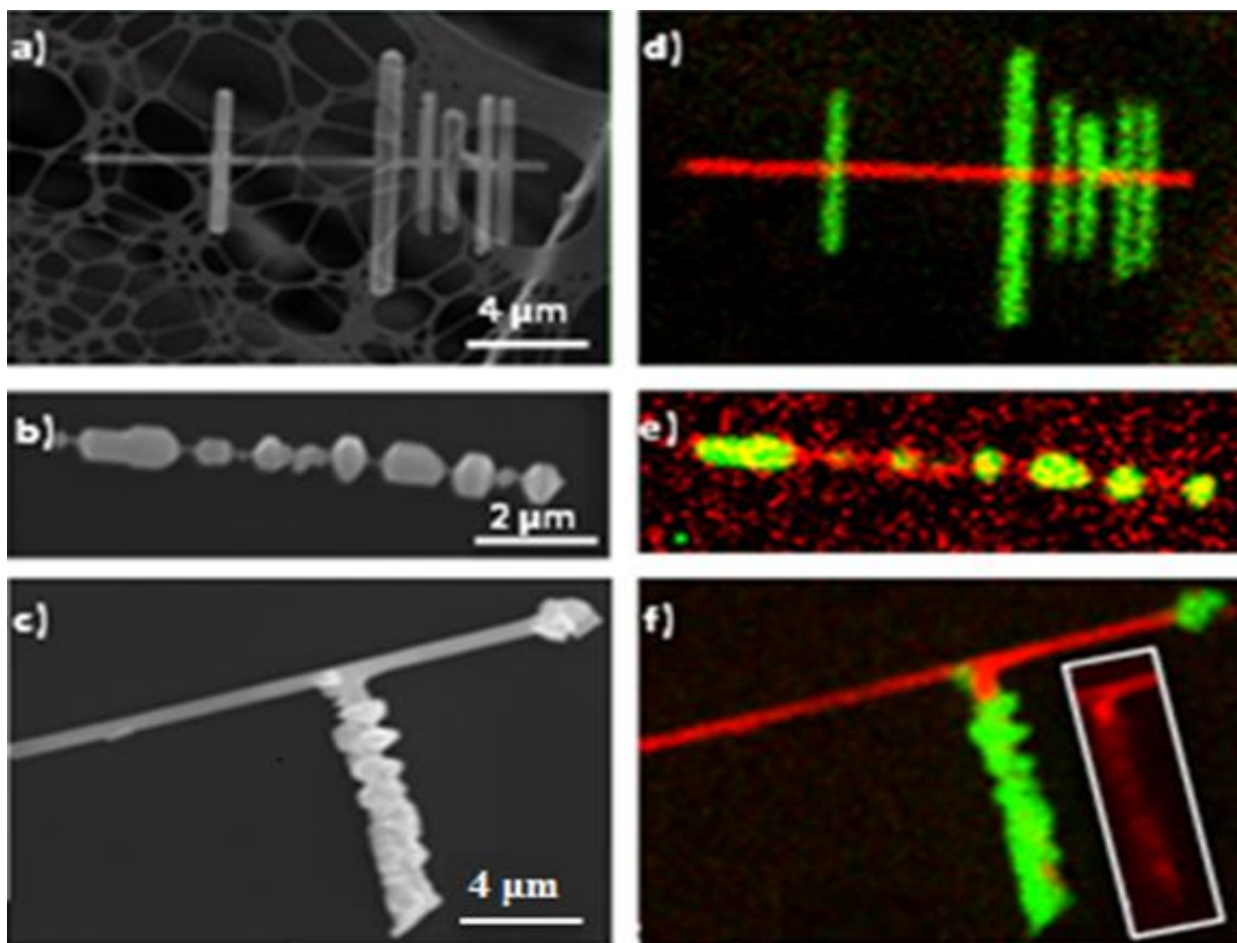
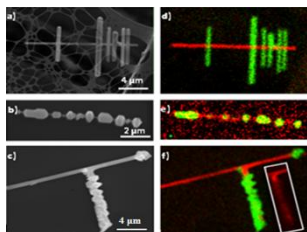


# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





### Imagen de Portada:

Microestructuras representativa de materiales de  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  crecidos mediante evaporación térmica.

**“Síntesis y caracterización de nanoestructuras complejas de óxidos semiconductores”.**

*M. Alonso-Orts; E. Nogales; B. Méndez*

### Editor

R. Moreno. *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.*

### Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

### Junta Directiva de SOCIEMAT

#### Presidente:

Juan José de Damborenea González

#### Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

#### Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

#### Tesorera:

Anna M<sup>a</sup> Muesmann Torres

#### Presidente Saliente:

Paloma Fernández Sánchez

#### Vocales:

M<sup>a</sup> Victoria Biezma Moraleda

Jose Ygnacio Pastor Caño

M<sup>a</sup> Teresa Pérez Prado

José Luis Plaza Canga-Argüelles

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: [info@sociemat.es](mailto:info@sociemat.es) / [sociemat1996@gmail.com](mailto:sociemat1996@gmail.com)

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R<sup>o</sup> Nacional de Asociaciones del

Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

### ÍNDICE

#### **Nucleation modelling on ZnO electrodeposition.**

J. Orozco-Messana; M. Mahon; M.Iborra ..... 83

#### **Microestructura y propiedades mecánicas del composite SiC/Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado por spark plasma sintering..**

L. Navarro; M. D. Salvador; A. Borrell; C. F. Gutiérrez-González; R. Moreno ..... 87

#### **Síntesis y caracterización de nanoestructuras complejas de óxidos semiconductores.**

M. Alonso-Orts; E. Nogales; B. Méndez ..... 91

#### **Nanocompuestos de óxido de manganeso soportados en estructuras nanocarbonadas y en presencia de líquidos iónicos.**

C. Melchor; J. C. Fariñas; A. Cerpa; R. Moreno ..... 95

### ***EDITORIAL***

Una vez más nos complace presentar un nuevo número de nuestra revista Material-ES. Con este número cerramos el primer volumen, correspondiente al año 2017, en el que han salido cinco números. Los artículos publicados han procedido, mayoritariamente, de los trabajos presentados en el anterior Congreso Nacional de Materiales. Sin embargo, esos trabajos ya se han agotado y el envío de nuevos trabajos está siendo aún muy modesto. Por este motivo os instamos de nuevo a emplear la revista como un medio habitual de difusión de vuestro trabajo para que podamos mantenerla e ir mejorando su calidad y repercusión en nuestro ámbito.

En portada aparecen unas imágenes correspondientes al trabajo enviado por Manuel Alonso-Orts, Ganador del Premio al mejor Proyecto de Fin de Master concedido por SOCIEMAT en su edición de 2017, y al que damos la enhorabuena desde estas páginas, así como a los directores del trabajo, los doctores E. Nogales y B. Méndez, del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid.

## NUCLEATION MODELLING ON ZNO ELECTRODEPOSITION

*J. Orozco-Messana<sup>1</sup>, M. Mahon<sup>2</sup>, M.Iborra<sup>1</sup>*<sup>1</sup>Universitat Politècnica de Valencia, Ed. Nexus 4<sup>a</sup> planta, Camino Vera s/n, 46022 Valencia (Spain)  
jaormes@upv.es<sup>2</sup>University of British Columbia, 2366 Main Mall, Vancouver V6T 1Z4 (Canada)

**Resumen:** Short ZnO nanorods have been produced on ITO covered glass substrates by pulsed electrodeposition. The role of reactants and droplet interfaces on the nucleation and growth of ZnO nanorods have been investigated. A conceptual model for nucleation of ZnO nanorods has been proposed by describing the half-oxidation and reduction reactions at the growth front. The importance of limit layer [OH<sup>-</sup>] on the nucleation phenomena has been studied by assessing diffusion through the finite differences electrochemical model. Atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) analysis have been used to characterize ZnO nanorods and investigate the nucleation model.

**Palabras clave:** ZnO, nanorods, electrodeposition speciation model.

## 1. INTRODUCTION.

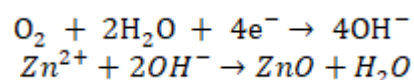
The use of zinc oxide as a semiconductor has many applications such as in dye-sensitized solar cells [1]. Using zinc oxide for solar cell applications is attractive because it is an inexpensive material with a wide band gap (3.37 eV) and high electron mobility [6]. Zinc oxide applied as a thin film has been shown to produce viable solar cells. These thin films can be through high temperature processes with vapour phase or vacuum methods, hydrothermally through the precipitation as well as electrodeposition in aqueous systems [2]. Electrodeposition is an attractive method of processing these thin films for industrial purposes because it can be applied to a large conductive area with a low (<100 Co) temperature requirement in an aqueous system. The band gap can be further manipulated through the resulting morphology of the crystal structure or the addition of impurities based on the desired characteristics. However controlling these two parameters can be difficult. The morphology is known to vary with the temperature, concentration, mixing and current applied to the system and the system is not fully understood.

Development of a model to better understand this system is proposed in order to better understand the system and identify ideal parameters and methodologies for the large scale electrodeposition of zinc oxide.

## 2. MODEL DEVELOPMENT.

To understand better the conditions of the model, first a mechanism of deposition is needed. Previous models have been suggested dealing with the electrodeposition of zinc oxide [2], however this model does not take in to account the speciation of zinc through the variance in pH, and or kinetic constants. The model will be based on an aqueous system at a near neutral starting pH of 6, with bubbling providing oxygen and mixing to the

system. Electrodeposition of zinc oxide is recognized to occur in two steps, first reduction to produce hydroxide. Hydroxide then reacts with zinc ions to deposit zinc oxide.

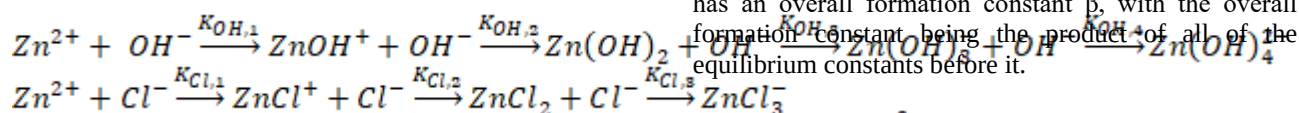


Zinc oxide crystals typically exhibit an HCP wurtzite crystal structure. These crystals can grow to form platelets, columns, hollow columns, and flower like arrangements [6]. The growth of each of these types of arrangements is thought to be a product of the nucleation rate and the preferred growth direction of the crystal. For a hexagonal crystal, the growth will occur primarily in two directions, along the c-axis or along the [0001] direction which will result in long, thin, high aspect ratio crystals giving hexagonal columnar growth, or growth occurs on the family of planes, resulting in wide flat crystals. The nucleation rate will determine the density of crystals formed, which can occur either progressively where new nuclei are formed throughout the deposition time, or instantaneously where nuclei are formed only in the initial moments of deposition [3]. For applications in solar cells, a uniform deposition of compact vertically aligned columns is desired.

Models of zinc oxide deposition have been proposed in Ref. [4]. The model [3] focused on the nucleation rate of the reaction, noting that zinc oxide will typically occur instantaneously. However, there is a progressive nucleation of Zn(OH)<sub>2</sub> on the surface as well. Zinc hydroxide has been observed to form a thin base layer on at the substrate surface. Progressive nucleation is indicative of a formation and redissolution of the zinc hydroxide layer. Mackay et al. demonstrated the application of a two dimensional finite element analysis (FEA) to analyze the availability of Zn<sup>2+</sup> and OH<sup>-</sup> to nucleated crystals. However two problems with this model exist. First is the difficulty of predicting species

concentration in the small element volumes, and second the chemical species are limited to free  $Zn^{2+}$  and free  $OH^-$ . This second concern is important because the speciation of zinc, chloride and hydroxide must be taken in to account because the availability of certain species to the surface will have an effect on the growth kinetics.

Speciation leads to the creation of two speciation chains. We assume these happen instantaneously within the aqueous system given the low concentrations and the relatively slower rate of solid deposition.



