



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE FÍSICA

**“SÍNTESIS HIDROTERMAL Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE  
SISTEMAS UNIDIMENSIONALES BASADOS EN ZnO”**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**I.Q Patricia Pérez Salinas**

**TUTORA:**

**Dra. Patricia Santiago Jacinto**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**COMITÉ TUTOR**

**Dra. Elizabeth Chavira Martínez**

**Instituto de Investigaciones en Materiales**

**Dra. América Rosalba Vázquez Olmos**

**Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico**

México, D.F. Enero de 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# CONSTANCIA DE JURADO DE TESIS

*A todas aquellas personas,  
que de alguna forma han sido parte de mi vida  
y han dejado una huella en mi corazón imborrable...*

*Gracias!!*

# AGRADECIMIENTOS

## **A la Dra. Patricia Santiago Jacinto**

Por permitirme ser parte de su grupo de trabajo logrando desarrollarme profesionalmente.

## **A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez y a la Dra. América Rosalba Vázquez Olmos**

Por el apoyo, asesoría y consejos para la culminación de este proyecto.

## **A los Síndicales**

Por todo el apoyo y los consejos que me brindaron durante este tiempo de trabajo en conjunto y por todas sus retroalimentaciones.

## **Al Instituto de Física (IFUNAM)**

Por permitirme desarrollar este trabajo en sus instalaciones así como también por ser parte de su comunidad de estudiantes dedicados hacer investigación.

## **Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM)**

Por el apoyo incondicional que tuvo en mi formación como M. en C., ya que me proporcionó todas las bases necesarias para la realización de este proyecto.

## **Al laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (IFUNAM)**

Al Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez, al M. en C. Manuel Aguilar Franco y al Q. Antonio Morales Espino por su valioso apoyo incondicional y asesoría en este trabajo de investigación.

## **Al laboratorio de Microscopia USAI (Fac. Química, UNAM)**

En especial al I. Q. Iván Puente Lee por la paciencia, asesoría y apoyo incondicional en el análisis de las muestras solicitadas de microscopía electrónica de barrido.

**Al laboratorio Nacional de Nanotecnología del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV)**

En especial al Dr. Carlos Ornelas Gutiérrez por su valioso apoyo y asesoría en la realización de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

**Al laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología LINAN del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT)**

En especial al Dr. Miguel Avalos Borja y a la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por todo el apoyo incondicional en la obtención de los resultados de la microscopía electrónica de barrido.

**A todas aquellas personas que me apoyaron incondicionalmente y me brindaron su ayuda en todo momento, gracias.**

A mi familia y amigos, a la M. en C. Pilar Ovalle Marroquín, la Dra. Leticia Flores Santos y al Dr. Eduardo Vivaldo Lima.

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica IN113411 (PAPIIT), Programa de Apoyo a los Estudiantes de Posgrado (PAEP) y a la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación PICSA11-56 (antes ICyT-DF).**

Por el patrocinio y el apoyo incondicional brindado durante estos dos años para la realización y divulgación de este trabajo de tesis.

# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
INTRODUCCIÓN.....	1
<b>1. Fundamentos.....</b>	<b>3</b>
1.1 Propiedades del óxido de cinc (ZnO).....	3
1.2 Síntesis de nanopartículas.....	7
1.2.1 Método hidrotermal.....	7
<b>2. Desarrollo experimental.....</b>	<b>10</b>
2.1 Antecedentes.....	11
2.2 Metodología.....	12
2.3 Precursores y esquema de reacción.....	14
2.4 Caracterización de cristales.....	15
2.4.1 Difracción de Rayos X de polvos (XRD).....	15
2.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	16
2.4.3 Microscopia electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	18
2.4.4 Análisis de tamaño de partícula.....	18
<b>3. Análisis de resultados.....</b>	<b>19</b>
3.1 Cálculos de equilibrio para el sistema: Acetato de Cinc/Etilendiamina.....	19
3.2 Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	28
3.3 Mecanismo de crecimiento para los cristales de ZnO.....	31
3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
3.4.1 Espectroscopia por dispersión de energía de Rayos X (EDS).....	38
3.5 Microscopia electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	40

3.6	Análisis de tamaño de partícula .....	45
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>54</b>
<b>5.</b>	<b>Referencias bibliográficas .....</b>	<b>56</b>
<b>Apéndice A:</b>	<b>Técnicas de caracterización.....</b>	<b>60</b>
<b>Apéndice B:</b>	<b>Equilibrio iónico.....</b>	<b>74</b>



# RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de tesis es generar un mapa o superficie de respuesta que nos permita identificar las regiones y condiciones que favorezcan la formación de algunas estructuras micro y nanométricas del óxido de cinc (ZnO) empleando un sistema binario (Acetato cinc dihidratado/Etilendiamina). La síntesis de las estructuras se llevó a cabo mediante la técnica hidrotérmal siguiendo un diseño experimental de dos niveles y tres factores. Los niveles corresponden a la concentración madre de acetato de cinc dihidratado y la concentración madre de etilendiamina, los factores corresponden a la concentración de grupos hidroxilo, concentración de hidróxido de sodio y la longitud del cristal.

La evaluación de las estructuras cristalinas obtenidas se realizó empleando difracción de Rayos X para polvos para la determinación de la fase. También se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido para visualizar la morfología de los sistemas obtenidos y la distribución de tamaño de partícula. Finalmente se empleó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para observar el eje de crecimiento preferencial.

Los resultados del presente trabajo de tesis corroboran la factibilidad de poder manipular el tipo de morfología de las micro y nanoestructuras, así como también las dimensiones (largo y ancho), al controlar el número de grupos hidroxilo y la concentración de hidróxido de sodio.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO. ....	3
Figura 1.2. a) Estructura tipo wurtzita y b) Ejes de crecimiento preferencial del ZnO, tomada de [18]. ....	4
Figura 1.3. Procesos de fabricación para las diferentes microestructuras de ZnO [20]. ....	5
Figura 1.4. Propiedades físico-químicas y aplicaciones del ZnO. ....	6
Figura 1.5. Diferentes métodos de crecimiento de cristales microestructurados y nanoestructurados. ....	7
Figura 1.6. Fabricación de materiales por el método hidrotermal [26]. ....	8
Figura 2.1 Identificación de condiciones experimentales. ....	11
Figura 2.2. Diseño de experimentos. ....	13
Figura 2.3. Esquema de reacción del ZnO obtenido a partir de la síntesis hidrotermal [34-36]. ....	14
Figura 2.4. Diagrama de fase para el ZnO(s)-H <sub>2</sub> O a 25° C [38]. ....	15
Figura 2.5. Difractómetro Bruker D8 Advance. ....	16
Figura 2.6. Microscopio electrónico de barrido (JEOL 5900-LV). ....	17
Figura 2.7. Microscopio electrónico de barrido (FEI QUANTA 200) ....	17
Figura 2.8. Microscopio electrónico de transmisión (JEOL JEM2200FS). ....	18
Figura 3.1. Esquema de formación del templete del ZnO tipo varilla. ....	32
Figura 3.2. Simulación del crecimiento de los planos de ZnO (tipo varilla), observados desde diferentes posiciones. ....	32
Figura 3.3. Celda de 10x10x10, para el ZnO tipo varilla. ....	33
Figura 3.4. Esquema de formación del templete del ZnO tipo crisantemo. ....	34
Figura 3.5. Esquema de formación del templete del ZnO tipo crisantemo (Extremidades). ....	34
Figura 3.6. Microestructura del ZnO en forma de crisantemo. ....	41
Figura 3.7. (a) Micrografía de HRTEM de la microestructura tipo crisantemo, (b) Transformada de Fourier. ....	42
Figura 3.8. Microestructura del ZnO en forma de varilla. ....	43
Figura 3.9. (a) Micrografía de HRTEM de la microestructura tipo varilla, (b) Transformada de Fourier. ....	44
Figura 3.10. Patrón de difracción de la microestructura tipo varilla. ....	45

Figura 3.11. Resultados de la síntesis de ZnO a 92 °C, 24 h. ....	48
Figura 3.12. Variación de la longitud de la microestructura de ZnO en función del número de moles de etilendiamina. ....	49
Figura 3.13. Variación del ancho de la microestructura de ZnO en función del número de moles de etilendiamina. ....	50
Figura 3.14. Crecimiento de ZnO considerando el número total de moles de grupos hidroxilo. ....	51
Figura 3.15. Crecimiento de ZnO considerando el número total de moles de grupos hidroxilo y su efecto en el ancho de la microestructura. ....	52

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Tipo de superficies con su correspondiente microestructura [18].	5
Tabla 2.1. Reactivos empleados.	10
Tabla 3.1 Pesos moleculares de las especies reaccionantes.	19
Tabla 3.2. Valores de las constantes de ionización.	23
Tabla 3.3. Concentración en moles de las especies reaccionantes presentes en 27 mL para la disolución uno.	24
Tabla 3.4. Concentración en moles de las especies reaccionantes presentes en 27 mL para la disolución dos.	25
Tabla 3.5. Concentración del experimento con 0.242 moles de $(\text{ZnOAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , en un volumen total de 27 mL.	26
Tabla 3.6. Diseño experimental.	28
Tabla 3.7. Resultados de XRD para la concentración madre de acetato de cinc dihidratado 0.36 M.	29
Tabla 3.8. Patrones de XRD para la concentración madre de acetato de cinc dihidratado 0.18 M.	30
Tabla 3.9. Micrografías de ZnO tipo varilla.	36
Tabla 3.10. Micrografías de ZnO tipo crisantemo.	37
Tabla 3.11. Microestructuras de ZnO tipo varilla.	38
Tabla 3.12. Microestructuras de ZnO tipo crisantemo.	39
Tabla 3.13. Tamaño de partícula de las estructuras sintetizadas.	46

# INTRODUCCIÓN

“Dios cuelga grandes pesos sobre cables más pequeños”.

Sir Francis Bacon (1561-1626).

Los emisores de luz ultravioleta tienen muchas aplicaciones tales como iluminación en estado sólido, sensores biológicos y sistemas de purificación de aire para automóviles. Por otra parte, desde hace tiempo se ha dado un interés particular en el ZnO, ya que constituye un material ideal para emisores UV, debido a un exceso de electrones y huecos, lo que conduce a una eficiente recombinación en el intervalo de la banda prohibida (3.3 eV) a temperatura ambiente. Otras ventajas del ZnO como emisor frente a su rival el GaN, es su gran disponibilidad de producción sobre sustratos (grandes áreas), la posibilidad de crecimiento epitaxial a bajas temperaturas con una alta calidad (ZnO tipo n) y su excelente poder de radiación. Por estas razones, el ZnO es atractivo para aplicaciones en optoelectrónica debido a las ventajas que tiene sobre otros semiconductores.

Por otra parte, se ha intentado producir películas de ZnO tipo p, sin embargo aún no se ha logrado. Hasta la fecha se han desarrollado sistemas con uniones n-p, basadas en óxidos de cinc tipo n y con el complemento de otro material tipo p (por ejemplo, SiC es del tipo p) [1] para su utilización en diodos de emisión de luz (LEDs), láseres y desarrollos bioanalíticos, así como también en pequeños dispositivos electrónicos (diodos y transistores) empleados en el campo de la nanoelectrónica. Una forma más de mejorar la recombinación de electrones y huecos, es a través de la modificación y control durante la síntesis de las micro y nanoestructuras del ZnO. Retomando un mayor interés en los últimos años, el desarrollo de la nano-química con el fin de tener un mayor control químico y con ello mejorar las técnicas de crecimiento de las microestructuras, ya que deben estar alineadas y ordenadas de tal forma que presenten un menor número de defectos en su morfología y las dimensiones de las nanopartículas sean homogéneas, con el control de estos factores modifica las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas de los nanomateriales debido a las diferentes interacciones que se presentan a nivel nanométrico, que puede generar materiales con propiedades superiores [2-9].

Actualmente, existen varios métodos químicos para sintetizar nanopartículas algunos de ellos son: fase gaseosa, disolución, precipitación química y síntesis hidrotermal [10-13].

Este trabajo de tesis está dividido en 5 capítulos. En el primer capítulo se abordan los fundamentos de la técnica de síntesis así como las propiedades de los óxidos de cinc. En el capítulo 2, se describe el desarrollo experimental y la metodología empleada. En el capítulo 3, se discuten los resultados obtenidos. Finalmente en el capítulo 4 se enuncian las conclusiones y recomendación para trabajo futuro. Por último, en el capítulo 5 se encuentran las referencias bibliográficas.

# Capítulo 1

## 1. Fundamentos

### 1.1 Propiedades del óxido de cinc (ZnO)

El óxido de cinc es un compuesto químico de color blanco, es poco soluble en agua pero muy soluble en ácidos. Se encuentra en estado natural en la zincita. La estructura cristalina más estable es la Wurtzita cuya celda unidad es hexagonal [14] (grupo espacial  $P6_3mc$ : 186, [15]) como se muestra en la Figura 1.1. En ésta se puede observar que cada ión de cinc se encuentra rodeado por un tetraedro formado por 4 iones de oxígeno y viceversa [16]. Esta coordinación tetraédrica es la típica de un enlace covalente con hibridación  $sp^3$ . Sin embargo, estos materiales también poseen un carácter sustancialmente iónico [17]. Dos características importantes de la estructura tipo wurtzita son: no es centro-simétrica y que posee superficies polares.

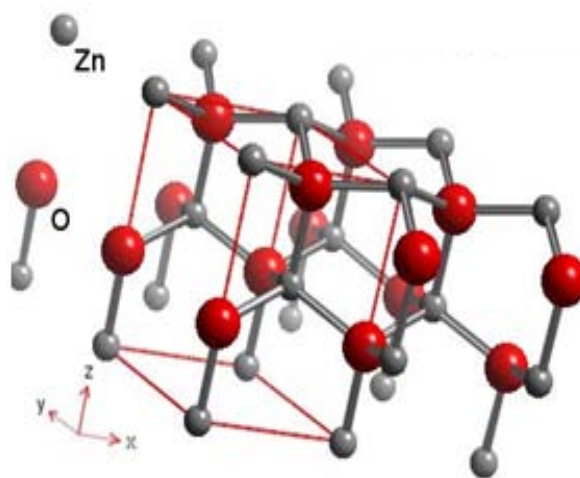


Figura 1.1. Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO.

La estructura del ZnO se puede describir como una combinación alternada de planos de iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) y de planos de iones de cinc ( $Zn^{+2}$ ) apilados a lo largo del eje c [18].

A pesar de que la celda unidad del ZnO es neutra, la distribución de los cationes y aniones puede adoptar ciertas configuraciones de modo que algunas superficies terminen en su totalidad con cationes o aniones, produciendo así superficies cargadas positiva o negativamente, a este tipo de superficie se les denomina polares.

El ZnO presenta 3 direcciones de crecimiento preferencial:  $\pm[001]$ ;  $\pm[0\bar{1}0]$ ;  $\pm[2\bar{1}0]$  (Figura 1.2) y aunado a la superficie polar del óxido permite que crezca adoptando diferentes morfologías y en particular para las microestructuras del ZnO se han reportado nanolambres, nanohélices, nanoanillos, nanotubos, nanoresortes, crisantemos, varillas, etc [18]. Las configuraciones que adoptan son tan diversas y únicas que se considera que forman la familia más rica de microestructuras entre todos los materiales conocidos, incluyendo los nanotubos de carbón.

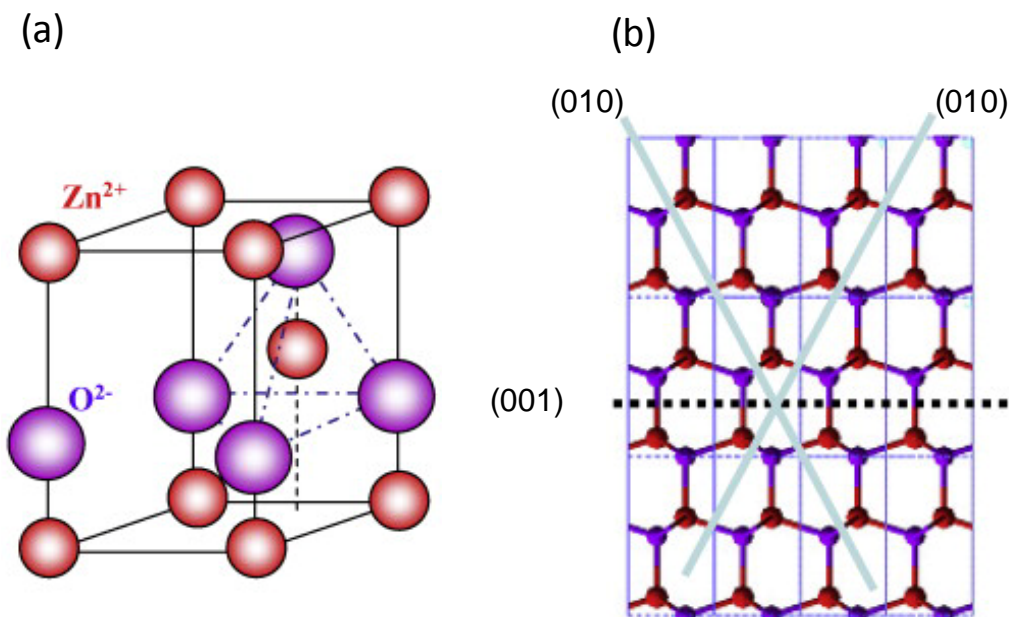


Figura 1.2. (a) Estructura tipo wurtzita y (b) Eje de crecimiento preferencial del ZnO, tomada de [18].

El grupo de trabajo de Maviskar y Nikam hacen una revisión sobre algunos métodos que se pueden emplear para producir diferentes morfologías de ZnO, variando precursores y



temperaturas, tales como los procesos solvotermales, evaporación química, CVD, entre otros (Figura 1.3) [19, 20].

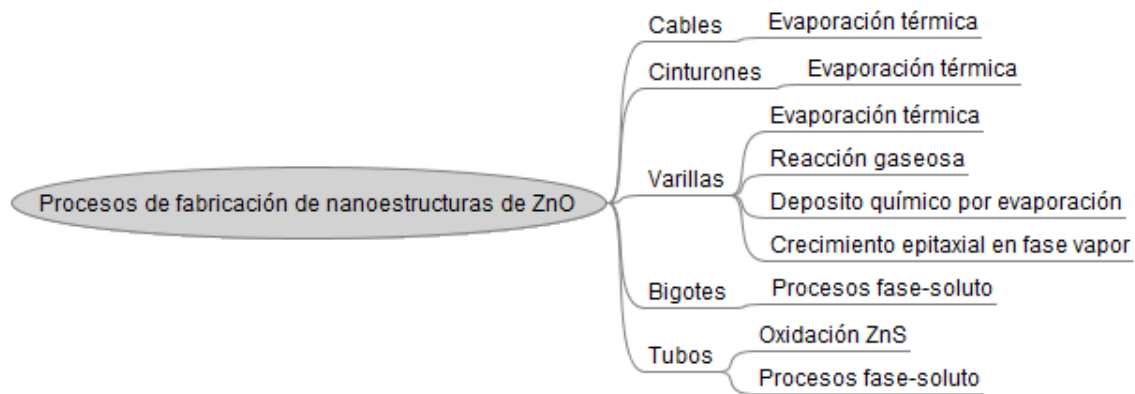
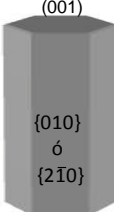
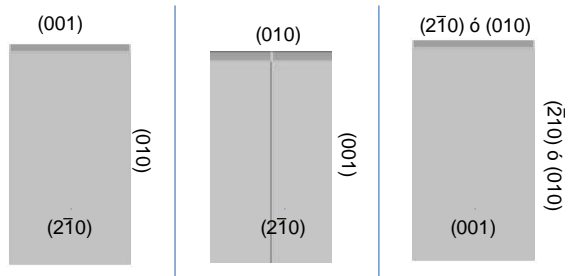


Figura 1.3. Procesos de fabricación para las diferentes microestructuras de ZnO [20].

De acuerdo con la Tabla 1.1, para los nanoalambres, nano-cinturón tipo I y tipo II, se observa una morfología de crecimiento típica llamada 1D. Estas estructuras tienden a maximizar el área de las caras  $(2\bar{1}0)$  y  $(0\bar{1}0)$  para minimizar la energía. La morfología llamada nano cinturón polar crece de esta manera debido a que se introducen defectos paralelos a la superficie polar.

Tabla 1.1. Tipo de superficies con su correspondiente microestructura [18].

Superficie Polar	Tipo de estructura
$\pm (001)$ Típica	Nano-alambre/Nano-varillas 
$\pm (001)$ $\pm (101)$ y $\pm (10\bar{1})$	Nano cinturón tipo I, tipo II y tipo nano cinturón polar 

En la Figura 1.4, se resumen las propiedades físico-químicas del ZnO, así como también sus aplicaciones:

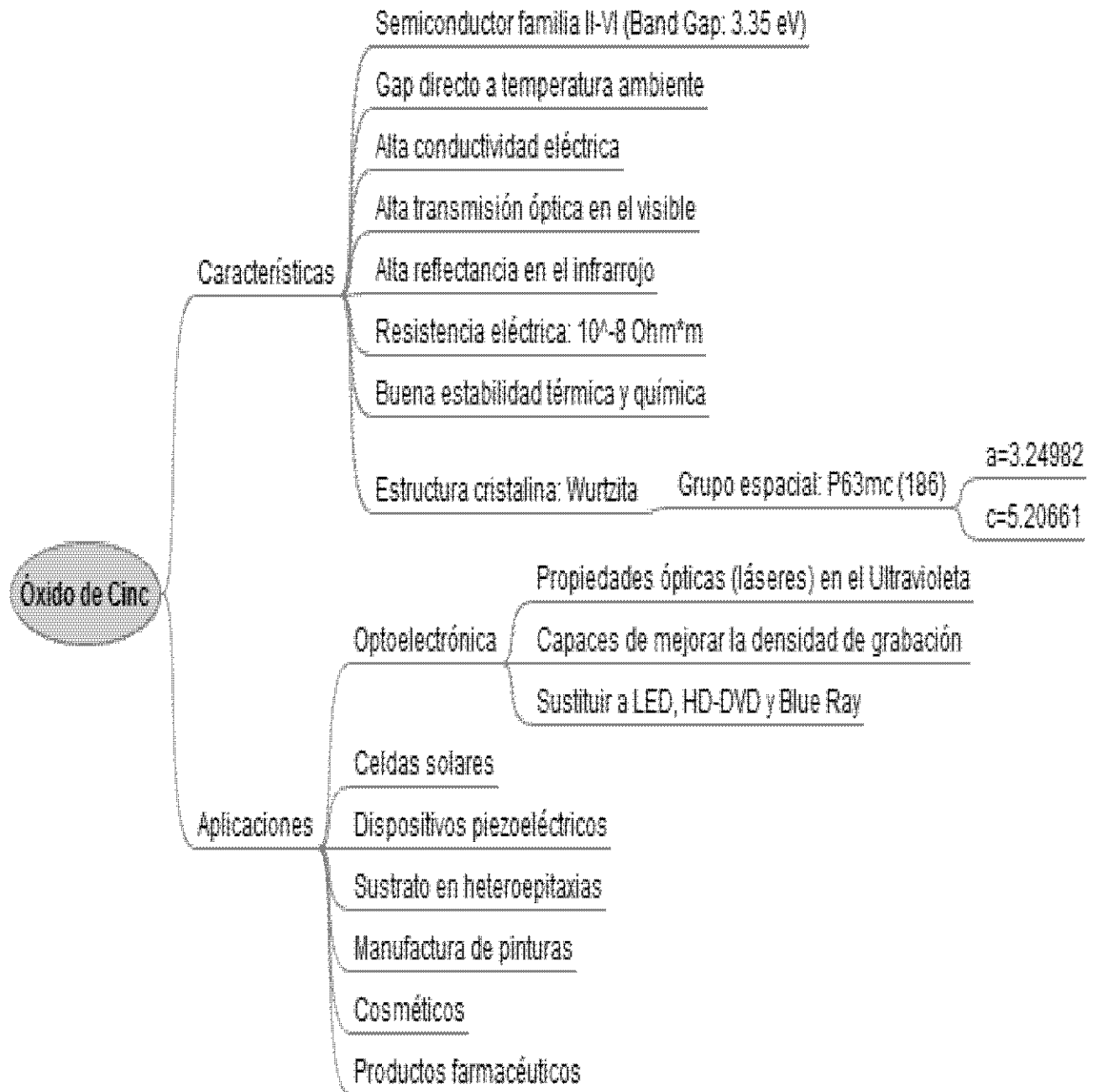


Figura 1.4. Propiedades físico-químicas y aplicaciones del ZnO.

## 1.2 Síntesis de nanopartículas

La alta temperatura de fusión (1975 °C) del ZnO hace que el crecimiento de cristales masivos a partir del fundido sea difícil de abordar. Este hecho ha provocado la utilización de diversas técnicas para la síntesis y formación de microestructuras y nanoestructuras, en la Figura 1.5 se muestran algunas técnicas que pueden ser empleadas para la producción de cristales de ZnO [2, 15, 21].

