. No additional Zn phases were observed in the diffractograms; this result confirms the obtaining of pure ZnO powders. The diffraction peaks presented in all spectra can be indexed to the diffraction planes as follow: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) and (202). This result is consistent with other previous reports, for example, Chuan et al. [16], Lopez et al. [19], and Romo et al. [11]. The diffractograms showed a preferential growth in the direction [101], their position and intensity fit well to the aforementioned crystallographic chart. Peaks observed at low angles ($\sim 21^\circ$ and 23°) correspond to the cover used in the powder preparation for X-ray diffraction analysis.

3.4. SEM characterization

Fig. 5 shows the SEM images of four typical ZnO samples synthesized by microemulsions in this work, M1, M10, M17, and M19. All these images show elongated and rounded nanoparticles with moderated size distribution; however, all synthesized samples showed similar morphologies with a formation of nonuniform ag-

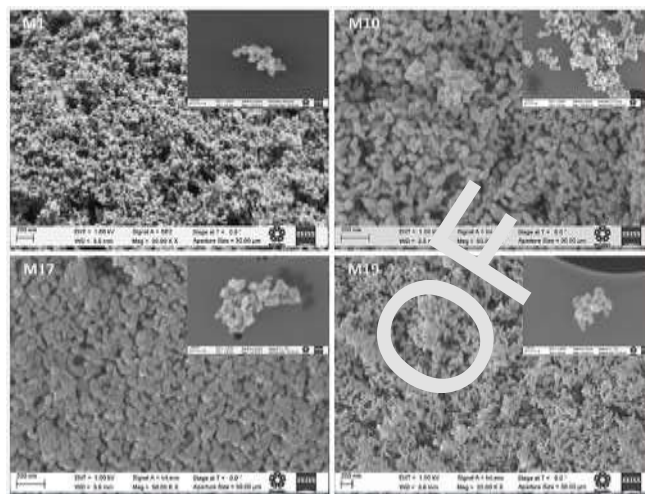


Fig. 5. SEM micrographs of samples M1, M10, M17, and M19.

glomerates. Similar morphologies were observed by Marinho et al. [1] using conventional water bath heating and a hydrothermal microwave; and Yildirim et al. [20] by using sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, which is expensive. The particle size distribution could be due to the ZnAc solution-oil interface formed by the used surfactant, which inhibits its growth, and consequently the particle size is saturated. This fact can be considered as an advantage synthesis method. Samples M10 and M17 showed a better homogeneity than M1 and M19. SEM images demonstrate that the size and distribution depend on the surfactant concentration [15,16,18]. SEM micrographs present an inset showing a zoom of the micrograph, in order to measure the particle size. These images were obtained from ZnO powders prepared by sonication and then put on a copper grid. The particle sizes estimated were around 16–49, 34–46, 38–65, and 34–54 nm for samples M1, M10, M17 and M19, respectively.

In order to corroborate the ZnO powders stoichiometry, EDS analysis was performed in same samples analyzed by SEM. The EDS spectrum of sample M17 is shown in Fig. 6, however, all analyzed samples showed similar results. The equivalent results were obtained by Pulit et al. [24]. Elemental weight compositions of 78.92% and 20.25% for Zn and O, respectively, equivalent to 48.23:50.59 in atomic percentage were obtained. Table 2 presents the EDS compositions of all analyzed samples. Silicon traces were presented in all samples; nevertheless, its origin is not identified.

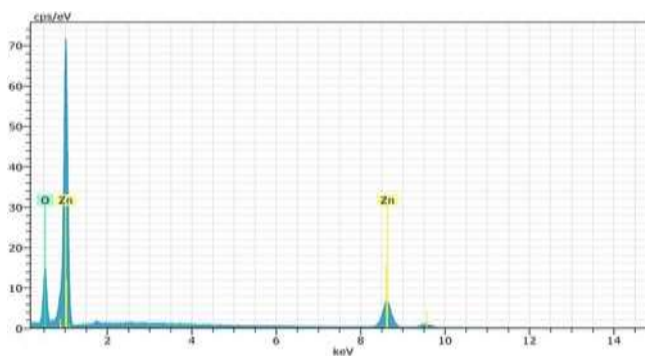


Fig. 6. EDS spectrum of M17 ZnO sample.

Table 2

Weight and atomic composition of M1, M10, M17, and M19 samples analyzed by EDS.

Sample	Zinc (wt.%)	Oxygen (wt.%)	Zn:O (Atomic %)
M1	79.04	20.20	48.39:50.54
M10	78.95	20.24	48.28:50.57
M17	78.92	20.25	48.23:50.59
M19	79.34	20.08	48.74:50.42

3.5. TEM characterization

Fig. 7 shows the TEM images of M1, M10, M17 and M19 ZnO samples. From TEM images it is clear that all samples show similar morphology, homogeneity, and size distribution to those presented in SEM images. Similar morphology was obtained by Yu et al. [3] and Sarkar et al. [18]. Sample M10 presented the minimum average particle size, around 31.2 nm, varying in the 19.04–60.27 nm interval (see Fig. 8). Sarkar et al. [18] and Romo et al. [11] measured particle and distribution size through TEM images; they presented averages particles sizes of 43 and 20 nm, with a distribution of 3 and 12 nm, respectively.

Samples M1 and M17, presenting the minimum and maximum particle size, nearly correspond to the maximum and minimum surfactant concentration in microemulsion formulations used. This result is in accordance with that reported by Yu et al. [3], since they observed a decreasing particle size as the surfactant concentration increased. However, they used sodium dodecyl sulfate as surfactant, which is a lightly no biocompatible reagent, whereas we use a human-friendly reagent [25]. Fig. 9 shows the particle size trend as a function of surfactant concentration. From this plot is evidenced that sample M1, prepared from 80% of surfactant, presented an average particle size around 32.4 nm, in contrast to sample M19, with 37%, that presented a higher particle size, 84.9 nm.

Fig. 10a shows a high-resolution image (HR-TEM) of sample M10. The area analyzed shows a periodically ordered atomic arrange-

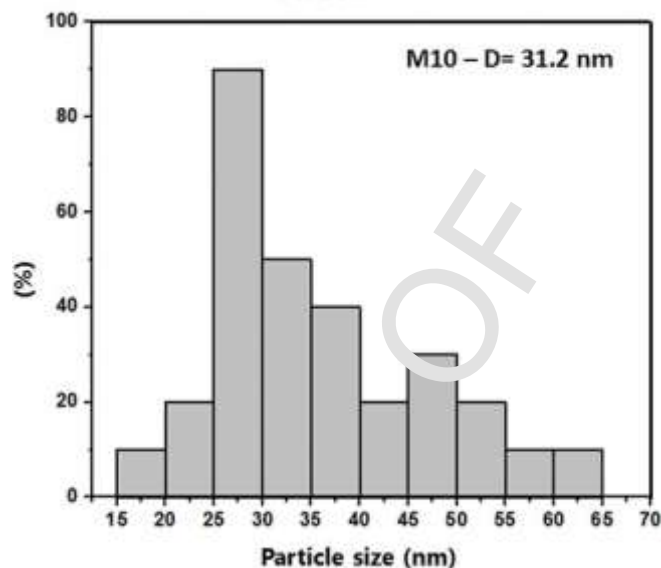


Fig. 8. Distribution of the particle size of M10 ZnO sample.

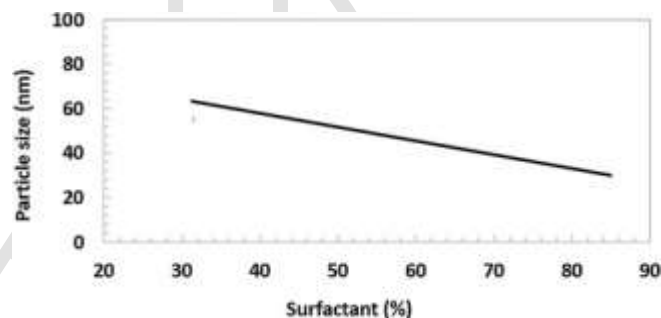


Fig. 9. Average particle size of M1, M10, M17, and M19 ZnO nanopowders, prepared at different percentages of surfactants.

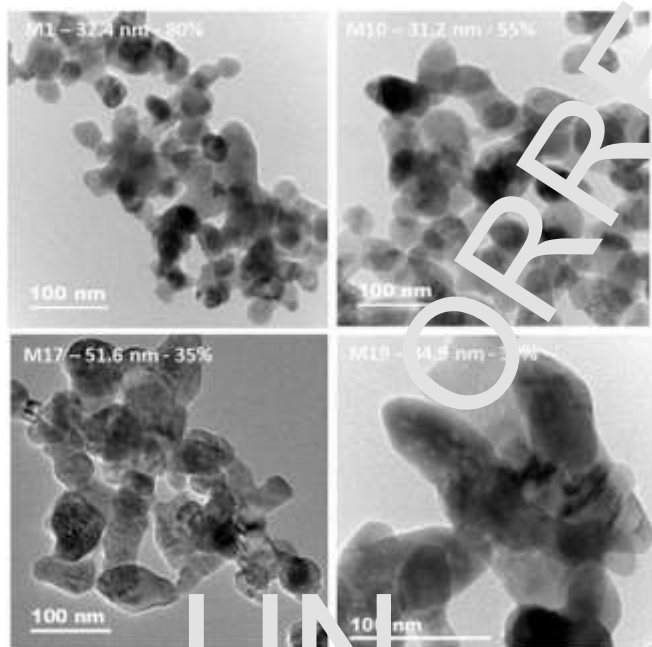


Fig. 7. TEM micrographs of M1, M10, M17, and M19 ZnO samples.

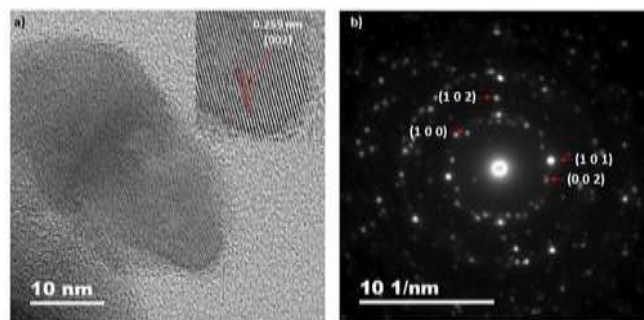


Fig. 10. (a) Image of HR-TEM, (b) SAED pattern of sample M10.

ment; the inset in this figure reveals that the interplanar distance, 0.259 nm, fits well to the (002) planes.