Equilibrium constants (K) for each reaction can be predicted based on the assumption that net free energy of formation at the temperature of the system is zero. Using these equilibrium constants we can predict the concentration of each species available in the solution based on the total amount of species available using the following equation.

$$[M]_T = [M] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \beta_i [M][L(j)]^i \frac{\gamma_M \gamma_{L(j)}^i}{\gamma_{M(L(j))_n}}$$

where  $[M]_T$  is the total amount of metal ion,  $[M]$  is the available (or free) concentration of the metal,  $L(j)$  is the available concentration of the ligand ( $OH^-$  or  $Cl^-$ ),  $\gamma$  is the activity coefficient of each species,  $i$  is the number of speciation steps to a maximum of  $n$  (e.g.  $i = 1$  for  $ZnOH^+$ ,  $i = 2$  for  $Zn(OH)_2$  etc.),  $j$  is the ligand to the total number of different ligands  $m$  ( $m = 2$  in this case) and  $\beta_i$  is the overall formation constant of the species.

Similar expressions can be written for  $[L(j)]_T$  as well. This is important since the total concentration of chloride, zinc and hydroxide ions are known. Notably, the total hydroxide concentration will increase, the total zinc concentration will decrease and the total chloride will stay constant.

Prediction of the activity coefficients can be done with Debye-Hückel equation

$$\log(\gamma_z) = -0.51z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

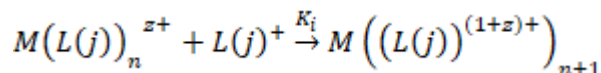
where  $z$  is the ionic charge and  $I$  is the ionic strength of the solution given by:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

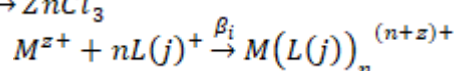
It must be noted that the Debye-Hückel equation is suitable for low concentrations of species as it relies on an estimation of the radius of ionic interaction. Other models such as the Davies or Pitzer model which are extensions of the Debye-Hückel equation can offer more comprehensive predictions of activity coefficients

at the cost of magnified mathematical complexity. For this work, given the low concentrations of species and static temperature of the model, the Debye-Hückel equation was deemed reasonable.

Each speciation reaction has an equilibrium constant  $K$ .



The overall reaction from the most basic components has an overall formation constant  $\beta_i$ , with the overall formation constant being the product of all of the equilibrium constants before it.



With:

$$\log \beta_i = \sum_{j=1}^n \log K_j$$

Using Gibbs free energy of formation we can generate temperature dependent relations of the equilibrium constants and the inverse of temperature as presented in Table 1. The values generated by these relations correspond with experimental  $K$  values reported at 25°C [5].

**Table 1.** Equilibrium and Formation constants for the speciation of  $Zn^{2+}$  with  $OH^-$  and  $Cl^-$  at varying temperature (K)

| speciation equation                           | $\log(K)$                               | overall equation                            | $\log(\beta)$                          |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|
| $Zn^{2+} + OH^- \rightarrow ZnOH^+$           | $-1199\left(\frac{1}{T}\right) + 10.2$  | $Zn^{2+} + OH^- \rightarrow ZnOH^+$         | $-1199\left(\frac{1}{T}\right) + 10.2$ |
| $ZnOH^+ + OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$          | $2354\left(\frac{1}{T}\right) + 2.04$   | $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$      | $1155\left(\frac{1}{T}\right) + 12.2$  |
| $Zn(OH)_2 + OH^- \rightarrow Zn(OH)_3^-$      | $307.7\left(\frac{1}{T}\right) + 2.85$  | $Zn^{2+} + 3OH^- \rightarrow Zn(OH)_3^-$    | $1462\left(\frac{1}{T}\right) + 15.1$  |
| $Zn(OH)_3^- + OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ | $613.3\left(\frac{1}{T}\right) + 0.833$ | $Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ | $2076\left(\frac{1}{T}\right) + 15.9$  |
| $Zn^{2+} + Cl^- \rightarrow ZnCl^+$           | $-2484\left(\frac{1}{T}\right) + 8.56$  | $Zn^{2+} + Cl^- \rightarrow ZnCl^+$         | $-2484\left(\frac{1}{T}\right) + 8.56$ |
| $ZnCl^+ + Cl^- \rightarrow ZnCl_2$            | $-1585\left(\frac{1}{T}\right) - 1.78$  | $Zn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2$        | $-4069\left(\frac{1}{T}\right) + 6.78$ |
| $ZnCl_2 + Cl^- \rightarrow ZnCl_3^-$          | $2357\left(\frac{1}{T}\right) - 2.63$   | $Zn^{2+} + 3Cl^- \rightarrow ZnCl_3^-$      | $-1712\left(\frac{1}{T}\right) + 4.15$ |

### 3. REACTION KINETICS.

The reaction kinetics must reflect the production of the various species through the time. As noted in Ref. [3] there is a progressive nucleation of  $Zn(OH)_2$  and a



instantaneous nucleation of ZnO. The Zn(OH)<sub>2</sub> forms a thin amorphous layer on the substrate in initial times of deposition, while continuing further in time, ZnO deposition dominates growth. This gives us the basic rate for the precipitation reactions.

$$k_o = A_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$r_i = n_i k_o \prod_i a_i^{n_i}$$

where  $A_o$  is the frequency factor of the reaction (s<sup>-1</sup>),  $E_a$  is the driving force of the reaction (J/mol),  $R$  is the gas constant (J/mol•K),  $T$  is the temperature (K),  $a_i$  is the activity of reacting species  $i$ ,  $n_i$ ,  $i$  is the number of mols species reacting, and  $r$  is the reaction rate (mol/s).

**Table. 2** Reaction kinetics

| Reaction Equation                        | $k_o$ | Rate Form                    |
|------------------------------------------|-------|------------------------------|
| $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O$ | $k_1$ | $k_1 a_{Zn^{2+}} a_{OH^-}^2$ |
| $ZnOH^+ + OH^- \rightarrow ZnO + H_2O$   | $k_2$ | $k_2 a_{ZnOH^+} a_{OH^-}$    |
| $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$   | $k_3$ | $k_3 a_{Zn^{2+}} a_{OH^-}^2$ |
| $ZnOH^+ + OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$     | $k_4$ | $k_4 a_{ZnOH^+} a_{OH^-}$    |
| $Zn(OH)_{2(aq)} \rightarrow ZnO + H_2O$  | $k_5$ | $k_5 a_{Zn(OH)_{2(aq)}}$     |

The values of constants are fitted to the EQCM curves obtained. From Fig.1 we can distinguish three primary regions. An initial period of Zn(OH)<sub>2</sub> deposition which transitions in to the second linear portion of particular interest which indicates a deposition of ZnO. In the final region the value of RE decreases which is indicative of some barrier to deposition given that the current is still being applied.

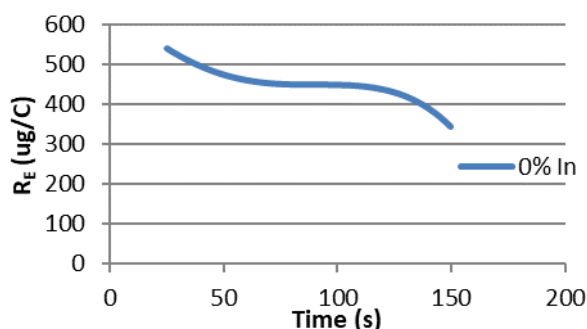


Fig.1 EQCM kinetic regions.

The same slope data can be generated for every time step in the ANSYS simulation. Using this a procedure to determine the constants is implemented as shown in Fig. 2.

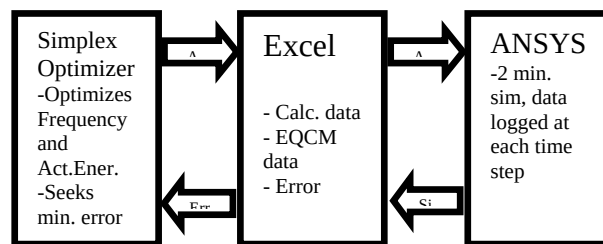


Fig.2 Mathematical procedure for model determination.

To solve for these activation energy and frequency factor, we require EQCM data for multiple temperatures, otherwise the optimized variable pairs are over determined, and will balance each other at arbitrary values. However we only have data for 69°C. To overcome this, for now we set all activation energies to 0, thereby setting the exponential to 1, leaving the frequency factor to vary. This effectively solves for  $k_o$  instead of the frequency factor. Further temperature trials are needed to obtain both of these constants. The rates must account for total amounts of species, this gives the following three primary rate equations. This generates and consumes the critical three species (Zn, OH, O<sub>2</sub>) at the cathode interface.

We can solve for the linear portion of the of the curve first where we know that we have growth of ZnO. This requires solving for  $k_1$  and  $k_2$  using an optimization of the simulation. A high mesh resolution at the cathode surface is used within CFX giving a calculation time of approximately 5 minutes per iteration to solve for ten points. Fluid movement is assumed to be turbulent with a velocity of 0.001 m/s of solution moving across the surface. This turbulent flow ensured a steady supply of zinc ions and dissolved oxygen to the surface. Turbulent flow is assumed to be created by the buoyant nature of the oxygen bubbles passing by the cathode. Limits were chosen to give a minimum of no contribution to mass deposition (0) and a maximum that gives a deposition mass an order larger than the experimental values. This resulted in  $0 < k_1 < 10^{13}$  and  $0 < k_2 < 10^6$ . The values of these parameters will be a function of the appropriate availability of each species. Using this method a good fit is obtained for the linear portion representing ZnO deposition where  $k_1 = 6.8 \times 10^{10}$  and  $k_2 = 2.9 \times 10^5$ .

Fig.3 shows a good match of the model to be used in further work for the optimization of the electrodeposition cycles design.

#### 4. Acknowledgements

This work was supported by a EACEA grant for the TEE project (Grant Agreement 2010-5094-5-EM).

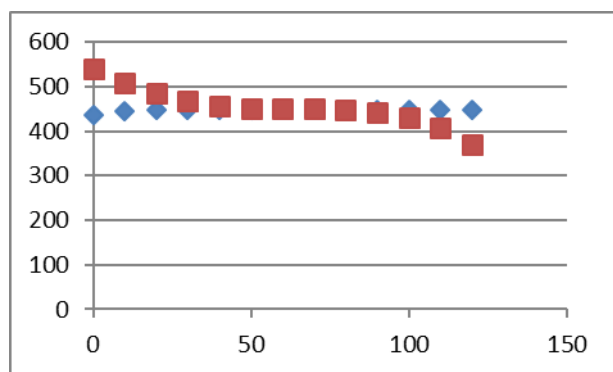


Fig.3 Model (●) vs. experimental (■) results.

## 5. References

- [1] Pradhan B, Batabyal S K, Pal A J. Vertically aligned ZnO nanowire arrays in Rose Bengal-based dye-sensitized solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2007, 91,769–773.
- [2] Lincot D. Electrodeposition of semiconductors *Thin Solid Films* 2005, 487(1), 40-48.
- [3] Reyes-Tolosa M D, Orozco-Messana J, Damonte L C, et al. ZnO nanostructured layers processing with morphology control by pulsed electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158(7), 452-455.
- [4] Mackay J R, White S P, Hendy S C. Modelling the growth of zinc oxide nanostructures. *ANZIAM Journal* 2009: 50(3), 395-406.
- [5] Zirino A, Yamamoto S. A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater. *Limnology and Oceanography*, September 1972, 17(5), 661-671.
- [6] Xu, F.; Dai, M.; Lu, Y.; Sun, L.; Hierarchical ZnO nanowire-nanosheet architectures for high power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 2776–2782.



## MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL COMPOSITE SiC/Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SINTERIZADO POR SPARK PLASMA SINTERING

L. Navarro<sup>1</sup>, M. D. Salvador<sup>1</sup>, A. Borrell<sup>1</sup>, C. F. Gutiérrez-González<sup>2</sup>, R. Moreno<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, lunalo@doctor.upv.es

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad de Oviedo, Principado de Asturias), Avenida de la Vega 4-6, 33940 El Entrego

<sup>3</sup>Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Kelsen 5, E-28049 Madrid

**Resumen:** Los materiales compuestos cerámica/SiC son candidatos idóneos para múltiples aplicaciones debido a su buena conductividad térmica, resistencia a alta temperatura, elevada resistencia a la oxidación, etc, por lo que son muy demandados en industrias tales como la aeroespacial. Por ello, el procesamiento y la caracterización de estos materiales es fundamental para el desarrollo industrial. El objetivo de este trabajo es diseñar y desarrollar materiales cerámicos de matriz de circona-alúmina reforzados con carburo de silicio, así como caracterizar mecánica y microestructuralmente dichos materiales para evaluar la influencia del SiC en su comportamiento. Estos materiales han sido obtenidos realizando mezclas de los óxidos y el SiC a partir de suspensiones acuosas bien defloculadas y congelando las suspensiones previamente a su liofilización para obtener polvos homogéneos de las mezclas. Los compactos se sinterizaron mediante la técnica no-convencional de spark plasma sintering a 1400 °C.

**Palabras clave:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y-TZP, SiC, microestructura, spark plasma sintering (SPS).

### 1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales compuestos con matriz cerámica poseen alta resistencia a elevadas temperaturas, buena conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y alta tenacidad, por lo que estos materiales son idóneos para diferentes aplicaciones industriales que requieren alta temperatura y/o resistencia a la corrosión, o para la preparación de recubrimientos [1]. Una de las opciones para conseguir materiales con mejores propiedades mecánicas es el uso de compuestos nanoestructurados.

Los composites Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (circona parcialmente estabilizada con itria/alúmina) se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas, alta resistencia y alta tenacidad, además de una buena estabilidad térmica [2]. Incorporar partículas submicrométricas de carburo de silicio (SiC) a la matriz Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas del composite final. El SiC es el material cerámico no oxídico más empleado en la industria desde hace más de un siglo. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas a altas temperaturas, es muy empleado como componente estructural [3].

La técnica de sinterización asistida mediante campo eléctrico pulsado, SPS, (del inglés, *Spark Plasma Sintering*) es un proceso de sinterización rápida no-convencional donde la densificación de los polvos se realiza aplicando presión uniaxial y temperatura al mismo tiempo. Esta técnica genera “plasmas” de elevada temperatura entre los huecos de los polvos a través de una descarga eléctrica pulsada de corriente

continua [4,5]. Este tipo de sinterización por presión asistida hace posible que los polvos alcancen una densidad muy próxima a la teórica, manteniendo un tamaño de grano similar al de partida [6].

Durante los últimos años, se han realizado múltiples investigaciones sobre la obtención de compuestos cerámica/SiC. Gao et al. [7] estudiaron la preparación de composites de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 5 % en volumen de SiC mediante la técnica SPS a temperaturas de 1350-1600 °C, encontrando que los composites sinterizados tenían una densidad >99 % y que la adición de SiC mejoraba la tenacidad a fractura y la resistencia a la flexión, manteniendo la dureza de la alúmina. Por otro lado, estos mismos autores, investigaron el sistema SiC-Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteniendo composites totalmente densos, mejorando la resistencia a flexión y la tenacidad, aunque disminuyendo ligeramente la dureza [8]. Borrell et al. [9] investigaron cómo influyen el tamaño de grano y los parámetros de sinterización en la micro/nanoestructura de los composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC y, por lo tanto, en las propiedades finales. Un diseño óptimo de estos composites permite obtener materiales con conductividades eléctricas <100 Ohm·cm o materiales aislantes 10<sup>8</sup> Ohm·cm con propiedades mecánicas similares.

En este trabajo, se estudia cómo influye la preparación óptima del material de partida en las propiedades mecánicas de los composites Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC. Estos composites han sido sinterizados a 1400 °C utilizando la técnica de SPS.

## 2. EXPERIMENTAL.

Como materiales de partida se emplearon polvos submicrónicos comerciales de  $\alpha$ -alúmina (CT3000SG, Almatís, Alemania), con un tamaño medio de partícula de 0.5  $\mu\text{m}$  y superficie específica de  $\sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ ; circona tetragonal policristalina con 3 % mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (TZ-3YS, Tosoh, Japón), con un tamaño medio de partícula de 0.4  $\mu\text{m}$  y superficie específica de  $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ; y  $\alpha$ -SiC (UF-15, Hermann C. Starck, Alemania), con un tamaño medio de partícula de 0.7  $\mu\text{m}$  y superficie específica de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . A partir de estos polvos se prepararon suspensiones acuosas con un contenido total en sólidos de 30 % en volumen y las concentraciones relativas de cada componente que se muestran en la Tabla 1. Las suspensiones se dispersaron con sonda de ultrasonidos (UP400S, dr. Hielscher, Alemania) añadiendo polielectrolitos comerciales como defloculantes (poliacrilato amónico, Duramax D-3005, Rohm & Haas, USA, para los óxidos y Produkt KV5088, Zschimmer-Schwarz, Alemania, para el SiC). Las suspensiones estabilizadas fueron congeladas en un rotavapor y posteriormente liofilizadas con un liofilizador Cryodos - 50 (Telstar, España).

**Tabla 1.** Composiciones de las mezclas estudiadas.

| Mezcla                               | Y-TZP<br>(% p.) | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>(% p.) | SiC<br>(% p.) |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------|
| 5SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 56.6            | 38.4                              | 5             |
| 10SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 53.6            | 36.4                              | 10            |
| 15SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 50.7            | 34.3                              | 15            |
| 20SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 47.7            | 32.3                              | 20            |

Los polvos preparados se sinterizaron en un equipo de SPS: FCT System GMBH, modelo HPD 25/1, a una temperatura de 1400 °C aplicando una presión uniaxial de 80 MPa. Los polvos fueron introducidos en un molde de grafito de 20 mm de diámetro. La velocidad de calentamiento empleada fue de 100 °C/min, en atmósfera de vacío con un tiempo de permanencia de 1 minuto a la máxima temperatura. Cabe destacar que antes de introducir el molde en el horno de sinterización se aplica una presión uniaxial de 10 MPa para conformar el polvo.

Las densidades aparentes de sinterización fueron determinadas mediante el método de Arquímedes (ISO-3369) con agua desionizada como medio de inmersión. Para evaluar la resistencia a la fractura de las diferentes composiciones, se ha utilizado el método de flexión biaxial. El equipo empleado para este ensayo ha sido una máquina universal Shimadzu, modelo AG-X Plus de 100 kN con una velocidad de desplazamiento de 0.002 mm s<sup>-1</sup>. La expresión utilizada para el cálculo de la resistencia que se ha utilizado es la que proponen Kirstein y Woolley [10], Vitman y Punk [11] y la especificación estándar ASTM F394-78.

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot (1 + \nu)}{4 \cdot \pi \cdot t^2} \cdot \left[ 1 + 2 \ln \frac{R_a}{b} + \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \cdot \left( 1 - \frac{b^2}{2 \cdot R_a^2} \right) \cdot \frac{R_a^2}{R^2} \right]$$

donde  $F$  es la fuerza máxima a la que rompe la probeta,  $t$  es el espesor de la muestra,  $\nu$  el coeficiente de Poisson de la muestra,  $b$  es una aproximación geométrica determinada por Shetty et al. [12]  $R$  el radio de la muestra y  $R_a$  que es el radio del círculo que forman las esferas que soportan la muestra. Estos ensayos a flexión se han realizado a temperatura ambiente y sobre superficies planoparalelas.

Las probetas fueron cortadas por la mitad y la sección transversal ha sido pulida con pasta de diamante de hasta 0.25  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula con una pulidora de la marca Struers modelo Labopol-5, para posteriormente, medir la dureza y tenacidad por la técnica de micro-indentación. Las medidas de dureza y tenacidad se realizaron sobre la superficie pulida y perfectamente paralela de los diferentes composites con un micro-indentador de la marca Shimadzu modelo HMV-20 con punta de diamante piramidal Vickers. En el ensayo de dureza la carga aplicada fue de 3 N y en el ensayo de tenacidad la carga aplicada fue de 19.6 N, en ambos ensayos se empleó un tiempo total de carga y descarga de 10 s. Se realizaron 10 indentaciones en cada muestra. Para conocer el valor de la dureza se midieron las diagonales de cada indentación con el microscopio que lleva integrado el equipo de indentación. El valor de la dureza Vickers se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$H_v = 2 \cdot \text{seno} \left( \frac{\theta}{2} \right) \cdot \frac{P}{d^2}$$

siendo  $P$  la carga aplicada,  $d$  la media del valor de la diagonal de la indentación y  $\theta$  el ángulo entre las dos caras opuestas, que es de 136°. El valor de la tenacidad se calculó haciendo uso de la ecuación de Evans:

$$K_{IC} = 0.16 \left( \frac{c}{a} \right)^{1.5} \cdot (H \cdot a^{0.5})$$

siendo  $c$  la media de las dos grietas resultantes de las huellas de indentación,  $a$  la media de la longitud de la diagonal de la indentación y  $H$  la dureza Vickers para la carga aplicada. Las grietas de tenacidad se han observado y medido en un microscopio óptico de alta resolución NIKON H550L. La identificación de fases cristalinas se realizó mediante un difractor de rayos X modelo D5005 (Bruker, Alemania, SCSIE-Universidad de Valencia) con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ . La caracterización microestructural de los materiales sinterizados fue realizada con un microscopio electrónico de emisión de campo FEG-SEM (S-4800, Hitachi, Japón).

## 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los materiales sinterizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X, observándose que no ocurre ninguna reacción entre los compuestos durante la sinterización (Figura 1). Se puede observar la presencia de picos correspondientes a la circona tetragonal ( $\text{t-ZrO}_2$ ), corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y SiC. No aparecen los picos asociados al  $\text{SiO}_2$  a valores de  $2\theta$ , aproximadamente, 23° y 26°. La densidad relativa es, en todos los casos, superior al 99 % de la densidad teórica. Estos resultados

corroboran que la técnica de SPS es un método óptimo para fabricar composites densos de  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sin necesidad de utilizar pequeñas cantidades de aditivos como el boro o el carbono que han sido utilizados tradicionalmente para la sinterización de composites con SiC, tanto en horno convencional como en Hot-Press [13].

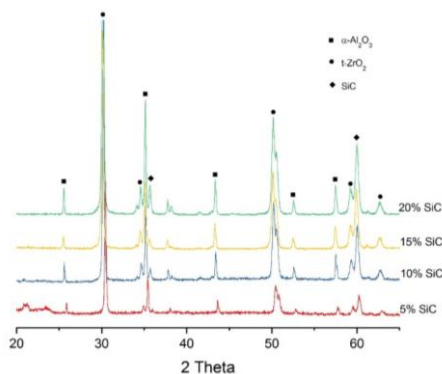


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X de los composites  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por SPS a 1400 °C.

La caracterización mecánica de los composites  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se ha orientado al estudio de la variación de resistencia a la fractura, tenacidad y dureza Vickers en función de la composición utilizada. Los resultados obtenidos para el ensayo de resistencia a la fractura frente a la composición se muestran en la figura 2, en la que se aprecia que la resistencia a flexión comienza a disminuir cuando el contenido de partículas de SiC es mayor del 10 %, aunque la densidad se mantiene constante. El valor más alto es de 1200 MPa y corresponde al composite 10SiC/ $\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estos valores son mayores que los que aparecen en la bibliografía para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolítica (~766 MPa) [6], para la Y-TZP (~880 MPa) [14] y para la mezcla Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~1000 MPa) [15].