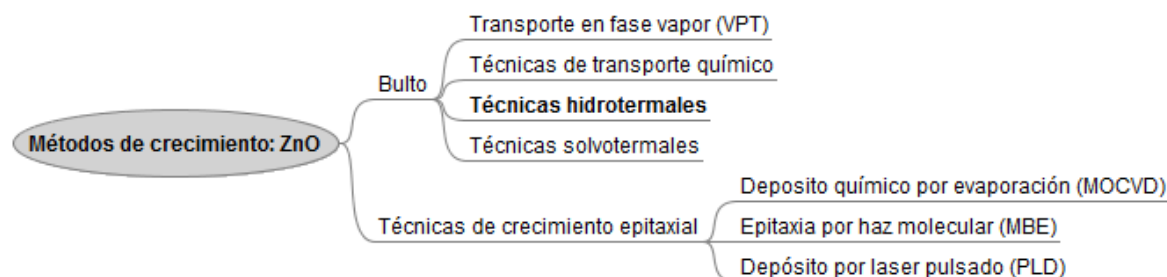


Figura 1.5. Diferentes métodos de crecimiento de cristales microestructurados y nanoestructurados.

### 1.2.1 Método hidrotermal

El origen del término hidrotermal es puramente geológico. Lo utilizó por primera vez el geólogo británico Roderick Murchison para describir la acción del agua a una elevada temperatura y presión que llevan a cabo los cambios en la corteza terrestre responsables de la formación de varias rocas y minerales [22].

El término hidrotermal se refiere usualmente a una reacción heterogénea en presencia de disolventes orgánicos o mineralizadores bajo condiciones de altas presiones y altas temperaturas para disolver y recristalizar materiales relativamente insolubles en condiciones normales.

El grupo de Morey y Niggli [23] definen la síntesis hidrotermal como: “En el método hidrotermal los componentes están sujetos a la acción del agua, a temperaturas muy cercanas y a menudo por arriba de la temperatura crítica del agua (~370 °C) en bombas cerradas y, por lo tanto, bajo la alta presión generada por tales soluciones”. Por su parte Rabenau [24] define a la síntesis hidrotermal como “reacciones heterogéneas en medio acuoso con temperatura por arriba de 100 °C y 1 bar de presión”. Byrappa define al

sistema hidrotermal como “una reacción heterogénea en medio acuoso realizada a temperatura ambiente y con presiones por arriba de 1 atm” [25]. Mientras que el grupo de trabajo de Yoshimura propone como definición que “las reacciones ocurren bajo las condiciones de altas temperaturas y altas presiones ( $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $> 1\text{ atm}$ ) en disoluciones acuosas para sistemas cerrados” [26].

En años recientes, se ha definido a la síntesis hidrotermal “como una reacción química heterogénea en presencia de un disolvente (puede ser acuoso o no acuoso) con temperaturas por arriba de la temperatura ambiente y presiones por arriba de 1 atm en sistemas cerrados” [22].

En la Figura 1.7 se muestra la evolución del método hidrotermal. Este método se ha empleado en el crecimiento de partículas de ZnO. De acuerdo al trabajo realizado por dos grupos japoneses dirigidos por Ohshima y Fukuda [27]. En dicha técnica utilizan los fundamentos de los métodos en disolución, pero haciendo uso de la temperatura crítica del agua ( $\sim 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y su alta presión de vapor. La adición de hidróxidos (generalmente LiOH y KOH), hace que aumente la solubilidad del ZnO en agua. Lo anterior ha hecho posible la obtención de cristales de ZnO a temperaturas inferiores a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Una de las características fundamentales de este método es el uso de altas presiones y la consecuente necesidad de utilizar un contenedor que las soporte.

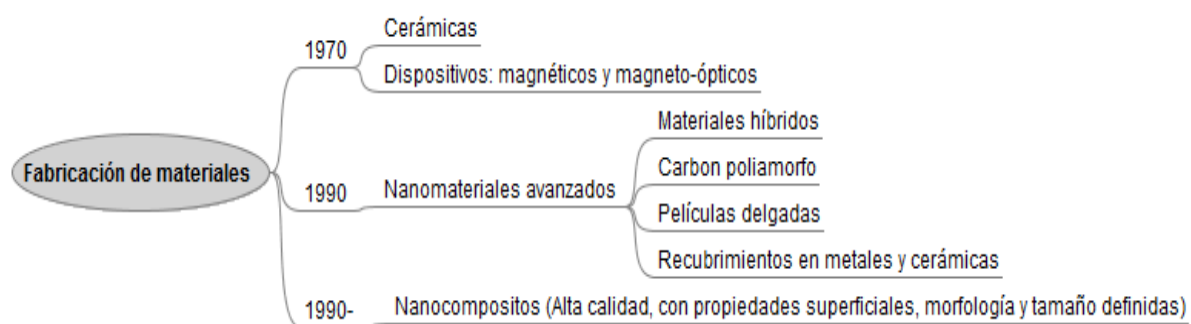


Figura 1.6. Fabricación de materiales por el método hidrotermal [26].

El platino suele ser el crisol más utilizado en esta técnica cuando se crece ZnO [4, 28]. Tradicionalmente se han obtenido monocristales del orden de  $0.1\text{ mm/día}$  con una calidad cristalina aceptable pero con impurezas de Li o K que pueden afectar claramente a las

propiedades ópticas y eléctricas del material, con las consiguientes limitaciones para desarrollar dispositivos optoelectrónicos [6, 10, 17, 29, 30].

De acuerdo al grupo de trabajo de Kiomarsipour y Shoja [31], se puede controlar el tipo de morfología empleando el sistema hidrotermal (120-180 °C, 20 h), utilizando nitrato de cinc e hidróxido de potasio empleando las mismas concentraciones de reactivos y sólo variando la temperatura de síntesis. Logrando obtener morfologías tales como nano-varillas (120 °C) y micro-varillas (180 °C) de una alta calidad debido a que sólo obtienen una sola fase de ZnO tipo wurzita.

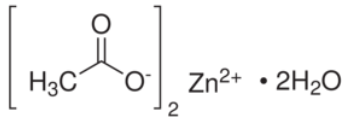
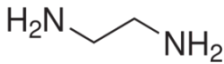
Mientras que el grupo de trabajo de la Dra. Patricia Santiago y la colaboración del Dr. Martín Trejo y el Dr. Umapada Pal, estudiaron un sistema binario de acetato de cinc/etilendiamina en donde se realizó el estudio de variación en la temperatura de síntesis (80 – 100 °C) y la concentración de etilendiamina. Se concluyó que la mejor temperatura de síntesis es 92 °C y se obtienen diferentes morfologías (estructuras tipo flores, varillas homogéneas como heterogéneas) a partir de la variación de etilendiamina [32, 33].

## Capítulo 2

### 2. Desarrollo experimental

Para la realización de este trabajo de tesis se utilizaron los siguientes reactivos:

Tabla 2.1. Reactivos empleados.

Reactivo	Propiedades	
<b>Acetato de cinc dihidratado</b> 	P. fusión	237 °C
	P. ebullición	-
	Densidad	1.840 g/cm <sup>3</sup>
	pH	6.0-8.0 @ 50 g/L, 25 °C
	PM	219.51 g/mol
	Fórmula	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn*2H <sub>2</sub> O
	Sigma-Aldrich	No. CAS 5970-45-6
	<b>Etilendiamina</b> <b>1,2 diaminoetano</b>	P. fusión
	P. ebullición	118 °C
	Densidad	0.8995 g/mL @ 25 °C
	pH	12.2 @ 110 g/L, 20 °C
	PM	60.10 g/mol
	Fórmula	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
	Sigma-Aldrich	No. CAS 107-15-3
<b>Hidróxido de sodio</b>  <b>NaOH</b>	P. Fusión	318 °C
	P. Ebullición	1390 °C
	Densidad	2.13 g/cm <sup>3</sup>
	pH	13-14
	PM	40.00 g/mol
	Fórmula	NaOH
	Sigma-Aldrich	No. CAS 1310-73-2

## 2.1 Antecedentes

Se realizó un estudio previo con la finalidad definir el tiempo de reacción y la concentración molar de reactivos partiendo de una concentración madre de 0.36 M de acetato de cinc dihidratado y 0.75 M de etilendiamina. Es necesario ajustar el pH final agregando NaOH concentrado, ya que la mezcla final de los reactivos es de alrededor de 7.5 de pH. En la Figura 2.1 se presenta el diseño de experimentos correspondiente:

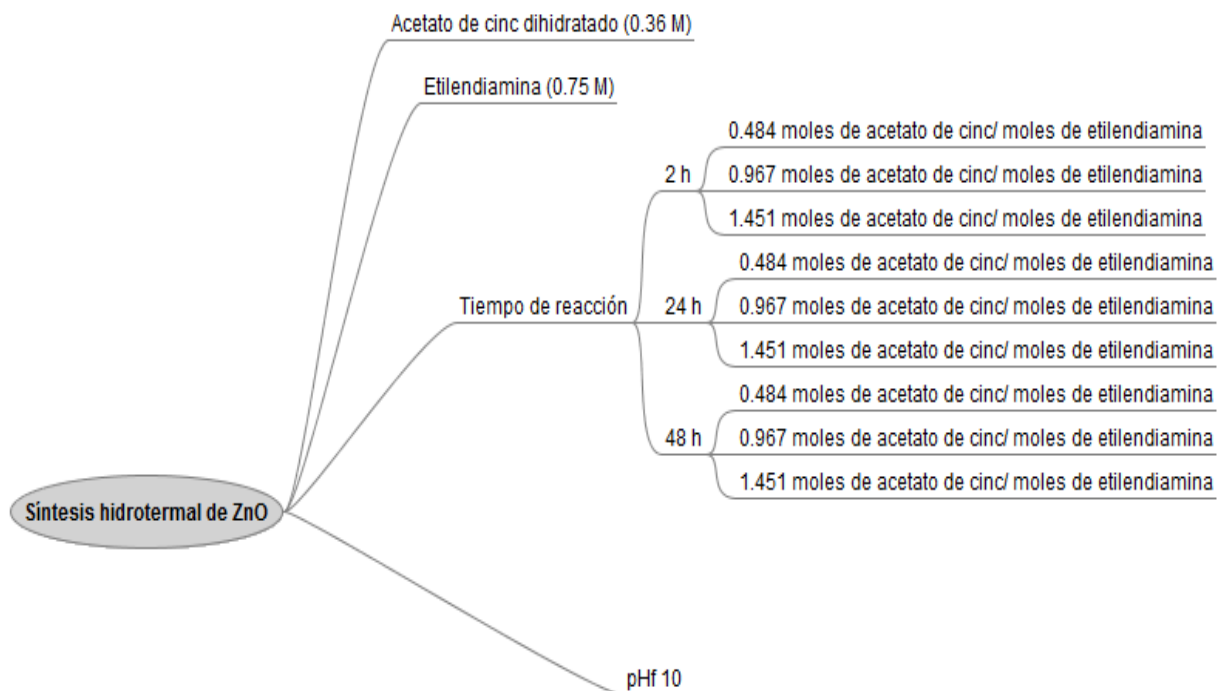


Figura 2.1 Identificación de condiciones experimentales.

Del estudio anterior se concluye lo siguiente:

- Se obtuvo una sola fase de óxido de cinc de manera eficiente sin tener una influencia del tiempo de reacción y concentración molar.
- Para el tiempo de 2 h no es suficiente, ya que apenas están en proceso de formación y crecimiento. En los tres niveles de concentración se obtienen estructuras aglomeradas y heterogéneas.
- Se encontró que el tiempo óptimo que favorece el crecimiento de las estructuras de ZnO es de 24 h.
- En 48 h de reacción, se obtienen estructuras muy aglomeradas.

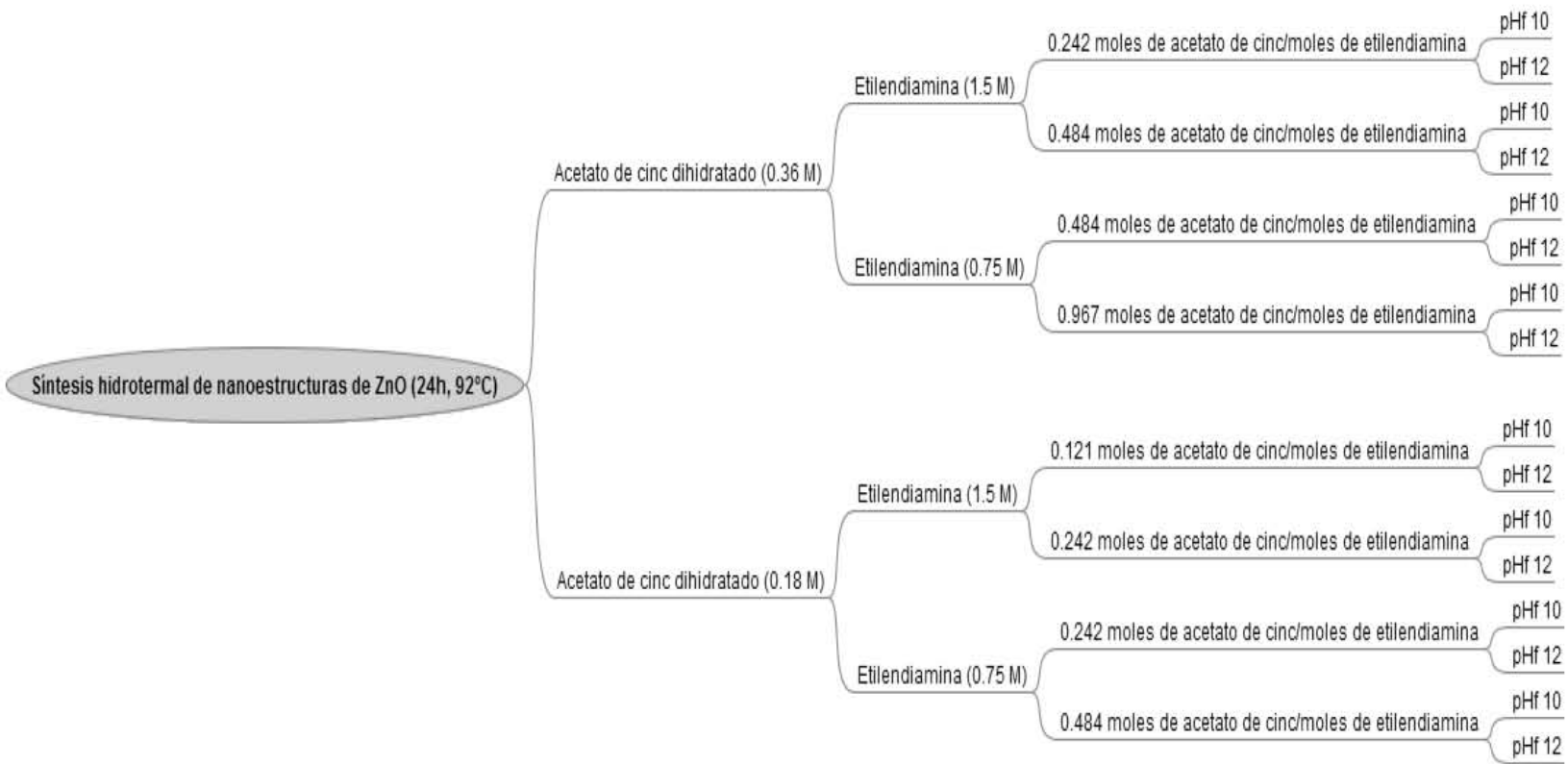
## 2.2 Metodología

Para la generación del mapa de respuesta, que nos ayuda a identificar las condiciones que favorecen la formación de diferentes microestructuras del ZnO, se desarrolló el diseño de experimentos de la Figura 2.2, el cual comprende 16 experimentos.

La síntesis se realizó a una temperatura de 92 °C por 24 h, empleando una bomba de digestión marca Parr, la cual tiene un vaso interno de teflón de una capacidad de 45 mL. El ajuste del pH<sub>f</sub> (10 o 12) depende del diseño de experimentos (Figura 2.2) y se realizó añadiendo NaOH concentrado. Es indispensable tener una buena agitación para obtener una solución homogénea y estable. Una vez que se ha cumplido el tiempo de reacción (24 h), el material es lavado con agua desionizada y filtrado con la finalidad de eliminar los subproductos que se forman durante la síntesis. Finalmente, el producto obtenido es secado a una temperatura de 50 °C por 1 h y molido en un mortero de ágata. Después se procede a la caracterización por difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).



Figura 2.2. Diseño de experimentos.



## 2.3 Precursores y esquema de reacción

La síntesis hidrotérmal que se llevó a cabo para el ZnO se realizó en fase acuosa, lo que favorece que las especies estén presentes en forma ionizada como se muestra en la Figura 2.3.

En la primera reacción que se realiza se tiene en forma libre al ion  $Zn^{2+}$ , el cual proviene del acetato de cinc dihidratado. Al hacer reaccionar el ion  $Zn^{2+}$  con los grupos  $(OH^-)$  libres que provienen del NaOH y de la etilendiamina se forma el ZnO con un incremento de la temperatura. Como reacciones secundarias tenemos la formación de agua y acetato de sodio.

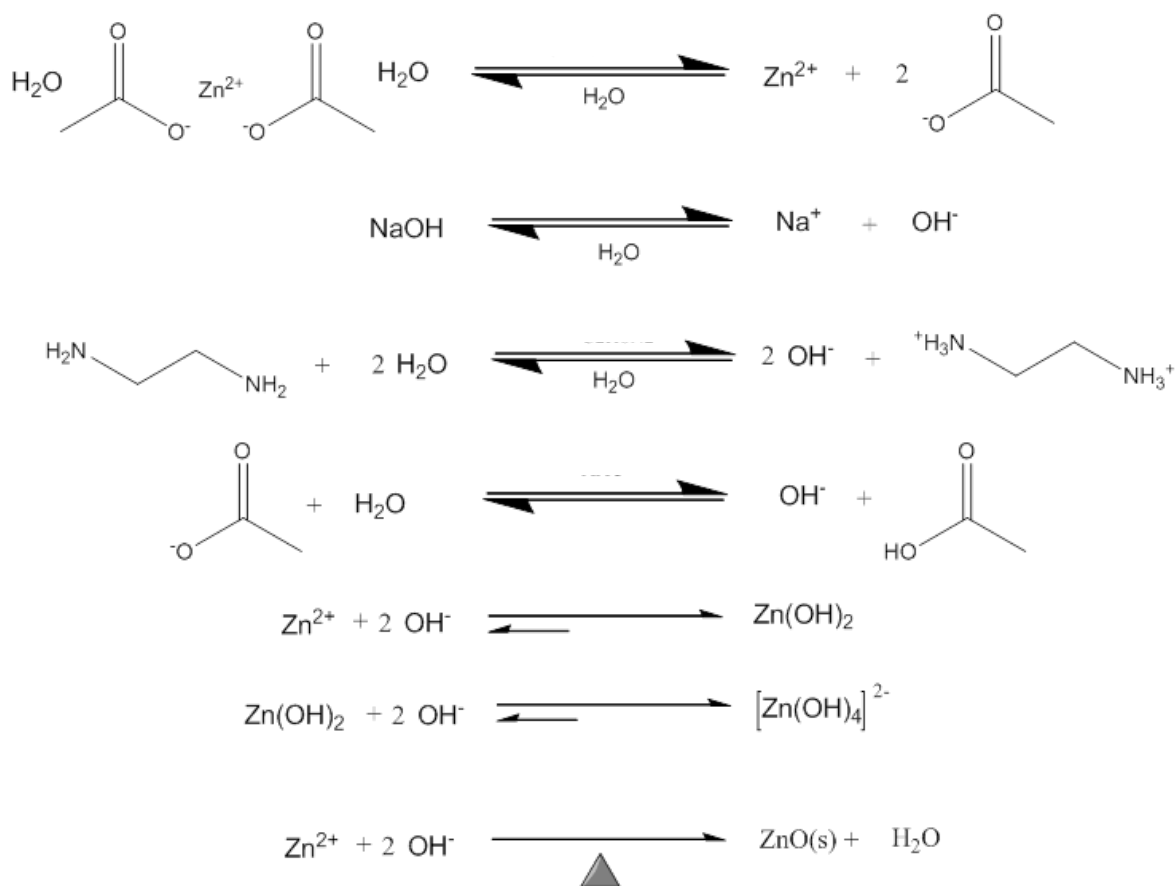


Figura 2.3. Esquema de reacción del ZnO obtenido a partir de la síntesis hidrotérmal [34-36].

Una de las variables de estudio en el presente trabajo es el control que se tiene sobre el intervalo de pH, el cual se encuentra entre 8 y 12. Este es el intervalo en donde se presenta la formación de hidróxidos de cinc, como se muestra en el diagrama de fases del ZnO de la Figura 2.4 [9, 37].

Para nuestro caso, requerimos la formación de las especies  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  la cual depende los de la concentración de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y del valor de pH para favorecen la producción de cristales de ZnO de alta pureza [38].

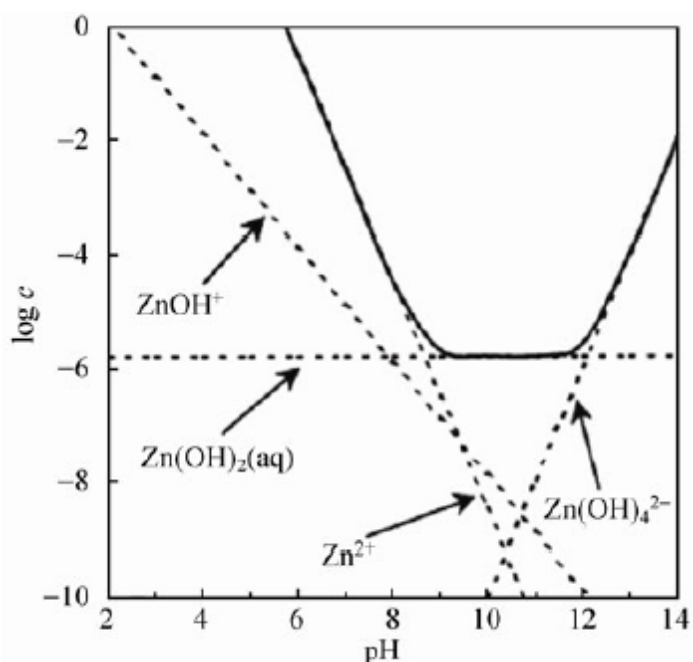


Figura 2.4. Diagrama de fase para el ZnO(s)-H<sub>2</sub>O a 25° C [38].

## 2.4 Caracterización de cristales

Para la caracterización de los cristales de ZnO se emplearon las siguientes técnicas:

### 2.4.1 Difracción de Rayos X de polvos (XRD)

La identificación de las fases presentes y tipo de estructura cristalina se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos. Se usó un difractómetro Bruker D8 Advance, con geometría Bragg Brentano (Figura 2.5), configuración  $\theta$ - $\theta$ , radiación Cu K $\alpha$

y un detector Lynxeye Bruker (de bandas de silicio). Las muestras fueron previamente molidas con un mortero de ágata para homogenizar el tamaño de grano. Los patrones de difracción se obtuvieron a temperatura ambiente, en atmósfera de aire y presión atmosférica. La intensidad de difracción está en función del ángulo  $2\theta$ , que es medido entre  $4^\circ$  y  $110^\circ$  con un paso  $2\theta$  de  $0.039^\circ$  a 54 s por punto.



Figura 2.5. Difractómetro Bruker D8 Advance.

### 2.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las muestras se prepararon para su observación en SEM. Para ello fue necesario suspender los óxidos en agua y sonicar por 5 min y colocarlas en el portamuestras. El equipo empleado fue un microscopio electrónico JEOL 5900-LV, de la Facultad de Química de la UNAM (Figura 2.6), con una resolución de 3 nm en alto vacío. El equipo cuenta con un sistema de microanálisis marca Oxford. La segunda parte de las muestras se analizaron en el microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 200 (Figura 2.7) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICYT) cuya resolución es de 3 nm a 30 kV en alto vacío (electrones secundarios) y cuenta con un sistema de microanálisis marca EDAX.



Figura 2.6. Microscopio electrónico de barrido (JEOL 5900-LV).



Figura 2.7. Microscopio electrónico de barrido (FEI QUANTA 200)

### 2.4.3 Microscopia electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Los microscopios electrónicos de transmisión de emisión de campo de última generación (generalmente con corrector de aberración esférica) permiten el análisis de sistemas cristalinos con resolución atómica. Para el estudio de las diferentes microestructuras de ZnO sintetizadas se utilizó un microscopio electrónico JEOL modelo JEM2200FS (Figura 2.8) con emisión de campo y equipado con un corrector de aberración esférica para la lente condensadora y filtro omega, cuyo voltaje de aceleración máximo es de 200 kV y tiene una resolución de 0.19 nm punto a punto, logrando resolver estructuras en distancias interplanares de 1 Å.



Figura 2.8. Microscopio electrónico de transmisión (JEOL JEM2200FS).

