

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL
POR MEDIO DE LLAMA DIFUSA**

WALMY CUELLO JIMÉNEZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA
BUCARAMANGA
2009**

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL
POR MEDIO DE LLAMA DIFUSA**

WALMY CUELLO JIMÉNEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de
Ingeniero Mecánico.

Directores

WILSON MERCHAN-MERCHAN

Ph. D. en Ingeniería de Materiales – Universidad de Oklahoma

CARLOS BORRAS PINILLA

Ph. D. en Ingeniería Mecánica – Universidad Industrial de Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA
BUCARAMANGA**

2009

DEDICATORIA

Este trabajo de grado va dedicado con todo cariño y amor a **DIOS** por permitirme llegar hasta donde estoy y porque siempre me ha mostrado el camino correcto por dónde ir, A mis padres **ZULMA S. JIMÉNEZ SANCHEZ** y **WALMY CUELLO PONTÓN** los cuales nunca han dicho que no a ninguna de mis peticiones, siempre han estado presentes para mi, apoyándome en todos los proyectos que me he propuesto realizar, muchas gracias **JIME**, muchas gracias **VIEJO**, no se imaginan cuanto los amo, les estaré eternamente agradecido, nada de esto habría sido posible sin ustedes. A la **NENA** a **JHON** por compartir conmigo muchos momentos alegres y tristes, y porque siempre han sido parte de mi crecimiento y formación como persona y a todos aquellos que de una u otra manera han estado conmigo en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo investigativo no hubiese sido posible sin la ayuda de algunas personas que fueron fichas clave para el desarrollo de este proyecto, a todos ellos infinitas gracias por su aporte y ayuda.

Me encuentro profundamente agradecido con Dr. Wilson Merchan-Merchan por haberme permitido la excelente oportunidad de trabajar para su grupo de investigación. De él aprendí mucho acerca de combustión como medio de síntesis de nanomateriales; además muy agradecido por todo lo que me enseñó acerca de investigación. Gracias Dr. Merchan por todo el soporte y enseñanzas que me brindó durante el desarrollo de este proyecto.

Muchas gracias al Dr. Carlos Borrás Pinilla por haber aceptado dirigirme en el desarrollo de este proyecto, además de toda la colaboración y excelentes consejos brindados.

Ninguno de los análisis TEM o SEM hubiesen sido posibles sin la colaboración de Aaron Taylor en el SEM, y de Greg Strout quien realmente me enseñó y mostró como utilizar un TEM. A todos ellos muchas gracias por su aporte y colaboración.

Finalmente muchas gracias a la Escuela de Ingeniería Mecánica por prepararme como ingeniero mecánico y darme las herramientas necesarias para desempeñarme como tal.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Óxidos de metales de transición.....	1
1.2 Nanotecnología.....	4
1.3 Nanoestructuras de una dimensión: “ <i>nanowires y nanorods</i> ”.....	7
1.4 Introducción a síntesis de nanomateriales por medio de llamas.....	8
1.4.1 Tipos de llamas.....	8
1.5 Síntesis de nanopartículas de óxidos de metales por medio de llamas..	13
1.5.1 Síntesis de nanopartículas de óxidos de metales por medio de llamas utilizando método aerosol.....	14
1.5.2 Síntesis de nanopartículas de óxidos de metales por medio de llamas usando métodos FSP	15
1.5.3 Síntesis de nanoestructuras de óxidos de metales por medio de llama difusa a contra-flujo sobre soportes sólidos.....	17
1.6 Síntesis de nanomateriales de carbono por medio de combustión.....	18
1.7 Otros métodos utilizados para sintetizar óxidos de metales de transición	21
1.7.1 CVD	21
1.7.2 Solución acuosa.....	23
1.7.3 Anodización	23
1.8 Objetivos específicos.....	24
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA ACERCA DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN POR MEDIO DE LLAMAS	25
3. DESARROLLO Y MONTAJE DEL BANCO EXPERIMENTAL PARA EL QUEMADOR DE LLAMA DIFUSA A CONTRA-FLUJO.....	30