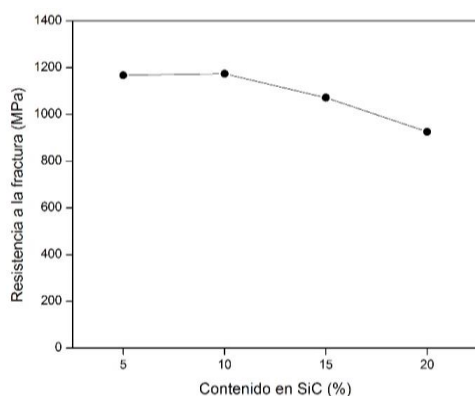


Figura 2. Efecto del contenido de SiC en la resistencia a la flexión de los composites de  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La evolución de los valores de tenacidad a fractura de los diferentes materiales se presenta en la figura 3, donde se observa una clara tendencia a disminuir cuando el contenido en SiC aumenta, siendo el valor más alto de 5.7  $\text{MPa m}^{1/2}$  para el material 5SiC/ $\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , similar al valor de que aparece en la bibliografía para la Y-TZP (~6  $\text{MPa m}^{1/2}$ ) [14] y

superior a los valores obtenidos para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolítica (~3.7  $\text{MPa m}^{1/2}$ ) [6].

En la figura 4 se muestra la dureza Vickers de los composites  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por SPS en función del contenido en SiC, observándose una disminución a medida que aumenta la cantidad de carburo de silicio [16]. Existe un compromiso entre la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de SiC que hace que el composite alcance un valor máximo en la muestra 10SiC/ $\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que alcanza una dureza de 18 GPa, superior a los valores obtenidos en la bibliografía para la Y-TZP (~12 GPa) [14] y para el composite Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~14 GPa) sinterizado a la misma temperatura [15].

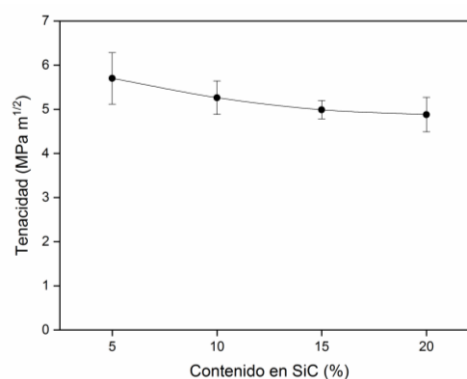


Figura 3. Efecto del contenido de SiC en la tenacidad de los composites de  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

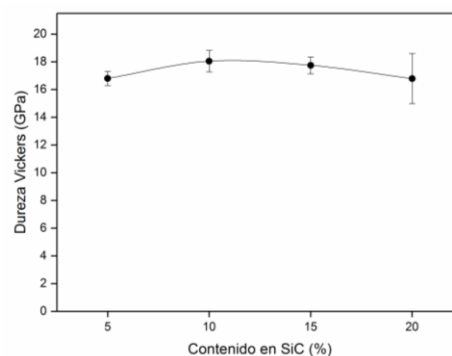


Figura 4. Efecto del contenido de SiC en la dureza Vickers de los composites de  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las micrografías de la figura 5 muestran las superficies de fractura de las diferentes probetas sinterizadas por SPS a 1400 °C. Es importante destacar la variedad de tamaños de grano que se observa, poliédricos con gran tamaño para las zonas ricas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y pequeños para las zonas ricas en Y-TZP. También se observan partículas aglomeradas de los diferentes componentes. Tal y como recoge la bibliografía, en las zonas ricas en SiC se evitaría el crecimiento de grano de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras que en aquellas donde la presencia de SiC es puntual o inexistente, el tamaño de grano de alúmina es mayor. A medida que se aumenta el contenido de SiC se evita un crecimiento de los granos de alúmina, aunque este hecho no significa que su distribución en la matriz de alúmina mejore, como se ve reflejado en la disminución de los valores de la resistencia a fractura [16]. Para conseguir mayor refuerzo en la matriz y

mejorar los valores de resistencia a fractura, será necesario conseguir una mejor distribución de las partículas de SiC en la matriz. En cuanto al tipo de fractura, se observa que la fractura en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de tipo transgranular y en la Y-TZP de tipo intergranular.

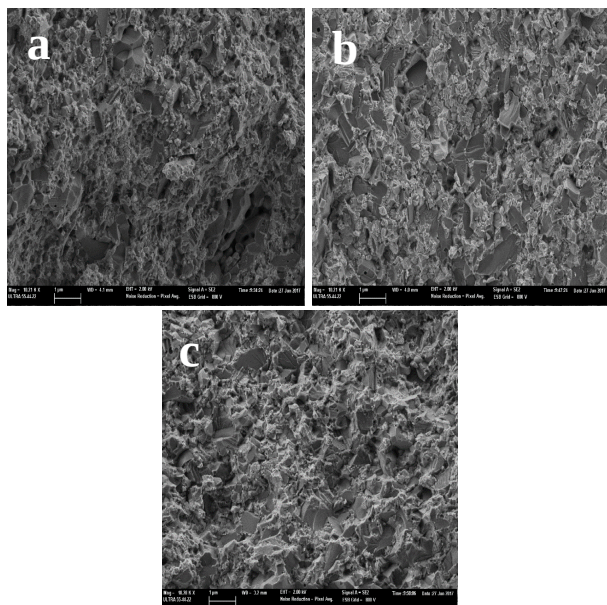


Figura 6. Micrografías FEG-SEM de la superficie a fractura de los composites sinterizados por SPS a 1400 °C: (a) 5SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 15SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y (c) 20SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.- CONCLUSIONES.

Mediante la técnica de sinterización no convencional (SPS), es posible obtener materiales compuestos por SiC submicrométricos, Y-TZP y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 1400 °C, con una densidad >99 %. El uso de partículas de SiC dispersos en la matriz Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permite obtener composites con mejores resultados en las propiedades mecánicas que los materiales monolíticos. Los valores de resistencia a la flexión alcanzados de 1.2 GPa son superiores a los que figuran en la bibliografía para los composites de Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por SPS. Se han logrado unos valores de tenacidad de  $5.7 \text{ MPa m}^{1/2}$  y una dureza Vickers de 18 GPa.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por un proyecto nacional MAT2015-67586-C3-R (MINECO/FEDER).

#### 5.- REFERENCIAS

- [1] E. T. Thostenson, C. Li, and T.-W. Chou, "Nanocomposites in context," 2004.
- [2] X. Xia, X. Li, M. Zhang, and D. Zheng, "Transitional/eutectic microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ceramics prepared by spark plasma sintering," *Mater. Lett.*, vol. 175, pp. 212–214, 2016.
- [3] S. K. Lee, Y. C. Kim, and C. H. Kim,

- "Microstructural development and mechanical properties of pressureless-sintered SiC with plate-like grains using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  additives," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 20, pp. 5321–5326, 1994.
- [4] N. Saheb *et al.*, "Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: A review," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.
- [5] J. Wan, R.-G. Duan, and A. K. Mukherjee, "Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts," 2005.
- [6] T. Isobe, K. Daimon, T. Sato, T. Matsubara, Y. Hikichi, and T. Ota, "Spark plasma sintering technique for reaction sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ni nanocomposite and its mechanical properties," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 1, pp. 213–217, 2008.
- [7] L. Gao *et al.*, "Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites Densified by Spark Plasma Sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 5, pp. 609–613, May 1999.
- [8] L. Gao *et al.*, "SiC-ZrO<sub>2</sub>(3Y)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites superfast densified by spark plasma sintering," *Nanostructured Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 43–49, Feb. 1999.
- [9] A. Borrell, I. Álvarez, R. Torrecillas, V. G. Rocha, and A. Fernández, "Microstructural design for mechanical and electrical properties of spark plasma sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 534, pp. 693–698, 2011.
- [10] A. F. Kirstein and R. M. Woolley, "Symmetrical Bending of Thin Circular Elastic Plates on Equally Spaced Point Supports," *J. Res. Natl. Bur. Stand. - C. Eng. Instrum.*, vol. 71, no. 1.
- [11] F. Vitman and V. Pukh, "A method for determining the strength of sheet glass," *Ind. Lab.*, vol. 29, no. 7, pp. 925–930, 1963.
- [12] D. K. Shetty, A. R. Rosenfield, P. McGuire, G. K. Bansal, and W. H. Duckworth, "Biaxial flexure test for ceramics," *Ceram. Bull.*, vol. 59, no. 12, pp. 1193–1197, 1980.
- [13] A. Borrell, R. Torrecillas, V. Rocha, A. Fernández, and V. Bonache, "Cerámica y Vidrio Propiedades mecánicas y tribológicas de materiales nanoestructurados de carburo de silicio/nanofibras de carbono," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 50, no. 3, pp. 109–116, 2011.
- [14] W. Pan and S.-L. Shi, "Microstructure and mechanical properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ /3Y-TZP composites by spark plasma sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 413–417, 2007.
- [15] J. Hong, L. Gao, S. D. D. L. Torre, H. Miyamoto, and K. Miyamoto, "Spark plasma sintering and mechanical properties of  $\text{ZrO}_2$ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites," *Mater. Lett.*, vol. 43, no. 1, pp. 27–31, 2000.
- [16] A. Borrell, R. Torrecillas, V. G. Rocha, and A. Fernández, "Alumina-carbon nanofibers nanocomposites obtained by spark plasma sintering for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates," *Fuel Cells*, vol. 12, no. 4, pp. 599–605, 2012.



## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS COMPLEJAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

*M. Alonso-Orts<sup>\*</sup>, E. Nogales, B. Méndez*

Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid, España, \*manalo01@ucm.es

**Resumen:** Este artículo resume el trabajo fin de Máster realizado por Manuel Alonso Orts bajo la supervisión de Emilio Nogales y Bianchi Méndez. El objetivo ha sido el estudio de estructuras complejas combinando dos óxidos semiconductores,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>, con posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos. Las micro- y nanoestructuras complejas de óxido de galio ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) se han crecido mediante el método de evaporación térmica. Se ha caracterizado su morfología, composición química, luminiscencia, modos de vibración y composición superficial mediante distintas técnicas de análisis. Las estructuras consisten en: nanohilos cruzados de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> y nanohilos de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parcial o totalmente recubiertos de SnO<sub>2</sub>. Se han realizado imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectros de catodoluminiscencia (CL), espectros Raman y espectros de fotoelectrones de Rayos X (XPS).

**Palabras clave:** óxido de galio, óxido de estaño, nanoestructuras complejas, SEM, TEM, CL, Raman, XPS, optoelectrónica

### 1. INTRODUCCIÓN.

El  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un óxido conductor transparente cuyas propiedades en forma nanoestructurada han suscitado un gran interés durante las últimas décadas. La variedad de estructuras obtenidas y el aprovechamiento de sus propiedades intrínsecas (gran estabilidad química y térmica, ancho *band gap* de unos 4.8 eV, control de la conductividad eléctrica mediante dopado, propiedades de luminiscencia sintonizables...) han permitido el desarrollo de aplicaciones en la rama de la optoelectrónica: desde sensores de gases de alta temperatura hasta fotodetectores [1]. El dopado con elementos como el Sn o el Li permite modificar sus propiedades físicas, por ejemplo mejorando su conductividad, además de controlar las dimensiones y la morfología de las micro- y nanoestructuras obtenidas [2]. El SnO<sub>2</sub> es un óxido conductor de menor *band gap* (3.6 eV) que el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y cuyas propiedades en la nanoescala también han sido muy estudiadas y han dado lugar a aplicaciones como baterías recargables de litio, entre otras [3]. En este artículo se analizan las propiedades de micro- y nanoestructuras complejas basadas en el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el SnO<sub>2</sub> obtenidas por un proceso de evaporación - solidificación bajo distintas condiciones iniciales. Se analiza su morfología, composición y propiedades físicas mediante varias técnicas analíticas con gran resolución espacial.