An electron diffraction (SAED) pattern of sample M10 is presented in Fig. 10b. This SAED pattern shows the formation of very weak concentric rings, typical of polycrystalline materials with nanometric particle sizes. The rings represent a family of planes that are differently oriented with the same interplanar spacing [26]. In addition, in this SAED pattern are highlighted the planes (100), (002), (101), and (102) of the hexagonal wurtzite ZnO phase [3]. This result

is in accordance with XRD analysis, confirming a local crystallinity in the sample.

4. Conclusions

In this work, nanostructured ZnO powders were successfully synthesized by a microemulsions route, using a mixture of Span 80-Tween 80 acting as surfactant, emu oil as organic phase, and a 0.5 M ZnAc aqueous solution as Zn source, and adding NaOH as precipitant agent. From all formulations tested, only sixteen microemulsions were obtained, leading to the formation of ZnO nanopowders, observing that the particle size decreased as the surfactant content increased. This result could be due to the rigidity of the film formed in the microemulsion as it increases the surfactant concentration, interfering with particle growth. Sample M10 with a formulation of 15% ZnAc, 55% surfactant, and 30% emu oil, presented the smallest average particle size, 31.2 nm, with a distribution of 41.2 nm, and pseudo-spherical morphology measured from SEM and TEM micrographs. All samples analyzed presented a hexagonal wurtzite phase with preferential growth direction [101], confirmed from XRD analysis. Results obtained show that microemulsions method is a potential route for synthesizing ZnO nanoparticles; additionally, it is a simple, direct and economical method for obtaining nanostructured materials with small particle size and narrow size distribution particle.

Acknowledgments

The authors are indebted to PhD Lorenzo Gildo Ortiz for support during the discussion of TEM analysis, and also grateful for the technical assistance A. Tavira-Fuentes (XRD analysis), D. Bahena-Urbe (TEM analysis) and J. Roque de la Puente (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electronic Nanoscopy (LANE). This work was partially supported by CONACyT through project number 155996. A.M. Pineda-Reyes also acknowledges the financial support received from CONACyT through the doctoral scholarship.



Fig. 3. Photograph of some microemulsions of emu oil/surfactant/ZnAc aqueous solution.

References

- [1] J.Z. Marinho, F.C. Romeiro, S.C.S. Lemos, F.V. Motta, C.S. Riccardi, M.S. Li, E. Longo, R.C. Lima, Urea-based synthesis of zinc oxide nanostructures at low temperature, *J. Nanomater.* 2012 (March 2012) 1–7.
- [2] C.K. Srikanth, P. Jeevanandam, Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide, *J. Alloys Compd.* 486 (July 2009) 677–684.
- [3] N. Yu, X. Li, X. Ma, Z. Mao, B. Dong, Sunflower arrays ZnO nanostructures on patterned sapphire, *Mater. Today* 16 (January 2013) 44–45.
- [4] Z. Lin, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys. Condens. matter* 16 (June 2004) 829–858.
- [5] M. Willandera, Q.X. Zhaoa, Q.H. Hu, P. Klason, V. Kuzmin, S.M. Al-Hilli, O. Nur, Y.E. Lozovik, Fundamentals and properties of zinc oxide nanostructures: optical and sensing applications, *Superlattices Microstruct.* 43 (March 2008) 352–361.
- [6] B. Ludi, M. Niederberger, Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization, *R. Soc. Chem.* 42 (April 2013) 12554–12568.
- [7] A. Abdul, M.D. Johan, M.J. Abdullah, The effects of oxygen-catalysed and heat treatment on the precipitation synthesised ZnO nanoparticles, *J. Exp. Nanosci.* 9 (1) (September 2013) 27–41.
- [8] L. Schmidt, J.L. MacManus, ZnO—nanostructures, defects, and devices, *Mater. Sci.* 10 (May 2007) 40–48.
- [9] D. Gültekin, M. Alaf, H. Akbulut, Synthesis and characterization of ZnO nanopowders and ZnO CNT nanocomposites prepared by chemical precipitation route, *Acta Phys. Pol. A* 123 (2) (April 2012) 274–276.
- [10] A. Zielińska, J. Reszczyńska, E. Grabowska, A. Zaleska, Nanoparticles Preparation Using Microemulsion Systems, Gdansk University of Technology, Poland, March 2012229, [R. Najjar, “Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications”, Publisher InTech, ISBN 978-953-51-0247-2].
- [11] L.E. Romo, H. Saade, B. Puente, M.L. López, R. Betancur, R.G. López, Precipitation of zinc oxide nanoparticles in bicontinuous microemulsions, *J. Nanomater.* 2011 (September 2011) 1–9.
- [12] N. Reza, Microemulsions – An Introduction to Properties and Applications, In-Tech, Croatia, 13, March 201210, [R. Najjar, “Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications”, Publisher InTech, ISBN 978-953-51-0247-2].
- [13] R. Aboofazeli, M.J. Lawrence, Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. II. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water-lecithin-isopropyl myristate and alcohol: influence of purity of lecithin, *Int. J. Pharm.* 106 (May 1994) 51–61.
- [14] P. Bidyut, M. Satya, Microemulsions: an overview, *J. Disp. Sci. Technol.* 18 (4) (1997) 301–367.
- [15] I. Capek, Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (June 2004) 49–74.
- [16] L. Chuan, L. Chun-Ting, F. Miao, L. Sie, H. Yi, C. Ling, T. Chuan, S. Shih, L. Jiang & H. Kuo, “Microemulsion-assisted zinc oxide synthesis: morphology control and its applications in photoanodes of dye-sensitized solar cells”, *Electrochimica Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.174>.
- [17] F.H. Saboor, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi & M. Asgari, “Microemulsion synthesized silica/ZnO stable core/Shell sensors highly selective to ethanol with minimum sensitivity to humidity”, *Sensors Act. B*, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.127>.
- [18] D. Sarkar, S. Tikku, V. Thapar, R.S. Srinivasa, K.C. Khilar, Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsion, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 381 (April 2011) 123–129.
- [19] R.G. López, E. Mendizabal, J.E. Puig1, High-yield synthesis of zinc oxide nanoparticles from bicontinuous microemulsions, *J. Nanomater.* 2011 (August 2011) 1–6.
- [20] Ö.A. Yıldırım, C. Durucan, Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method, *J. Alloys Compd.* 506 (July 2010) 944–949.
- [21] J.L. Salager, Formulacion HLB, PIT, R de Winsor, Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes Mérida 5101 Venezuela, Cuaderno FIRP N° S210A, versión #2 19982–3.
- [22] C. Panayiotis, Microemulsiones del tipo agua en aceite, ES 2 093 269 OEPM, 1996.
- [23] N. Goswami, D.K. Kumar, Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique, *Phys. E.* 42 (January 2010) 1675–1682.
- [24] J. Pulit, J. Chwastowski, A. Kucharski, M. Banach, Functionalization of textiles with silver and zinc oxide nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 385 (November 2016) 543–553.
- [25] J.L. Salager, A. Fernández, Surfactantes Generalidades y Materias Primas, Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes Mérida 5101 Venezuela, Cuaderno FIRP N° 301 Marzo 20047.
- [26] C. Suryanarayana, Experimental Techniques in Materials and Mechanics, CRC Press Taylor & Francis Group, June 2011 163–65, ISBN 978-1-4398-1904-3.

Nanoparticles of Zinc Oxide Obtained by Water in Oil Microemulsion System

A.M. Pineda-Reyes

Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología
CINVESTAV-IPN
CD-México
anamaria.pineda.reyes@gmail.com

M. de la L. Olvera-Amador

Departamento de Ingeniería eléctrica-SEES
CINVESTAV-IPN
CD-México
molvera@cinvestav.mx

Abstract- This work reports results obtained from synthesis of zinc oxide powders via microemulsions of type water in oil through of two routes. The formation of microemulsions as confined reaction media to the synthesis involves the combination of emu oil, zinc acetate, and sodium hydroxide as precipitating agent. To reach the thermodynamic stability and find the hydrophilic-lipophilic balance of the microemulsions, Span-Tween 80 was used. Synthesized zinc oxide powders were characterized by X-ray diffraction and electron microscopy transmission. ZnO powders presented a hexagonal wurtzite structure. Electron microscopy transmission images showed that synthesized powders presented a spherical morphology and nanometric-sized crystallites around 14 nm.

Keywords- Zinc Oxide; W/O microemulsion; nanoparticle synthesis.

I. INTRODUCTION

The remarkable properties of zinc oxide (ZnO) and the versatility of its morphology, among other characteristics of great importance for industrial applications, have increased the interest in obtaining nanostructured ZnO. This material is considered as one of the most important metallic oxide at the nanoscale-level, particularly due to its electrical and optical properties [1].

ZnO is a II-VI semiconductor that in thin film form, usually presents a hexagonal wurtzite structure, an n-type conductivity, a direct and wide band gap ($\sim 3.3 - 3.4$ eV), and large free exciton binding energy (~ 60 meV) [1].

The growth of ZnO crystals can be prepared as powders, films or bulk form [2-4]. Some of the different nanostructures types reported until now are nanowires, nanorods, nanobelts, nanosprings, nanotubes, nanodonuts, and nanopropellers, among others; depending on the method of synthesis or growth technique [3,5-6]. Several research groups have used different preparation methods, such as sol-gel process, homogeneous precipitation, spray pyrolysis, thermal decomposition by microwave heating, and conventional hydrothermal method, among others [1]. The synthesis via microemulsions has been very versatile and

reproducible, because it allows controlling the nanoparticles size with a reduced distribution compared to chemical methods [7]. The precipitation of various materials by microemulsions has allowed obtaining particle sizes of less than 10 nm and low polydispersion [8].

The use of microemulsions allows preparing nanoparticle with morphology and size homogeneous, which are of great interest for their tiny size and large surface area per unit volume. Microemulsions are considered as microreactors or nanoreactors due to their dynamic structure and spherical droplets shape, where reactions take place between the precursor and the precipitating agent. The reaction occurs as consequence of the constant coalescence and redispersion, promoting a process of fusion and fission of droplets [9,10].

Microemulsions are optically isotropic mixtures, thermodynamically stable, transparent or translucent, and with a spontaneous formation [7], which are constituted from two liquids, one oily and other aqueous phase, that can be stabilized with one or more surfactants [10,11]. In case of having a continue oily phase, and an aqueous phase containing the metallic salt or the reducing agent, as a dispersive phase, the microemulsion is called "water in oil".