### 2.4.4 Análisis de tamaño de partícula

Las imágenes obtenidas por SEM se analizaron empleando el software Image-Pro Plus® v.6.2, con el cual se realizó la distribución de tamaño de partícula para cada uno de los experimentos.

## Capítulo 3

### 3. Análisis de resultados

#### 3.1 Cálculos de equilibrio para el sistema: Acetato de Cinc/Etilendiamina

Una vez que se conoce la forma de reacción para la formación de óxidos de cinc (Figura 2.3), se procede a calcular el número de moles de grupos hidroxilo adicionados en cada experimento. Para ello, se requiere la información proporcionada en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Pesos moleculares de las especies reaccionantes.

Acrónimo		g/mol
<b>MW</b> $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	Peso molecular del acetato de cinc dihidratado	218
<b>MW</b> $H_2O$	Peso molecular del agua	18
<b>MW</b> $Zn^{2+}$	Peso molecular del ion $Zn^{2+}$	64
<b>MW</b> $Ac^{-1}$	Peso molecular del ion acetato	59

Para calcular el número de moles de acetato de cinc dihidratado por litro de solución, se utilizó la ecuación (3.1), para calcular la constante de solubilidad del acetato de cinc dihidratado:

$$\begin{aligned}
 K_{p_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}} &= \frac{\left(\frac{A_{Zn}}{A_{tp}}\right) \left(\frac{A_{Ac}}{A_{tp}}\right)^2 \left(\frac{A_{H_2O}}{A_{tp}}\right)^2}{\left(\frac{A_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}}{A_{tp}}\right)} = \frac{\left(\frac{C_{Zn}}{A_{tp}}\right) \left(\frac{C_{Ac}}{A_{tp}}\right)^2 \left(\frac{C_{H_2O}}{A_{tp}}\right)^2}{\left(\frac{C_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}}{A_{tp}}\right)} \\
 &= \frac{\left(\frac{N_{Zn}}{V_{tot}}\right) \left(\frac{N_{Ac}}{V_{tot}}\right)^2 \left(\frac{N_{H_2O}}{N_{tot}}\right)^2}{\left(\frac{N_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}}{V_{tot}}\right)} * \frac{\left(\frac{1}{A_{tp}}\right) \left(\frac{1}{A_{tp}}\right)^4}{\left(\frac{1}{A_{tp}}\right)}
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

En donde:

$Kp_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}$ , es la constante producto de solubilidad del acetato de cinc dihidratado

A, actividad

C, concentración

N, número de moles

W, masa

$Zn^{2+}$ , es el ion cinc

Ac, es el ion acetato

$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ , es la molécula acetato de cinc dihidratado

$A_{tp}$ , es la actividad del valor de referencia igual a 1 mol/L

$tp$ , es el valor de referencia a 298 K y 1 bar.

Por otro lado sabiendo que la solubilidad del acetato de cinc dihidratado es de 430 g de sal por litro de agua [39] tenemos:

$$W_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = S_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} * 1L \quad \therefore \quad (3.2)$$

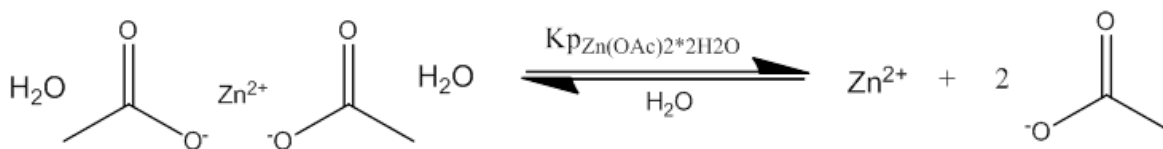
$$W_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = 430 \text{ g}$$

A partir de esta cantidad por litro se puede estimar la cantidad en moles de acetato de cinc dihidratado por litro de agua:

$$N_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = \frac{W_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}}{MW_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}} \quad (3.3)$$

$$N_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = 1.972 \text{ moles}$$

Ahora bien, por cada mol de acetato de cinc dihidratado se desprende 1 mol de iones  $Zn^{2+}$  y 2 moles de iones acetato como se muestra en la Reacción 1:





De la reacción de disociación del acetato de cinc dihidratado en agua se tienen las siguientes moles,

$$N_{Zn} = 1.972 \text{ moles}$$

$$N_{Ac} = 3.945 \text{ moles}$$

$$N_{H_2O} = 3.945 \text{ moles}$$

Ahora obtenemos que la constante de solubilidad a partir de la ecuación 3.1, dando como resultado:

$$Kp_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = 242.196$$

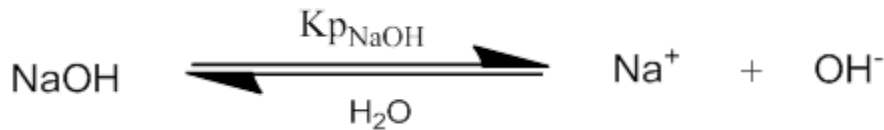
Esta constante de ionización está tomada a una temperatura de 298 K y 1 bar de presión.

En forma general, son cinco las reacciones relevantes involucradas en la síntesis del óxido de cinc y se presentan a continuación, donde sus constantes de solubilidad se desarrollan en cada caso, ya simplificadas conforme al volumen de reacción y considerando  $A_{tp} = 1 \text{ mol/L}$ ,  $T=298 \text{ K}$  y  $P= 1 \text{ bar}$ .

La reacción 1 corresponde a la disociación del acetato de cinc dihidratado en agua. Cuya constante de solubilidad de acetato de cinc dihidratado es:

$$Kp_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = \frac{\left(\frac{N_{Zn}}{V_{tot}}\right) \left(\frac{N_{Ac}}{V_{tot}}\right)^2 \left(\frac{N_{H_2O}}{N_{tot}}\right)^2}{\left(\frac{N_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}}{V_{tot}}\right)} \quad (3.4)$$

Como reacción 2, se tiene la disociación del hidróxido de sodio en agua.



Con una constante de solubilidad:

$$Kp_{NaOH} = \frac{\left(\frac{N_{Na}}{V_{tot}}\right) \left(\frac{N_{OH}}{V_{tot}}\right)}{\left(\frac{N_{NaOH}}{V_{tot}}\right)} \quad (3.5)$$

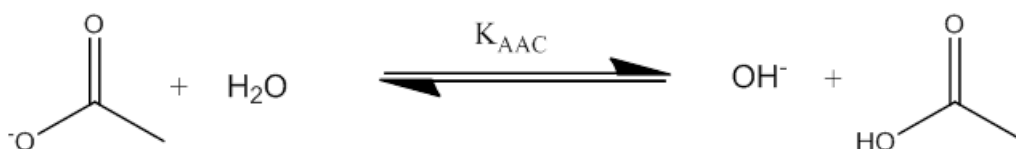
En la reacción 3, se tiene la protonación de la etilendiamina y la formación de iones hidroxilo:



Cuya constante de ionización es:

$$K_{b_{\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2}} = \frac{\left(\frac{N_{\text{OH Rx3}}}{V_{\text{tot}}}\right)^2 \left(\frac{N_{\text{amina}}}{V_{\text{tot}}}\right)}{\left(\frac{N_{\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2}}{V_{\text{tot}}}\right)} \quad (3.6)$$

En la reacción 4, se tiene la formación de ácido acético a partir del ion acetato y agua:



Su constante de ionización es:

$$K_{\text{AAC}} = \frac{\left(\frac{N_{\text{OH Rx4}}}{V_{\text{tot}}}\right) \left(\frac{N_{\text{AAC}}}{V_{\text{tot}}}\right)}{(V_{\text{tot}})} \quad (3.7)$$

Por último en la reacción 5, se tiene la formación del óxido de cinc a partir de los iones de cinc y grupos hidroxilo.



Cuya constante de solubilidad:

$$K_{p_{\text{ZnO}}} = \frac{\left(\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{tot}}}\right)}{\left(\frac{N_{\text{Zn}}}{V_{\text{tot}}}\right) \left(\frac{N_{\text{OH Rx5}}}{V_{\text{tot}}}\right)^2} \quad (3.8)$$

Las moles del ZnO no se toman en cuenta ya que está en forma de un sólido y por definición la actividad de un sólido puro es la unidad [40].

Donde,  $N_{C_2H_8N_2}$  son las moles de etilendiamina,  $N_{amina}$ , son las moles de la amina protonada,  $N_{AAc}$ , son las moles del ácido acético.

Como se puede apreciar todas las reacciones promueven la formación o consumo tanto de moléculas de agua como iones hidroxilo. En la reacción 5, por el incremento de temperatura se favorece la formación del óxido de cinc.

Dado que se tienen una gran variedad de especies y se considera que la presencia de bases fuertes es diluida, el cálculo del pH se llevó a cabo utilizando las constantes de solubilidad respectivas (Tabla 3.2):

$$pH = 7 + \frac{-\log(Kb_{C_2H_8N_2}) - \log(K_{AAc}) - \log(Kp_{NaOH}) + \log\left(\frac{N_{C_2H_8N_2}}{V_{tot}}\right) + \log\left(\frac{N_{AAc}}{V_{tot}}\right) + \log\left(\frac{N_{NaOH}}{V_{tot}}\right) + \log\left(\frac{N_{OH_{tot}}}{V_{tot}}\right)}{2} \quad (3.9)$$

ó

$$pH = 14 + \log [N_{OH_{tot}}] \quad (3.10)$$

Donde:  $N_{OH_{tot}}$  se refiere al número de moles de iones hidroxilo total y se calcula de la siguiente forma:

$$N_{OH_{tot}} = N_{OH \text{ Rx2}} + N_{OH \text{ Rx3}} + N_{OH \text{ Rx4}} \quad (3.11)$$

Tabla 3.2. Valores de las constantes de ionización.

Constante de ionización	Referencia
$Kp_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}$	242.196 [39]
$Kp_{NaOH}$	0.631 [41]
$Kp_{ZnO}$	$6.667 \times 10^{16}$ [42]
$K_{AAc}$	$5.6 \times 10^{-10}$ [41]
$Kb_{C_2H_8N_2}$	$8 \times 10^{-5}$ [43]

Para el cálculo de la concentración de grupos hidroxilo [OH<sup>-</sup>] de cada experimento es necesario seguir el diseño de experimentos (Figura 2.2). En donde se propone estudiar dos niveles de concentración (alto y bajo) para el acetato de cinc dihidratado y etilendiamina, con dos diferentes relaciones de moles de acetato de cinc/moles de etilendiamina.

En la Tabla 3.3, se describe el número de moles de todas las especies presentes en la disolución 1. Tomando en cuenta las reacciones 1,4 y 5, y considerando un volumen total de 27 mL tenemos las siguientes concentraciones:

Tabla 3.3. Concentración en moles de las especies reaccionantes presentes en 27 mL para la disolución uno.

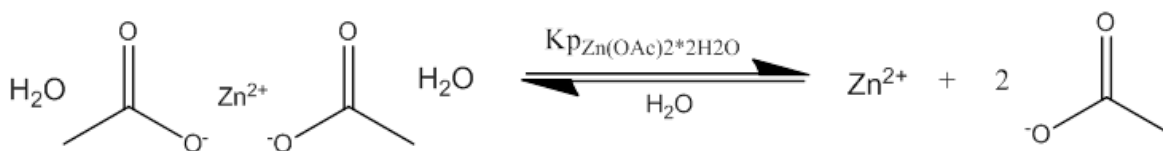
Disolución 1	Concentración	
Moles de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	$N_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = 4.89 \times 10^{-3}$ moles	$N_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = 2.44 \times 10^{-3}$ moles
Moles de $C_2H_8N_2$	$N_{C_2H_8N_2} = 0.020$ moles	$N_{C_2H_8N_2} = 0.010$ moles
Moles de iones $Zn^{2+}$ (Reacción 1)	$N_{Zn^{2+}} = 4.89 \times 10^{-3}$ moles	$N_{Zn^{2+}} = 2.44 \times 10^{-3}$ moles
Moles de iones acetato (Reacción 1)	$N_{Ac} = 9.78 \times 10^{-3}$ moles	$N_{Ac} = 4.89 \times 10^{-3}$ moles
Moles de ácido acético (Reacción 4)	$N_{AAc} = 9.78 \times 10^{-3}$ moles	$N_{AAc} = 4.89 \times 10^{-3}$ moles
Moles de etilendiamina protonada (Reacción 5)	$N_{amina} = 0.020$ moles	$N_{amina} = 0.010$ moles
Moles de $NaOH$ (Reacción 2)	Varía según el experimento: pH <sub>f</sub> (10 o 12 según sea el caso)	

Tomando en cuenta las reacciones 1,4 y 5, y considerando un volumen total de 27 mL en la Tabla 3.4, se describe el número de moles de todas las especies presentes en la disolución 2. La disolución 2 se caracteriza por tener una mayor concentración molar de acetato de cinc dihidratado.

Tabla 3.4. Concentración en moles de las especies reaccionantes presentes en 27 mL para la disolución dos.

Disolución 2	Concentración	
Moles de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	$N_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = 6.52 \times 10^{-3}$ moles	$N_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O} = 3.26 \times 10^{-3}$ moles
Moles de $C_2H_8N_2$	$N_{C_2H_8N_2} = 0.013$ moles	$N_{C_2H_8N_2} = 6.74 \times 10^{-3}$ moles
Moles de iones $Zn^{2+}$ (Reacción 1)	$N_{Zn^{2+}} = 6.52 \times 10^{-3}$ moles	$N_{Zn^{2+}} = 3.26 \times 10^{-3}$ moles
Moles de iones acetato (Reacción 1)	$N_{Ac} = 0.013$ moles	$N_{Ac} = 6.52 \times 10^{-3}$ moles
Moles de ácido acético (Reacción 4)	$N_{AAc} = 0.013$ moles	$N_{AAc} = 6.52 \times 10^{-3}$ moles
Moles de etilendiamina protonada (Reacción 5)	$N_{amina} = 0.013$ moles	$N_{amina} = 6.74 \times 10^{-3}$ moles
Moles de $NaOH$ (Reacción 2)	Varía según el experimento: $pH_f$ (10 o 12 según sea el caso)	

La cuantificación del número de moles se realizó de acuerdo a la reacción involucrada. Por ejemplo, de la reacción 1 tenemos:



Reacción 1.

Por cada mol de acetato de cinc dihidratado se forma 1 mol del ion cinc, 2 moles del ion acetato y 2 moles de agua.

En cambio, para la determinación del número total de iones hidroxilo  $[OH^-]$  se realiza la sumatoria de todas las aportaciones de iones hidroxilo de las diferentes reacciones involucradas. Por ejemplo, para el experimento cuya concentración es: Acetato de cinc

dihidratado (0.18 M), Etilendiamina (0.75 M), disolución: 0.242 moles de  $(Zn(OAc)_2 * 2H_2O / C_2H_8N_2)$  se tienen las siguientes condiciones:

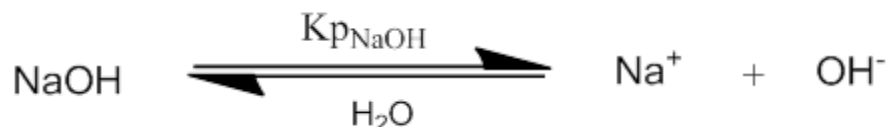
Tabla 3.5. Concentración del experimento con 0.242 moles de  $(Zn(OAc)_2 * 2H_2O / C_2H_8N_2)$ , en un volumen total de 27 mL.

Relación $\frac{Zn(OAc)_2 * 2H_2O}{C_2H_8N_2}$	Moles de iones $Zn^{2+}$	Moles de $C_2H_8N_2$
0.242 moles	$4.89 \times 10^{-3}$	0.010

Seguendo el orden de las reacciones presentes (Figura 2.3) se procede a la cuantificación del número de iones hidroxilo de la siguiente manera:

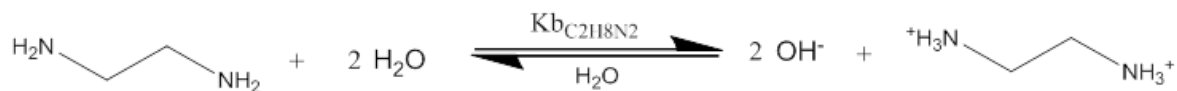
De la reacción 2 y en específico para este experimento se adicionan:

$$N_{NaOH} = 1.65 \times 10^{-2} \text{ moles}$$



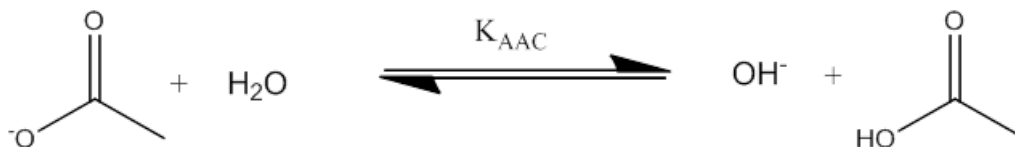
$$\begin{aligned} \text{Tenemos: } 1 N_{Na} &= 1 N_{NaOH} = 1.65 \times 10^{-2} \text{ moles} \\ 1 N_{OH \text{ Rx2}} &= 1 N_{NaOH} = 1.65 \times 10^{-2} \text{ moles} \end{aligned}$$

De la reacción 3 tenemos:



$$1 N_{C_2H_8N_2} = 2 N_{OH \text{ Rx3}} = 0.020 \text{ moles}$$

Finalmente de la Reacción 4:



Tenemos:  $1 N_{Ac} = 1 N_{AAc} = 4.89 \times 10^{-3}$  moles  
 $1 N_{OH \text{ Rx4}} = 1 N_{Ac} = 4.89 \times 10^{-3}$  moles

Por lo tanto, el número total de iones (OH<sup>-</sup>) adicionados son:

$$N_{OH_{tot}} = N_{OH \text{ Rx2}} + N_{OH \text{ Rx3}} + N_{OH \text{ Rx4}} \quad (3.12)$$

$$N_{OH_{tot}} = 0.041 \text{ moles}$$

Y el cálculo de pH final es:

$$pH = 14 + \log(N_{OH_{tot}}) \quad (3.13)$$

$$pH = 12.62$$

Cuya concentración molar es:

$$C_{OH^-} = \frac{N_{OH_{tot}}}{V_{tot}} \quad (3.14)$$

$$C_{OH^-} = 1.518 \text{ M}$$

El valor de pH medido experimentalmente es:

$$pH = 11.45$$

Para el resto de los experimento se realiza la misma cuantificación y se resumen las concentraciones en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Diseño experimental.

Relación molar ( $\frac{\text{moles de Zn(OAc)}_2 * 2H_2O}{\text{moles de C}_2H_8N_2}$ )	Número de moles de Acetato de cinc ( $N_{Zn(OAc)_2 * 2H_2O}$ )	Número de moles de dietilendiamina ( $N_{C_2H_8N_2}$ )	Número de moles de hidróxido de sodio ( $N_{NaOH}$ )	Número de moles totales de grupos hidroxilo ( $N_{OH_{tot}}$ )	Número de experimento
<b>0.121</b>	2.447E-3	0.020	0.005	0.051	9
			0.011	0.056	10
<b>0.242</b>	3.262E-3	0.013	0.005	0.039	11
			0.022	0.056	12
	4.894E-3	0.02	0.002	0.053	1
			0.040	0.090	2
2.447E-3	0.010	0.005	0.031	13	
		0.016	0.041	14	
<b>0.484</b>	6.525E-3	0.013	0.012	0.052	3
			0.042	0.083	4
	4.849E-3	0.010	0.004	0.034	5
			0.018	0.048	6
3.262E-3	6.746E-3	0.009	0.042	15	
		0.029	0.049	16	
<b>0.967</b>	6.525E-3	6.746E-3	0.020	0.047	7
			0.022	0.049	8

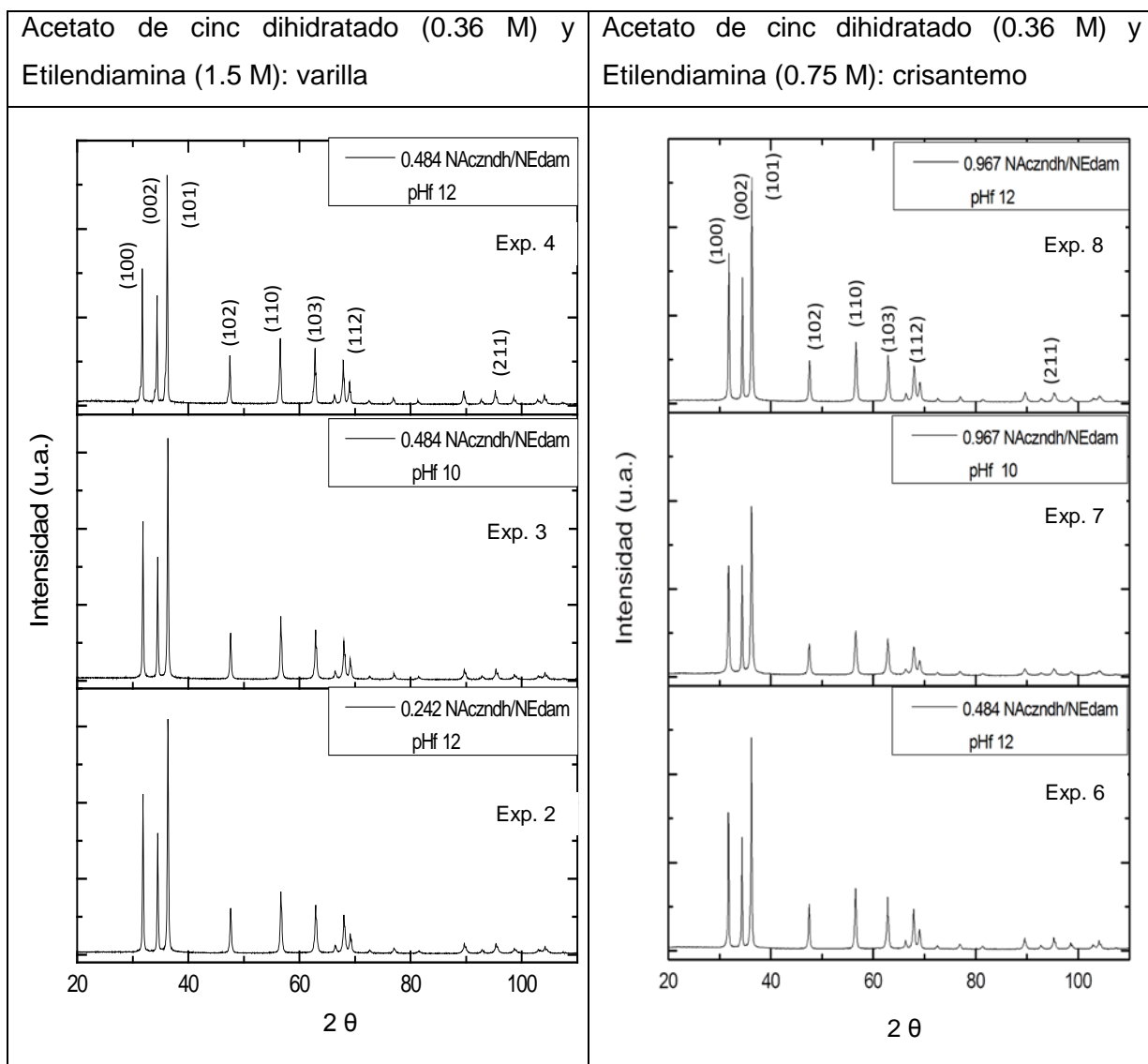
### 3.2 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Los patrones de difracción fueron obtenidos en un difractómetro Bruker D8 Advance con geometría Bragg Brentano. De acuerdo con los difractogramas obtenidos, en todos los experimentos se observa claramente la formación de una sola fase de óxido de cinc (JCPDS 00-036-1451, P6<sub>3</sub>mc (186)).