3.1 Descripción del montaje experimental	31
3.1.1 Cilindros de gas	31
3.1.2 Rotámetros	32
3.1.3 Controladores de flujo másico	36
3.1.4 Cámaras de mezclado	37
3.1.5 Sistema de posicionamiento	38
3.1.6 Sistema de succión de los gases de escape	40
3.1.7 Sistema de agarre para los substratos metálicos (alambres)	40
4. ESTABILIZACIÓN DE LA LLAMA DIFUSA	42
4.1 Descripción de una llama difusa generada por un quemador a contra-flujo	42
4.1.1 Plano de estancamiento (<i>stagnation plane</i>).....	45
4.1.2 Locación de la llama	45
4.1.3 Strain rate (SR)	45
4.2 Efectos de las diferentes concentraciones de oxígeno en una llama a contra-flujo	46
4.3 Efectos de diferentes strain rates en una llama a contra-flujo	47
5. MODELO EXPERIMENTAL DE LLAMA DIFUSA A CONTRA-FLUJO UTILIZADO.....	51
6. INTRODUCCIÓN DEL SUBSTRATO METÁLICO E INTERACCIÓN CON LA LLAMA	54
7. PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA REALIZAR ANÁLISIS CON MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS Y MECANISMOS DE ANÁLISIS DE MUESTRAS	57
7.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	59
7.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	60
7.3 EDS	63
7.4 SAED	64

7.5 Revelado de negativos y proceso de escaneado	66
8. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL POR MEDIO DE LLAMA DIFUSA	68
8.1 Síntesis de nanoestructuras de óxido de níquel por medio de llama difusa	68
8.1.1 Apreciación global.....	68
8.1.2 Síntesis de nanoestructuras de óxidos de níquel a varias posiciones dentro de la llama	71
8.2 Síntesis de nanoestructuras de óxidos de hierro por medio de llama difusa	78
8.2.1 Apreciación global.....	78
8.2.2 Síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro a varias posiciones dentro de la llama	82
8.2.3 Mecanismo y modelo de formación de óxidos de hierro propuesto	93
9. IMPACTO TECNOLÓGICO DE LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL POR MEDIO DE LLAMA DIFUSA	96
9.1 Impacto tecnológico y aplicaciones de los óxidos de hierro (ver figura 27)	96
9.2 Impacto tecnológico y aplicaciones de óxidos de níquel.....	97
CONCLUSIONES	99
RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	102
REFERENCIAS	103
ANEXOS.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tabla periódica, los metales de transición son resaltados.....	2
Figura 2. Diferentes tipos de llama de un quemador Bunsen. "A la izquierda una mezcla rica en combustible con oxígeno no premezclada produce una llama difusa con hollín, y a la derecha una llama completamente premezclada con gran cantidad de oxígeno no produce hollín".....	9
Figura 3. Montaje típico para método de deposición de vapores químicos (CVD) con 3 componentes principales, (a) materia prima, (b) sustratos para deposición, y (c) fuente de calor.	22
Figura 4. Esquema del montaje del quemador.	33
Figura 5. Esquema de un quemador a contra-flujo con sus respectivas partes.....	34
Figure 6. Ejemplo de la llama obtenida por el quemador a contra-flujo utilizado en el desarrollo de este proyecto. La llama presenta una excelente estabilidad y puede ser empleada con mayores concentraciones de oxígeno.	35
Figura 7. Esquema de los dispositivos medidores de flujo.....	36
Figura 8. Cámaras de mezclado llenas hasta la mitad con pequeñas esferas de vidrio.	37
Figura 9. Esquema del sistema de posicionamiento por medio de motores paso a paso. Los motores de posicionamiento son controlados a través de la caja de control por el PC o por el control remoto agregado al sistema.....	39
Figura 10. Componentes del ensamblaje de un sistema UniSlide.	39
Figura 11. Esquema del sistema de agarre para los sustratos mecánicos.	41