Several authors like Lim et al. report that ZnO can be obtained by a microemulsion method. They have processed ultrafine powders with an average particle size of 150 nm, prepared from a microemulsion of $Zn(NO_3)_2$ solution, petroleum spirit and poly(oxyethylene)₅ nonyl phenol ether (NP5) [12]. Singhal et al. reported the synthesis of ZnO with a particle size of 11.5 and 13.9 nm from zinc oxalate (Zn-AOT), by a microemulsion of Zn-AOT, isooctane and ethanol [13]. Kaneko et al. obtained ultrafine ZnO particles using a microemulsion of nonylphenyl ether (NP-6), cyclohexane and ammonia of zinc di-*n*-butoxide (ZDB) [14]. Hingoran et al. synthesized ultrafine polycrystalline ZnO nanoparticles with particle size ranging from 5 to 40 nm. They developed the synthesis by mixing two water/oil (W/O) microemulsions of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), n-octane, and as aqueous phase, a system containing a solution of zinc nitrate and the other of ammonium carbonate [15]. Romo et al. reported particles between 8.5 and 30 nm in a bicontinuous

microemulsion stabilized with a mixture of sulfosuccinate sodium bis (2-ethylhexyl) and sodium dodecyl sulfate (2/1 wt/wt), zinc nitrate 0.7 M and sodium hydroxide [8].

The aim of this work is present initial results about the synthesis of ZnO via a microemulsion by using zinc acetate as zinc precursor and sodium hydroxide as a precipitating agent, at a reaction temperature of 60° C. The product obtained was dried and calcined at moderate temperatures and short times. The powders were characterized by X-ray diffraction; whereas morphology and particle size were evaluated by transmission electron microscopy (TEM).

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Preparation of ZnO nanoparticles by water-in-oil microemulsions

The composition of the microemulsions was determined with the aid of a pseudo-ternary phase diagram, at a temperature of 60° C; each vertex of the diagram represents 100% of the system components. The vertices are emu oil, a binary mixture of surfactants Span and Tween 80 of HLB 9.7, and the 0.5 M aqueous solution of zinc acetate $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$ as precursor or sodium hydroxide (NaOH) 1 M as precipitant agent. Both materials were of analytical grade. The phases present in each system were visually evaluated by their isotropic nature and optical clarity, considering that stable microemulsions are those formulations that presented a good optical transparency [16]. The data in the phase diagram was determined by varying the surfactant/oil ratio (SOR for its acronym in English, surfactant oil ratio), water/oil (WOR for its acronym in English, water oil ratio) and the balance hydrophilic-lipophilic (HLB for its acronym in English hydrophilic, lipophilic balance).

B. Zinc oxide powder synthesis

The ZnO powders were synthesized by two microemulsion routes, the first route used two microemulsions of same composition, one contains the metal salt and the second reducing agent, both microemulsions were mixed to allow exchange of reactants between micelles where is carried out the reaction through the collisions of Brownian motion, the attractive van der Waals forces and repulsive osmotic and elastic forces. [7].

Whereas in the second route was used a single microemulsion containing metal salt and the reducing agent was added directly dropwise to the microemulsion system. In both cases the reaction was developed at 60° C and stirred at 1200 rpm. The systems were kept in dark for 24 hours. Afterwards, the mixtures were centrifuged at 7500 rpm for 15 minutes for several times with a mix hot water, acetone or hexane, in order to separate the oil and surfactant residues

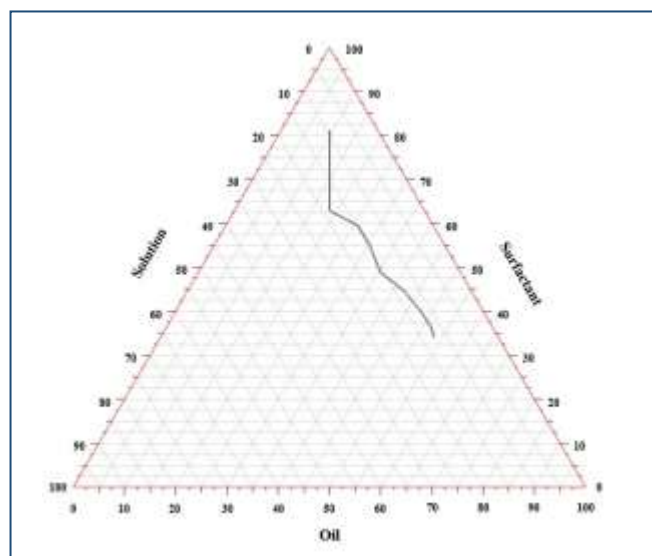


Fig. 1. Region of the phase diagram at 60° C of system Span-Tween 80/emu oil/aqueous solution of the zinc acetate or sodium hydroxide microemulsions.

from the precipitate, as well as water soluble salts obtained of the reaction. The precipitates were dried during 1 hour at 100° C, and then calcined at 400° C for 2 hours.

C. Zinc oxide powder characterization

The powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD) to identify the structure from a diffractometer system (PANalytical, model XPERT-PRO) by using the Cu- α radiation ($\lambda=0.15406$ nm). The spectra were taken in the 2θ mode, in the 20 to 80° range, with a 0.02°/min scan increment. The morphology of the ZnO powders was determined by transmission electron microscopy in a Jeol ARM200F with a field emission gun at an acceleration voltage of 200 kV. Samples for TEM analysis were prepared by dissolving an appropriate amount of ZnO powder in isopropyl alcohol and placing in a thin layer on a formvar*-coated carbon grid.

III. RESULTS

A. Pseudoternary phase diagram

Figure 1 shows the region where the solution/oil/surfactant ratio was appropriate, defined by its clear, stable, and transparent or translucent formulation, deducting the appropriate percentages for the formation of microemulsions from emu oil, Span-Tween 80 (1/1, wt/wt) and aqueous solutions of 0.5 M zinc acetate or 1 M sodium hydroxide, at 60° C. Whereas beyond this region, the systems were turbid and non-homogeneous. The region of the phase diagram suggests the formation of microemulsions with concentrations between 10-21 wt % of aqueous solution and 30-80 wt % of surfactant. As mentioned earlier,

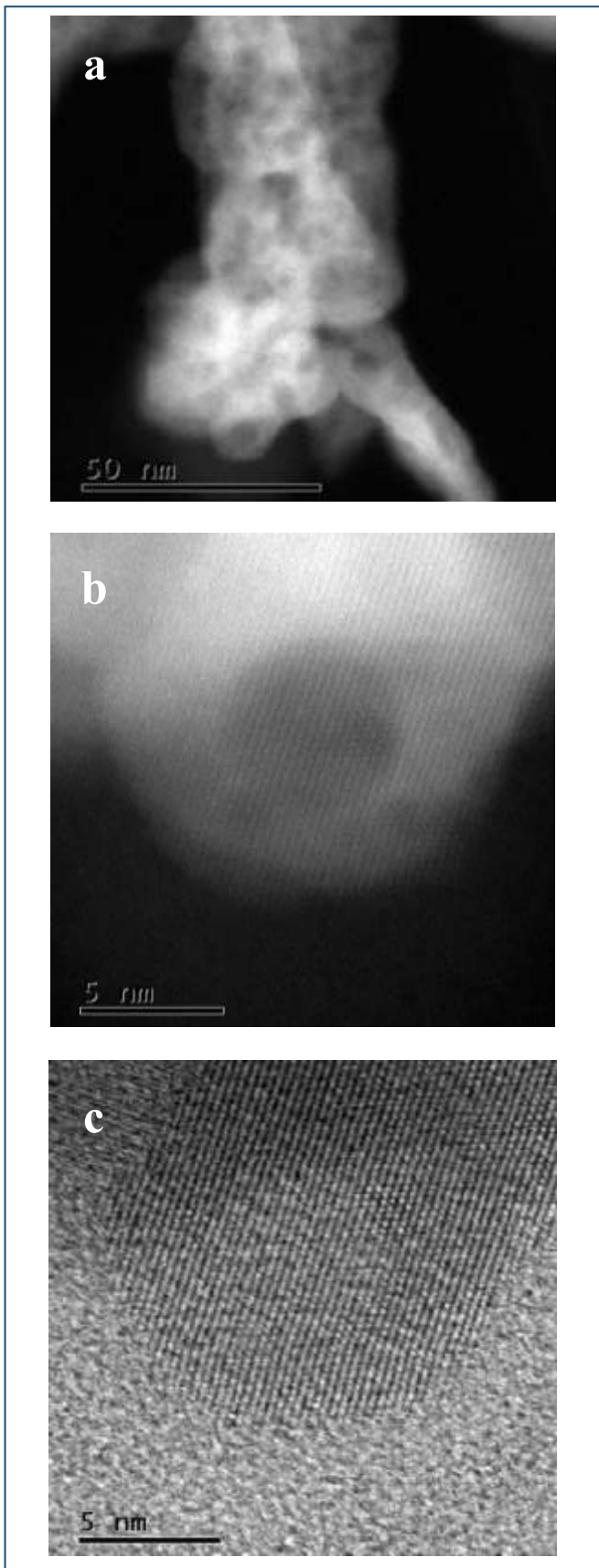


Fig. 2. TEM image of ZnO nanopowder calcined at a 400° C, (a) top, (b) middle and (c) bottom.

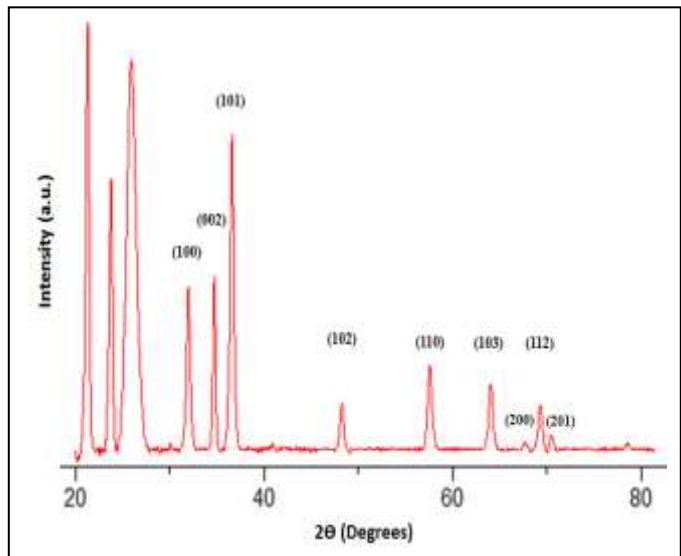
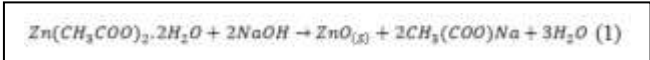


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of ZnO powder calcined at a 400° C.

transparent or translucent microemulsions determine the region between microemulsions and not microemulsions. However, the type of structure was not possible to be identified, only by this isotropy in the microemulsions, despite their transparency [7]. Additionally, if the percentage of the aqueous phase is above 15%, it is suggested the formation of bicontinuous microemulsions [7].