### 2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

Las nanoestructuras se sintetizaron mediante un tratamiento térmico, basándose en el mecanismo de crecimiento vapor-sólido (VS). Se obtuvieron estructuras complejas en tres muestras colocando Ga metálico y polvos de SnO<sub>2</sub> sobre tres pastillas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

que actuaron como sustrato. Se calentó cada muestra en un horno tubular hasta 1500°C en presencia de un flujo de Ar de 0.8 l/min en las siguientes condiciones:

- Muestra G1: 16 horas en presencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Muestra G2: 16 horas.
- Muestra G3: 8 horas.

Posteriormente, las nanoestructuras de cada muestra se depositaron sobre un sustrato de Si para facilitar su caracterización individual. Además, como referencia, se trataron de forma similar una pastilla de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una de SnO<sub>2</sub>.

La caracterización morfológica se realizó mediante electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido (SEM) LEICA Stereoscan 440. Se obtuvieron mapas de composición por espectroscopía de dispersión de rayos X en energías (EDX) así como espectros de catodoluminiscencia (CL) en el mismo SEM. El análisis mediante espectroscopía Raman se llevó a cabo en un microscopio Confocal Horiba Jobin Yvon, LabRAM HR800. La excitación se llevó a cabo con un láser UV de He-Cd (325 nm). La síntesis y la caracterización explicadas hasta este punto se realizaron en el Laboratorio del grupo de Física de Nanomateriales Electrónicos; [www.finegroup.es](http://www.finegroup.es).

La caracterización estructural se efectuó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un TEM JEOL 3000F, en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizó en la línea *Escamicroscopy* del sincrotrón

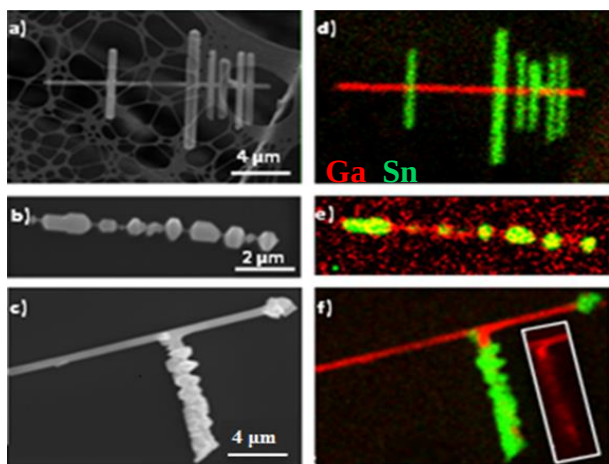
*Elettra* (Trieste, Italia) durante una breve estancia en febrero de 2016.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Imágenes SEM y mapas EDX.

Mediante imágenes de electrones secundarios en el SEM y mapas EDX se analizó la morfología y la composición de las estructuras obtenidas a partir de las tres condiciones de crecimiento iniciales.

La figura 1 muestra imágenes SEM representativas de los tres tipos de estructuras obtenidas y mapas de composición EDX de las mismas, en las que el Ga se representa en rojo y el Sn en verde. La muestra G1 (figuras 1a y 1d) presenta estructuras cruzadas formadas por hilos de  $\text{SnO}_2$  de varios micrómetros de longitud y varios centenares de nanómetros de grosor sobre un hilo central de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  de varias decenas de micrómetros de longitud y grosor similar a los hilos cruzados. La arquitectura de hilos cruzados de  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  se había publicado recientemente [4]. La muestra G2 (figuras 1b y 1e) presenta estructuras tipo “brocheta”; con partículas de menos de 1  $\mu\text{m}$  de  $\text{SnO}_2$  sobre el tronco de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , de dimensiones menores que en la muestra G1. La muestra G3 presenta también estructuras del tipo de la G2, aunque con un recubrimiento más selectivo. Por ejemplo, se muestra una estructura tipo T (figuras 1c y 1f); con un tronco de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  de dimensiones similares a la muestra G1 y una rama de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  recubierta casi totalmente por partículas de  $\text{SnO}_2$ .



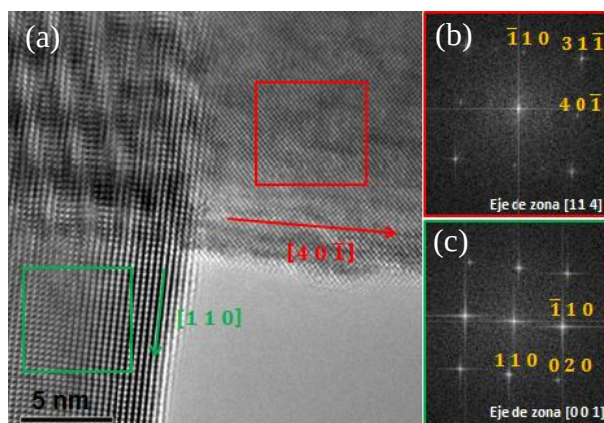
**Figura 1.** (a) – (c) Imágenes SE de una estructura representativa de las muestras (a) G1 (b) G2 y (c) G3. (d)-(f) Mapas de composición EDX de las mismas estructuras de (a)-(c) respectivamente. En rojo, mapa EDX del Ga y en verde, del Sn. El *inset* en la fig. 1(f) muestra la presencia del tronco de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en la zona recubierta casi totalmente por partículas de  $\text{SnO}_2$ .

#### 3.2 Análisis HRTEM.

Mediante microscopía electrónica de transmisión se ha analizado la orientación cristalina de los nanohilos cruzados (muestra G1), obteniendo las direcciones de crecimiento del hilo central y de los hilos cruzados.

La figura 2a muestra una imagen de alta resolución HRTEM de la estructura de la figura 1a. La imagen revela la alta calidad cristalina de ambos hilos. A partir de las transformadas de Fourier (FFT), indexando de acuerdo con las estructuras cristalinas monoclinica del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y rutilo del  $\text{SnO}_2$ , se dedujeron los planos cristalinos expuestos (figuras 2b y 2c), y con ellos la dirección de crecimiento del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en el nanohilo central y del  $\text{SnO}_2$  en el nanohilo cruzado.

Para el nanohilo de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  se obtuvo la dirección de crecimiento  $[4\ 0\ \bar{1}]$  mientras que para el nanohilo cruzado de  $\text{SnO}_2$  la dirección de crecimiento obtenida es la  $[1\ 1\ 0]$ .



**Figura 2.** Análisis HRTEM de la muestra G1. (a) Imagen HTREM de la estructura de la figura 1a, mostrando las direcciones de crecimiento del hilo de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (en rojo) y el hilo cruzado de  $\text{SnO}_2$  (en verde) y las zonas utilizadas para las FFT (recuadros rojo y verde) (b) FFT del área seleccionada hilo de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , indicando los planos obtenidos y el eje de zona (c) FFT del área seleccionada del hilo cruzado de  $\text{SnO}_2$ , indicando los planos obtenidos y el eje de zona.

Mediante espectroscopía EDX en el TEM, se obtuvo que, en la estructura G1, los hilos cruzados de  $\text{SnO}_2$  están dopados con un (1.6 - 2.7) % de Ga.

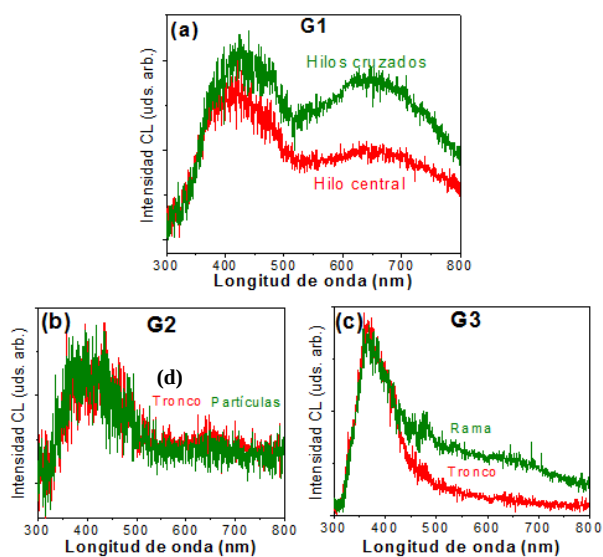
#### 3.3 Espectros de CL.

Como es bien conocido el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  masivo presenta una banda de luminiscencia azul-UV mientras que la banda de luminiscencia del  $\text{SnO}_2$  está centrada en el visible, en torno a 600-700 nm (naranja-rojo). Ambas se deben a mecanismos de recombinación que surgen de niveles asociados a sus defectos nativos [1, 5].

Las figuras 3a, 3b y 3c muestran espectros locales de CL obtenidos en estructuras individuales representativas de las muestras G1, G2 y G3, respectivamente.

En el espectro del hilo central (muestra G1) se observa que la banda correspondiente al  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (azul-UV) es la dominante mientras que en el de los hilos cruzados aumenta la intensidad relativa de la banda de  $\text{SnO}_2$  (naranja-rojo) respecto a la de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . En este último espectro, la banda de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sigue siendo muy intensa,

debido a la resolución de la técnica (aprox. 1  $\mu\text{m}$ ) junto con una mayor eficiencia de emisión del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  respecto al  $\text{SnO}_2$ .



**Figura 3.** Espectros de CL de (a) una estructura representativa de la muestra G1 (b) una estructura representativa de la muestra G2 (c) una estructura representativa de la muestra G3, en particular, la de la figura 1f.

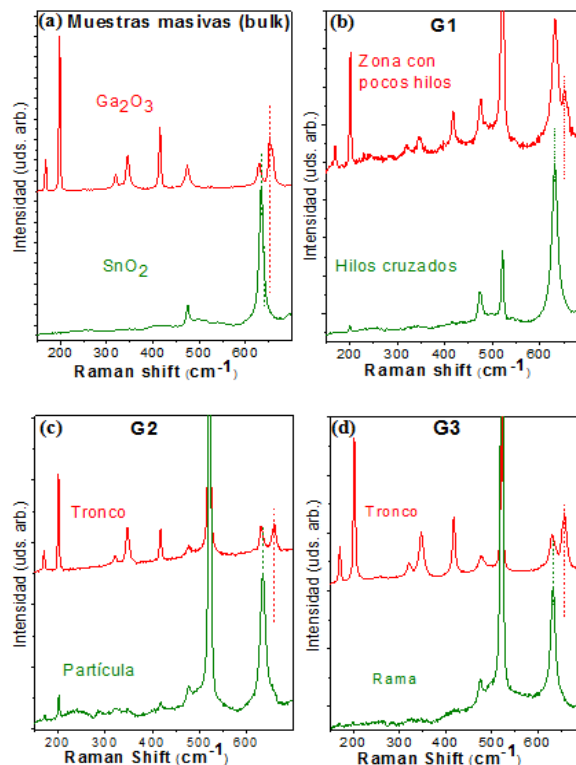
En los espectros de CL de estructuras de las muestras G2 y G3, domina la banda azul-UV tanto en la zona de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  como en las partículas de  $\text{SnO}_2$ . En la estructura de la muestra G3, la emisión de las partículas de  $\text{SnO}_2$  da lugar también a la banda naranja-roja característica de este óxido, aunque de forma más débil que en la G1.

En algunos microcristales de  $\text{SnO}_2$  se había observado una banda de emisión en el rango azul-UV debida a estados superficiales característicos de ciertas facetas de este óxido [6]. Además, debido a la resolución espacial de la técnica y a la profundidad de penetración del haz de electrones, la contribución del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  no es despreciable en los espectros tomados en las partículas de  $\text{SnO}_2$ , especialmente en la estructura de la muestra G2, donde la densidad de partículas de  $\text{SnO}_2$  es menor que en la G3. Por tanto, la banda de emisión en el rango azul-UV en las estructuras con recubrimiento de partículas de  $\text{SnO}_2$  puede ser el resultado de las contribuciones tanto del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  como del  $\text{SnO}_2$ .