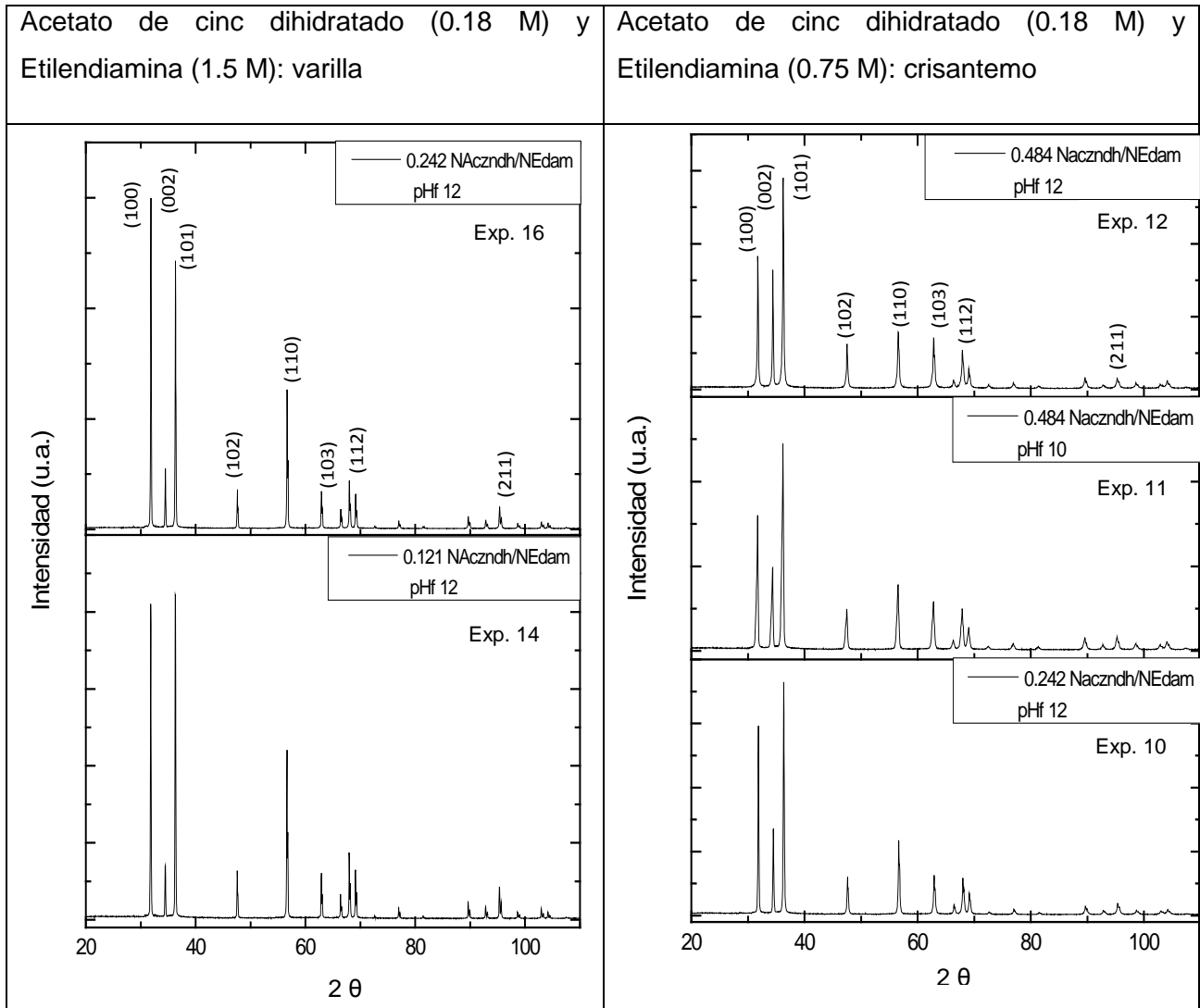
En los experimentos cuya concentración madre de acetato de cinc dihidratado es 0.36 M (Núm. Experimento: 1-8, Tabla 3.6), tanto para las microestructuras tipo varilla y crisantemo, la reflexión característica es (101), como se observa en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados de XRD para la concentración madre de acetato de cinc dihidratado 0.36 M.



Para el caso cuya concentración madre de acetato de cinc dihidratado es 0.18 M, se observa que existen dos reflexiones características las cuales son (100) y (101) las cuales compiten entre ellas, para el caso de las estructuras tipo varilla mientras que para el caso de estructuras tipo crisantemos es (101) como se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 3.8. Patrones de XRD para la concentración madre de acetato de cinc dihidratado 0.18 M.



### 3.3 Mecanismo de crecimiento para los cristales de ZnO

La formación de las microestructuras de ZnO en solución acuosa se explica por la homogeneidad de los mecanismos de nucleación. En principio, la morfología de la microestructura está determinada principalmente por la nucleación y la dirección de crecimiento de los cristales [44]

El mecanismo de crecimiento que se propone en base al trabajo del grupo Ovalle-Marroquí [45], de acuerdo al tipo de morfología es el siguiente:

a) Varillas:

- Se obtienen a partir de concentraciones mayores a 0.05 moles de grupos hidroxilo y cuya concentración madre de etilendiamina es de 1.5 M.
- De acuerdo al esquema de reacción de la Figura 2.3, una vez que se realizó la hidrólisis de los reactivos y empieza la formación de los compuestos de coordinación, en especial  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , éstos tienden a formar una especie de templete que apila los enlaces entre los complejos sobre una misma dirección (Figura 3.1). Finalmente, con un incremento en la temperatura se llegan a formar los cristales de ZnO.
- Entre mayor es la concentración de grupos hidroxilos, la longitud de la varilla es mayor debido a que se tiene una mayor concentración de grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) disponibles para intercalarse en la estructura.

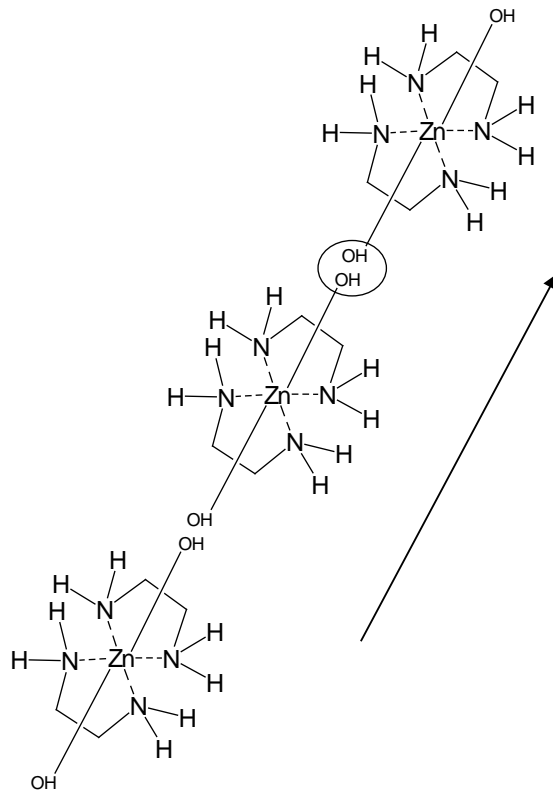


Figura 3.1. Esquema de formación del template del ZnO tipo varilla.

En la Figura 3.2 y Figura 3.3 se muestra la simulación del crecimiento de estructuras tipo varilla, tomando como referencia la ficha JCPDS 00-036-1451, P63mc (186).

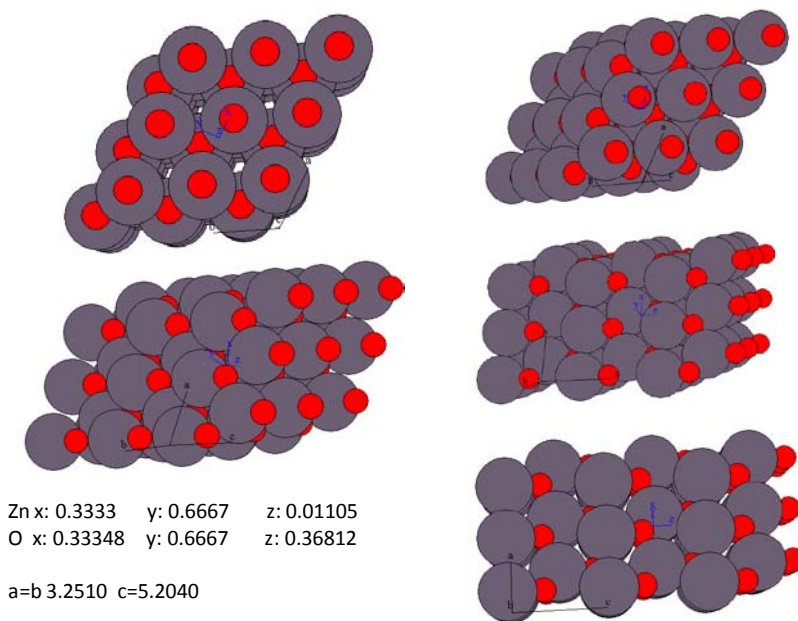


Figura 3.2. Simulación del crecimiento de los planos de ZnO (tipo varilla), observados desde diferentes posiciones.

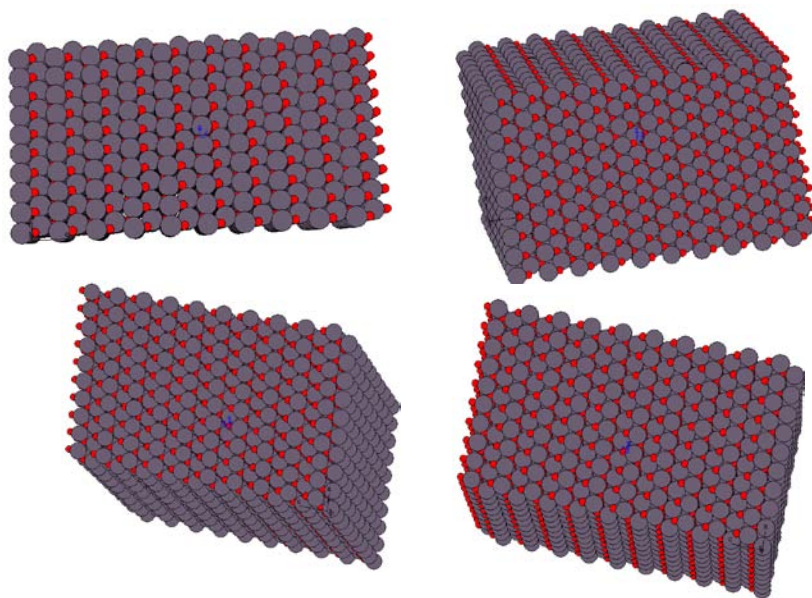


Figura 3.3. Celda de 10x10x10, para el ZnO tipo varilla.

b) Crisantemos:

- Se obtienen a concentraciones menores a 0.05 moles de grupos hidroxilo y la concentración madre de etilendiamina es de 0.75 M.
- De acuerdo al esquema de reacción de la Figura 2.3, una vez que se realizó la hidrólisis de los reactivos y empieza la formación de compuestos de coordinación, en especial  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , éstos tienden a unirse de forma aleatoria, debido a que existe una competencia de especies ya que se cuenta con una menor cantidad de grupos (OH) disponibles en el sistema reaccionante (Figura 3.4). De igual forma, con un incremento de temperatura se forman los cristales de ZnO.

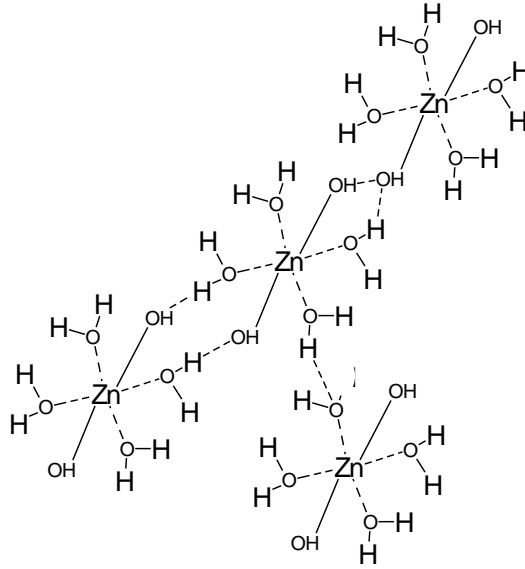


Figura 3.4. Esquema de formación del template del ZnO tipo crisantemo.

- Las extremidades de los crisantemos no son largas, debido a que éstas estructuras tienden a crecer compitiendo entre ellas mismas (la nucleación es más rápida en comparación con las varillas), como se muestra en la siguiente figura:

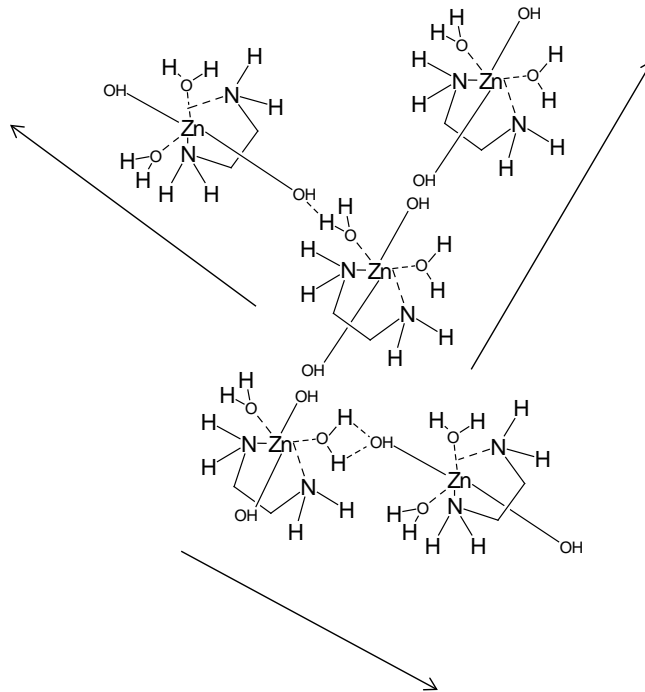


Figura 3.5. Esquema de formación del template del ZnO tipo crisantemo (Extremidades).

### **3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Los resultados observados en la Tabla 3.9 y Tabla 3.10, muestran las micrografías obtenidas por Microscopía electrónica de barrido (SEM), en donde se evidencian los dos tipos de morfologías mencionadas anteriormente: tipo varilla (Tabla 3.9) y tipo crisantemo (Tabla 3.10). Como ya se ha mencionado anteriormente, la tendencia a formar estructuras tipo varilla se debe a una baja velocidad de crecimiento y a la mayor concentración de grupos hidroxilo en comparación con las estructuras tipo crisantemo. Mientras que para las microestructuras tipo crisantemo, se tiene una velocidad de crecimiento alta con una concentración de grupos hidroxilo baja que propicia la existencia de una competencia en la formación de las extremidades. Cabe resaltar en la Tabla 3.10, se muestran las estructuras cristalinas tipo crisantemo con simetría hexagonal evidente en la punta de la varilla.

Tabla 3.9. Micrografías de ZnO tipo varilla.

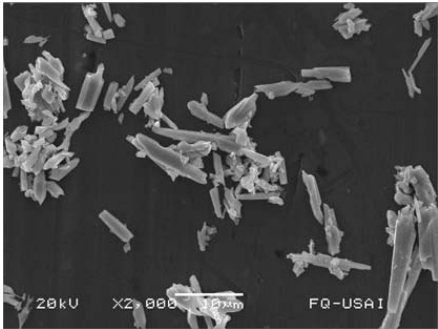
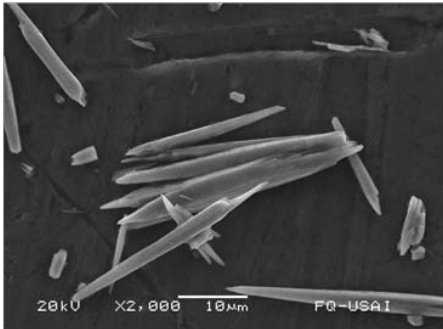
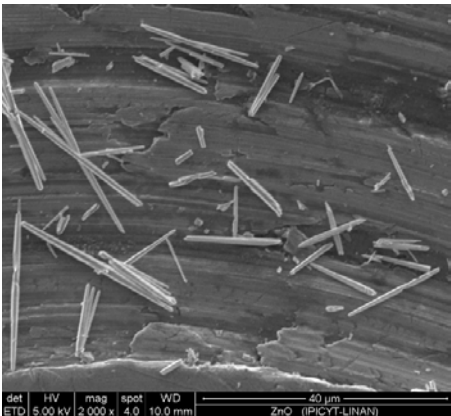
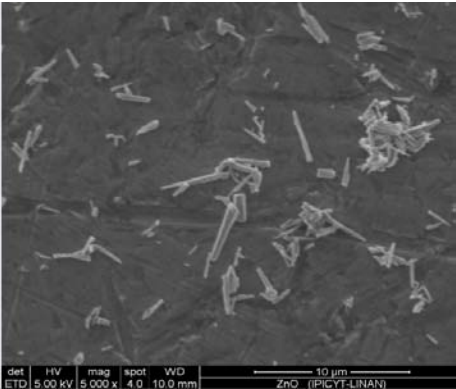
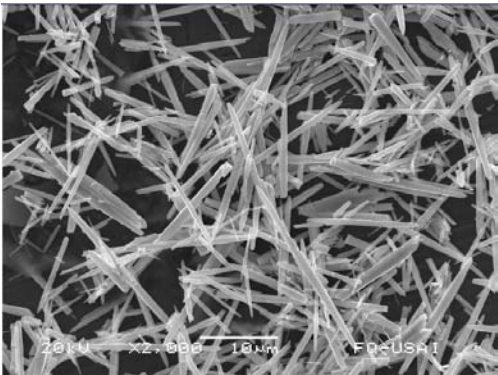
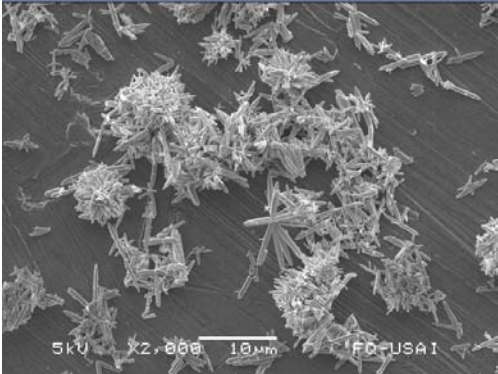
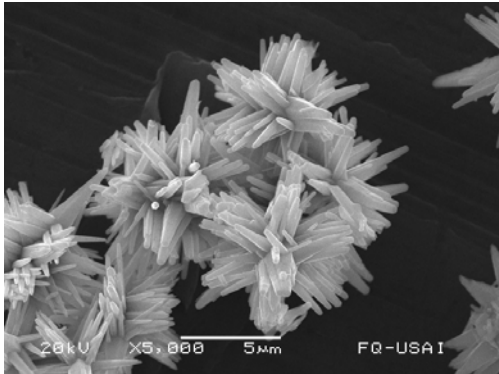
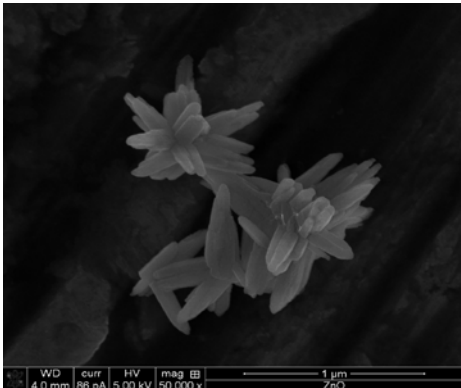
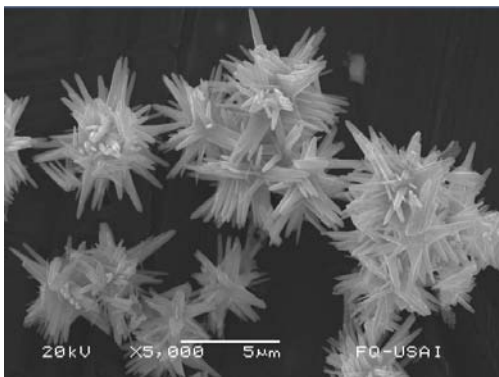
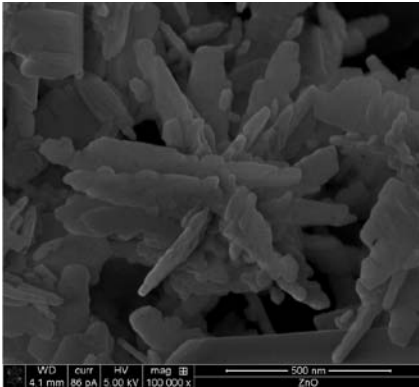
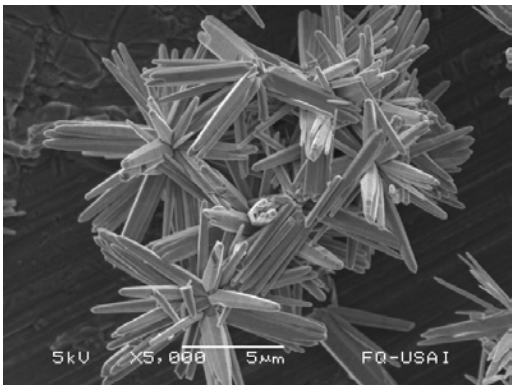
Acetato de cinc dihidratado (0.36 M) y Etilendiamina (1.5 M): Varilla	Acetato de cinc dihidratado (0.18 M) y Etilendiamina (1.5 M): Varilla
0.242 ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/C_2H_8N_2$ )	0.121 ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/C_2H_8N_2$ )
$pH_f$ :10 Exp: 1 $N_{OH_{tot}}$ : 0.053 <b>NA</b>	$pH_f$ 10 Exp: 9 $N_{OH_{tot}}$ : 0.051 <b>NA</b>
$pH_f$ : 12 Exp: 2 $N_{OH_{tot}}$ : 0.090	$pH_f$ 12 Exp: 10 $N_{OH_{tot}}$ : 0.056
	
0.484 ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/C_2H_8N_2$ )	0.242 ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/C_2H_8N_2$ )
$pH_f$ 10 Exp: 3 $N_{OH_{tot}}$ : 0.052	$pH_f$ 10 Exp: 11 $N_{OH_{tot}}$ : 0.039  <b>NA</b>
	
$pH_f$ 12 Exp: 4 $N_{OH_{tot}}$ : 0.083	$pH_f$ 12 Exp: 12 $N_{OH_{tot}}$ : 0.056
	



Tabla 3.10. Micrografías de ZnO tipo crisantemo.

Acetato de cinc dihidratado (0.36 M) y Etilendiamina (0.75 M): crisantemo	Acetato de cinc dihidratado (0.18 M) y Etilendiamina (0.75 M): crisantemo
0.484 ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/C_2H_8N_2$ )	0.242 ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/C_2H_8N_2$ )
$pH_f$ : 10    Exp: 5 $N_{OH_{tot}}$ : 0.034 <b>NA</b>	$pH_f$ : 10    Exp: 13 $N_{OH_{tot}}$ : 0.031 <b>NA</b>
$pH_f$ : 12    Exp: 6 $N_{OH_{tot}}$ : 0.048	$pH_f$ : 12    Exp: 14 $N_{OH_{tot}}$ : 0.041
	
0.967 ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/C_2H_8N_2$ )	0.484 ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/C_2H_8N_2$ )
$pH_f$ : 10    Exp: 7 $N_{OH_{tot}}$ : 0.047	$pH_f$ : 10    Exp: 15 $N_{OH_{tot}}$ : 0.042
	
$pH_f$ : 12    Exp: 8 $N_{OH_{tot}}$ : 0.049	$pH_f$ : 12    Exp: 16 $N_{OH_{tot}}$ : 0.049
	

### 3.4.1 Espectroscopia por dispersión de energía de Rayos X (EDS)

De acuerdo al microanálisis realizado a las microestructuras tipo crisantemo y tipo varilla, se observa una relación atómica de 1 para las estructuras tipo crisantemo justo en la parte central (unión de todas las varillas). Mientras que para las microestructuras tipo varilla su relación atómica (obtenida a partir de la división del porcentaje atómico del oxígeno y del cinc) deber ser mayor a 2, observando que presenta una menor abundancia del ión  $Zn^{2+}$ , en comparación con las microestructuras tipo crisantemo.

Adicionalmente, se confirma la pureza de las microestructuras formadas solo por  $O^{2-}$  y  $Zn^{2+}$ .

Tabla 3.11. Microestructuras de ZnO tipo varilla.