B. Zinc oxide powder synthesis

The stable microemulsions of the phase diagram, were used to carry out the precipitation reaction. In the first route all precipitation reactions were not obtained ZnO powder. The above may suggest that the formed structure is not bicontinuous type, which, in the absence of coalescence between the drops there is no chemical reaction to form the ZnO. In the second route where one microemulsion system contained the metal salt and the reducing agent was dropped into the microemulsion, all the microemulsions were observed precipitation reactions obtaining ZnO powders, according to the following reaction (1). These suggesting that some of the microemulsions maintained their micellar structure, by observing homogeneous during the reaction for 24 hours.



From here and according with the second route, one of the system was selected to perform the characterization analysis, it was with 11 wt % aqueous phase and oil/surfactant ratio at 1.54.

C. Scanning electron transmission microscopy analysis

Figure 2 shows TEM micrographs at different magnifications of ZnO powders obtained from a microemulsion 11 wt % aqueous phase of zinc acetate and oil/surfactant ratio at 1.54, calcined at 400° C. Nanoparticles with a homogenous size distribution are observed in Fig. 2a. Image 2b shows a poorly defined nanoparticle with a spherical morphology; this might be due to the type of structure formed in the microemulsion "droplets or micelles" used as nanoreactors that provide a confinement effect that limits the particle nucleation and growth; allowing specific size and shape by the droplet size of the microemulsion [9]. In the figure 2c, a crystallite size of 14 nm, approximately, is observed, and a crystalline growth is confirmed.

D. Structural characterization

An X-ray diffraction pattern of the selected sample is shown in figure 3, according to the powder ZnO synthesized at 60° C, namely, calcined at 400°C for 2 h. The results reveal that all peaks present corresponding to the hexagonal wurtzite structure, according to JCPDS 01-076-0704 crystallographic card. No additional phase is observed, indicative of pure ZnO powder. The spectra presented a preferential orientation of the growth in the peak (101) at ~36.15°. Non-extra peaks, corresponding to another Zn phase was observed, that means that the Zn²⁺ ions contained in the microemulsion were decomposed to form the ZnO phase. It is worthy to note that the two peaks presented at low angle in all the spectra (~ 21° and 23°) correspond to the plastic covering the powders during the X-Rays analysis.

Additionally, the result in the diffraction pattern show that the microemulsion processing zinc oxide powders of high crystallinity and structure ordered at long range.

IV. CONCLUSIONS

Using reverse microemulsions, identified in the ternary phase diagram of emu oil, Span-Tween 80 and aqueous solution of Zn(CH₃COO)₂·H₂O), crystalline ZnO nanopowders with a hexagonal wurtzite structure were processed. The crystal-size of ZnO was around 14 nm, with a homogeneous distribution. Results obtained from transmission electron microscopy analysis and X-ray confirmed the presence of ZnO in heat treated powders at 400° C.

ACKNOWLEDGMENTS

The technical support received from D. Bahena-Uribe (TEM Images) from the Advance Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV and A. Tavira-Fuentes (X-ray spectra) are acknowledged. This work was supported by CONACyT through the project number 155996.

REFERENCES

- [1] J.Z. Marinho, F.C. Romeiro, S.C.S. Lemos, F.V. Motta, C.S. Riccardi, M.S. Li, E. Longo, & R.C. Lima, "Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, pp. Doi:10.11/2012/427172, March 2012.
- [2] N. Yu, X. Li, X. Ma, Z. Mao, & B. Dong, "Sunflower arrays ZnO nanostructures on patterned sapphire", *Materials Today*, vol. 16, pp. 44-45, January 2013.
- [3] Z. Lin, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications", *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, pp. 829-858, June 2004.
- [4] M. Willandera, Q.X. Zhaoa, Q.H. Hu, P. Klason, V. Kuzmin, S.M. Al-Hilli, O. Nur, & Y.E. Lozovik, "Fundamentals and properties of zinc oxide nanostructures: Optical and sensing applications", *Superlattices and Microstructures*, vol. 43, pp. 352-361, March 2008.
- [5] A. Abdul, M.D. Johan, & M.J. Abdullah, "The effects of oxygen-catalysed and heat treatment on the precipitation synthesised ZnO nanoparticles", *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 2013, pp. DOI:10.1080/17458080.2013.765606, September 2013.
- [6] L. Schmidt, & J.L. MacManus, "ZnO - nanostructures, defects, and devices", *Materials Science*, vol. 10, pp. 40-48, May 2007.
- [7] Zielińska, A., Reszczyńska, J., Grabowska, E., & Zaleska, A. (2012). Nanoparticles Preparation Using Microemulsion Systems. In: R. Najjar, ed. R. Najjar, *Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications* (229-250). Croatia: InTech.
- [8] L.E. Romo, H. Saade, B. Puente, M.L. López, R. Betancur, & R.G. López, "Precipitation of Zinc Oxide Nanoparticles in Bicontinuous Microemulsions", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, pp. DOI:10.1155/2011/145963, September 2011.
- [9] C.L. Chiang, M.B. Hsu, & L.B. Lai, "Control of nucleation and growth of gold nanoparticles in AOT/Span80/isoctane mixed reverse micelles", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, pp. 3891-3895, September 2004.
- [10] N. Reza, (2012). *Microemulsions – An Introduction to Properties and Applications*. Croatia: Published by InTech, pp. 10-13.
- [11] R. Aboofazeli, & M.J. Lawrence, "Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. II. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water-lecithin-isopropyl myristate and alcohol: influence of purity of lecithin", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 106, pp. 51-61, November 1994.
- [12] B.P. Lim, J. Wang, S.C. Ng, C.H. Chew, & L.M. Gan, "A Bicontinuous Microemulsion Route to Zinc Oxide Powder", *Ceramics International*, vol. 24, pp. 205-209, January 1998.
- [13] M. Singhal, V. Chhabra, P. Kang, & D.O. Shah, "Synthesis of ZnO Nanoparticles for Varistor Application Using Zn-Substituted Aerosol OT Microemulsion", *Materials Research Bulletin*, vol. 32(2), pp. 239-247, July 1997.
- [14] D. Kaneko, H. Shouji, T. Kawai, & K. Kon-No, "Synthesis of ZnO Particles by Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Zinc Dibutoxide in Nonionic Reversed Micelles", *Langmuir*, vol. 16, pp. 4086-4089, January 2000.
- [15] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, & D.O. Shah, "Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies", *Mat. Res. Bull.*, vol. 28, pp. 1303-1310, August 1993.
- [16] C. Panayiotis. Microemulsiones del tipo agua en aceite. ES 2 093 269 T3, (Cl. A61K 9/107), 18 May 1994. Appl. 92916973.8, 24 July 1992. 1-19 p.

Sensing properties of pellets based on mesoporous structures of ZnO

R. Herrera-Rivera¹, A. M. Pineda¹, M. de la L. Olvera^{1,2} and A. Maldonado^{1,2}

¹ Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México, D.F., MEXICO

² Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México, D.F., MEXICO

ABSTRACT

Mesoporous zinc oxide nanopowders were synthesized by the homogenous precipitation method. Zinc acetate dissolved in water, at different molar concentrations, was used as Zn precursor, whereas ammonium carbonate ((NH₄)₂CO₃) and ammonium hydroxide (NH₄OH) were used to prepare the precipitant solutions. The precipitated powders were dried in a conventional drying chamber at 100°C for 1 h, and then calcined at 400°C during 2 h. Crystal structure of powders was determined by X-ray Diffraction (XRD), and the crystallite sizes were calculated from Scherrer's formula. Morphological characteristics (size and shape) were analyzed from Scanning Electron Microscopy (SEM). The surface area and the pore volume were obtained from BET analysis. The hexagonal wurtzite phase was corroborated in all synthesized powders, irrespective of the synthesis conditions. From SEM micrographs different structures, depending on the experimental routes, were observed. In order to test the sensing properties of the ZnO nanopowders, 10 mm diameter pellets were manufactured and then measured in a propane (C₃H₈) atmosphere at different gas concentrations and temperatures. Pellets processed from ZnO powders at 0.05, 0.35, and 0.5 M presented the highest sensitivity, 413, 532, at 300°C and 500 ppm of C₃H₈.

INTRODUCTION

Different metal oxide semiconductors (MOS) have been used as chemo-resistive sensors, for example: SnO₂, TiO₂, In₂O₃, and ZnO among others [1]. Zinc oxide is n-type native semiconductor, chemically stable in wurtzite phase, with a large bandgap, around 3.37 eV at room temperature. In thin film form, present a high optical transparency, as well as a high electrical conductivity when it is doped with the adequate impurities [2-3]. These physical properties make ZnO a good candidate for different optoelectronic applications, for example as antireflective and piezoelectric layers [4], light emission diodes (LEDs) [5], thermal mirrors [6], liquid crystal displays (LCDs) [7], and chemical gas sensors [8], among others.

Additionally, ZnO is used in pharmaceuticals and/or cosmetics applications like sunscreen protectors, acne treatment, or as antiseptic in ointments [9].

According to the required properties, ZnO thin films can be processed from different synthesis techniques, such as pyrolysis spray [10], sputtering [11], pulsed laser deposition [12], and sol-gel [13]. However for sintering ZnO powders only few methods have been reported in the literature, among these is the homogeneous precipitation method [14]. This method is a simple and low cost route; nevertheless it conduces to a high quality material.

The study of nanostructures with different morphologies, dimension and porosity has attracted the interest of researchers in the area of gas sensors because porous morphologies favor

increased gas sensitivity in devices. The main advantages of these types of structures include the large surface, less agglomerated structures, and slow electron/hole recombination rate [3, 15-17].

There are two goals for this work: the first is to analyze the structural and morphological properties of mesoporous zinc oxide (ZnO) nanopowders prepared by the homogeneous precipitation method; and the second one is to manufacture pellets from ZnO nanopowders in order to study their sensing properties in a propane (C₃H₈) atmosphere at different concentrations and operation temperatures.

EXPERIMENT

ZnO powders were synthesized from starting solutions prepared from zinc acetate dihydrate [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] at different molar concentrations, namely, 0.05, 0.35, and 0.5 M, and ammonium carbonate [(NH₄)₂CO₃] and ammonium hydroxide (NH₄OH) as precipitant agents. For preparing the starting solutions with ammonium carbonate, a mixture of de-ionized water and ethanol was employed, whereas for ammonium hydroxide only water was used. The solution was prepared at temperatures of 30 or 70°C under constant magnetic stirring, 100 or 500 rpm, and two stirring times, 60 or 120 min. The experimental conditions are presented in Table I.

It should be mentioned that, in this work are reported only three samples, because the main intention is to analyze the effect of the ZnO structure type on the sensing characteristics of the pellets. In this respect, these three samples correspond to the synthesized powders with the smallest particle size, optimized from an 18 experiments array, which was designed according to the Taguchi's technique [18].