### 3.4 Espectros Raman.

Los modos de vibración del material masivo de referencia y de las muestras nanoestructuradas se obtuvieron mediante espectroscopía Raman. Para facilitar la comparación de los espectros Raman, en las figuras se indican con líneas de puntos las posiciones del modo de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  con energías próximas al de  $\text{SnO}_2$ ; ambos en torno a  $630\text{ cm}^{-1}$ .

La figura 4a muestra un espectro Raman de referencia de las muestras masivas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (en fase monoclinica) y de  $\text{SnO}_2$  (en fase rutilo). Los picos principales de ambas muestras coinciden con la literatura [7, 8]. Las figuras 4b, 4c y 4d muestran los espectros Raman locales de una estructura representativa de las muestras G1, G2 y G3 respectivamente.



**Figura 4.** (a) Espectro Raman de las muestras masivas (b)-(d) Espectro Raman local de (b) una estructura de la muestra G1 (c) una estructura de la muestra G2 (d) una estructura de la muestra G3.

Como era de esperar, en las zonas de  $\text{SnO}_2$  (espectros verdes) domina el pico de  $633\text{ cm}^{-1}$  mientras que en las zonas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (espectros rojos) domina el pico de  $198\text{ cm}^{-1}$ . A diferencia de los espectros de la figura 4a, aparece un pico en  $520\text{ cm}^{-1}$ , característico del sustrato de Si donde se depositaron las nanoestructuras [9].

Los espectros en las nanoestructuras complejas muestran picos bien definidos, lo que indica una alta calidad cristalina de las mismas.

### 3.5 XPS.

Se realizó un estudio de la superficie mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X con resolución espacial. La figura 5 muestra los espectros de XPS de alta resolución en el rango de energías de los niveles del core Ga 3d y Sn 4d obtenidos en estructuras representativas de las muestras G1 (de hilos cruzados) y G2 (tipo “brocheta”).

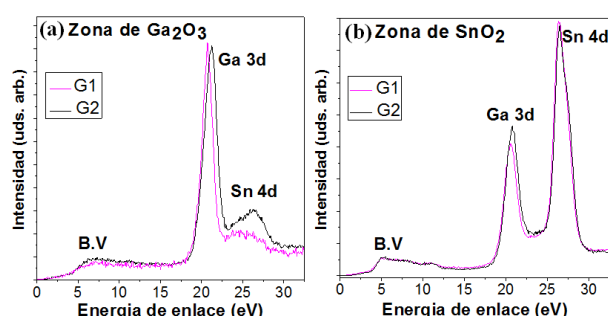
En la figura 5a se representan los espectros tomados en los hilos de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . El pico principal, centrado en 21 eV corresponde a la línea del Ga 3d. Además, en la



estructura de la muestra G2, aparece un pico a 26 eV, que corresponde al Sn 4d [2].

La técnica XPS tiene una mayor sensibilidad superficial que las técnicas EDX y CL debido a que se analizan fotoelectrones emitidos por la muestra, cuyo camino libre medio en el sólido es muy inferior al tamaño del volumen de generación en un SEM. La presencia de la línea del Sn 4d en la zona de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  de la estructura tipo “brocheta” indica un dopado en superficie de Sn en el hilo central de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  de este tipo de nanoestructuras.

En la figura 5b, correspondiente a XPS en las zonas de  $\text{SnO}_2$  de las nanoestructuras, además de la línea correspondiente al Sn 4d se tiene un pico correspondiente al Ga 3d. Esto implica que las estructuras de  $\text{SnO}_2$  están dopadas en superficie con Ga.



**Figura 5.** Comparativa de los espectros locales de XPS entre las muestras G1 y G2 de una (a) zona de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (b) zona de  $\text{SnO}_2$ .

#### 4.- CONCLUSIONES.

Se han obtenido micro- y nanoestructuras complejas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2$  mediante un método de evaporación térmica. Cuando el crecimiento se produce en presencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , las nanoestructuras son de hilos cruzados (figura 1a). Cuando no es así, las nanoestructuras tienen un recubrimiento bajo (figura 1b) o selectivo (figura 1c) de partículas de  $\text{SnO}_2$ . En la muestra G1, los hilos cruzados de  $\text{SnO}_2$  están dopados con Ga, y las direcciones de crecimiento del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y del  $\text{SnO}_2$  son la  $[4\ 0\ \bar{1}]$  y la  $[1\ 1\ 0]$  respectivamente.

Las nanoestructuras de hilos cruzados (muestra G1) presentan unos espectros de CL bien diferenciados en la zona de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y de  $\text{SnO}_2$  mientras que, en las nanoestructuras recubiertas (muestras G2 y G3), la señal CL es mayoritariamente azul-UV en toda la estructura. Para los tres tipos de nanoestructuras complejas, se obtienen espectros Raman diferenciados de cada una de las estructuras cristalinas, que además indican una alta calidad cristalina en todas ellas. Los espectros de XPS en las nanoestructuras representativas de la muestra G2 indican un dopado en superficie de Sn en el hilo central de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

En resumen, se ha logrado crecer y caracterizar con técnicas de alta resolución espacial micro- y nanoestructuras complejas formadas por dos óxidos

semiconductores transparentes como el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SnO}_2$ . Parte de este trabajo fin de máster está recogido en las publicaciones recientes que se citan a continuación [10, 11].

#### 5.- REFERENCIAS.

- [1] Kumar, S., & Singh, R., “Nanofunctional gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices”, *Phys. status solidi RRL*, 7, 781-792, 2013.
- [2] López, I., Nogales, E., Méndez, B., Piqueras, J., Peche, A., Ramírez-Castellanos, J., & González-Calbet, J. M., “Influence of Sn and Cr doping on morphology and luminescence of thermally grown  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanowires”, *J. Phys. Chem. C*, 117, 3036-3045, 2013.
- [3] Lou, X. W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J. Y., & Archer, L. A., “Template-free synthesis of  $\text{SnO}_2$  hollow nanostructures with high lithium storage capacity”, *Adv. Mater.*, 18, 2325-2329, 2006.
- [4] Martínez-Criado, G., Segura-Ruiz, J., Chu, M. H., Tucoulou, R., López, I., Nogales, E., B. Méndez & Piqueras, J., “Crossed  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  multiwire architecture: a local structure study with nanometer resolution”, *Nano Lett.*, 14, 5479, 2014.
- [5] Prades, J. D., Arbiol, J., Cirera, A., Morante, J. R., Avella, M., Zanotti, L., Comimi, E., Faglia G & Sberveglieri, G., “Defect study of  $\text{SnO}_2$  nanostructures by cathodoluminescence analysis: Application to nanowires”, *Sens. Actuators B*, 126, 6-12, 2007.
- [6] Maestre, D., Ramírez-Castellanos, J., Hidalgo, P., Cremades, A., González-Calbet, J. M., & Piqueras, J., “Study of the Defects in Sintered  $\text{SnO}_2$  by High-Resolution Transmission”, *Electron Microscopy and Cathodoluminescence*, *European J. Inorg. Chem.*, 11, 1544-1548, 2007.
- [7] Lopez, I., Utrilla, A. D., Nogales, E., Mendez, B., Piqueras, J., Peche, A., Ramírez-Castellanos, J., & González-Calbet, J. M., “In-doped gallium oxide micro- and nanostructures: morphology, structure, and luminescence properties”, *J. Phys. Chem. C*, 116, 3935-3943, 2012.
- [8] Lan, T., Li, C. W., & Fultz, B., “Phonon anharmonicity of rutile  $\text{SnO}$  studied by Raman spectrometry and first principles calculations of the kinematics of phonon-phonon interactions”, *Phys. Rev. B*, 86(13), 134302, 2012.
- [9] Kolobov, A. V., “Raman scattering from Ge nanostructures grown on Si substrates: Power and limitations”, *J. Appl. Phys.*, 87, 2926-2930, 2000.
- [10] Alonso-Orts, M., Sánchez, A. M., Hindmarsh, S. A., López, I., Nogales, E., Piqueras, J., & Méndez, B., “Shape engineering driven by selective growth of  $\text{SnO}_2$  on doped  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanowires”, *Nano letters*, 17(1), 515-522, 2017.
- [11] Alonso-Orts, M., Sánchez, A. M., López, I., Nogales, E., Piqueras, J., & Méndez, B., “3D and 2D growth of  $\text{SnO}_2$  nanostructures on  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanowires: synthesis and structural characterization”, *CrystEngComm*, 19(41), 6127-6132, 2017.

## NANOCOMPUESTOS DE ÓXIDO DE MANGANESO SOPORTADOS EN ESTRUCTURAS NANOCARBONADAS Y EN PRESENCIA DE LÍQUIDOS IÓNICOS

*Cristina Melchor<sup>1</sup>, Juan C. Fariñas<sup>2</sup>, Arisbel Cerpa<sup>1</sup>, Rodrigo Moreno<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid

<sup>2</sup>Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid

[jcfariñas@icv.csic.es](mailto:jcfariñas@icv.csic.es), [arisbel.cerpa@universidadeuropea.es](mailto:arisbel.cerpa@universidadeuropea.es)

**Resumen:** Se ha llevado a cabo la síntesis de óxido de manganeso a partir de  $\text{KMnO}_4$  soportado sobre nanoplaquetas de óxido de grafeno sin adición y con adición de líquidos iónicos (LI), habiéndose utilizado los siguientes tipos de LI: 1) *Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio*, 2) *cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio*, 3) *cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio* en diferentes concentraciones. Posteriormente, se ha procedido a la caracterización estructural mediante microscopía de barrido (SEM) y transmisión (TEM) y la correspondiente correlación de las características fisicoquímicas de las nanopartículas obtenidas con las condiciones de síntesis. En el estudio de la estabilidad coloidal se observan diferencias en los valores de los puntos isoeléctricos cuando se utilizan LI a baja y alta concentración en comparación a cuando no hay presencia de éstos. La adición de LI desplaza el punto isoeléctrico hacia pH más básicos. En todos los casos estudiados por encima de  $\text{pH} = 6$  predomina la carga negativa con valores de potencial zeta comprendidos entre -20 y -50 mV. Por debajo de  $\text{pH} = 6$  los valores máximos de potencial zeta que se obtienen son de 30 mV.

**Palabras clave:** óxido de grafeno, nanoplaquetas de grafeno, óxido de manganeso, líquidos iónicos

### 1. INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo se basa en la necesidad de preparar recubrimientos conductores sobre soportes planos para la fabricación de materiales laminados a emplear como electrodos en supercondensadores, los cuales están siendo muy demandados actualmente debido a la necesidad de incrementar la capacidad de almacenar energía [1]. Dado que la mayoría de los supercondensadores tienen alta potencia específica comparada con baterías y pilas de combustible la comunidad científica está enfocada en el estudio de nuevos nanocompuestos con mayor energía específica [2, 3]. Existen estudios sobre varios materiales activos que pueden ser utilizados para ello pero algunos son caros y otros no son adecuados para su uso por su repercusión en el medioambiente [4-7]. Uno de los materiales activos a considerar para el uso de supercondensadores es el óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) [8-10]. En la literatura consultada no se reflejan datos de capacidad, ni energía específica del  $\text{MnO}_2$  soportadas en nanoestructuras carbonadas. En este trabajo se propone la preparación de nanocompuestos de óxido de manganeso en nanoplaquetas de óxido de grafeno ( $\text{GNP}_{\text{OX}}$ ) mediante síntesis hidrotermal asistida por horno microondas en presencia de líquidos iónicos. Muchos autores han descrito las ventajas de la síntesis hidrotermal [11]. Los LI son conocidos como solventes verdes y empleados en la industria debido a sus especiales propiedades [12-15]. Existen muy pocos trabajos que profundicen en el efecto que puede

producir su utilización en nanocompuestos soportados en nanoestructuras de carbono.