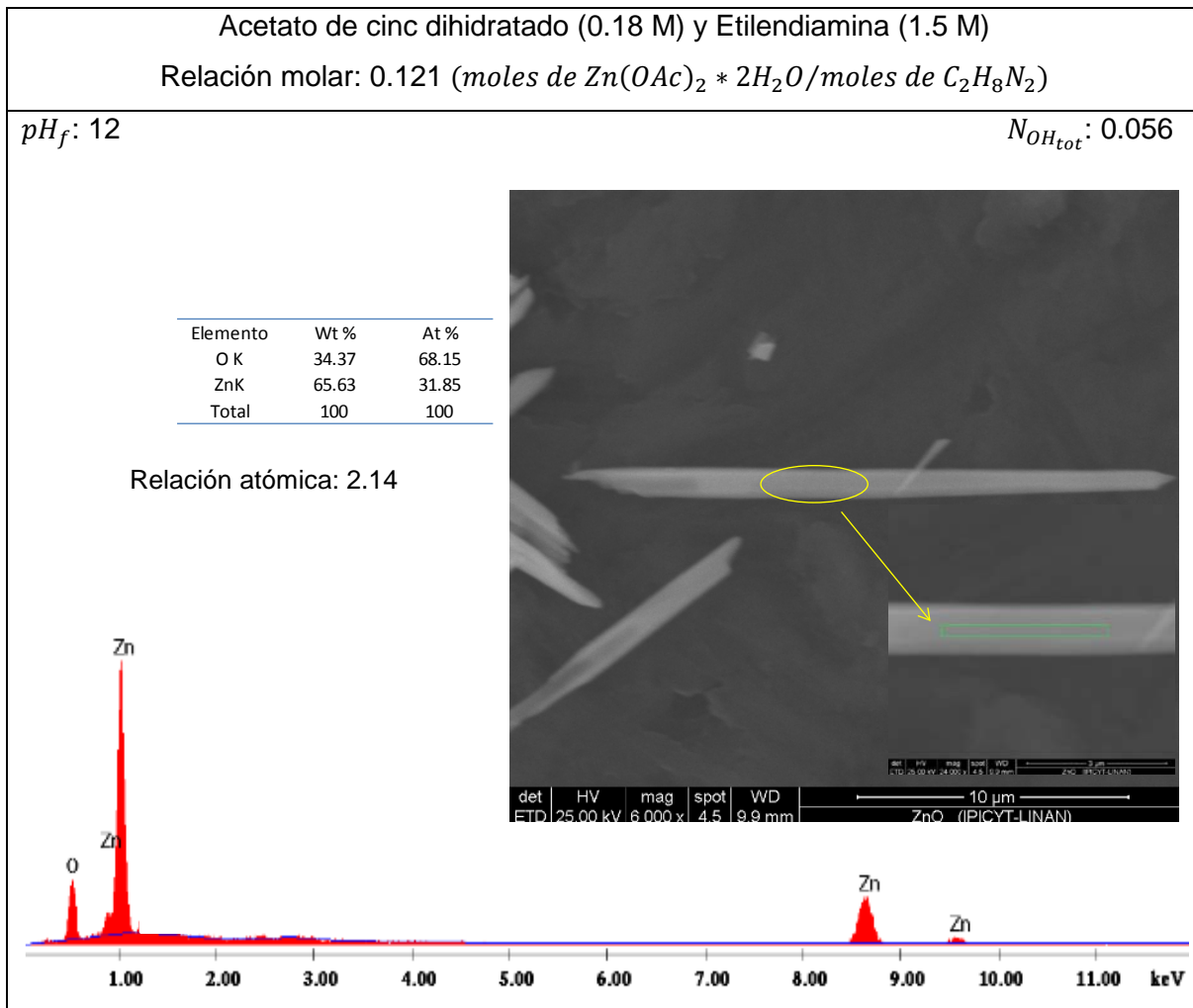
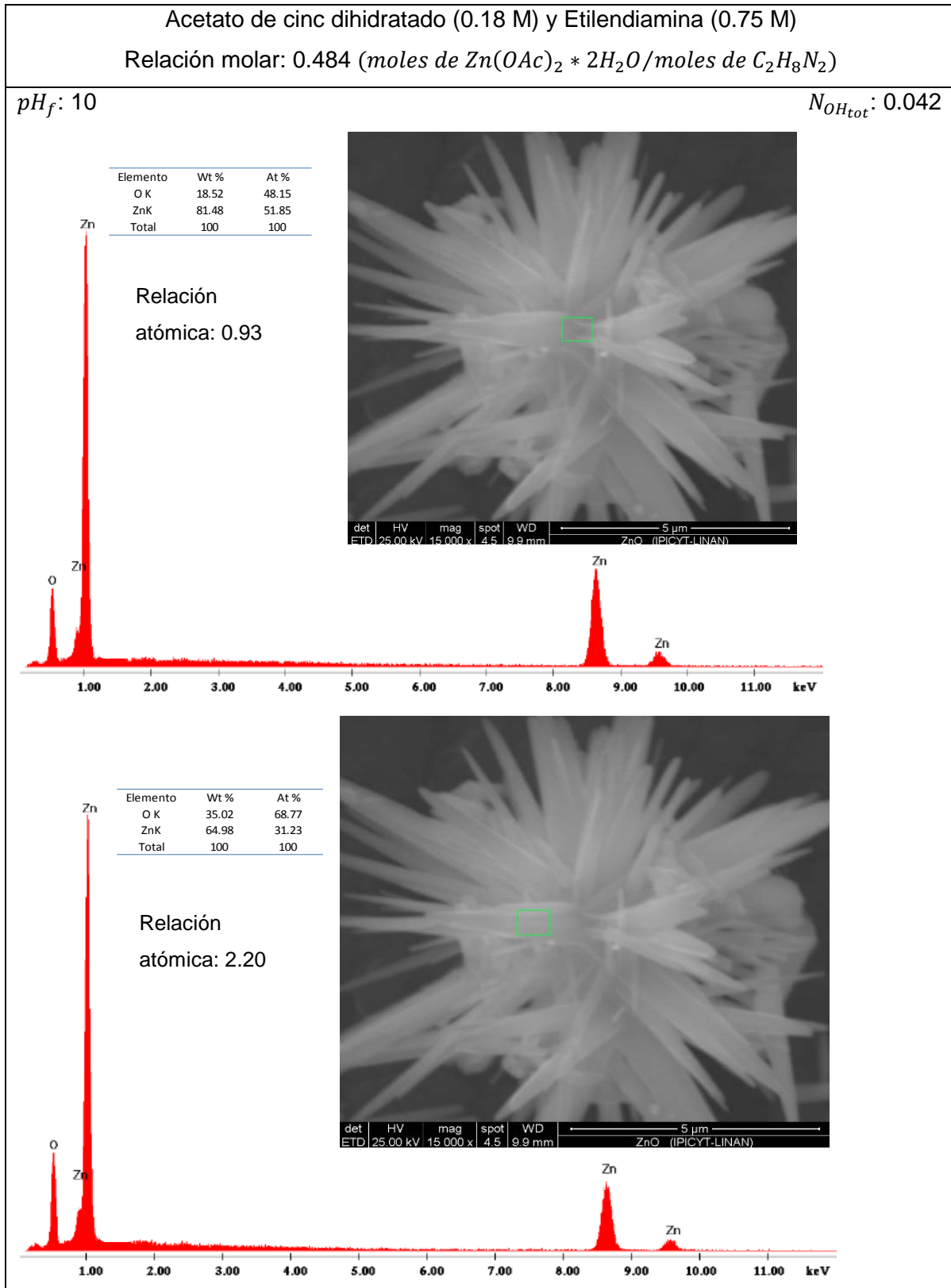


Tabla 3.12. Microestructuras de ZnO tipo crisantemo.



### 3.5 Microscopía electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

El análisis por medio de la Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se realizó sólo para algunas muestras significativas del diseño experimental desarrollado en este trabajo de tesis.

La preparación de la muestra es fundamental para poder realizar las observaciones correspondientes. Para este caso, solo fue necesario dispersar aproximadamente 15 mg de muestra en 2 mL de agua desionizada y sonicar la muestra por 5 min. A continuación se procedió a colocar 1 gota de la solución sobre una rejilla de cobre de 300 mesh y dejar secar por 15 min bajo la luz de una lámpara.

En la Figura 3.7 se muestra la estructura tipo crisantemo, la cual tiene una distancia interplanar de 0.243 nm y cuyo eje de zona es  $[24\bar{2}]$ . Mientras que en la Figura 3.9 se muestra la estructura tipo varilla cuya distancia interplanar es de 0.256 nm con un eje de zona de  $[\bar{2}20]$ .

Los resultados de HRTEM, confirman que las varillas son monocristalinas, con pocos defectos por lo cual se puede determinar el eje de crecimiento.

Acetato de cinc dihidratado (0.36 M) y Etilendiamina (0.75 M)  
Relación molar: 0.967 (*moles de  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ /moles de  $C_2H_8N_2$* )

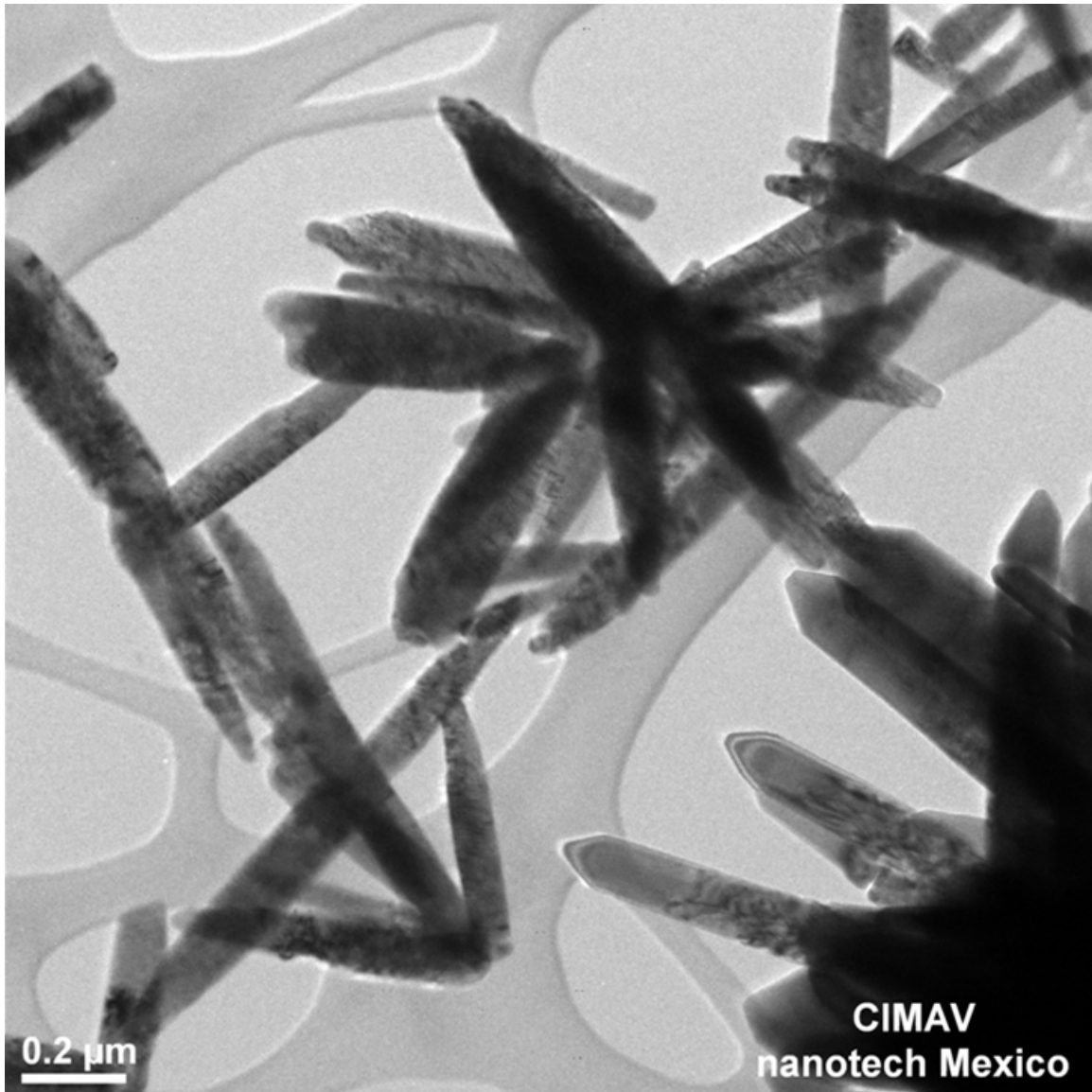


Figura 3.6. Microestructura del ZnO en forma de crisantemo.

Acetato de cinc dihidratado (0.36 M) y Etilendiamina (0.75 M)  
Relación molar: 0.967 (moles de  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  / moles de  $C_2H_8N_2$ )

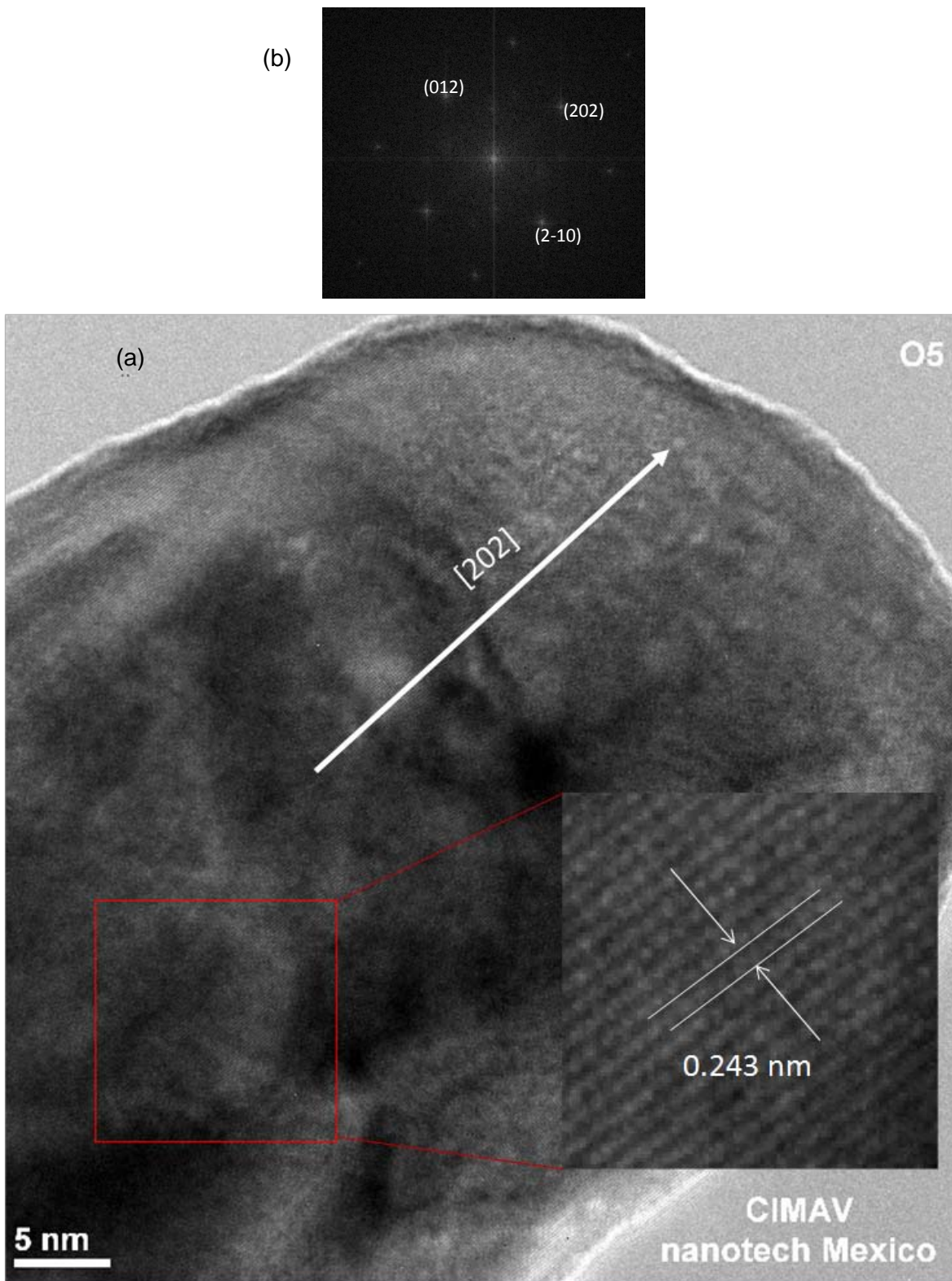


Figura 3.7. (a) Micrografía de HRTEM de la microestructura tipo crisantemo, (b) Transformada de Fourier.

Acetato de cinc dihidratado (0.36 M) y Etilendiamina (1.5 M)  
Relación molar: 0.242 (moles de  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  / moles de  $C_2H_8N_2$ )

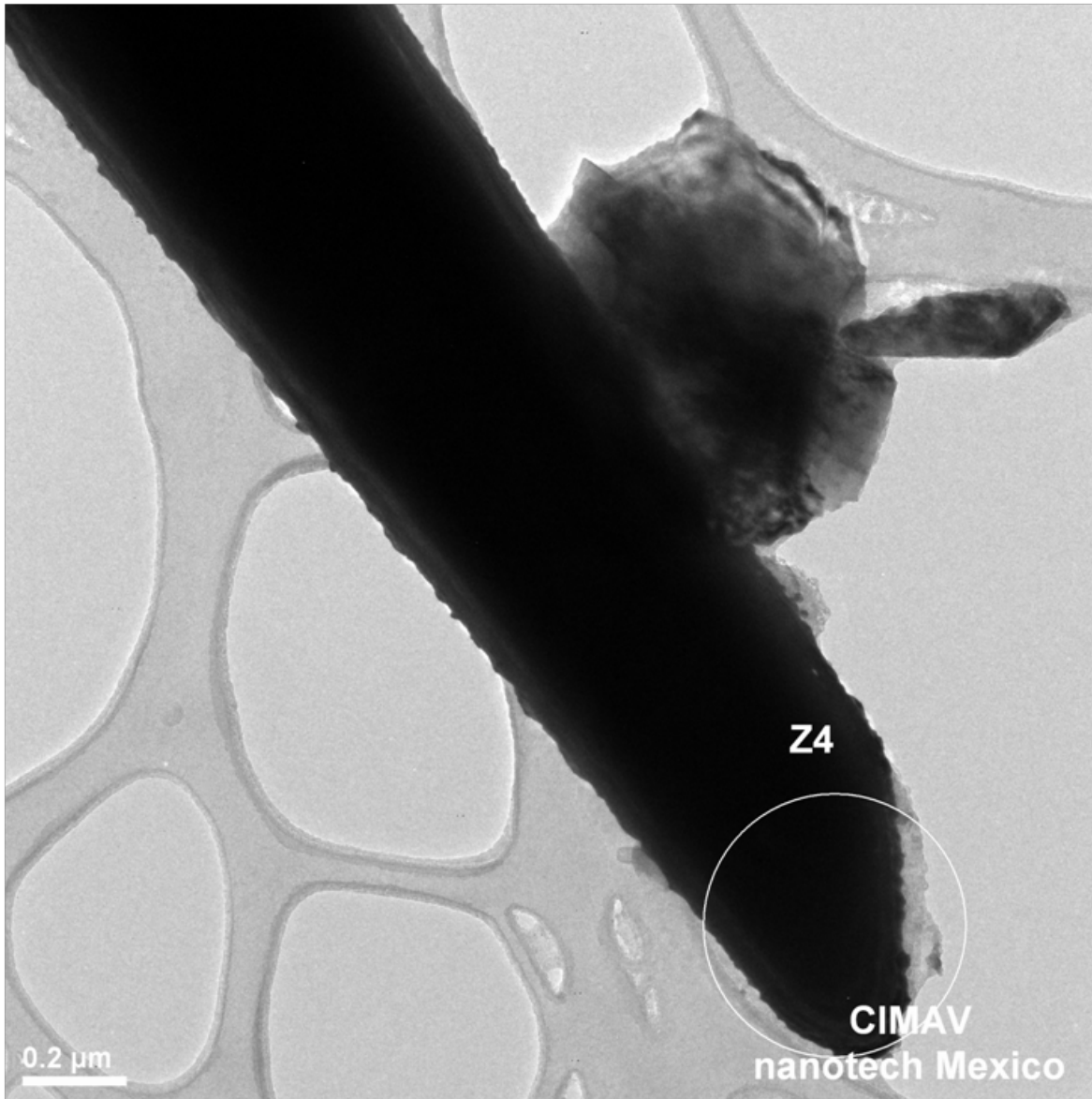


Figura 3.8. Microestructura del ZnO en forma de varilla

Acetato de cinc dihidratado (0.36 M) y Etilendiamina (1.5 M)  
Relación molar: 0.242 (moles de  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  / moles de  $C_2H_8N_2$ )

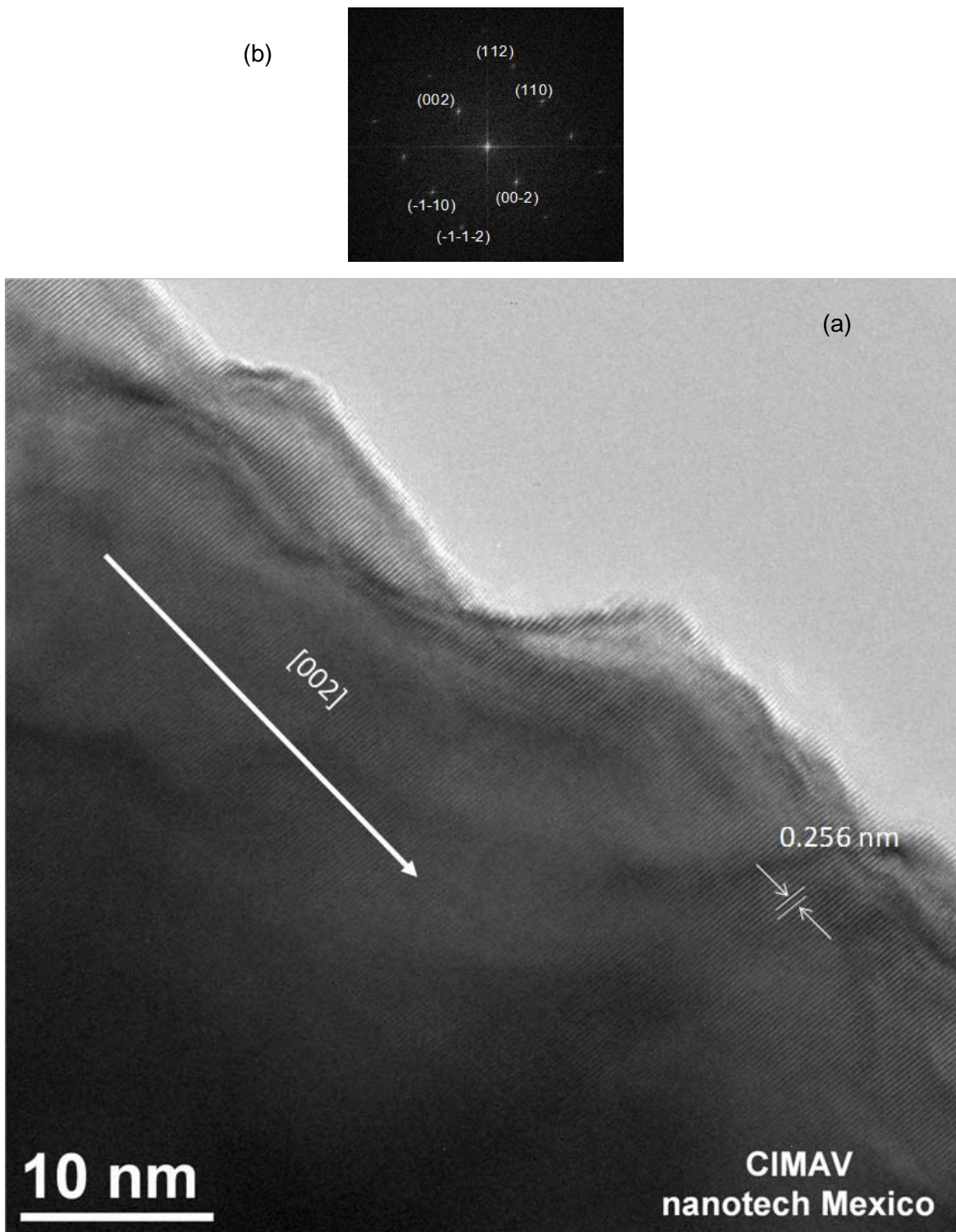


Figura 3.9. (a) Micrografía de HRTEM de la microestructura tipo varilla, (b) Transformada de Fourier.



En la Figura 3.10 se observa que las microestructuras tipo varilla tienen pocos defectos y cuyo eje de zona es [020].

Acetato de cinc dihidratado (0.36 M) y Etilendiamina (1.5 M)  
Relación molar: 0.242 (*moles de  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  / moles de  $C_2H_8N_2$* )

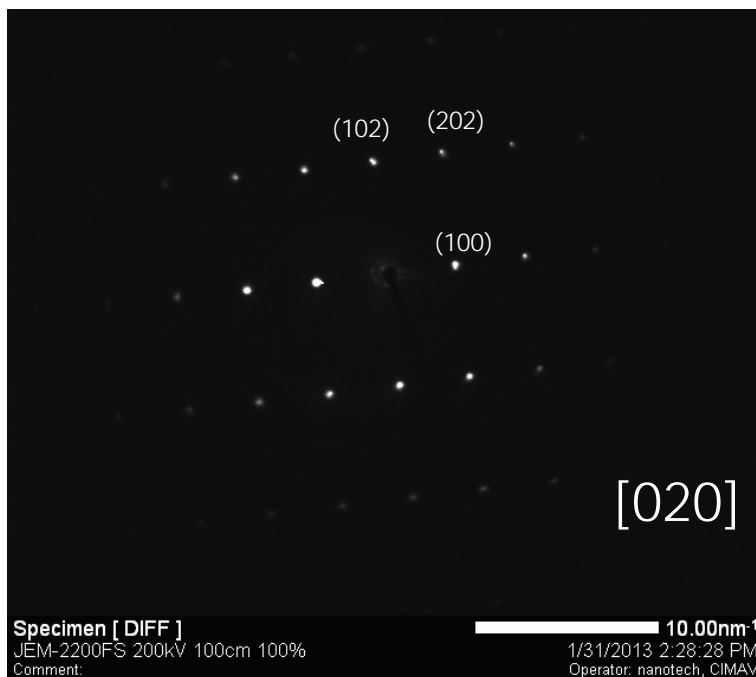


Figura 3.10. Patrón de difracción de la microestructura tipo varilla.