Table I. Preparation conditions of ZnO nanopowders

Sample	Precursor solution		Precipitating solution		Operating condition		
	Solvent (60 ml of H ₂ O)	Molarity [M]	Precipitant	Solvent (100 ml)	Stirring rate (rpm)	Stirring time (min)	Temperature (°C)
A	Zn(CH ₃ COO) ₂ 2H ₂ O	0.05	(NH ₄) ₂ CO ₃	H ₂ O	500	60	30
B		0.35	NH ₄ OH			120	70
C		0.5	(NH ₄) ₂ CO ₃	CH ₃ -CH ₂ -OH	100		

All starting solutions were centrifuged in an Eppendorf Model 5430 centrifuge, at 4500 rpm for 6 min; resulting a white solid paste that was recovered and then washed thrice in 45 ml of methanol. Subsequently, the resultant paste was dried at 100°C for 1 h, and finally, the dried powders were calcined at 400°C for 2 h, in an air atmosphere, in order to remove any residual organic material.

From calcined powders, 10 mm diameter pellets were manufactured with a stainless steel die, by using a hydraulic pressing machine (ITAL Mexicana) at 5 Ton for 10 min. For electrical measurements two ohmic contacts were outlined onto the pellets by using high purity silver paint (from SPI).

A PANalytical Model X'PERT-PRO diffractometer, operating in 2θ mode and using the Cu-Kα1 radiation (λ=1.54060 Å) was used to analyze the structural properties. The spectra were taken in the 30-80° range. The morphological properties were studied by a Scanning Electron Microscopy (SEM) with an AURIGA equipment, operated at 5.00 kV for sample A and 2.00 kV for samples B and C.

The sensing measurements were carried out in a sealed quartz chamber, containing propane gas (C₃H₈) at different concentrations (1, 5, 50, 100, 200, 300, 400, and 500 ppm) and operation temperatures of 100, 200, and 300°C. The electrical resistance measurements were obtained with a Keithley 2001 multimeter. The gas concentration into the quartz chamber was indirectly controlled by pressure measurements using a TM20 Leybold detector. The sensitivity, *S*, was calculated as the relative ratio of the electrical resistance measured in a normal atmosphere, *R_a*, and in propane, *R_g*. See equation 1.

$$S = [R_a - R_g] / R_g \quad (1)$$

In order to analyse the effect of the surface area of the ZnO nanopowers on the sensing properties, the specific surface area was measured by 12-point nitrogen adsorption (Brunauer–Emmett–Teller (BET): Micromeritics, Gemini 3240) after degassing the powder at 150°C for 2 h in nitrogen.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural and morphological properties of ZnO nanopowers

The XRD patterns of the ZnO nanopowers are shown in figure 1, all diffractograms reveal a high crystalline hexagonal wurtzite phase of ZnO, according to the JCPDS 00-005-0664 card. The average particle sizes of the different ZnO samples were calculated from the (101) peak by using Scherrer's equation,

$$D_{hkl} = c\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

Where, *c* is a constant (~0.89), *λ* is the wavelength of the Cu-*α* radiation (0.154060 nm), *θ* is the Bragg's diffraction angle in degrees, and *β* is the line width at half peak intensity in radians [16]. The crystallite sizes estimated were around 42, 52 and, 32 nm, for samples A, B, and C, respectively. In Table II are reported these data.

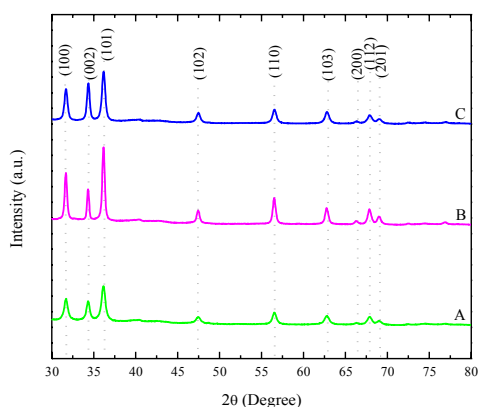


Figure 1. Representative XRD patterns of ZnO nanopowers calcined at 400°C for 2 h.

Figures 2-4 show the morphological analysis of the three samples; so, micrographs with different magnifications are presented. Figure 2a shows the panoramic image of ZnO nanorods-like self-assembly with transversal sections and lengths around 212 and 2000 nm, respectively. Additionally, some agglomerates of small spherical particles are also observed. Figure 2b, shows a close up of figure 2a, where it can be observed that bars are completely conformed or covered of spherical nanoparticles, with an average diameter size, around 28 nm. The self-assembly of

the rods could be generated by the dipole-dipole interaction between nanograins initially oriented along the c-axis, as was stated previously by Jiaheng Wang et al. [19].

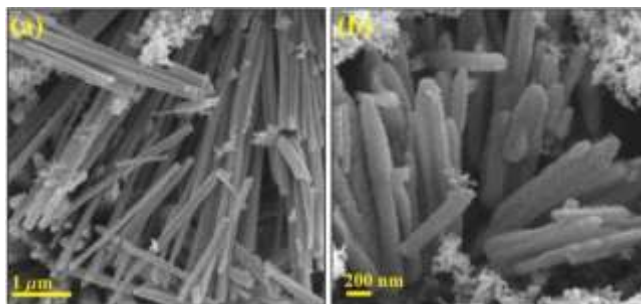


Figure 2. (a) SEM image of sample A.

Figure 3 shows the SEM images of sample B. The image 3a shows a wide area of sample, where it can be observed elongated particles with an average length and diameter around 675 and 370 nm, respectively. The features seems to be constituted from lots of tiny rounded nanoparticles, exhibiting a like nanoflowers morphology, as can be observed in the close up in figure 3b.

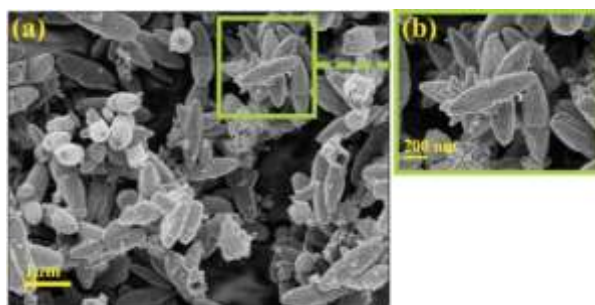


Figure 3. SEM image of sample B. (a) Panoramic view, and (b) close up of a ZnO like-nanoflower.

ZnO nanopowders obtained in sample C exhibits a mesoporous spherical morphology. Figure 4a shows a SEM micrograph of a large area. In this image, it can be observed a spherical mesoporous structure with nanoparticles of different diameters estimated from the ImageJ software; the diameter magnitudes oscillated between 439 and 1337 nm. A close up of mesoporous spherical ZnO nanostructures are presented figure 4b. From this image it can be evidenced that, a self-assembly from smaller spherical particles, with an average size of ~ 23 nm, was formed.

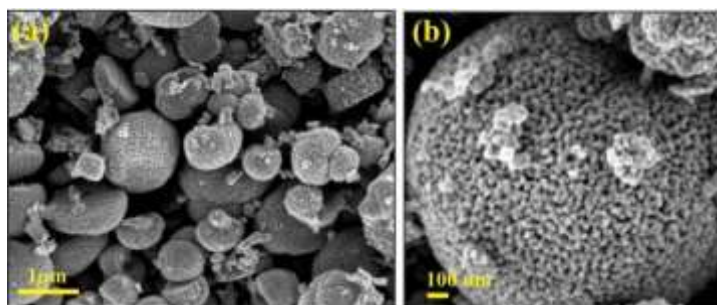


Figure 4. SEM images of ZnO nanopowders, sample C.

Gas sensing properties of ZnO pellets

Figure 5 shows the graphs of sensitivity versus propane concentration of ZnO pellets manufactured from nanopowders A, B, and C. From plots of figure 5 it is evident that, the sensitivity registered at 100°C is very small and almost constant with the propane concentration variation; this result is due to at these conditions there is not enough energy to activate the oxygen desorption. Beyond 200°C the gas sensitivity increases in all cases, this is due to desorption of the different oxygen species (O^{2-} , O^-) on the surface, initially adsorbed, increases. This desorption is improved at higher temperatures, and consequently the sensitivity is increased with the operation temperature, as can be observed from plots 5a-c. In the case of pellet processed from powder B, it presented the lowest sensitivity magnitudes, irrespective of operation temperature, as compared with pellets fabricated from powders A and C, this result is associated to the compactness and size of particles, besides presenting the lowest pore volume, according to the BET analysis results (Table II). Pellets manufactured from powders A and C show higher sensitivities, figures 5a and c, despite the area of powders is closely similar in the three samples, 16.68-19.97 m^2g^{-1} , as was corroborated from BET analysis (Table II). From this result, it could be elucidated that samples with smaller particle size, A and C, present higher catalytic activity to increase the adsorption of oxygen species, since samples A and C showed the lowest values, around 28 and 23 nm, respectively. Additionally, according to the morphologies presented in samples A and C it can be considered that pellets could present a better connectivity among the particles, leading to a better electrical conduction, therefore the sensing response is different, in despite of presenting similar areas and pore volume, as is shown in Table II.

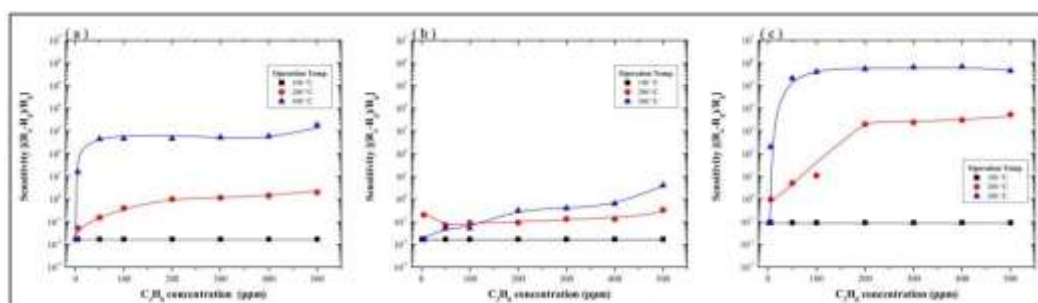


Figure 5. Sensitivity as a function of C_3H_8 concentration at different operation temperatures, for the pellets processed from nanopowders, A, B and C.