Figura 12. Una representación del flujo de gases ilustrando los conceptos básicos de llamas difusas a contra-flujo.	44
Figura 13. Fotografías de llamas creadas con metano/acetileno (strain rate de 20 s^{-1}) y varias concentraciones de oxígeno.	49
Figura 14. Fotografías de llamas creadas con metano/acetileno ($35\% \text{O}_2 + 65\% \text{N}_2$) formadas para varios <i>strain rates</i> (10 s^{-1} hasta 40 s^{-1}).	50
Figura 15. Perfiles de temperatura y de especies químicas a lo largo del eje Z. La posición del plano de estancamiento es indicada por las líneas punteadas (Beltrame et al. [38]).	52
Figura 16. Fotografía de la región de la llama y el quemador con todos los flujos de gases indicados con flechas.	55
Figura 17. Preparación de muestras para análisis con microscopios electrónicos; (a) Preparación de muestras para análisis SEM. (b) Descripción de los 4 pasos necesarios para llevar a cabo el proceso de separación de muestras para análisis TEM.	58
Figura 18. SEM JEOL JSM-880.	60
Figura 19. TEM JEOL 2000-FX.	62
Figura 20. Descripción del proceso de revelado.	67
Figura 21. Imágenes SEM de nanoestructuras de óxido de níquel: a) capa de óxido de níquel obtenida después de la exposición de la probeta metálica dentro de la llama; b) imagen SEM que muestra la presencia de nanoesferas sobre la superficie de la probeta de níquel, las flechas indican las nanoesferas sintetizadas; c) imagen SEM que muestra la posible presencia de <i>nanowires</i> de óxido de níquel (rectángulo con líneas punteadas), cuya presencia no es clara debido a la presencia del fenómeno de carga en el microscopio.	72
Figura 22. Imágenes SEM de varias capas de óxido de níquel: b y c) corresponden a imágenes SEM de alta resolución de (a).	73

Figura 23. Imágenes SEM de las nanoesferas de oxido de níquel sintetizadas: a) esta imagen muestra como las esferas empiezan a formarse; b) esta imagen ilustra la presencia de una capa llena de nanoesferas; c) imagen HR-SEM de una de las esfera creadas.....	74
Figura 24. Imágenes SEM de las estructuras sintetizadas por medio de la exposición de las probetas dentro de la llama: a) pequeña área de nanoesferas sintetizadas por medio de llama; b) imágenes HR-SEM del rectángulo de líneas punteadas en (a); c) imagen HR-SEM del rectángulo de líneas punteadas en (b).....	74
Figura 25. Imágenes SEM de las estructuras formadas por medio de síntesis de nanoestructuras de óxidos de níquel por medio de llamas: a) imagen de baja resolución SEM que muestra la presencia de algunas estructuras sobre el substrato metálico; b) imagen HR-SEM de (a) la cual muestra la posible presencia de algunas estructuras huecas; c) imagen HR-SEM de (b), donde las estructuras obtenidas no son visualizadas claramente debido a problemas de carga del microscopio.....	75
Figura 26. Imágenes TEM, EDS, y SAED de las nanoestructuras de oxido de níquel: (a) imagen TEM de <i>nanorods</i> de óxidos de níquel bien definidos; (b) imagen HR-TEM de (a); (c) espectro EDS obtenido de la estructuras mostrada en (b); (d) modelo SAED de la estructura mostrada en (b); (e) imagen TEM de las estructuras huecas de oxido de níquel; (f) Otras imágenes TEM de <i>nanorods</i> de óxidos de níquel; (g) modelo SAED del nanorod de oxido de níquel ilustrado en (f).....	77
Figura 27. Campos y aplicaciones donde óxidos de hierro son actualmente usados, ilustrando el alto grado de versatilidad de óxidos de hierro y de los óxidos de metales de transición en general.....	79
Figura 28. Imágenes SEM y TEM de <i>nanorods</i> de oxido de hierro formados en la superficie de probetas de hierro. (a) imágenes la alta densidad de las	