El trabajo describe la preparación y caracterización fisicoquímica y coloidal de las síntesis realizadas y de las suspensiones obtenidas, tanto para los óxidos aislados como para los soportados sobre nanoestructuras de carbono. Se ha llevado a cabo una síntesis sin adición de LI y utilizando distintos LI: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio con distintas concentraciones con vistas a determinar sus posibles efectos en las características fisicoquímicas y coloidales de los nanocompuestos objeto de estudio.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL.

Síntesis de óxido de manganeso soportado en nanoestructuras de carbono.

Se basa en la reducción del permanganato de potasio en presencia del carbono disponible formando  $\text{MnO}_2$  que se adsorbe específicamente en la nanoestructura de nanoplaquetas de grafeno, según la reacción:



Las concentraciones se establecen para obtener una suspensión coloidal con una concentración del 80% de óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) y un 20% de  $\text{GNP}_{\text{OX}}$ . La síntesis en presencia de LI se ha realizado teniendo en cuenta dos diferentes concentraciones: baja concentración, con una relación LI:  $\text{MnO}_2$  de 0,075:1 en peso, es decir, 0,03g de LI, y alta concentración, con

una relación LI:  $\text{MnO}_2$  de 2,5:1 en peso. A continuación, se describe el proceso de síntesis.

#### Síntesis hidrotermal en ausencia de LI.

Se añade agua desionizada a la mezcla de los reactivos pertinentes de cada reacción (50 ml) y se somete la mezcla a dispersión por ultrasonidos durante 30 minutos. Posteriormente, se deja la mezcla en agitación durante 20 minutos y se procede a añadir el permanganato potásico durante 2 minutos. Una vez adicionados todos los reactivos, se procede a introducir la mezcla en el microondas con las condiciones de síntesis siguientes: tiempo de subida a temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , 10 minutos; tiempo de calentamiento a  $180^\circ\text{C}$ , 30 minutos; tiempo de enfriamiento, 60 minutos. Terminada la síntesis por microondas, se procede a centrifugar la suspensión obtenida a una velocidad máxima de 2000 rpm durante 5 minutos. Cada vez que se extrae la suspensión de la centrifugadora se procede a la retirada del líquido que queda en la parte superior, y se realiza un nuevo lavado con agua desionizada, hasta un máximo de 7 lavados. Concluidos los anteriores pasos, se introduce la suspensión en un horno de secado a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Pasadas las 24 horas, se extrae del horno y se realiza una molienda manual para desagregar el polvo sintetizado.

#### Síntesis hidrotermal con adición de LI:

Se emplearon los siguientes LI: 1) Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI), 2) cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio (DEMI), 3) cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio (BEMI), que se añadieron en diferentes concentraciones.

El proceso para la baja concentración (relación LI:  $\text{MnO}_2$  de 0,075:1 en peso, es decir, 0,03g de LI), es similar al proceso descrito anteriormente para la elaboración de las síntesis sin LI, con la única variante de la adición de LI a la mezcla de los reactivos intervinientes. El proceso para alta concentración (relación LI:  $\text{MnO}_2$  de 2,5:1 en peso), es ligeramente distinto, ya que se preparan, previamente a la síntesis, disoluciones en agua destilada de los distintos tipos de líquidos iónicos empleando la siguiente metodología:

Para cada uno de los LI (EMI, DEMI, BEMI) se prepararon soluciones madre disolviendo 5 g en 250 ml de agua desionizada. Para cada síntesis se utilizan 50 ml de las disoluciones de los LI que contienen 1 g de LI, por lo que las disoluciones tendrán una concentración aproximada de 40% (concretamente de 38,34%) respecto a la cantidad teórica de óxido de manganeso que se debería obtener (que es de 2,608 g). Es decir, se emplea una relación LI:  $\text{MnO}_2$  de 0,38:1 en peso. Se preparó una solución patrón de la siguiente manera: se pesan 5 g de cada uno de los LI (EMI, DEMI, BEMI), se miden 250 ml de agua destilada y se disuelve cada LI en el agua destilada.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados de caracterización de los nanocompuestos resultantes de cada síntesis. La caracterización estructural se ha

realizado mediante la determinación de las distribuciones de tamaño de partícula, difracción de rayos X (DRX, Brucker D8Advance)), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM, Hitachi4 4700) de los polvos, así como, una caracterización coloidal de las suspensiones de dichos polvos (nanosizer NanoZS, Malvern).

#### Síntesis de $\text{MnO}_2$ soportado sobre $\text{GNP}_{\text{OX}}$ .

##### Tamaño de partícula

En ausencia de líquidos iónicos, el peso del material obtenido en la síntesis es de 0,502g. Por otro lado, los pesos del material obtenido empleando baja concentración de LI (etilo, decilo, bencilo) fue 0,5765g, 1,1902g y 0,541g respectivamente, mientras que, en alta concentración, los pesos de material obtenido fueron, respectivamente, 0,4652 g, 0,441 g y 0,4525 g.

En la Tabla 1 se muestran los tamaños medios de partícula obtenidos para la síntesis realizada sin y con distintos concentraciones de los LI, observándose marcadas diferencias entre ellos. En general, el uso de LI, ya sea a baja o alta concentración, conduce a menor tamaño de las partículas, tal y como se observa en la tabla. Asimismo, se deduce la necesidad de la aplicación del tratamiento de sonicación al reducir los tamaños de cada especie según los minutos aplicados de US.

**Tabla 1.** Tabla comparativa de tamaño de partícula obtenida para  $\text{MnO}_2$  soportado sobre  $\text{GNP}_{\text{OX}}$  sin LI y con los LI que contienen los distintos radicales (etilo, decilo, bencilo) a baja y alta concentración.

| Tamaño de Partículas (nm)        |                    |               |                |                    |                |                 |
|----------------------------------|--------------------|---------------|----------------|--------------------|----------------|-----------------|
| Tiempo de Ultrasonidos (Minutos) | Baja Concentración |               |                | Alta Concentración |                |                 |
|                                  | Sin LI             | Radical Etilo | Radical Decilo | Radical Etilo      | Radical Decilo | Radical Bencilo |
| 1                                | 987,6              | 518,9         | 479,5          | 723                | 735,6          | 815,7           |
| 2                                | 735,7              | 460,7         | 528,2          | 578,3              | 832            | 728,2           |
| 3                                | 778,2              | 501,7         | 444,7          | 549                | 607,5          | 561,8           |

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

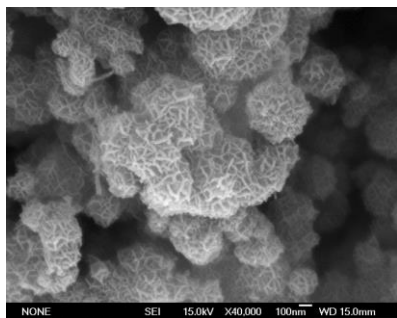
#### Síntesis hidrotermal en ausencia y baja concentración de LI

En la Figura 1 se muestra una micrografía obtenida por SEM del óxido de manganeso soportado en nanoplaquetas de óxido de grafeno ( $\text{GNP}_{\text{OX}}$ ) sin LI. Se aprecian estructuras aglomeradas de forma redondeada formadas por agujas dispuestas según una configuración radial. Cuando se utilizan LI a baja concentración los resultados no muestran diferencias en su morfología. Se siguen observando agujas en todos los casos estudiados (resultados no mostrados).

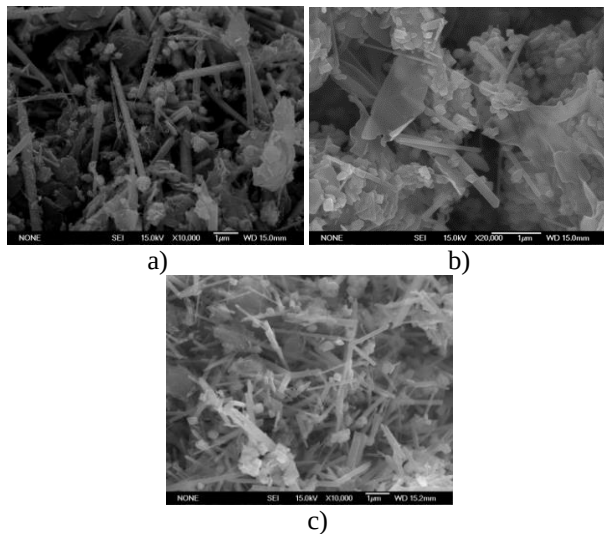
#### Síntesis hidrotermal con alta concentración de LI.

En la Figura 2 (2a, 2b y 2c) se muestran las micrografías obtenidas con la adición de LI a alta concentración. Para los óxidos de manganeso soportados en nanoplaquetas de óxido de grafeno con los radicales etilo (Figura 2a)

se observa una morfología en forma de agujas (de longitud  $\approx 100$  nm,  $\varnothing < 5$  nm), tablones y tubos (Longitud  $\approx 5$   $\mu$ m,  $\varnothing$  100-200 nm). Cuando se utiliza el radical decilo (Figura 2b) se aprecia una morfología algo distinta. Además, de las pocas agujas observadas (Longitud  $\approx 1$ -2  $\mu$ m,  $\varnothing$  100-200 nm), se observan cubos y rombos ( $\approx 100$  - 200 nm) y cuando se emplea el radical bencilo (Figura 2c) la morfología es similar a las observadas, aunque en este caso las agujas presentan longitudes entre 10-50 nm y diámetro de 5-10 nm.



**Figura 1.** Micrografía obtenidas por SEM del óxido de manganeso soportado en nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP<sub>OX</sub>) sin LI.



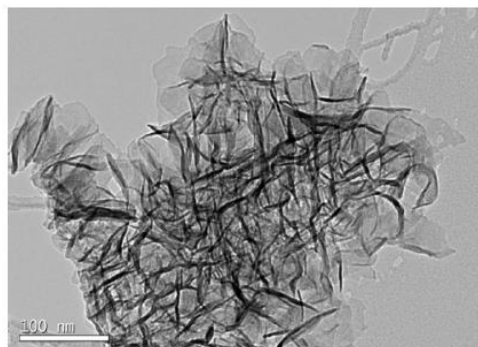
**Figura 2.** Micrografías obtenidas por SEM del óxido de manganeso soportado sobre GNP<sub>OX</sub> con alta concentración de LI con radical a) etilo, b) decilo y c) bencilo.

#### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

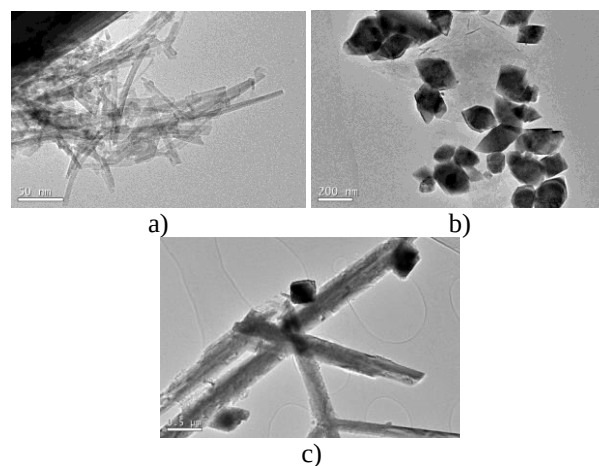
En la Figura 3 (muestra obtenida sin LI) se sigue observando la formación de bastones o agujas que no siguen un patrón aparente y con mayor densidad de las mismas en diferentes zonas, pareciendo agujas esparcidas al azar.

En los polvos sintetizados con LI con radical etilo y bencilo (Figura 4a y 4b) se observa la misma morfología observada mediante SEM, con la formación de bastones o agujas. En la muestra de los polvos sintetizados con alto contenido de LI con el radical decilo, al igual que en las imágenes SEM, se ve un

cambio drástico en la estructura. En estas imágenes (Figura 4b) se aprecian figuras de tipo romboidal.



**Figura 3.** Micrografía obtenida por TEM del óxido de manganeso soportado en nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP<sub>OX</sub>) sin LI.