Table II. BET surface areas, total pore volume, and crystallite sizes of calcined samples

Sample	Crystal size (nm)	BET area (m^2g^{-1})	Total pore volume / cm^3g^{-1}
A	42	19.97	0.025
B	52	18.27	0.022
C	32	16.68	0.231

CONCLUSIONS

In summary, three different mesoporous nanostructure of ZnO were synthesized by the homogeneous precipitation method. Spherical nanoparticles for the samples A and C, with a

diameter ranging between 23 to 28 nm, were synthesized from ammonium carbonate as precipitant agent; these nanoparticles showed a self-assembly rod-like and mesoporous spherical. The rod-like and the mesoporous spherical ZnO nanopowders showed good sensitivity in the presence of propane at 200 and 300°C. The best sensitivity was presented in mesoporous spheres, sample C, which was higher than six orders of magnitude at 300°C. No significant sensitivity changes to propane gas were presented in flower-like nanostructures, at least under the conditions described in this work. From BET analysis it was encountered that closely similar characteristics are presented in the three samples analyzed, then the surface area and porosity cannot be associated as the direct cause of the different behaviors in the sensing response, at least in the samples studied in this work. From results obtained in this work it can be concluded that, ZnO nanopowders synthesized from the homogeneous precipitation method can be potentially considered for gas sensing applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors appreciate the support received from D. Bahena (TEM analysis) and A. Ángeles (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV, A. Tavira-Fuentes (X-ray characterization), and M. Tellez-Cruz (BET analysis). R. Herrera-Rivera also acknowledges the financial support received from CONACyT through the PHD scholarship. This work was partially supported by CONACyT, through project number 155996.

REFERENCES

1. M. Hijiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, and G. Neri. *Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors*. Sensors and Actuators B, **196**, (2014), pp. 413-420.
2. Shouou-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cgerng Chen, and Bohr-Ran Huang. *Highly sensitive ZnO nanowire Co sensors with the adsorption of Au nanoparticles*. IOP Publishing Nanotechnology **19** (2008) **175502**.
3. Shaohong Wei, Shaomei Wang, Yan Zhang, and Meihua Zhou. *Different morphologies of ZnO and their ethanol sensing property*. Sensors and Actuators B, **192**, (2014), pp. 480-487.
4. O Kluth, B Rech, L Houben, S Wieder, G Schöpe, C Beneking, H Wagner, A Löffl, and H.W Schock. *Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells*. Thin Solid Films, **351**, (1999), pp. 247-253.
5. Jiming Bao, Mariano A. Zimmler, Federico Capasso, Xiaowei Wang, and Z. F. Ren. *Broadband ZnO Single-Nanowire Light-Emitting Diode*. Nano Letters, **6**, (2006), pp. 1719-1722.
6. Zhong Lin Wang. *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics: Condensed Matter. (2004), pp. 829-831.
7. Byeong-Yun Oh, Min-Chang Jeong, Tae-Hyoung Moon, Woong Lee, Jae-Min Myoung, Jeoung-Yeon Hwang, and Dae-Shik Seo. *Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays*. J. Appl. Phys. **99**, (2006), **124505**.
8. Hailin Tian, Huiqing Fan, Hui Guo, and Na Song. *Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructures by chemical coupling for high performance gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, **195**, (2014), pp. 132-139.

9. Majid Darroudi, Zahra Sabouri, Reza Kazemi Oskuee, Ali Khorsand Zak, Hadi Kargar, and Mohamad Hasnul Naim Abd Hamid. *Green chemistry approach for the synthesis of ZnO nanopowders and their cytotoxic effects*. *Ceramics International*, **40**, (2014), pp. 4827-4831.
10. Haibo Zeng, Weiping Cai, Yue Li, Jinlian Hu, and Peisheng Liu. *Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media*. *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), pp. 18260–18266.
11. P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr. *Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by RF magnetron sputtering*. *Appl. Phys. Lett.* **82**, (2003), **1117**.
12. X. W. Sun, and H. S. Kwok. *Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition*. *J. Appl. Phys.* **86**, (1999), **408**.
13. T Schuler, and M.A Aegerter. *Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings*. *Thin Solid Films*, **351**, (1999), pp. 125–131.
14. Ruoyu Hong, Tingting Pan, Jianzhong Qian, and Hongzhong Li. *Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles*. *Chemical Engineering Journal*, **119**, (2006), pp. 71–81.
15. M. Hjiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, and G. Neri. *Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors*. *Sensor and Actuators B* **196** (2014), pp. 413-420.
16. X.B. Li, Q.Q. Zhang, S.Y. Ma, G.X. Wan, F.M. Li, and X.L. Xu. *Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping*. *Sensor and Actuators B* **195** (2014), pp. 256-533.
17. Chang Chun Chen, Ping Liu, and Chun Hua Lu. *Synthesis and characterization of nano-size ZnO powders by direct precipitation method*. *Chemical Engineering Journal*, **144**, (2006), pp. 509-513.
18. A. M. Pineda, R. Herrera-Rivera and, M. de la L. Olvera. *Synthesis and Characterization of ZnO Powders by Homogeneous Precipitation from Different Precursors*. 2014 11th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE). 978-1-4799-6230-3/14/\$31.00 ©2014 IEEE
19. Jiaheng Wang, Yang Qi, Zhuangzhi Zhi, Jing Guo, Maolin Li, and Ying Zhang. *A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films*. *Smart Materials and Structures* IOP Publishing, **16**, (2007) pp. 2673-2679.

Synthesis and Characterization of ZnO Powders by Homogeneous Precipitation from Different Precursors

A. M. Pineda, R. Herrera-Rivera

Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología
CINVESTAV-IPN
México, D.F.
anamaria.pineda.reyes@gmail.com

M. de la L. Olvera

Departamento de Ingeniería Eléctrica-SEES
CINVESTAV-IPN
México, D.F.
molvera@cinvestav.mx

Abstract—This experimental work reports the results obtained on the effect of two different zinc precursors (zinc nitrate and zinc acetate), using sodium hydroxide as precipitant agent and different parameters on the synthesis of zinc oxide powders, applying the Taguchi method. The zinc oxide powders were synthesized by the homogeneous precipitation technique. All the resultant precipitates in the process were dried and calcined to produce zinc oxide powders. The powders were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The characterization results revealed a hexagonal wurtzite structure with an average particular size of 34.4 to 53.5 nanometers. All the synthesized particles presented different sizes with an irregular geometry.

Keywords—Zinc Oxide; homogeneous precipitation; X-ray diffraction.

I. INTRODUCTION

One of the most important semiconductor oxides that exhibit interesting optoelectronic properties is the zinc oxide (ZnO). Among the main characteristics can be listed the following: n-type conductivity, a direct and wide band gap (3.4 eV), large free exciton binding energy (~60 meV), strong luminescence and sensitivity of surface conductivity to the presence of adsorbed gases, large piezoelectric constants, high thermal conductivity and infrared reflectance, easy chemical etching, a wide range resistivity (10^{-4} to 10^{12} Ω cm), moderate carrier mobility, and high optical transparency in the visible region at room temperature, among others [1-3].

ZnO can be prepared in powders, films and bulk form. In recent years, ZnO in thin film form, has received considerable attention due to its diverse applications in industrial and microelectronics applications [4-6]. Among the main applications we can mention the following: short-wavelength light-emitting devices, such as blue-ultraviolet and white [7,8], solar cells, gas sensors [9,10], UV detectors, piezoelectric transducers, surface acoustic wave devices and thermoelectric devices [1,4], electro- and photoluminescent materials [10], windows layers in solar cells, field emitters, ultraviolet laser emission, photodetectors, bio-sensors [3], blue/UV light emitting diodes, lasers, transparent thin film transistors, high electron mobility transistors, electronic nanostructures, etc. [4].

Additionally, nowadays ZnO is being used in other fields [3], like antibacterial treatment, powerful sun protector [11], catalyst, and additive in many industrial products [9].

On the other hand, ZnO in nanopowders form, can be used in many applications, which in principle enables optoelectronic applications, as mentioned above, mainly by its properties that distinguish it from other semiconductors oxides [12]. Some authors has investigated that as result of reaction of various precursors and their conditions, ZnO can be obtained in a one shape or another, which can influence considerable in the particle size and the resulting phase [13,14].

ZnO nanostructures have also attracted the attention because they can be obtained in different geometries, allowing different potential applications, such as short-wavelength nanolasers, field-effect transistors, ultrasensitive nanosized gas sensors, nanoresonators, transducers, actuators, nanocantilevers, field emitters, and also for developing new generation nanodevices with high performance [7]. Therefore, many publications have turned up lately reporting diverse nanostructures processed from different techniques, such as nanowires, nanorods, nanobelts, nanosprings, nanotubes, nanodonuts, nanopropellers [7,15]. The growth of ZnO in powder form can be prepared from different techniques, such as sol-gel, microwave irradiation [9], electron beam evaporation technique, chemical spray pyrolysis technique, RF thermal plasma evaporation, precipitation methods [5], soft chemical method, solvothermal processes, homogeneous precipitation method, etc. [16]. Among these methods, homogenous precipitation has many advantages over other methods, since it is direct, simple, and economic [5,11].

Many reports can be found in the literature stating that the ZnO powders morphology can be controlled by modifying different experimental variables. For example, Gültekin, Alaf & Akbulut [5] reported ZnO powders, processed by chemical precipitation, with a grain size of 26 nm, when he used a surfactant in the process. Other authors have reported particle sizes in 9-250 nm range [17]. We are interested in obtaining ZnO powders with a minimum particle size with a reduced distribution, by using the homogeneous precipitation technique. In this respect, we initially selected an experimental setup considering 8 variables for the synthesis process at 2 values for one variable and 3 values for the rest of the variables. In this respect, we initially selected an experimental

setup considering 8 variables for the synthesis process at 2 values for one variable and 3 values for the rest of the variables. In this context, we used the experimental design based on the L_{18} ($2^1 \times 3^7$) orthogonal array proposed by Taguchi's method, consisting of 18 experiments, where all the experimental variables and their values, are taken into account. The variables were defined because these influence the particle size and Taguchi's method allows to analyze with a small number of experiments because it is a factorial experimental design that reduces the number of experimental combinations, reducing the number of experiments on a practical number and it is in our interest to find the optimal levels and to analyze the effect of the parameters on the particle size.

Once performed the experiments, we define the response to be studied and then the trend is analyzed as a function of the assigned values. From this, the magnitude of importance of each variable and its influence level is determined. A list of the variables considered and their assigned values (levels) are given in Table I.