estructuras formadas, a su vez estructuras de diferentes morfologías son reveladas e ilustradas como ramificados en Y (cuadrado en líneas punteadas), ramificado en T (circulo en líneas punteadas) *nanorods* doblados a $\sim 90^\circ$ (indicado por la flecha); (b) imagen TEM mostrando estructuras dobladas a $\sim 90^\circ$; (c) imagen TEM de estructuras en zig-zag; (d) imagen TEM de estructuras ramificada en T y en Y, mostrado por las líneas punteadas. 83

Figura 29. (a,b) Imágenes TEM ilustrando la presencia de *nanorods* de óxido de hierro bien definidos. Modelo SAED (imagen inserta) muestra el alto grado de cristalinidad de las estructuras obtenidas; c) espectro de elementos EDS adquirido usando TEM, éste muestra la presencia de hierro, oxígeno y cobre; otros análisis TEM ilustraron la presencia de estructuras de diferentes morfologías como ramificaciones en T y en Y mostradas en las imágenes (e) y (d, f), respectivamente..... 86

Figura 30. Imágenes TEM de nanoestructuras en ángulo de óxidos de hierro: a) muestra como una nanorod comienza a formar el ángulo; b) imagen de HR-TEM de una nanorod en ángulo; c) imagen TEM de un nanorod con ángulo de 90° y un modelo SAED (imagen inserta) mostrando el alto grado de cristalinidad de estas estructuras de diferente morfología; d,e) Imágenes TEM que también representan *nanorods* con ángulos de aproximadamente 90° : 88

Figura 31. Imágenes TEM de *nanorods* de óxido de hierro en forma de zig-zag 89

Figura 32. Imágenes TEM de *nanorods* de óxido de hierro con ramificaciones en forma de Y. 90

Figure 33. Imágenes TEM de nanoestructuras de óxidos de hierro con ramificaciones en forma de T: (a) esta imagen ilustra un ejemplo ideal para mostrar cómo se forman estas nanoestructuras de diferente morfología; (b)

ramificación en forma de T; (c) ramificación en forma de T, la cual a su vez presenta una ramificación tipo Y..... 91

Figura 34. Imágenes TEM de nanoestructuras de óxido de hierro con múltiples ramificaciones y formas, ilustrando ramificaciones tipo Y, T, K, y otras formas, haciéndolas ideales para la formación de materiales compuestos. 92

Figure 35. (a) Imagen TEM mostrando el proceso de formación de los *nanorods* sintetizados por medio de llamas difusas a contra-flujo; (b) Esquema ilustrando la formación de estructuras de óxido de hierro en la superficie de una probeta de hierro de 1.0 mm de diámetro. Este diagrama describe donde se formaron las estructuras de óxido de hierro ($T_2 \gg T_1$). 93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de los trabajos realizados en síntesis de nanomateriales de carbono..... 20

Tabla 2. Resumen de los trabajos realizados en síntesis de nanomateriales de óxidos de metales de transición por medio de llamas..... 26

Tabla 3. Alturas y tiempos empleados para sintetizar las nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel..... 95

Tabla 4. Dimensiones y tipo de morfología de las nanoestructuras obtenidas.
..... 95

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Calibración de los rotámetros.	112
Anexo 2. Planos del sistema de sostenimiento o de agarre de substratos metálicos (alambres).....	120
Anexo 3. Poster presentado como proyecto final de la clase de nivel de maestría “Transmission Electron Microscopy (TEM)”	126
Anexo 4. Espectro de micro y nanoestructuras.....	127

GLOSARIO

SEM: Scanning electron microscope.

TEM: Transmission electron microscope.