**Figura 4.** Micrografías obtenidas por TEM del óxido de manganeso soportado en nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP<sub>OX</sub>) con LI a alta concentración de radical a) etilo b) decilo y c) bencilo.

#### Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados (no mostrados) de los espectros de DRX cuando se utilizan LI a baja y a altas concentraciones difieren de los espectros de DRX sin presencia de LI. Cuando no se utiliza LI se detecta el pico característico de las nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP<sub>OX</sub>) a  $26,37^\circ$  correspondiente al plano (002). Los espectros de DRX obtenidos cuando se adicionan los diferentes LI a baja concentración muestran resultados semejantes entre ellos. La fase predominante es la  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (birnesita). En cambio, cuando se utilizan los diferentes LI a alta concentración, los espectros son diferentes y se detectan las fases  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (hollandita), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmanita) y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bixbita).

#### Estabilidad coloidal

En la Tabla 2 se expone un resumen de los puntos isoeléctricos (PIE) medidos de las diferentes síntesis realizadas. Como se observa existen diferencias entre los valores de PIE obtenidos para las síntesis sin LI, con baja y alta concentración de LI. A baja concentración de LI se produce un desplazamiento de medio punto en el



valor de pH en comparación al PIE obtenido sin LI, mientras que para alta concentración el desplazamiento del punto isoelectrico a pH más básicos es mayor pasando de PIE=1,5 a 5,8 para el radical bencilo. A partir de pH= 6 predomina la carga negativa en todos los casos, alcanzando valores de potencial zeta comprendidos entre -20 mV a -50 mV. Por debajo de pH=6 el máximo valor de potencial zeta es de 30 mV.

**Tabla 2.** Comparativa de puntos isoelectricos (PIE) entre el óxido de manganeso soportado sobre GNP<sub>OX</sub> sin LI y con los LI que contienen los distintos radicales (etilo, decilo, bencilo) a baja y alta concentración.

| PIE                | SIN LI | Etilo | Decilo | Bencilo |
|--------------------|--------|-------|--------|---------|
| Baja Concentración | 1,5    | 2     | 2      | -       |
| Alta Concentración |        | 3,7   | 3,8    | 5,8     |

#### 4. CONCLUSIONES

1. La adición de LI en baja concentración tiende a reducir el tamaño de partícula. Por otra parte, aunque no se puede generalizar el comportamiento respecto al tiempo de aplicación de US, ya que dependiendo del LI utilizado el comportamiento es distinto, la tendencia general (a excepción del radical etilo) es que las partículas van aglomerándose más según se va aplicando mayor tiempo de US.

2. En las imágenes obtenidas por SEM y TEM se observa una morfología muy similar sin LI o con baja concentración de estos. Se observan estructuras aciculares. A altas concentraciones de LI se observan morfologías diferentes, con estructuras planares, cúbicas, romboédricas y bastones.

3. Los resultados obtenidos por DRX no revelan cambios significativos entre la presencia de LI a baja concentración y sin LI, detectándose la fase  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (birnesita). En todos los casos destaca el pico característico de las nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP<sub>OX</sub>). Cuando se utilizan los LI a altas concentraciones aparecen otras las fases:  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (hollandita), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmanita) y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bixbita).

4. La estabilidad coloidal de las dispersiones estudiadas dependen de la presencia o no de LI, con valores de pH del PIE entre 1,5 y 5,8. La adición de LI desplaza el punto isoelectrico hacia pH más básicos. Por encima de pH= 6 en todos los casos estudiados predomina la carga negativa, con valores de potencial zeta comprendidos entre -20 y -50 mV. Por debajo de pH=6 los valores máximos de potencial zeta que se obtienen son de 30 mV.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado a través de los proyectos MAT2015-67586-CR-2-R (MINECO/FEDER) y proyecto 2016/UEM17 (Universidad Europea de Madrid) en el marco de una colaboración CSIC/UEM

#### 5. REFERENCIAS

- [1] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, "Simple capacitors to supercapacitors. An Overview", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, pp. 1196–1217, 2008.
- [2] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors" *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2483–2498, May 2000.
- [3] Q. Ke and J. Wang, "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes. A review", *J. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 37–54, 2016.
- [4] T. Brousse, D. Belanger, and J. W. Long, "To be or not to be pseudocapacitive?" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189, 2015.
- [5] C. Hu and W. Chen, "Effects of substrates on the capacitive performance of RuO<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O and activated carbon–RuO<sub>x</sub> electrodes for supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 1, pp. 3469–3477, 2004.
- [6] J. Zheng and T. Jow, "A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142:1, L6, 1995.
- [7] I. D. Raistrick, *Electrochemical capacitors. In Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices*. New York, 1992.
- [8] J. Zhang, W. Chu, J. Jiang, and X. Zhao, "Synthesis, characterization and capacitive performance of hydrous manganese dioxide nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 22, 11, 2011.
- [9] Y. Yang and C. Huang, "Effect of synthetical conditions, morphology, and crystallographic structure of MnO<sub>2</sub> on its electrochemical behavior," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, 7, pp 1293–1301, 2010.
- [10] S. P and G. Y, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat Mater*, vol. 7, pp. 845–854, 2008.
- [11] S. Faraji and F. N. Ani, "Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors—a review," *J. Power Sources*, vol. 263, pp. 338–360, 2014.
- [12] A. Romero Salvador, "Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas", *Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. (Esp)*, vol. 102, no. 1, pp. 79–90, 2008.
- [13] D. Florianne C. Borja, "Ionic Liquids: Methods of Synthesis and Applications". *Conciencia Tecnológica* No. 49, Enero-Junio 2015.
- [14] J. C. Díaz Alvarez, R. Martínez Rey, and R. Barrero Acosta, "Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils", *Ion*, vol. 25, no. 1, pp. 61–87, 2012.
- [15] E. Garcia Bernal et al., "Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química", *Jornadas Introducción a la investigación de la UPCT*, pp. 66–68, 2011.



---

# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 1

Nº 5

NOVIEMBRE-DICIEMBRE 2017

MADRID

ISSN 2530-6405

---

## ÍNDICE ANUAL

### Vol. 1 nº 1, MARZO-ABRIL

**Estudio de la conducta de diferentes uniones adhesivas entre filmes de polipropileno y  $A_{12}O_{24}$  tratados superficialmente.**

A.Valea; M.L. González ..... 1

**Valorización de los áridos reciclados en el ámbito de la ingeniería civil.**

B. Cantero; I. F. Sáez del Bosque; A. Matías; M. Frías; M. I. Sánchez de Rojas; C. Medina ..... 5

**Caracterización de materiales mediante técnicas de análisis con haces de iones.**

J. García López; F.J. Ferrer; M.C. Jiménez Ramos ..... 9

**Synthesis and characterization of an activated carbon from peach stones for adsorption of dyes.**

S. Álvarez-Torrella; G. Ovejero; R. García-Lovera; A. Rodríguez; J. García ..... 13

**Influencia de las condiciones del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de piezas de Ti6Al4V procesadas por Fusión Selectiva por Láser.**

N. Rodríguez; A.M. Mancisidor; F. Garcíandía; P. Álvarez ..... 17

**El juego de rol como metodología activa (o cómo hacer mucho con muy poco).**

N. Salán; E. Rupérez; J. Llumà; J. Jorba; D. Rodríguez; Y. Torres ..... 21

### Vol. 1 nº 2, MAYO-JUNIO

**La metodología de aprendizaje basado en proyectos (ABP) aplicada a asignaturas de ciencia de los materiales en ingeniería en la red IdM@ti.**

L. Cabedo; J. Gámez-Pérez; M. Segarra; P. López-Crespo; R. Izquierdo; M. Royo; L. Moliner; T. Guraya ..... 25

**Teaching sustainability concepts for cities through a BIM model.**

J. Orozco-Messana; R. Calabuig; M. Iborra ..... 29

**Using concept maps to assess the “oral communication” competence within the “materials for energy applications” course.**

J.J. Roa; E. Gallardo-Gallardo; M. Martínez; L. Llanes ..... 32

**Las bellas artes en la ingeniería de materiales (El proyecto de las campanas).**

M. Segarra; E. Xuriguera; M. Martínez; A.I. Fernández ..... 36

**Toca-toca: ejemplos sencillos para conceptos complejos en asignaturas de ciencia y tecnología de materiales.**

Jose Gamez-Perez; Nuria Salán ..... 39

### ÍNDICE ANUAL

#### *Vol. 1 nº 3, JULIO-AGOSTO*

- Modificación interfacial de aluminio-polipropileno para preparar laminados.**  
A.Valea; M.L. González ..... 43
- Synthesis and characterization of glycerol-based carbon materials and their evaluation in the adsorption of antibiotic compounds.**  
S. Álvarez-Torrellas; R.S. Ribeiro; H.T. Gomes; G. Ovejero; J. García ..... 47
- Modificación de las propiedades de una membrana celulósica por inclusión de un hidrogel.**  
L. Peláez, M<sup>a</sup>. I. Vázquez, J. Benavente ..... 51
- Tratamientos químicos superficiales por maleinización, fosfatación y ataque nítrico, imprimación y con metacrilato de glicidilo sobre laminas de  $Al_2O_3$  para mejorar la unión con materiales de baja energía superficial.**  
A. Valea; B. González; M.L. González ..... 55
- Estudio microestructural de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB): efecto de dos reactivos químicos.**  
I. Cobo; M.V. Biezma; L. Sánchez ..... 59

#### *Vol. 1 nº 4, SEPTIEMBRE-OCTUBRE*

- Tratamientos de silanización y medida de propiedades de superficies de  $Al_2O_3$  para su posterior adhesión a otros materiales.**  
A.Valea; B. González; M.L. González ..... 63
- Relación temperatura de proceso-propiedades en uniones FSW de aleaciones de aluminio.**  
E. Arruti; E. Aldanondo; J. Sarasa; A. Echeverría; E. Lacoste; D. Coupard ..... 67
- Alternativa para mejorar la conductividad eléctrica superficial de materiales compuestos reduciendo peso y conservando la superficie aerodinámica.**  
L. Sánchez; B. López ..... 71
- Efecto de los tratamientos térmicos en la microestructura y propiedades de la aleación Alloy 625.**  
M. Angulo; A. López; R. Rodríguez; B. Calleja; T. Guraya ..... 75
- Síntesis hidrotermal asistida por microondas y deposición electroforética del compuesto óxido de manganeso/grafeno en electrodos para supercondensadores.**  
J. A. Argüello; J. C. Fariñas; A. Cerpa; R. Moreno ..... 79

---

# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 1

Nº 5

NOVIEMBRE-DICIEMBRE 2017

MADRID

ISSN 2530-6405

---

## ÍNDICE ANUAL

**Vol. 1 nº 5, NOVIEMBRE-DICIEMBRE**

**Nucleation modelling on ZnO electrodeposition.**

J. Orozco-Messana; M. Mahon; M.Iborra ..... 83

**Microestructura y propiedades mecánicas del composite SiC/Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado por spark plasma sintering..**

L. Navarro; M. D. Salvador; A. Borrell; C. F. Gutiérrez-González; R. Moreno ..... 87

**Síntesis y caracterización de nanoestructuras complejas de óxidos semiconductores.**

M. Alonso-Orts; E. Nogales; B. Méndez ..... 91

**Nanocompuestos de óxido de manganeso soportados en estructuras nanocarbonadas y en presencia de líquidos iónicos.**

C. Melchor; J. C. Fariñas; A. Cerpa; R. Moreno ..... 95

# NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

A. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro y dirección 1, antper@unizere.es

<sup>2</sup>Centro y dirección 2

**Resumen:** En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo en la revista.

**Palabras clave:** palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

## 1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

## 2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

## 3. TÍTULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

## 4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 **negrita cursiva** y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que presenta el trabajo y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

## 5.- RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

## 6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiarán en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

## 7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

## 8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

**Figura 1.** Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

**Tabla 1.** Composición química de los aceros.

## 9.- REFERENCIAS

Se citarán en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

[1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.