Since 18 experiments is a large number to be analyzed in this work, we are only reporting the results corresponding to one precipitant, sodium hydroxide. Hence, our experimental setup is reduced to 6 trials. The effect of the selected variables on the structural and morphological properties is analyzed in this report.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Zinc oxide powder synthesis

The ZnO powders were synthesized by the homogeneous precipitation method by using Zinc acetate [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] or zinc nitrate [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] as Zn precursors. The synthesis process consisted of preparing starting solutions containing the Zn precursor, deionized water and sodium hydroxide (NaOH). The preparation method was the following; firstly, the Zn precursors were separately dissolved in deionized water at three different molar concentrations, namely, 0.05, 0.2 and 0.5 M. Secondly, sodium hydroxide (NaOH) was separately dissolved in three different solvents (water, methanol, and ethanol). Considering the reaction stoichiometry between the salt and the precipitate of the balanced equation, two moles are required of NaOH to react with one mole of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, therefore the molar concentration of the precipitate was obtained (S1= 0.063, S2= 0.30, S3= 0.90, S4= 0.09, S5= 0.25, and S6= 0.75 M.), however it requires an excess of OH^- to allow supersaturation in the reaction point (Table I). All the synthesis conditions used are reported in Table II.

Once prepared the above solutions, they were combined according to the data given in Table II. All the solutions were prepared mixing 60 ml of the zinc salt solution with 100 ml of the NaOH solution, the last was slowly added to keep the temperature work. After stirring, the resultant precipitate is centrifuged and washed with methanol for 3 times.

The past obtained was calcined at 400°C for 2 h. The synthesis process is graphically shown in the Fig. 1.

B. Zinc oxide powder characterization

The ZnO powders phase was identified by X-ray diffraction (XRD) using the Cu- α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) in a diffractometer system (PANalytical, model XPERT-PRO). The spectra were taken in the 2 θ mode, in the 20 to 80° range, with a 0.02°/min scan increment. The morphology of the ZnO powders was determined by scanning electron microscopy (SEM), in a scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectrometer (EDS) mode, AURIGA microscope.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structural characterization

All samples were processed by X-ray, namely, uncalcined and calcined at 400°C for 2 h. Fig. 2 shows the X-ray diffraction patterns of all uncalcined and calcined samples processed at different conditions (see Table I). As can be observed from this figure, all spectra present similar characteristics. All the peaks, (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) and (202), fit well to the hexagonal wurtzite structure, according to the JCPDS 01-076-0704 card [18].

Table I. Synthesis parameters of L_{18} ($2^1 \times 3^7$) orthogonal array.

Factor	Level		
	1	2	3
Precursor type	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-
Agent precipitating type	NaOH	$(NH_4)_2CO_3$	NH_4OH
Zn molar concentration	0.05	0.2	0.5
Excess OH^- (%)	5	25	50
Solvent type	DI- H_2O	CH_3-OH	CH_3-CH_2-OH
Solucation temperature (°C)	30	50	70
Stirring rate (rpm)	300	500	1000
Stirring time (min)	30	60	120

Table II. Synthesis parameters according to the experimental array.

ID Sample	Zn precursor		Excess OH^- (%)	Solvent	Temperature (°C)	Speed (rpm)	Time (h)
	Type	Molarity (mol/L)					
S1	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0.05	5	H_2O	30	300	0.5
S2	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0.2	25	CH_3-OH	50	500	1
S3	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0.5	50	CH_3-CH_2-OH	70	1000	2
S4	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.05	50	CH_3-CH_2-OH	50	500	0.5
S5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.2	5	CH_3-OH	70	1000	1
S6	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.5	25	H_2O	30	300	2

The (101) peak, presented at $2\theta \sim 36.15^\circ$ is the preferential orientation in all the spectra. It is worthy to note that the two peaks presented at low angle in all the spectra (~ 21 and 23°) correspond to the plastic covering the powders during the X-Rays analysis. Non extra peaks, corresponding to another Zn phase were observed, that means that, all the Zn^{2+} ions contained in the starting solutions were properly decomposed to form the ZnO phase and the absence of extra peaks also

indicates that the ZnO samples produced with both precursors were of good quality.



Fig. 1. The synthesis process of ZnO powders.

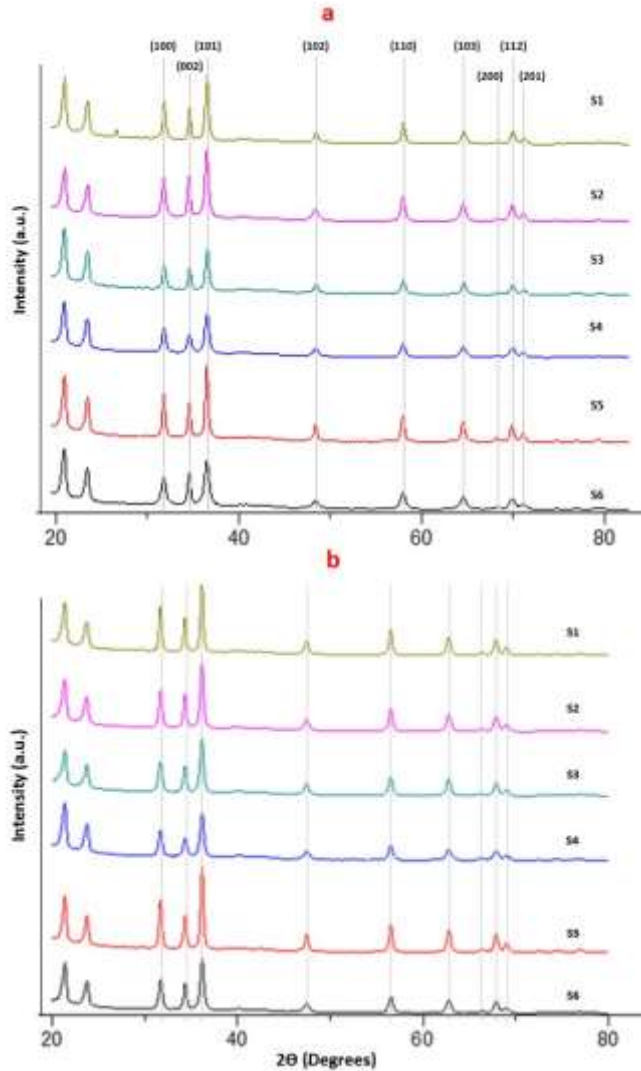


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) uncalcined, (b) calcined ZnO powders, synthesized from different starting solutions.

In Fig. 2a, the difference among the intensity magnitudes presented in the same peak, but different spectrum, are consequence of the analyzed powder quantity that was different in all samples.

The width of the diffraction peaks indicates that the synthesized ZnO powder present a nano-regime [2].

The average crystallite sizes, D were calculated by using Scherrer's equation:

Where K is Scherrer's constant, 0.9 , λ is the X-ray wavelength used, $Cu-k\alpha \sim 0.5406$ nm; β is the full width at half maximum (FWHM); θ is the Bragg diffraction angle in radians. Table III shows the average crystallite sizes for all synthesized samples. The crystallite size varied from 34.4 to 53.5 nm. We can conclude that the Zn precursor type does not influence the crystal size. Whereas the excess OH⁻ and the solvent could be the main variables affecting the crystallite size magnitudes. These results were confirmed in the analysis of linear graphs by Taguchi method (Fig. 3).

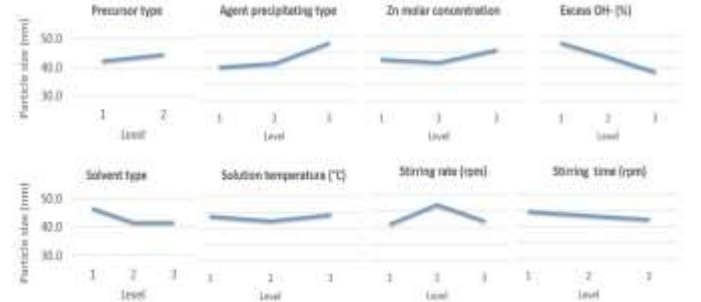


Fig. 3. Graphical analysis by Taguchi's method.

Table IV shows the Miller's indices, standard angles and the corresponding angles of every peak presented in the spectra of all samples calcined. The last column represents the relative ratio of the angle shift, corresponding to the same Miller's index in the different spectra, taking as reference the standard [18]. This shift is associated to the lattice constants (a, and c) variation, either stretching or compression, which is dependent on the solution conditions.

B. Scanning electron microscopy analysis

Figs. 4 and 5 show the SEM images of the six samples analyzed. From these, it can be observed that all processing conditions lead to samples with different particle size with an irregular geometry.

Additionally, all the synthesized samples showed different agglomeration level of particles. Fig. 4 shows the morphology of samples synthesized from Zn acetate (S1, S2, S3) with different molar concentrations, temperatures of synthesis, and solvents (see Table II), according to the experimental array proposed by the L_{18} Taguchi method. In this series of SEM images can be observed that, as the temperature and the molar concentration of the solutions increases the particle size is reduced, and the particles agglomeration increases. Nevertheless, as the solvents used are different in the three samples, this conclusion should be taken with reserve. In the same way, the SEM micrographs showed in the Fig. 5, corresponding to the Zn nitrate (S4, S5, S6), show a particle size decreasing with the molar concentration, whereas the solutions temperature lead to a contrary behavior, giving rise to a slight particle size decreasing. The average particle sizes

of all the samples analyzed were calculated in the Image J 1.42 software and they are reported in the Table V.

Comparing both series of images, it can be deduced that, the effect of the solvent on the particle size is not evident. However, the Zn precursor type influence the particle size, since, in general, powders processed by Zn acetate present a higher particle size, and it is more evident for the lowest solution temperature used.

Table III. Results average crystallite size D .

ID Sample	D (nm)
S1	53.5
S2	46.0
S3	39.6
S4	34.4
S5	49.2
S6	37.1

From the particle size magnitudes presented in some of the powders, they can be considered or named as “nanopowders”, having numerous applications in the industry, including the microelectronics.

Table IV. Position of the peaks presented in the XRD diffraction patterns, and the respective Miller indices, for calcined ZnO samples

h	k	l	Standard	S1	S2	S3	S4	S5	S6	2θ -Pr
(1	0	0)	31.779	31.671	31.691	31.671	31.681	31.689	31.699	0.089
(0	0	2)	34.430	34.313	34.327	34.334	34.325	34.340	34.344	0.092
(1	0	1)	36.265	36.147	36.163	36.155	36.166	36.168	36.175	0.078
(1	0	2)	47.554	47.443	47.454	47.458	47.462	47.461	47.473	0.063
(1	1	0)	56.615	56.513	56.532	56.513	56.522	56.530	56.551	0.067
(1	0	3)	62.876	62.770	62.782	62.782	62.783	62.798	62.813	0.069
(1	1	2)	67.971	67.868	67.884	67.886	67.888	67.894	67.913	0.066
(2	0	1)	69.112	69.012	69.026	69.015	69.034	69.035	69.060	0.070

2 -Rr= Relative ratio of the angle shift.