COMBUSTION: La combustión es una reacción química en la que un elemento combustible se combina con otro comburente (generalmente oxígeno en forma de O₂ gaseoso), desprendiendo calor y produciendo un óxido; la combustión es una reacción exotérmica que produce:

- Calor al quemar
- Luz al arder

NANOESTRUCTURAS: Una nanoestructura es una estructura con un tamaño intermedio entre las estructuras moleculares y microscópicas (de tamaño micrométrico).

ELECTROCROMICO: Es un fenómeno mostrado por algunas especies químicas de cambios reversibles de color cuando un potencial eléctrico es aplicado.

LLAMA DIFUSA: Una llama difusa es una llama en la cual el comburente se combina con el combustibles por difusión.

NANOWIRE: Es una nanoestructura, con diámetros del orden de los nanómetros (10⁻⁹ metros).

NANORODS: En nanotecnología, *nanorods* son un tipo de morfología de objetos a una nanoescala. Cada una de sus dimensiones varían desde 1-100 nm. Éstos pueden ser sintetizados de metales o de materiales semiconductores. Relaciones estándares de longitud/ancho se encuentran entre 3-5. Sus aplicaciones son diversas, variando desde tecnologías de imágenes (la reflectividad de los *nanorods* puede ser modificada cambiando su orientación por medio de la aplicación de un campo eléctrico) hasta sistemas microelectromecánicos (MEMS, por sus siglas en inglés).

RESUMEN

TÍTULO:

SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL POR MEDIO DE LLAMA DIFUSA. *

AUTORES:

WALMY CUELLO JIMÉNEZ. **

PALABRAS CLAVES: Nanoestructuras de óxidos de metales de transición; Síntesis por medio de combustión; Procesos a escala nano.

DESCRIPCIÓN:

Resultados de un estudio experimental acerca de síntesis de nanoestructuras de óxidos de metales de transición por medio de llama difusa de flujos opuestos son reportados en la presente investigación. Los substratos de Fe y Ni fueron posicionados en la llama difusa formada por flujos de combustible (96 % CH₄ + 4 % C₂H₂) y comburente (50 % O₂ + 50 % N₂). Estudios realizados por medio de microscopios electrónicos revelan la presencia de estructuras altamente organizadas con configuraciones que muestran cierta dependencia del posicionamiento dentro de la llama y del tiempo de exposición dentro de la llama. Varias estructuras fueron detectadas, incluyendo *nanorods* de óxido de hierro; además de diferentes tipos de ramificaciones (T, Y, ángulo de 90°, zig - zag) fueron frecuentemente observadas dentro de los nanomateriales formados. Capas de óxidos de níquel, nanoesferas, estructuras huecas, y *nanorods* también fueron obtenidos. La diversidad de las nanoestructuras formadas es atribuida a la alta variación de las propiedades de la llama a lo largo del eje de la misma incluyendo gradientes térmicos y de especies químicas. El desarrollo de esta investigación provee una amplia selectividad para la formación de diferentes nanoformas a través del empleo de diferentes metales de transición.

*Proyecto de grado.

**Escuela de Ingeniería Mecánica y Aeroespacial, Dr. Wilson Merchan-Merchan, Universidad de Oklahoma.

Escuela de Ingeniería Mecánica, Dr. Carlos Borrás Pinilla, Universidad Industrial de Santander.

SUMMARY

TITLE:

DIFFUSION FLAME SYNTHESIS OF IRON AND NICKEL OXIDE NANOSTRUCTURES. *

AUTHORS:

WALMY CUELLO JIMÉNEZ. **

KEYWORDS: Transition metal oxide nanostructures; Combustion synthesis; Nano-processing.