### 3.6 Análisis de tamaño de partícula

En la Tabla 3.13 se muestra el tamaño de partículas de las diferentes estructuras sintetizadas por medio del método hidrotermal, se realizaron en promedio 320 mediciones por muestra. Como se puede observar las estructuras tipo varilla son más largas en comparación con las estructuras tipo crisantemo. Y se debe a que tienen una menor concentración de etilendiamina y por ende poseen una menor concentración del número de moles totales de grupo hidroxilo reportado en la Tabla 3.6.

Tabla 3.13. Tamaño de partícula de las estructuras sintetizadas.

Acetato de cinc dihidratado		0.36 M		0.18 M	
		1.5 M		1.5 M	
Etilendiamina		$\mu\text{m}$		$\mu\text{m}$	
		Longitud	Ancho	Longitud	Ancho
Varilla	Exp: 1	-	-	Exp: 13	-
	Exp: 2	7.03	1.29	Exp: 14	19.71
	Exp: 3	9.6	0.78	Exp: 15	-
	Exp: 4	1.77	0.3	Exp: 16	10.78

Acetato de cinc dihidratado		0.36 M		0.18 M	
		0.75 M		0.75 M	
Etilendiamina		$\mu\text{m}$		$\mu\text{m}$	
		Longitud	Ancho	Longitud	Ancho
Crisantemo	Exp: 5	-	-	Exp: 9	-
	Exp: 6	2.84	0.4	Exp: 10	3.11
	Exp: 7	1	0.12	Exp: 11	2.9
	Exp: 8	0.92	0.13	Exp: 12	8.03

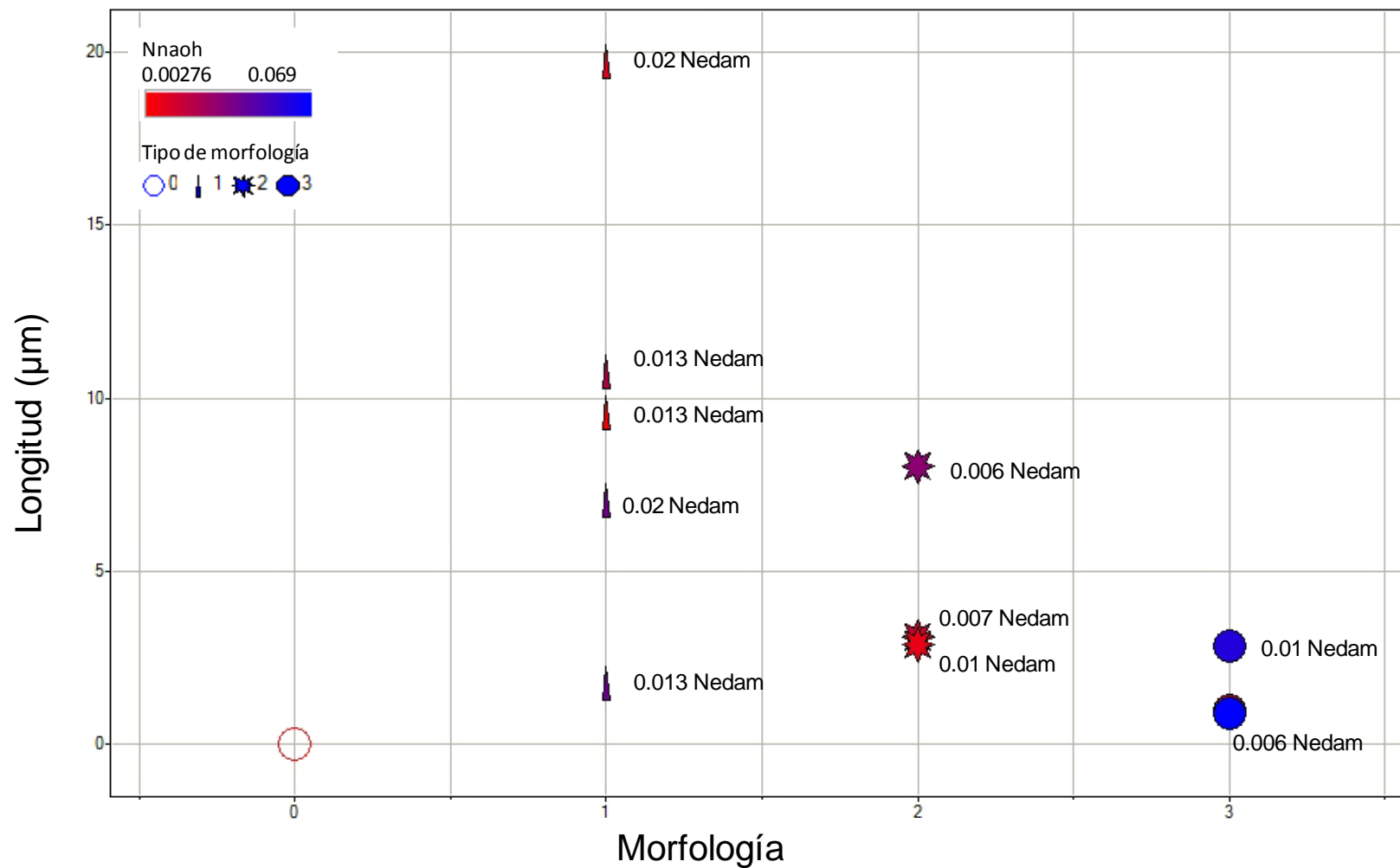
En la Figura 3.11, para las estructuras tipo varilla se observa que conforme aumenta el número de moles de etilendiamina incrementa la longitud del cristal. Cabe destacar que en las estructuras tipo crisantemo sucede lo contrario, debido a que estas estructuras tienden a crecer compitiendo entre ellas y no permiten que sean muy largas las extremidades del crisantemo.

A partir del diseño experimental (Figura 2.2) y observando las siguientes figuras (Figura 3.12 a la Figura 3.15), se logran identificar claramente cuatro zonas posibles para la generación de las diferentes microestructuras del ZnO:

- Zona roja (inerte), corresponde a la ausencia de NaOH durante la síntesis. Y como consecuencia no tenemos una formación de cristales, solo se tienen presentes complejos de coordinación.
- Zona azul, se cuenta con un exceso del número de moles de NaOH y una baja concentración de moles de etilendiamina en el sistema. Se presenta la tendencia a formar aglomerados.
- Zona verde, se presenta cuando tenemos un equilibrio molar tanto de etilendiamina como de NaOH.

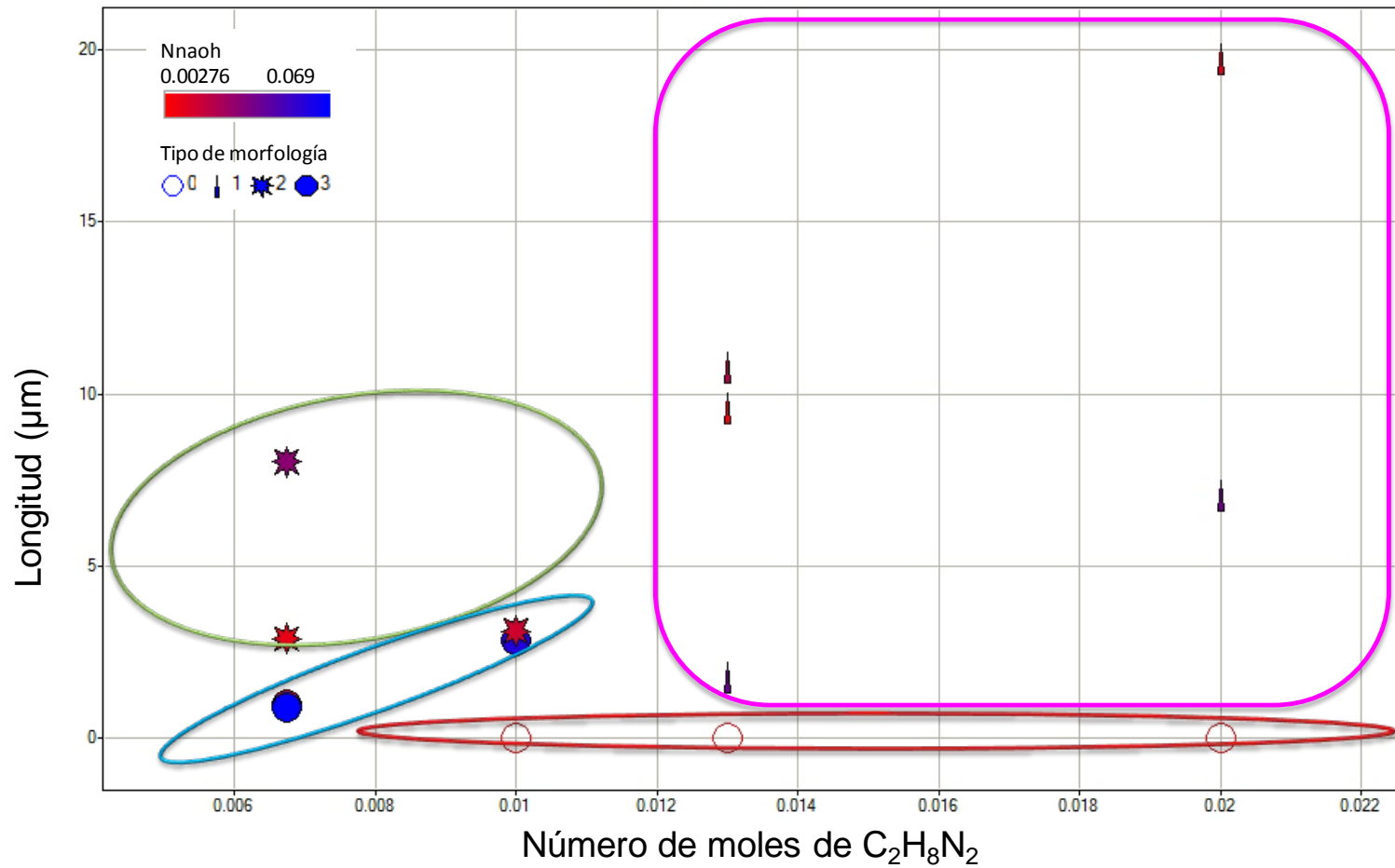
- Zona rosa, tenemos un incremento en el número de moles de etilendiamina y se cuenta una mayor predisposición a incrementar la longitud de la varilla.

Cabe resaltar que a partir de la Figura 3.11 hasta la Figura 3.14, se muestran en la esquina superior izquierda el número de moles de NaOH agregados para cada experimento y cuyo valor se denota por la escala de color la cual empieza en color rojo con 0.0027 y termina en 0.69 moles de NaOH en color azul. Para la Figura 3.15, se muestra una escala semejante, solo que ahora se denota el número de moles de etilendiamina.



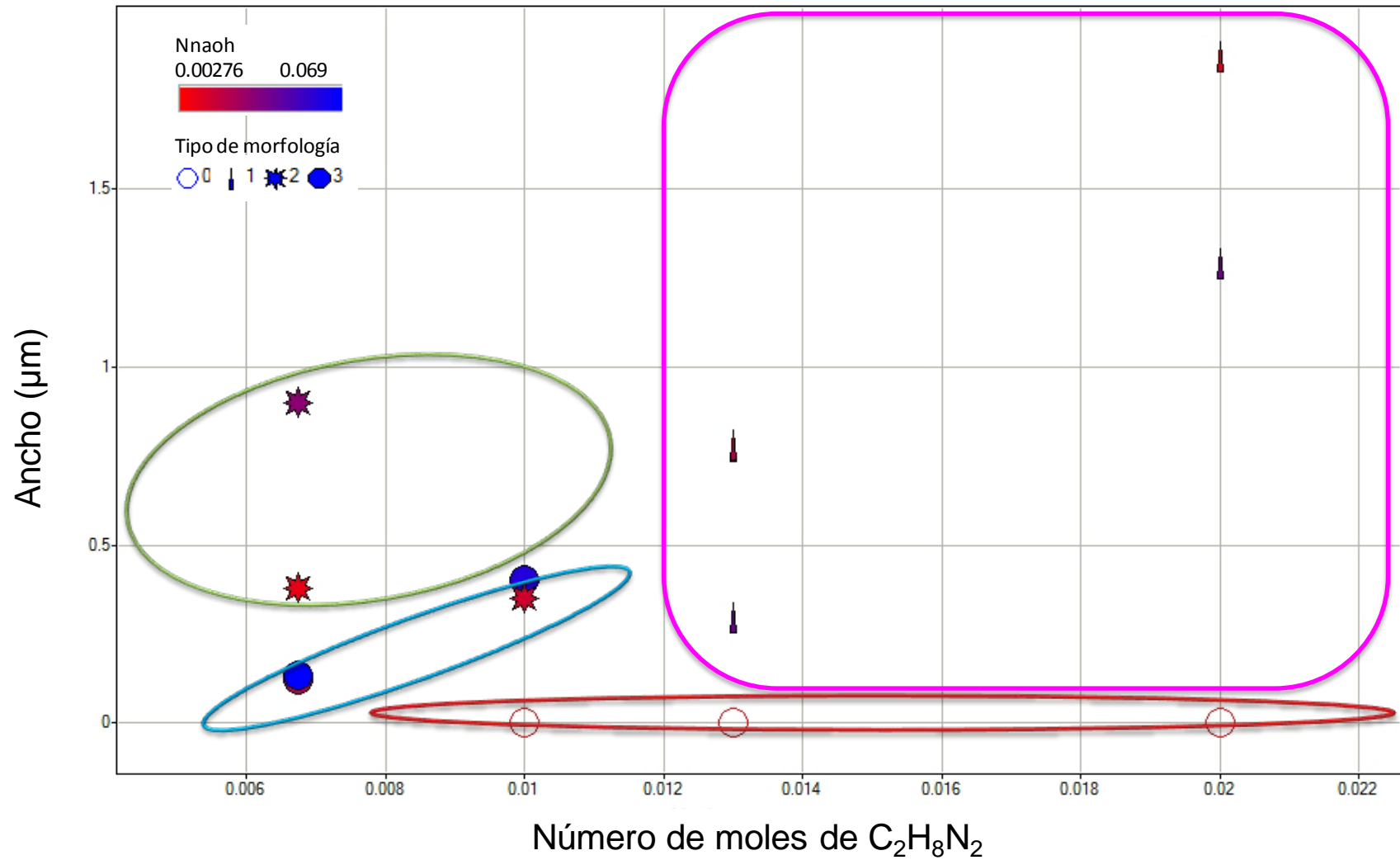
0 NA, 1 Varilla, 2 Crisantemo, 3 Aglomerado.

Figura 3.11. Resultados de la síntesis de ZnO a 92 °C, 24 h.



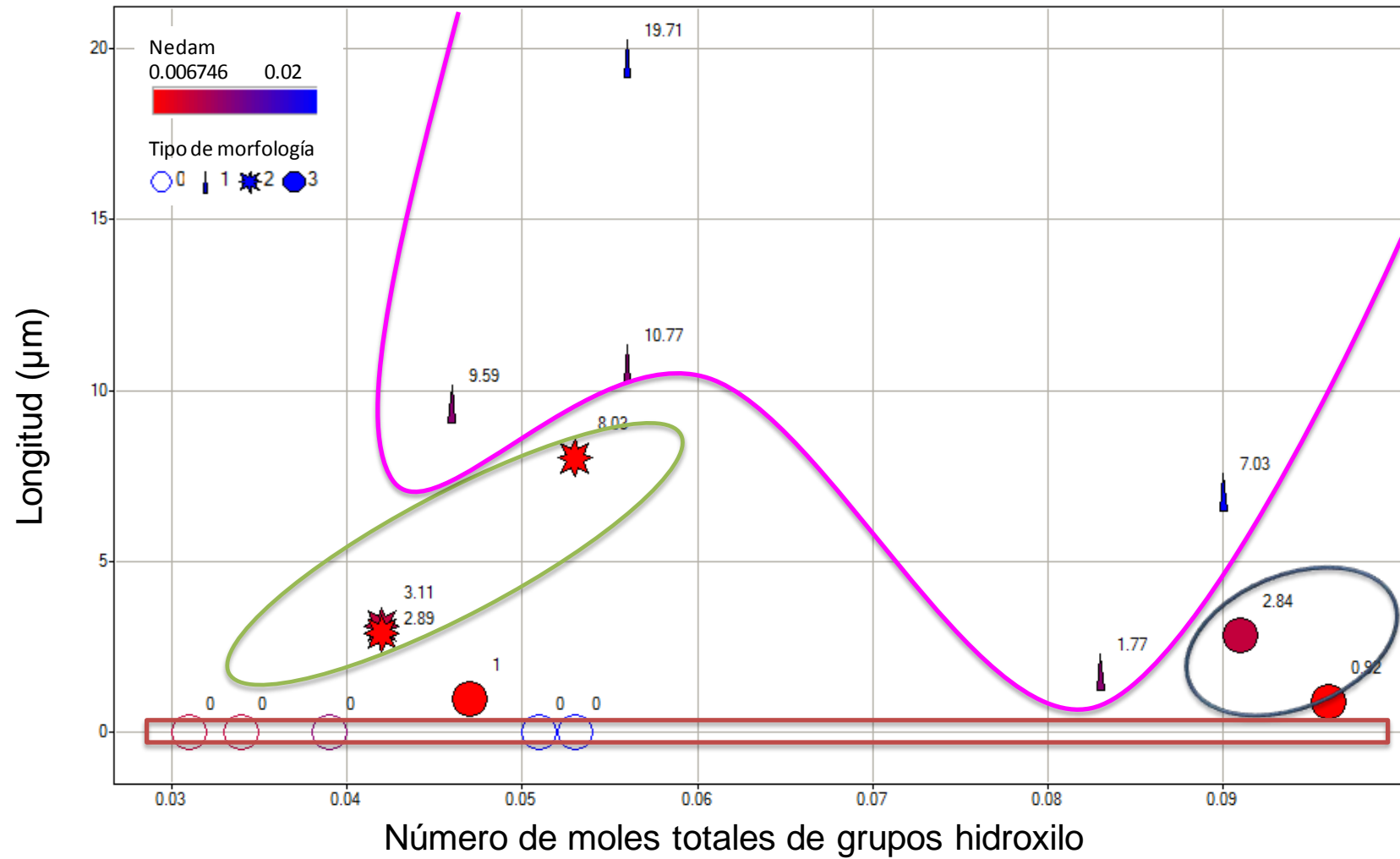
0 NA, 1 Varilla, 2 Crisantemo, 3 Aglomerado.

Figura 3.12. Variación de la longitud de la microestructura de ZnO en función del número de moles de etilendiamina.



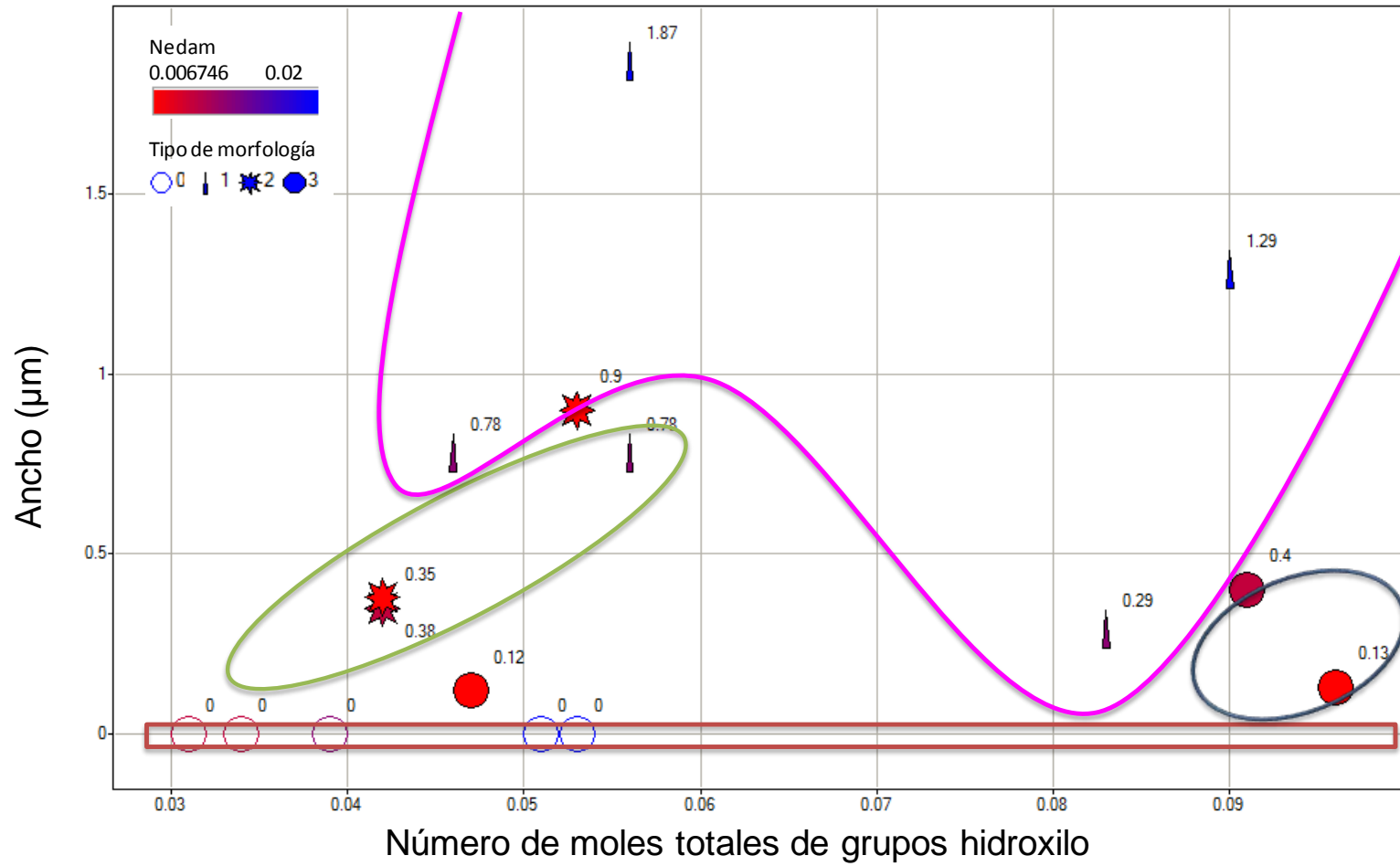
0 NA, 1 Varilla, 2 Crisantemo, 3 Aglomerado.

Figura 3.13. Variación del ancho de la microestructura de ZnO en función del número de moles de etilendiamina.



0 NA, 1 Varilla, 2 Crisantemo, 3 Aglomerado.

Figura 3.14. Crecimiento de ZnO considerando el número total de moles de grupos hidroxilo.



0 NA, 1 Varilla, 2 Crisantemo, 3 Aglomerado.

Figura 3.15. Crecimiento de ZnO considerando el número total de moles de grupos hidroxilo y su efecto en el ancho de la microestructura.



Otra forma de poder visualizar el mapa global para la síntesis de ZnO @92 °C, 24 h, es considerando el número de moles totales de grupos hidroxilo (Tabla 3.6), como se muestra en la Figura 3.14 y Figura 3.15. En este caso, para una misma concentración de moles de etilendiamina tenemos dos tipos de estructuras: crisantemo y aglomerado (color rojo intenso), y cuya única diferencia entre ellas y las estructuras tipo varilla es la concentración total de grupos hidroxilo la cual debe de ser menor a 0.05 moles de grupo hidroxilo para las estructuras tipo crisantemo.

## Capítulo 4

### 4. Conclusiones y recomendaciones

- Los materiales estudiados fueron identificados como cristales de ZnO hexagonal tipo wurzita.
- A partir de los resultados de los difractogramas de Rayos X, se observa que para una concentración alta (0.36 M) de acetato de cinc dihidratado la reflexión más intensa es (101). Sin importar la variación en la concentración de etilendiamina. Mientras que a una concentración media (0.18 M) de acetato de cinc y cuya concentración de etilendiamina es 1.5 M, existe una competencia entre las reflexiones (100) y (101).
- En las estructuras tipo varillas, conforme se aumenta el número de moles de etilendiamina incrementa la longitud del cristal. Cabe destacar que en las estructuras tipo crisantemo sucede lo contrario. Debido a que estas estructuras tienden a crecer compitiendo entre ellas y no permiten que sean muy largas las extremidades del crisantemo. Logrando de esta manera, impactar en la escala nano sobre el ancho de la microestructura, tanto para varillas como crisantemos.
- Se logran identificar claramente cuatro zonas posibles para la generación de las diferentes microestructuras del ZnO: varillas, crisantemos, aglomerados y la zona inerte.
  - Zona roja (inerte), corresponde a la ausencia de NaOH durante la síntesis. Y como consecuencia no tenemos una formación de cristales.
  - Zona azul, se cuenta con un exceso del número de moles de NaOH y una baja concentración de moles de etilendiamina en el sistema. Se presenta una tendencia a formar aglomerados.
  - Zona verde, se presenta cuando tenemos las mismas concentraciones molares tanto de etilendiamina como de hidróxido de sodio. Y por lo tanto, tenemos como resultado estructuras tipo crisantemo.

- Zona rosa, tenemos un incremento en el número de moles de etilendiamina y se cuenta una mayor predisposición a incrementar la longitud de la varilla.