C. Energy Dispersive Spectrometer analysis

Fig. 6 shows a typical EDS spectrum of the ZnO powders. The spectrum presented in this figure correspond to the sample S3, nevertheless all samples presented similar results. From this study it is confirmed the ZnO phase, since no other element was detected within the equipment detection limit. The obtained elemental composition in weight was Zn 75.8 wt % and O 24.2 wt %, whereas the stoichiometry was 43.4:56.6 in at %. We believe that, the excess of oxygen in our compound is consequence of the supersaturation of OH^- ions in the starting solution, since a pH around 14 was measured in this sample. Small traces of carbon, coming from the tape used for measurements, were also detected in all the spectra.

The EDS spectra corroborated that only Zn and O are contained in the synthesized powders. The SEM images evidenced both a clear trend of the particle size with the molar concentration of the starting solutions, irrespective of the Zn precursor, and a higher particle size in the case of powders obtained by using Zn acetate. A clear effect of the solvent type and the solution temperature was not observed.

The particles sizes, estimated directly from the SEM images, varied from 39.7 nm for the sample S6 to 160.5 for sample S1. From these results one can consider that the processed material present a nanostructured morphology, hence they can be used for different applications in several technological areas.

Table V. Results average crystallite size D .

Sample code	D (nm)
S1	160.5
S2	60.9
S3	43.6
S4	52.3
S5	52.7
S6	39.7

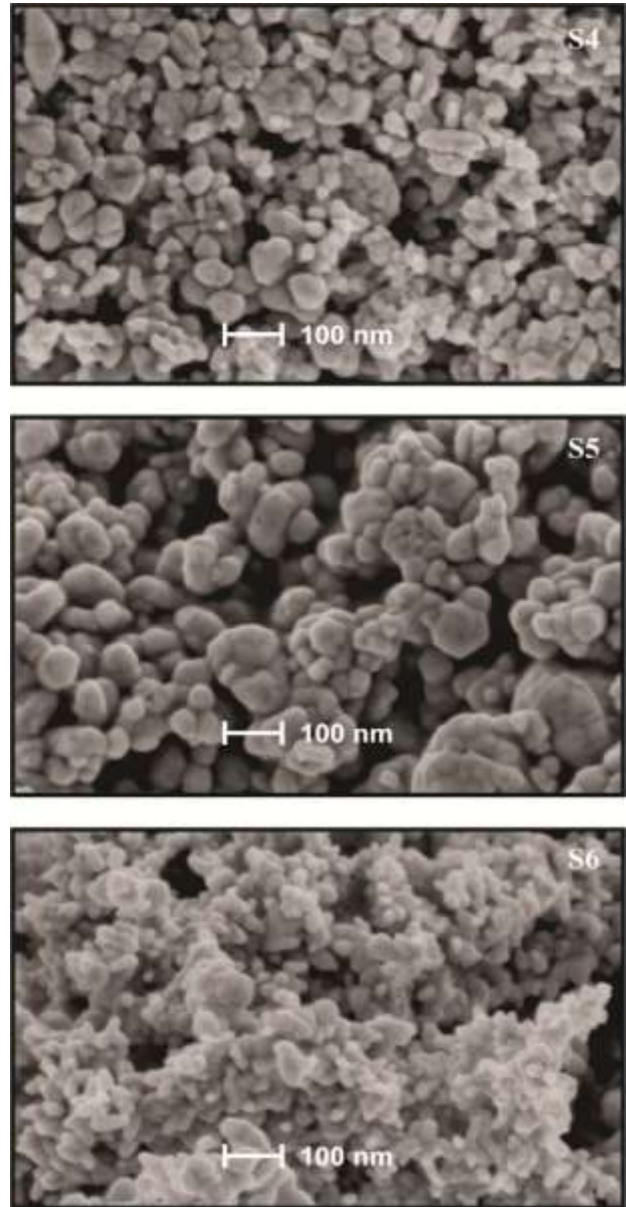


Fig. 4. SEM images of ZnO powders synthesized from zinc acetate at different preparation conditions.

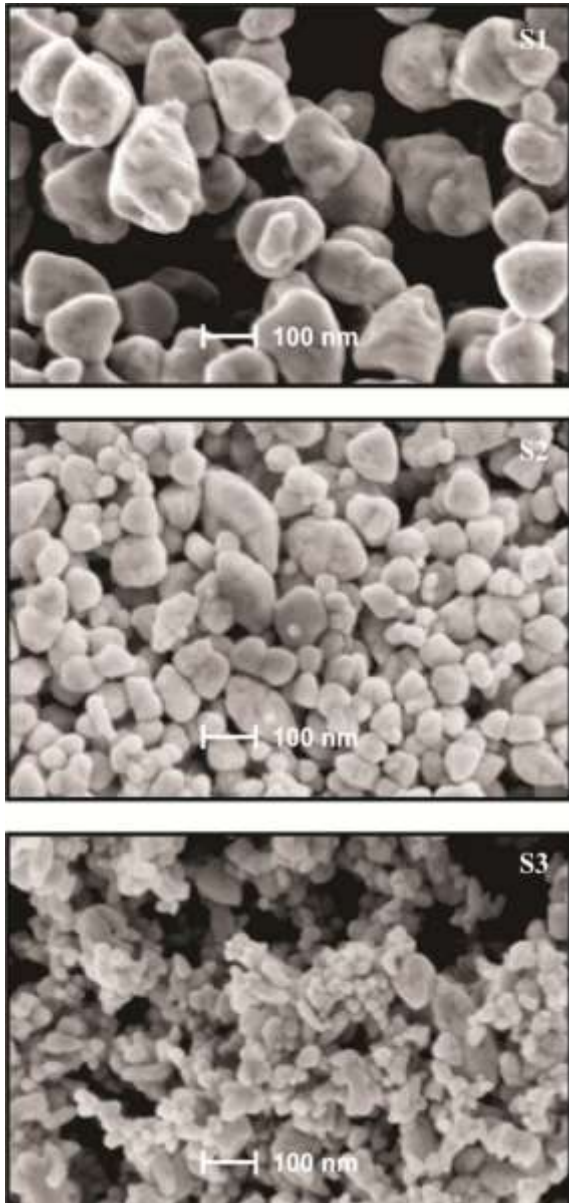


Fig. 5. SEM images of ZnO powders synthesized from zinc nitrate at different preparation conditions.

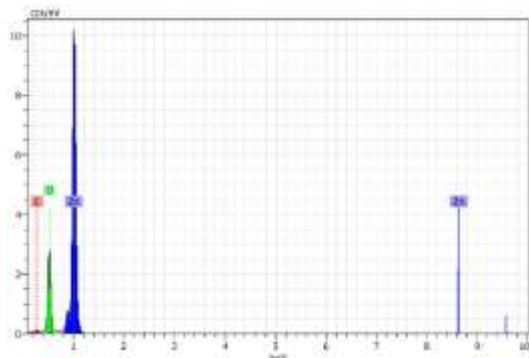


Fig. 6. Typical EDS spectrum.

IV. CONCLUSIONS

We have presented results of ZnO powders obtained by the homogeneous precipitation method, which is considered a direct, simple and economical method.

From the XRD patterns it was confirmed that ZnO powders exhibited a preferential growth along the (101) planes. The particles sizes oscillated from 34.4 to 53.5 nm, which were calculated from Scherrer's formula.

ACKNOWLEDGMENTS

The technical support received from J. Romero (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV, M.A. Luna-Arias (technical support), and A. Tavira-Fuentes (X-ray characterization) is acknowledged. This work was supported by CONACyT through the project number: 155996.

REFERENCES

- [1] C. Y. Tsaya, K. S. Fana, S. H. Chena, & S.H. Tsaib, "Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, pp. 126-130, February 2010.
- [2] G. Swati, S. Mishra, D. Yadav, R. K. Sharma, D. Dwivedi, N. Vijayan, J. S. Tawale, V. Shanker, & D. Haranath, "High yield synthesis and characterization of aqueous stable zinc oxide nanocrystals using various precursors", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 571, pp. 1-5, March 2013.
- [3] Z. Raza, M. Shoeb, M. Zulfeqar, M. Shahid, "Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method", *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, pp. 340-345, March 2011.
- [4] L. J. Brillson, & Y. Lu, "ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts", *Journal of Applied Physics*, vol. 109, 121301 (33 pp), June 2011.
- [5] D. Gültekin, M. Alaf & H. Akbulut, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanopowders and ZnO-CNT Nanocomposites Prepared by Chemical Precipitation Route", *Proceedings of the 2nd International Congress APMAS2012*, pp. 26-29, April 2012.
- [6] M. Izaki & T. Omi, "Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68(17), pp. 2439-2440, April 1996.
- [7] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 041301 (102pp), August 2005.
- [8] S. Larcheria, C. Armellinia, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalbac, R. Graziolac, J. Puransc, D. Pailharey, F. Jandard, "X-ray studies on optical and structural properties of ZnO nanostructured thin films", *Superlattices and Microstructures*, vol. 39, pp. 267-274, 2006.
- N. F. Hamedani & F. Farzaneh, "Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation", *Journal of Sciences*, vol. 17(3), pp. 231-234, 2006.
- [9] A. Khorsand, W. H. Abd, M. Darroudi, & R. Yousefi, "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media", *Materials Letters*, vol. 65, pp. 70-73, 2011.

- [10] A. Petrova, W. Hintz, & J. Tomas, "Investigation of the Precipitation of Barium Sulfate Nanoparticles", *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31(4), 604–608, January 2008.
- [11] A. Janotti, & C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a Semiconductor", *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, 126501 (29pp), October 2009.
- [12] B. P. Lim, J. Wang, S. C. Ng, C. H. Chew, C.H. & L. M. Gan, "A Bicontinuous Microemulsion Route to Zinc Oxide Powder", *Ceramics International*, vol. 24, pp. 205-209, 1998.
- [13] E. Tang, B. Tian, E. Zheng, C. Fu, & G. Cheng, "Preparation of Zinc Oxide Nanoparticle via Uniform Precipitation Method and Its Surface Modification by Methacryloxypropyltrimethoxysilane", *Chem. Eng. Comm.*, vol. 195, pp. 479–491, 2008.
- [14] R. Saravana, K. R. Sathyamoorthy, P. Matheswarana, P. Sudhagarb, & Y. Soo, "Growth of novel ZnO nanostructures by soft chemical routes", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, pp. 351–355, 2010.
- [15] M. I. Khalil, M. M. Al, A. M. Al & J. P. Labis, "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex", *Arabian Journal of Chemistry*, DOI:10.1016/j.arabjc.2013.10.025, October 2013.
- [16] Y.S. Kim, W.P. Tai, & S.J. Shu, "Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol–gel process", *Thin Solid Films*, vol. 491, pp. 153, 2005.
- [17] H. Schulz, & K.H. Thiemann, "Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds SiC-2H and ZnO", *Solid State Commun.*, vol. 32, pp. 783–785, June 1979.