DESCRIPTION:

Results of an experimental study on synthesis of transition metal oxides nanostructures in opposed flow flame are reported. The Fe and Ni probes were positioned in the opposed flow flame formed by fuel (96 % CH₄ + 4 % C₂H₂) and oxidizer (50 % O₂ + 50 % N₂) streams. The electron microscopy studies reveal the presence of highly organized structures with the configurations showing strong dependence on the flame location and the exposure time. Several typical structures were detected, including iron oxide nanorods; Moreover T- and Y-branching, bended, and zig - zag structures were frequently observed within the formed nanostructures. Ni-oxide layers, nanospheres, hollow microstructures, and Ni-oxide nanorods were also obtained. The diversity of formed nanostructures is attributed to the strong variation of flame properties along the flame axis including temperature and chemical species gradients. This provides strong selectivity for formation of different nanoforms along with the employment of different transition metal oxides.

*Senior thesis.

**School of Aerospace and Mechanical Engineering, Dr. Wilson Merchan-Merchan, The University of Oklahoma.

School of Mechanical Engineering, Dr. Carlos Borrás Pinilla, Universidad Industrial de Santander.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Óxidos de metales de transición

Los metales de transición han sido materiales altamente utilizados a lo largo de los años. De hecho, magnetita (Fe_3O_4) fue conocida y utilizada tiempo atrás en la antigua Grecia. Debido a la gran variedad de características importantes tales como cristalinidad y arreglo de electrones que existen en los óxidos de metales de transición, éstos poseen propiedades que les permiten ser usados para aplicaciones altamente interesantes, desde superconductores de alta temperatura hasta imanes encontrados en refrigeradores [1]. Los metales de transición se refieren a los elementos de la tabla periódica en el bloque *d*, o a los grupos (columnas) desde el tres al doce. Una definición precisa suministrada por la Unión Internacional de Química Aplicada y Pura (IUPAC, por sus siglas en inglés) define a un metal de transición como “un elemento cuyos átomos tienen una subcapa *d* incompleta, o los cuales pueden dar aumento a los cationes con una subcapa *d* incompleta.” La Figura 1 resalta los metales de transición en la tabla periódica, además los metales específicamente estudiados en el presente proyecto son resaltados por medio de cuadros violetas.

Figura 1. Tabla periódica, los metales de transición son resaltados.

1 H																	2 He									
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne									
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr									
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe									
55 Cs	56 Ba											57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
87 Fr	88 Ra	Ac	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn									
(119)	(120)	(121)	(122)	(123)	(124)	(125)	(126)	(127)	(128)	(129)	(130)	(131)	(132)	(133)	(134)	(135)	(136)									
		LANTHANIDES																								
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu											
		ACTINIDES																								
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr											

Fuente: www.myoops.org/.../CourseHome/index.htm

Cuando los metales de transición forman óxidos de metales, una gran variedad de propiedades y características son observadas, lo cual hace a los metales de transición un área de ciencias de materiales extremadamente interesante. Uno de las más interesantes y versátiles características de los metales de transición son sus propiedades magnéticas, eléctricas, superconductoras, dieléctricas, y ópticas [2].

Varios metales de transición exhiben diferentes tipos de propiedades magnéticas (paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, y ferrimagnetismo). Como resultado de su diversidad en magnetismo, estos metales pueden ser utilizados en aplicaciones tales

como materiales para termistores, dispositivos de memoria, cintas de grabación, y transformadores de núcleo [2].

Las propiedades eléctricas son casi tan versátiles como las magnéticas; con propiedades conductoras, semiconductoras, y de aislamiento, las cuales son exhibidas en ciertos óxidos de metales de transición. El efecto termoeléctrico, conducción superiónica, características electrocrómicas, y propiedades de fotoelectrólisis son también observadas en óxidos de metales de transición (TMOs, por sus siglas en inglés). También vale la pena anotar que los óxidos de metales de transición son uno de los mejores y más importantes materiales superconductores [2].