### *Recomendación*

Realizar un estudio exploratorio para una concentración dada para poder visualizar el efecto del incremento de la temperatura (Método hidrotermal multi-energético, empleando microondas). Ya que de acuerdo a la literatura, al incrementar la temperatura logramos hacer que la nucleación sea muy rápida de tal modo, que las dimensiones de la microestructura logren disminuir en sus tres dimensiones.

## 5. Referencias bibliográficas

1. Look, D.C., et al., *The Future of ZnO Light Emitters*. Physica status solidi (a), 2004. 201(10): p. 2203 - 2212.
2. Ozin, G.A., A.C. Arsenault, and L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*. 2nd ed, ed. R. Publishing. 2009, UK.
3. Beverskog, B. and I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix Diagrams for Zinc at 25-300°C*. Corrosion Science, 1997. 39(1): p. 107-114.
4. Putri, A.A., T.D. Wahyuningsih, and I. Kartini, *Hydrothermal Synthesis of Rod and Chrysanthemum Like Nanostructured ZnO*. Indo. J. Chem, 2011. 2: p. 131-134.
5. Samanta, P.K., et al., *Visible Emission from ZnO Nanorods Synthesized by a Simple Wet Chemical Method*. International Journal of NanoScience and Nanotechnology, 2009. 1: p. 81-90.
6. Ni, Y.-h., et al., *Hydrothermal Preparation and Optical Properties of ZnO Nanorods*. Materials Science and Engineering, 2005. B 121 p. 42-47.
7. Feng, X., G. Hu, and J. Hu, *Solution-Phase Synthesis of Metal and/or Semiconductor Homojunction/Heterojunction Nanomaterials*. The Royal Society of Chemistry, 2011. 3: p. 2099-2117.
8. Lee, S., et al., *ZnO Nanoparticles with Controlled Shape and Sizes Prepared Using a Simple Polyol Synthesis*. Superlattices and microstructures, 2008. 43: p. 330-339.
9. Verink, E.D., *Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagrams*, in *Uhlig's Corrosion Handbook*, I. John Wiley & Sons, Editor. 2000: Gainesville, Florida.
10. Chen, H., et al., *Hydrothermally Grown ZnO Micro/Nanotube Arrays and Their Properties*. Nanoscale Research Letters, 2010. 5: p. 570-575.
11. Mansoori, G.A., et al., *Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications (Topics in Applied Physics)*, in *Zinc Oxide Nanorod Arrays: Properties and Hydrothermal Synthesis*, Springer, Editor. 2007: USA.
12. Lin, D., et al., *Growth of ZnO Nanorod Arrays on Soft Substrates by Hydrothermal Process*. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2007. 17: p. s721-s724.

13. Lu, J.G., P. Chang, and Z. Fan, *Quasi-One-Dimensional Metal Oxide Materials—Synthesis, Properties and Applications*. Materials Science and Engineering R, 2006: p. 49-91.
14. Klingshirn, C.F., et al., *Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Materials Science, ed. Springer. 2010, New York.
15. Crystallography, I.T.f., *International Tables for Crystallography*. Fifth ed, ed. T. Hahn. Vol. A Space-group symmetry. 2006: Springer.
16. Winter, M. *WebElements: The Periodic Table on The WWW*. 1993-2012 [cited; Available from: <http://www.webelements.com/zinc/uses.html>].
17. Izyumskaya, N., et al., *Preparation and Properties of ZnO and Devices*. Physica Status Solidi b, 2007: p. 1439-1450.
18. Wang, Z.L., *ZnO Nanowire and Nanobelt Platform for Nanotechnology*. Materials Science and Engineering R, 2009. 64: p. 33-71.
19. Baviskar, P.K., et al., *Controlled Synthesis of ZnO Nanostructures with Assorted Morphologies Via Simple Solution Chemistry*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. 551: p. 233-242.
20. Dai, Z.R., Z.W. Pan, and Z.L. Wang, *Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation*. Advanced Functional Materials, 2003. 13: p. 9-24.
21. Albella, J.M., et al., *Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de preparación y caracterización*, ed. CSIC. 1998, España.
22. Yoshimura, K.B.M., *Handbook of Hydrothermal Technology*. Second ed, ed. Elsevier. 2013, Waltham, MA. 779.
23. Morey, G.W. and P. Niggli, *The Hydrothermal Formation of Silicates* Journal of American Chemical Society, 1913. 35: p. 1086-1130.
24. Rabenau, A., *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1985. 24: p. 1026-1040.
25. Byrappa, K., *Hydrothermal Growth of Crystals*. Oxford, ed. P. Press. 1992, UK.
26. Yoshimura, M. and H. Suda, *Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future*, in P.W. Hydroxyapatite and Related Materials, CRC Press, Inc, ed. B.C. Brown. 1994, Boca Raton, FL.
27. Ohshima, E., et al., *Growth of the 2-in-Size Bulk ZnO Single Crystals by the Hydrothermal Method*. Crystal Growth, 2004. 260: p. 166-170.

28. Joo, J., et al., *Face-Selective Electrostatic Control of Hydrothermal Zinc Oxide Nanowire Synthesis*. 2011, Nature Materials. p. 1-29.
29. Demazeau, G., *Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials*. Materials Chemistry, 1998. 9: p. 15-18.
30. Giri, P.K., et al., *High-Yield Chemical Synthesis of Hexagonal ZnO Nanoparticles and Nanorods with Excellent Optical Properties*. Nanoscience and nanotechnology, 2011. 11: p. 1-6.
31. Kiomarsipour, N. and R.S. Razavi, *Characterization and optical property of ZnO nano-,submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale*. Superlattices and Microstructures, 2012. 52: p. 704-710.
32. Pal, U. and P. Santiago, *Controlling the Morphology of ZnO Nanostructures in a Low-Temperature Hydrothermal Process*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109: p. 15317-15321.
33. Trejo, M., et al., *Synthesis and Growth Mechanism of One-Dimensional Zn/ZnO Core-Shell Nanostructures in Low-Temperature Hydrothermal Process*. Crystal Growth & Design, 2009. 9(7): p. 3024-3030.
34. Chang, R., *Química*. 10 ed, ed. M.G. Hill. 2010, New York. 1148.
35. Spencer, J.N., G.M. Bodner, and L.H. Rickard, *Química: Estructura y Dinámica*, ed. CECSA. 2000, México. 754.
36. Narges, K. and R.R. Shoja, *Hydrothermal synthesis and optical property of scale- and spindle-like ZnO*. Ceramics International, 2013. 39: p. 813-818.
37. Wulfsberg, G., *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*. 1991, California: University Science Books. 435.
38. Xu, S. and Z.L. Wang, *One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties*. Nano Research, 2011. 4: p. 1013-1098.
39. ChemicalBook. *Zinc Acetate Dihydrate (5970-45-6)*. 2008 [cited; Available from: [http://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB5140187\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB5140187_EN.htm)].
40. Castellan, G.W., *Fisicoquímica*. 2 ed, ed. Pearson. 1987, México. 1057.
41. Summers, D.B., *Manual de Química, Tablas, Constantes, Formulas e Información general*. 1983: Grupo Editorial Iberoamericana. 107.
42. Clever, H.L., M.E. Derrick, and S.A. Johnson, *The Solubility of Some Sparingly Soluble Salts of Zinc and Cadmium in Water and in Aqueous Electrolyte Solutions*. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 1992. 21(5): p. 941-966.
43. Huntsman, *Ethylenediamine (EDA)*. 2009. p. 2.

- 
44. Kumar, R.S., et al., *Effect of Aluminum Doping on the Structural and Luminescent Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Wet Chemical Method*. *Physica E*, 2011. 43: p. 1166-1170.
  45. Ovalle-Marroquín, P., J. Gómez-Lara, and S. Hernández-Ortega, *Octahedral Arrangement of Trans-bis(diphenyl-propanedionato)bis(o-phenylenediamino)zinc(II)*. *Acta Crystallographica, Section E*, 2002. 58: p. m269-m271.
  46. Janssens, K., *X-ray based methods of analysis*, in *Comprehensive Analytical chemistry XLII*, E.B. V, Editor. 2004.
  47. JEOL, *JEM-1200EX ELECTRON MICROSCOPE*, J. LTD, Editor: Tokyo Japan.
  48. Basolo, F. and R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, ed. E.R.S. A. 1980, España. 174.

## Apéndice A: Técnicas de caracterización

Uno de los principales desafíos para los investigadores en el campo de la nanociencia y la nanotecnología es la disponibilidad de instrumentos capaces de observar, analizar y manipular los materiales a nivel microscópico. Con la finalidad de visualizar las potenciales aplicaciones de estos nuevos materiales, es fundamental entender sus propiedades físico-químicas, estructurales y morfología entre otras.

### 1. Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda en el rango de alrededor de 10 a 0.01 nm, lo cual coincide con el orden de magnitud de la distancia característica entre átomos dentro de un sólido [46].

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa origina una dispersión coherente (difracción). Cuando, los rayos X son difractados por el entorno de un cristal, tienen lugar interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados. A este fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas dispersadas por los átomos del material se le conoce como difracción.

Para observar la difracción en sólidos se requiere que:

- 1) La longitud de onda de la radiación electromagnética empleada sea cercana o igual al espaciado entre los átomos y
- 2) Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva que hace posible la caracterización estructural y microestructural de los materiales; además permite identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y medir propiedades estructurales como tamaño de grano, distancia interplanar, direcciones preferenciales de crecimiento y defectos estructurales e incluso crecimiento preferencial en una dirección (texturas).



La XRD se produce cuando los electrones que se mueven rápidamente y golpean un blanco sólido (generalmente se utiliza Cu o Mo) formando un ángulo theta (Figura 1.1), una porción del haz de rayos x es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde nuevamente una porción es dispersada; la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente. Al final, su energía cinética se transforma en radiación

NOTA: La longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones. Por lo general, se emplean filtros o monocromadores con la finalidad de obtener una longitud de radiación bien definida.

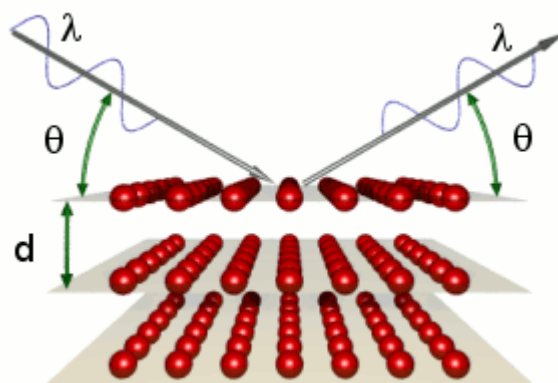


Figura 1.1 Difracción de rayos x.

La diferencia observada en los patrones de DRX para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina. Si el ángulo de difracción es  $2\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y difractado, la intensidad difractada por cada conjunto de planos idéntico es medida como una función de  $\theta$  y la orientación de la muestra, lo cual proporciona el patrón de difracción correspondiente.

La diferencia de camino para los rayos reflejados en dos planos sucesivos separados por una distancia "d" determina la diferencia de fase de los campos eléctricos de las ondas provenientes de estos planos y por lo tanto la posibilidad de obtener interferencia constructiva. Si  $\theta$  es el ángulo de incidencia, la diferencia de camino óptico es  $2d\text{Sen}\theta$ . Para que la interferencia entre estos dos rayos sea constructiva y por lo tanto origine un

máximo de intensidad, la diferencia de camino debe ser un número entero  $8n$ ) de veces la longitud de onda del haz incidente ( $\lambda$ )

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

La expresión se conoce como la Ley de Bragg.

Puesto que cada máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material, los máximos de intensidad de los difractogramas permiten identificar al material y su estructura cristalina.

A continuación se muestran las fichas de difracción de rayos x para el ZnO.

36-1451		Wavelength= 1.5405981			
ZnO	$2\theta$	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.770	57	1	0	0
	34.422	44	0	0	2
	36.253	100	1	0	1
Zincite, syn	47.539	23	1	0	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.		
	56.603	32	1	1	0
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	I/lorr.:			
	62.864	29	1	0	3
	66.380	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	67.983	23	1	1	2
	69.100	11	2	0	1
	72.562	2	0	0	4
	76.955	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)				
a: 3.24982(9)	b:	c: 5.20661(15)	A:	C: 1.6021	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:	
Ref: Ibid.	81.370	1	1	0	4
	89.607	7	2	0	3
	92.784	3	2	1	0
	95.304	6	2	1	1
	98.613	4	1	1	4
	102.946	2	2	1	2
	104.134	5	1	0	5
Dx: 5.675	Dm:	SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 , 29)			
	107.430	1	2	0	4
	110.392	3	3	0	0
$\epsilon\alpha$ :	$\eta\alpha\beta$ : 2.013	$\epsilon\gamma$ : 2.029	Sign: + 2V:		
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504	116.279	8	2	1	3
	121.572	4	3	0	2
	125.188	1	0	0	6
	133.932	3	2	0	5
Color: Colorless	136.520	1	1	0	6
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite SuperGroup, 2H Group. Also called: chinese white, zinc white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	138.513	2	2	1	4
	142.918	3	2	2	0



Entry # 00-036-1451

*Phase classification*

Name Zinc Oxide  
 Mineral Name Zincite, syn  
 Formula ZnO  
 Pearson symbol hp4  
 Quality \* (Excellent)

*Bibliographic data**Publication Reference*

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paratzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C.,  
 Powder Diffraction **1**, 76 (1986)

*Crystal structure**Published crystallographic data*

Space group P63mc (186)  
 Crystal system hexagonal  
 Cell parameters a=3.24982 Å c=5.20661 Å  
 Cell volume 47.62 Å<sup>3</sup>  
 Z 2

*Diffraction data**Published diffraction lines*

d [Å]	Int.	h	k	l
2.8143	57.0	1	0	0
2.6033	44.0	0	0	2
2.4759	100.0	1	0	1
1.9111	23.0	1	0	2
1.6247	32.0	1	1	0
1.4771	29.0	1	0	3
1.4071	4.0	2	0	0
1.3782	23.0	1	1	2
1.3582	11.0	2	0	1
1.3017	2.0	0	0	4
1.2380	4.0	2	0	2
1.1816	1.0	1	0	4
1.0931	7.0	2	0	3
1.0638	3.0	2	1	0
1.0423	6.0	2	1	1
1.0159	4.0	1	1	4
0.9846	2.0	2	1	2
0.9766	5.0	1	0	5
0.9556	1.0	2	0	4
0.9381	3.0	3	0	0
0.9069	8.0	2	1	3
0.8826	4.0	3	0	2
0.8677	1.0	0	0	6
0.8370	3.0	2	0	5
0.8293	1.0	1	0	6
0.8237	2.0	2	1	4
0.8125	3.0	2	2	0

*Experimental*

*Physical Properties*  
 Color Colorless

## 2. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La caracterización y manipulación de microestructuras individuales requiere no solo de una extrema sensibilidad y exactitud, sino también de resolución a nivel atómico. Esto nos lleva al uso de la microscopía electrónica de transmisión debido a su capacidad para resolver detalles cada vez más finos, contribuyendo al avance de la ciencia y la tecnología a nivel mundial.

El funcionamiento de un microscopio electrónico se basa en hacer incidir un haz de electrones que se dirige por medio de diferentes lentes electromagnéticas hacia el objeto que se desea observar. Una parte de estos electrones son dispersados (electrones retrodispersados) o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan (electrones transmitidos) formando una imagen aumentada la muestra hasta un millón de veces. En la Figura 1.2, se observan todas las señales que se pueden detectar en un TEM.

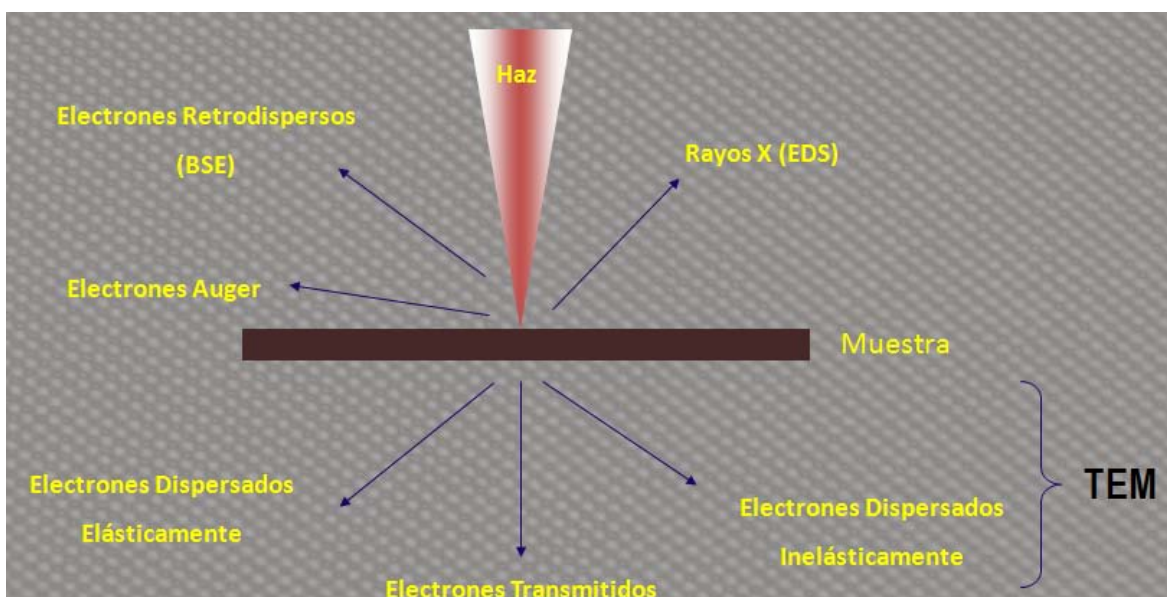


Figura 3.1 Señales que se detectan en un microscopio electrónico de transmisión.

- ✓ Los electrones transmitidos, son aquellos que atraviesan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente.

- ✓ Electrones dispersados elásticamente (difractados), son aquellos que experimentan un cambio de dirección debido a la colisión atómica pero conservan su energía.
- ✓ Electrones dispersados inelásticamente, son aquellos electrones que experimentan un cambio de dirección y pérdida de energía debido a la colisión atómica [47].

En tal caso, los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente para formar la imagen de la muestra. Los electrones dispersados inelásticamente causan la aberración cromática en el proceso de la formación de la imagen. Mientras que la energía que es absorbida por la muestra da como resultado la excitación del átomo y del núcleo atómico, causando calentamiento, ionización, radiación secundaria (electrones secundarios, electrones Auger, Rayos X y catodoluminiscencia).

Las partes principales de un microscopio electrónico (Figura 1.3) son:

- a. *Cañón de electrones*, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra en la parte superior de la columna. La cual está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central llamado Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo. El ánodo se encuentra por debajo del Wehnelt.
- b. *Sistema de lentes*, está formado por lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. La amplificación de la imagen es llevada a cabo cuando la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final.
- c. *Placa fotográfica o pantalla fluorescente*, está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluorescen cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

El sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire y/o humedad que pueden llegar a estar presentes en la muestra analizar, es por ello que se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio.

Un aspecto crítico en el TEM es la preparación de la muestra a analizar, las cuales deben ser transparentes a los electrones, es decir, debe tener espesores menores a 100 nm dependiendo del material y deben ser libres de humedad.

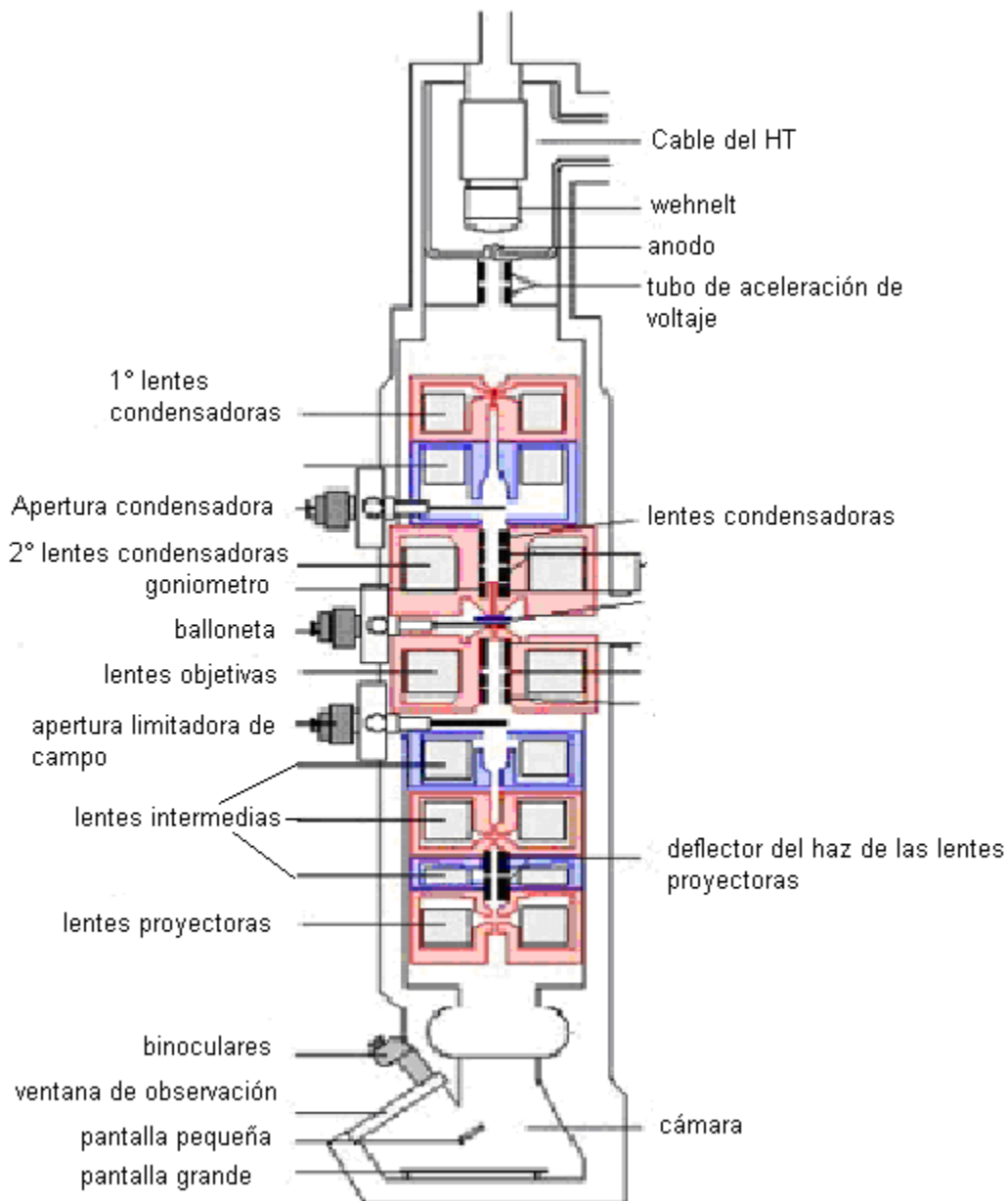


Figura 3.2 Configuración del microscopio electrónico de transmisión.

## **3. Microscopía electrónica de Alta Resolución (HRTEM)**

Existe un microscopio electrónico cuya característica principal es la alta calidad de su lente objetiva y la inclusión de una pequeña lente auxiliar, que permite disminuir la aberración esférica del sistema y aumenta su poder de resolución. La resolución que se ha logrado obtener hasta el momento en este tipo de microscopios es de 78 pm, es decir, resolución atómica. Es por ello, que se les llama microscopios de alta resolución.

Para obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe de permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido. De esta forma, la imagen es formada por la interferencia de un número grande de haces difractados.

En las últimas décadas los microscopios electrónicos de transmisión con emisión de campo (TEM-FEG) han cobrado gran interés debido a que mediante ellos es posible obtener un haz de electrones con características muy superiores a las de un microscopio electrónico de transmisión con filamento termoiónico (TEM). Así, los FETEM proporcionan una densidad de corriente del orden de  $10^{10}$  A/cm<sup>2</sup>, la cual puede llegar a ser hasta 10,000 veces mayor a la de un microscopio convencional con filamento de LaB<sub>6</sub>. Para dosificar la alta densidad de corriente es necesario mejorar el sistema de vacío, incluso en la misma proporción que la densidad de corriente se incrementa, en el FETEM el vacío es del orden de  $10^{-8}$  Pa.

### **3.1 Difracción de electrones**

La difracción de electrones es una poderosa técnica de caracterización de la estructura de materiales, incluyendo cristales perfectos o materiales con defectos cristalinos. Además, es uno de los métodos más importantes para obtener información cristalográfica acerca de los materiales. La información obtenida mediante difracción de electrones es por parte del espacio recíproco, el cual es similar al que se obtiene mediante difracción de rayos X o difracción de neutrones.

La ventaja de la difracción de electrones respecto a la difracción de rayos X o neutrones:

- ✓ Radica en la longitud de onda y la posibilidad de analizar cristales de dimensiones nanométricas.
- ✓ La penetración de los electrones es de  $10^3$  a  $10^4$  veces más grande que la utilizada en XRD y neutrones, además el haz de electrones se puede enfocar formando sondas de alrededor de 1 nm de diámetro.

El empleo de la difracción de electrones para el estudio de materiales inició alrededor de 1930, con el empleo de cámaras de difracción muy parecidas a los tubos de Rayos X.

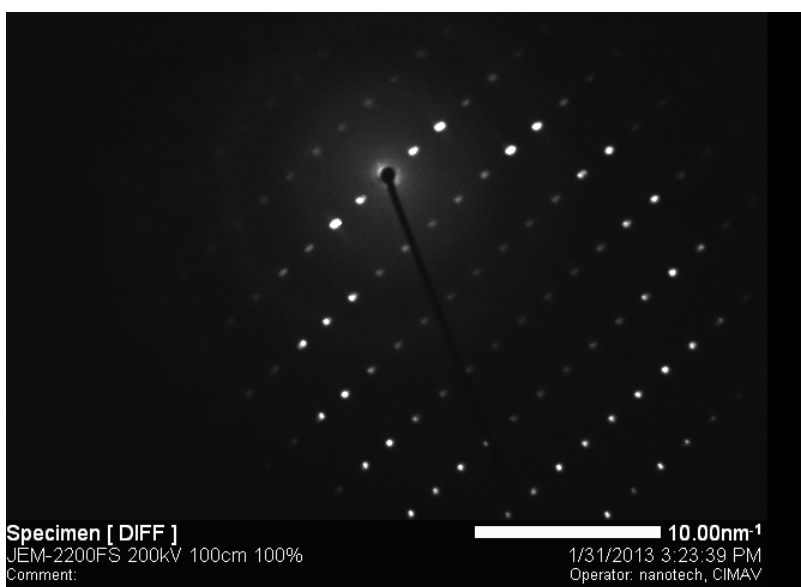


Figura 4.1. Patrón de difracción de electrones de área selecta.

Como se mencionó anteriormente, cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra, cada uno de los átomos que forman el objeto producen la dispersión coherente de la onda, es decir, cumpliéndose las siguientes condiciones actúa como centro emisor de ondas secundarias.

- Que exista periodicidad en el objeto (arreglo cristalino)
- Que las distancias que separan a los átomos sean comparables a la longitud de onda de la radiación incidente, produciéndose interferencias constructivas entre las ondas secundarias.



Si se satisface la condición de Bragg para haces proveniente de las direcciones cristalográficas particulares, se refuerzan y se proyectan como puntos brillantes. De esta manera, la difracción se puede discutir en términos de la fase entre las ondas dispersadas por cada átomo en el cristal.

El objetivo final de la técnica es por lo tanto, el estudio de la distribución de los átomos constituyentes del cristal en una celda unidad. Como la celda unidad es repetida por translaciones fundamentales del cristal, esto nos conduce a la obtención de la estructura del cristal, así como su simetría, defectos presentes en el cristal e incluso presencia de átomos dopantes en la muestra.

El método mediante el cual un patrón de difracción de electrones es obtenido introduciendo una apertura en el plano imagen de la lente objetiva, es llamado difracción de electrones de área selecta, SAED por sus siglas en inglés. La apertura es llamada apertura de área selecta. Con este método el patrón de difracción es obtenido del área de interés. La magnificación de la lente objetivo generalmente es de alrededor de 50X, por lo tanto, el diámetro  $D_a$  más pequeño de área selecta en el espécimen es:

$$D_a = \frac{5 \mu\text{m}}{50} = 0.1 \mu\text{m}$$

Ecuación 1.2

Una manera sencilla de relacionar los puntos del patrón de difracción con el espacio real (distancia interplanar de la estructura cristalina), es mediante la Ecuación 1.2, derivada de la ley de Bragg y la geometría de difracción:

$$d = \frac{L * \lambda}{r}$$

Ecuación 1.3

Donde:

$r$  = es la distancia del haz transmitido (punto más intenso) a cada uno de los puntos de la difracción

$d$  = distancia interplanar

$L$  = longitud de la cámara

$\lambda$  = longitud de onda del electrón

El patrón de difracción presenta un punto muy intenso (el haz transmitido) rodeado de varios puntos (haces difractados) el cual presenta un arreglo geométrico.

## 4. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

En 1942, los norteamericanos Zworikin, Hiller y Snijder sentaron las bases para construir un microscopio electrónico de barrido (SEM) que trabajaba con lentes electrostáticas. Ellos reconocieron que los electrones secundarios son los responsables del contraste topográfico de las imágenes. Utilizaron como fuente un filamento de emisión termiónica de tungsteno. Sin embargo, no pudieron comercializarlo debido a que sobrevino la segunda guerra mundial.

El SEM es un instrumento diseñado para estudiar las características microestructurales de la superficie de la muestra. La técnica esencialmente consiste en barrer la muestra con un haz electrónico que interacciona con la muestra y se generan varios tipos de señales (Figura 1.5). Finalmente, se produce una imagen punto a punto de la muestra analizada.

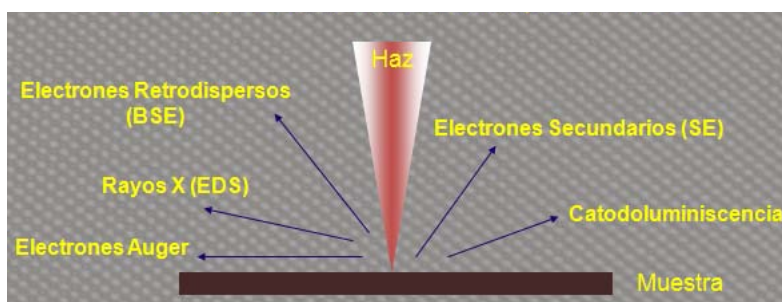


Figura 5.1 Señales que se detectan en un microscopio electrónico de barrido.

La configuración básica de un microscopio electrónico de barrido (Figura 1.6) es la siguiente:

- ✓ Cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o “fuente de iluminación”
- ✓ Sistema de lentes electromagnéticas, para focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones
- ✓ Sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones por la superficie de la muestra

- ✓ Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra (Figura 1.5)
- ✓ Salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.
- ✓ Finalmente, la imagen producida y observada en un monitor de TV es guardada de forma digital.

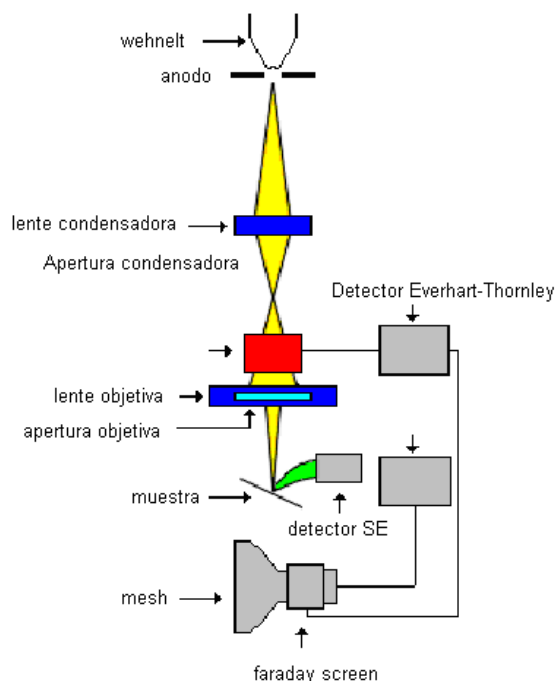


Figura 5.2 Configuración del microscopio electrónico de barrido.

Las señales más relevantes que son analizadas en un SEM son (Figura 5.3):

- ✓ *Electrones secundarios*: Son electrones que han sido dispersados y expulsados de la superficie de la muestra con una energía menor a 50 eV como resultado de la existencia de interacciones múltiples de los electrones. Nos muestran una imagen de la morfología superficial de la muestra.
- ✓ *Electrones retrodispersados*: Un electrón incidente al pasar cerca del núcleo atómico de los átomos de la muestra en observación, es desviado de su trayectoria saliendo del material. Estos electrones emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico. La intensidad de la señal de los electrones

retrodispersados para una energía dada del haz depende del número atómico del elemento (a mayor número atómico mayor intensidad). Esto nos permite identificar diferentes fases y/o composición en una misma muestra.

- ✓ *Señal de Rayos X característicos*: proporciona información de la composición elemental de la zona de interés cuya energía y abundancia relativa dependen de la composición de la muestra.

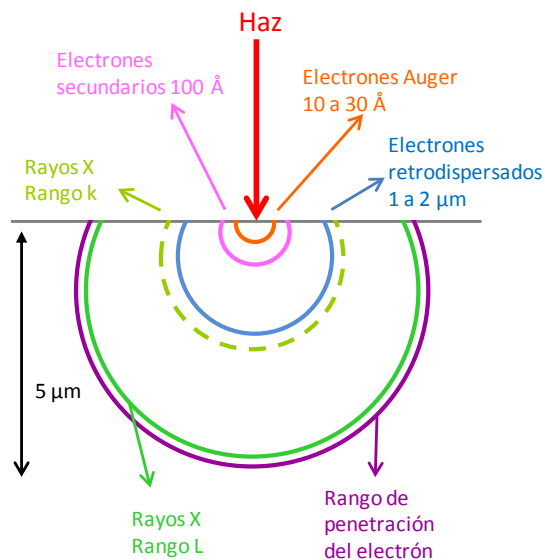


Figura 5.3 Rango de penetración del electrón con  $Z=28$  y 20kV.

Un aspecto crítico en el MEB es la preparación de la muestra a analizar, la cual debe ser libre de humedad y conductora de la corriente eléctrica, cuando no lo son se aplica un recubrimiento de algún material conductor tal como el carbono u oro. Se tiene que tener cuidado de no exceder el grosor del recubrimiento, ya que se pueden enmascarar las características representativas de la superficie de interés.

## 4.1 Espectroscopia por dispersión de energía de Rayos X (EDS)

Esta técnica separa los rayos X característicos producidos por la interacción del haz electrónico y la muestra, de acuerdo a su energía, mediante el uso de un detector cristalino de estado sólido Si-Li o Si-Be.

Puede proporcionar un análisis de la composición elemental de una muestra con elementos desde el boro al uranio. Esta técnica se considera semi-cuantitativa debido a que el área a analizar es muy pequeña (Es un análisis puntual, si se requiere un análisis en bulto se prefiere utilizar difracción de rayos X).

La forma de obtener un espectro se puede realizar de tres diferentes formas:

- ✓ Análisis puntuales
- ✓ Análisis lineales
- ✓ Área de interés.

La intensidad de los picos es proporcional a la cantidad de fotones generados por los átomos de cada elemento. Otras consideraciones que deben tomarse son:

- ✓ La cantidad de fotones emitidos son función del voltaje de aceleración
- ✓ Para un valor dado de energía de excitación en los niveles electrónicos se necesitará que el valor de voltaje de aceleración sea 2.5 veces mayor.
- ✓ Los rayos X de un elemento pueden ser absorbidos por otros elementos en la misma área de estudio
- ✓ Seleccionar con cuidado el voltaje de aceleración adecuado (elementos ligeros y/o pesados)
- ✓ La geometría de la superficie de análisis: los programas de cálculo están hechos para muestras planas y de baja rugosidad.

Un microscopio electrónico de barrido acoplado con un analizador de rayos x por dispersión de energías es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas.

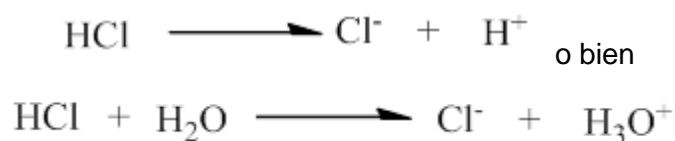
## Apéndice B: Equilibrio Iónico

Un caso de equilibrio muy importante es el de las reacciones de disociación electrolítica que ocurren cuando los ácidos y las bases se disuelven en agua. Se han propuesto varias teorías que explican el carácter de una sustancia ácida o básica de acuerdo a alguna característica común de sus equilibrios de disociación.

### 1. Teoría de Arrhenius

Svante Arrhenius, químico sueco, fue el primero en proponer en 1883 una teoría sobre la ionización electrolítica. Observó que una disolución de un ácido era conductora de la corriente eléctrica, lo cual le llevó a una conclusión: se disociaba en sus iones, unos de los cuales es el  $H^+$ .

Ácido, es aquella sustancia que en disolución acuosa produce iones hidrógeno,  $H^+$ , o bien, iones oxonio,  $H_3O^+$ , (también llamados iones hidronio). Ejemplo:



Base, es toda aquella sustancia que en disolución acuosa se disocia dando iones hidróxido ( $OH^-$ ). Ejemplo:



Según esta teoría, no se puede explicar el hecho de que determinadas sustancias que no contienen el ion hidróxido se comporten como bases, como por ejemplo: el amoníaco, carbonato sódico, etc. Parece entonces que es preciso un concepto de ácido y base más amplio que el que nos proporciona esta teoría.

### 2. Teoría ácido-base de Brönsted-Lowry

La teoría fue propuesta por el danés Johannes Nicolaus Brönsted y el británico Thomas Martin Lowry en 1923 y mejoró ampliamente la teoría propuesta por Arrhenius.

Ácido, es toda aquella sustancia capaz de ceder un protón [H<sup>+</sup>]

Base, es toda aquella sustancia capaz de aceptar un protón.

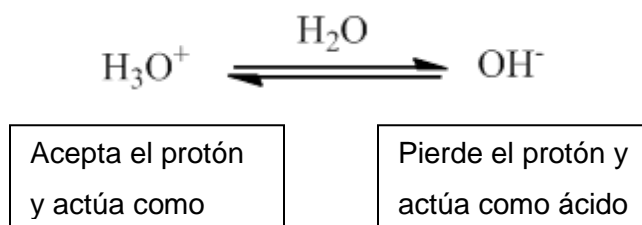
Para que una sustancia actúe como un ácido de Brönsted-Lowry es necesario que el hidrógeno esté unido a un átomo más electronegativo que él. De la misma forma, para que una sustancia actúe como base de Brönsted-Lowry es indispensable que tenga un par de electrones no compartidos con el cual pueda establecer el enlace covalente con el protón.

### 3. Par conjugado ácido-base

Brönsted-Lowry muestra la particular importancia de las soluciones acuosas. Debe de existir por lo tanto una sustancia capaz de tomar los protones que otra libera, por lo que se habla de pares ácido-base conjugados.

Anfóteros o anfólitos, es la capacidad de una molécula que contiene un radical básico y otro ácido, pudiendo actuar de esta manera, según el medio en el que se encuentre, ya sea como ácido o como base. Los aminoácidos son un claro ejemplo de ello.

Si se trata de una solución acuosa, el agua (que también tiene carácter anfótero) es la que toma o libera los iones hidrogeno [H<sup>+</sup>] reaccionando con el [H<sup>+</sup>OH] para formar el ión hidronio [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]. Cuando el agua acepta un protón actúa como base y cuando el agua pierde un protón actúa como ácido.



En el concepto de Brönsted-Lowry todas las reacciones son de neutralización en la dirección en que son espontáneas, es decir, en la dirección que se pasa de ácidos y bases más fuertes a ácidos y bases más débiles. Este concepto ayuda a entender porque un ácido fuerte desplaza a otro débil de sus componentes (de igual manera sucede entre

una base fuerte y otra débil). Las reacciones ácido-base se vislumbran como una competencia por los protones ( $H^+$ ).

Esquemáticamente se presenta:



Al hacer reaccionar el ácido 1 con la base 2: el ácido 1 transfiere un protón a la base 2.

Al perder el protón, el ácido 1 se convierte en su base conjugada, base 1.

Al ganar el protón, la base 2 se convierte en su ácido conjugado, ácido 2.

La ecuación anterior, representa “el equilibrio” ya que puede desplazarse a la derecha o a la izquierda. La reacción efectiva tendrá lugar en la dirección que se produzca el par ácido-base más débil. Por ejemplo, HCl es un ácido fuerte en agua porque transfiere fácilmente un protón al agua formando un ion hidronio:



Los ácidos y bases relacionados entre sí, se dice que son conjugados.

Ácido:  $\text{CH}_3\text{COOH} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{H}_3\text{O}^+$

Base:  $\text{CH}_3\text{COO}^- \quad \text{O}^{2-} \quad \text{H}_2\text{O}$

## 4. Fuerzas de ácidos y bases

Los ácidos y las bases se clasifican en fuertes y débiles. Se consideran ácidos y bases fuertes aquellos que están totalmente disociados y ceden o aceptan su protón con facilidad en concentraciones ordinarias. Los ácidos y bases débiles están sólo parcialmente disociados, es decir, solamente se disocia una pequeña fracción de las moléculas disueltas. Por otra parte, tienen constantes de ionización pequeñas de tal manera que cuando se disuelven en concentraciones ordinarias, gran parte de sus moléculas permanecen sin disociar y ceden o aceptan su protón con mucha facilidad. Cuando ocurre la reacción química siempre es de forma reversible.



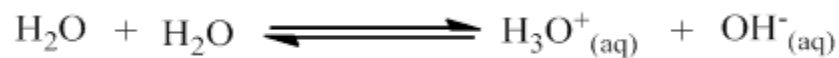
Ahora bien, cuando un ácido fuerte está disociado por completo, su base conjugada no acepta protones con facilidad y se comporta entonces como una base débil. Y a la inversa, un ácido débil tendrá una base fuerte que acepte protones con facilidad.

Las bases o ácidos conjugados, de ácidos o bases fuertes no sufren hidrólisis. Tanto los ácidos como las bases fuertes reaccionan casi completamente con el agua y los ácidos o bases débiles reaccionan parcialmente con el agua.

## 4.1 Concentración de iones hidronio [ $H_3O^+$ ]

Con el agua, sucede un fenómeno muy interesante pues aunque no contenga ningún electrolito disuelto, ella misma se comporta como un electrolito muy débil y puede ionizarse.

Dos moléculas de agua interaccionan entre sí produciendo un ión hidronio y un ión hidroxilo:



Como en soluciones muy diluidas, la concentración del agua se considera constante, es fácil comprender que los electrolitos que puede contener disueltos se encuentran en una cantidad tan pequeña que su concentración es despreciable y se tiene prácticamente pura.

Conclusión:

- Para una solución neutra (agua pura), cada una de las concentraciones tendrán un valor de  $1 \times 10^{-7}$ , es decir,  $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$
- En medio ácido  $[H^+] > [OH^-]$
- En medio básico  $[H^+] < [OH^-]$

Siempre se debe recordar que el producto de las concentraciones en equilibrio tiene un valor de  $1 \times 10^{-14} M$ , lo cual se puede aplicar para conocer la concentración de uno si se conoce la concentración del otro.

Una medida de la fuerza de un ácido o de una base nos la dará la constante de ionización.  $K_a$  (constante de acidez) para el caso de un ácido y  $K_b$  (constante de basicidad) para las bases.

Así aplicando la ley de acción de las masas al ácido acético, tenemos:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$$

Para una base como el amoníaco, se cumple:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Un ácido o un base será tanto más fuerte cuanto mayores sean  $K_a$  y  $K_b$ , respectivamente.

## 5. Concepto de pH y de pOH

La acidez o alcalinidad de una sustancia se encuentra en función de la concentración de los iones hidronio  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  que se encuentran al diluir una sustancia en agua.

Debido a que los valores de  $[\text{H}^+]$  para la mayoría de las soluciones son demasiado pequeños y difíciles de comparar, en 1909 el químico danés Sören Sørensen propuso una alternativa para expresar la concentración de los iones hidrógeno  $[\text{H}^+]$  sugiriendo que en lugar de utilizar números decimales o exponenciales se utilizara una transformación logarítmica de la concentración molar que llamó pH y lo definió como el logaritmo negativo de la concentración molar de los iones hidrógeno.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

Análogamente podíamos definir el concepto de pOH e la siguiente manera:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

Resumen:

- El pH varía inversamente a la concentración de iones hidrógeno  $[\text{H}^+]$  lo que significa que mientras más bajo sea el valor de pH, mayor será la concentración del catión hidroxilo  $[\text{OH}^-]$  y será mayor la acidez.

- Debido a que la escala de pH es logarítmica, el cambio de una sola unidad representa realmente una variación de diez veces la concentración de  $[H^+]$ .

## 5.1 Potencial de la constante de ionización de un ácido o una base, $pK_a$ y $pK_b$

El  $pK$  es una medida de la fuerza electrolítica del ácido o base y se define matemáticamente, como el logaritmo del inverso de la constante de ionización de un ácido o una base.

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a$$

$$pK_b = \log \frac{1}{K_b} = -\log K_b$$

Entre más fuerte es el ácido, mayor es el valor de su constante de ionización y menor el valor de su  $pK$ . Igual relación se cumple para las bases.

## 6. El enlace de coordinación

El concepto de las valencias secundarias de la teoría de la coordinación de Werner explica satisfactoriamente la existencia de complejos como el  $[Co(NH_3(NH_3)_6)]Cl_3$ , también encuentran su explicación en esta teoría las propiedades generales y la estereoquímica de estos complejos. La teoría de Werner continua siendo la verdadera base de la química de compuestos de coordinación, pero como sus trabajos precedieron en unos veinte años a nuestro concepto electrónico actual del átomo, la teoría no pudo describir la naturaleza de las valencias secundarias en términos modernos. La valencia secundaria se denomina actualmente unión coordinada o enlace de coordinación.

El término complejo describe cualquier especie que implica la coordinación de ligantes a un metal central. El metal central puede ser un átomo o un ión (en este caso es un metal de transición:  $Zn^{2+}$ ) y los ligandos o complejos de coordinación son las moléculas o iones que rodean al metal en un ión complejo. La valencia secundaria es la responsable del enlace entre el ión central con los otros compuestos. El metal y los ligandos unidos a él

constituyen la esfera de coordinación del complejo. Al formar el complejo, se dice que los ligandos se coordinan al metal.

El átomo ligando que está unido directamente al metal es el átomo donador. El número de átomos donadores unidos a un metal se conoce como número de coordinación del metal. Los números de coordinación observados se encuentran en el intervalo 2 a 12, aunque el número 6 es con diferencia el más frecuente, seguido del 4. Para nuestro caso de estudio el Zn tiene un número de coordinación de 4.

El número de coordinación de un ión metálico depende del tamaño relativo del ión metálico y de los ligandos que lo rodean. A medida que los ligandos se hacen más grandes, son menos los que se pueden coordinar con el ión metálico

La teoría de los enlace de valencia (TEV), se puede utilizar para describir el enlace en los iones complejos.

En la formación de los iones complejos, los orbitales llenos de los ligandos solapan con los orbitales d vacíos del ion metálico. El ligando dona un par de electrones y el ión metálico lo acepta para formar uno de los enlaces covalentes del ion complejo. Tal enlace, en el cual un átomo del enlace contribuye con ambos electrones, se llama enlace covalente coordinado, aunque, una vez formado, es idéntico a cualquier enlace covalente sencillo. La TEV para los compuestos de coordinación, propone que los orbitales s, p y d se mezclan para dar un conjunto de orbitales híbridos. El número y tipo de orbitales híbridos del ión metálico ocupados por los pares de electrones cedidos por los ligandos determina la geometría del ion complejo [48].

#### Complejo tetraédrico

Los iones metálicos con un subnivel d lleno, como  $Zn^{2+}$  ( $[Ar]d^{10}$ ), forman a menudo complejos tetraédricos. Por ejemplo, en el complejo  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  la TEV propone que los orbitales más bajos disponibles del  $Zn^{2+}$ , uno 4s y tres 4p, se mezclan para convertirse en cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  que apuntan hacia los vértices de un tetraedro y están ocupados por un par libre de cada uno de los cuatro ligandos  $OH^-$ .

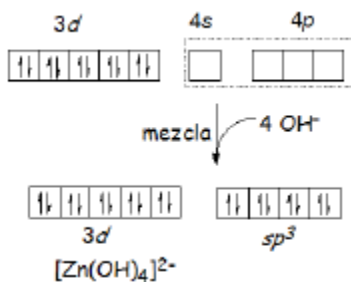


Figura 6.1. Hibridación  $sp^3$  del complejo de cinc.

El método más frecuente empleado para la síntesis de complejos metálicos es el de las reacciones de sustitución en disolución acuosa. Este método consiste en la reacción entre una sal de un metal en disolución acuosa y un agente coordinador. En ciertos casos, las reacciones de sustitución de complejos metálicos pueden ser muy lentas; para esta clase de sistemas se requieren condiciones experimentales más energéticas [48].

De acuerdo a la teoría de campo cristalino la cual fue desarrollada por los físicos Bethe y Van Vleck aproximadamente en la misma época que la teoría de enlace valencia.

La teoría se basa en suponer que existe una interacción puramente electrostática entre los ligantes y el ion metálico central, es decir, se excluye cualquier posibilidad de covalencia. Los enlaces metal-ligante se describen como el resultado de la atracción entre los iones metálicos positivos y los ligantes negativos cargados, o al menos, con el extremo negativo de ligantes polares. El modelo explica el magnetismo, el color y otras propiedades de los compuestos de coordinación.