Finalmente, las propiedades dieléctricas y ópticas de los TMOs los hacen componentes importantes en la amplificación de luz a través de emisiones simuladas de radiación (laser, por sus siglas en inglés). El efecto Raman, luminiscencia, y fotoluminiscencia son algunos de los usos e interesantes propiedades ópticas exhibidas por los óxidos de metales de transición [2].

Con sus numerosas aplicaciones y propiedades, resulta ser una conclusión obvia que los óxidos de metales de transición deben ser estudiados e investigados a regímenes nano, y de hecho, ya este proceso ha comenzado. Se ha mostrado que las nanoestructuras de 1 y 3D de TMOs tienen aplicaciones únicas no vistas en capas o formas comunes de TMO. Por ejemplo, una aplicación de óxidos de metales de transición de 1D como nanomateriales es “ventanas inteligentes”. Por medio de la aplicación de una nanocapa de ciertas películas de óxidos de metales de transición sobre ventanas de vidrio ordinario, la opacidad o color del mismo pueden ser ajustados aplicando una corriente eléctrica a la película. Hay también

numerosos campos médicos donde existen aplicaciones potenciales para estos nanomateriales.

1.2 Nanotecnología

Nanotecnología trata con pequeñas estructuras o materiales de tamaños inferiores a los micrómetros (ver anexo 4, el cual describe el espectro de micro y nanoestructuras). Las dimensiones típicas tienen un rango desde los subnanómetros hasta varios cientos de nanómetros. Un nanómetro (nm) corresponde a 10^{-9} m. Un nanómetro tiene aproximadamente una longitud equivalente a 10 átomos de hidrogeno o a 5 de silicio alineados verticalmente. Características pequeñas permiten más funcionalidad en un espacio dado, pero la nanotecnología no es solo una simple continuación de la miniaturización desde la escala de los micrómetros bajando hasta la escala de los nanómetros. Materiales en la escala de los micrómetros prácticamente exhiben las mismas propiedades físicas que los mismos materiales en su forma voluminosa o normal; sin embargo, materiales en la escala de los nanómetros pueden exhibir propiedades físicas altamente diferentes de aquellas en su forma normal. Materiales en este rango de tamaños muestran algunas propiedades específicas remarcables; una transición desde átomos o moléculas hasta su forma normal o voluminosa toma lugar en este rango de tamaños. Por ejemplo, los cristales en la escala de los nanómetros tienen un bajo punto de fusión (la diferencia puede ser tan grande como 1000°C) y un reducido parámetro de red (hace referencia a la distancia constante entre las celdas unitarias en una estructura cristalina), desde que el número de átomos o iones de superficie llega a ser una fracción significativa del número total de átomos o iones y la energía superficial, el parámetro de red juega un role muy importante en la

estabilidad térmica. Las estructuras cristalinas estables a elevadas temperaturas son mucho más estables a temperaturas más bajas en el rango de los nanómetros. Los semiconductores se convierten en aisladores cuando la dimensión característica es suficientemente pequeña (en un par de nanómetros). Aunque el oro no exhibe propiedades de catalizadores, nanocristales de oro demuestran ser catalizadores excelentes a bajas temperaturas.

Actualmente hay muchas opiniones diferentes acerca del significado exacto de la palabra nanotecnología. Por ejemplo, algunas personas consideran que nanotecnología es el estudio microestructural

de materiales usando microscopios electrónicos y, la formación y caracterización de películas delgadas. Otras personas la consideran como una gran aproximación en fabricación y síntesis de materiales, tales como autoensamblaje o biomineralización para formar estructuras jerárquicas como *abalone shell*. Transporte de drogas, por ejemplo, colocando drogas dentro de nanotubos de carbono, es también considerado como nanotecnología. MEMS, laboratorio en un chip (LOC, por sus siglas en inglés, es un dispositivo que integra una o varias funciones de laboratorio en un solo chip de tamaños entre el rango de los mm o cm) son otras definiciones de nanotecnología. Algunas opiniones futuristas o de ciencia ficción acerca de nanotecnología también son encontradas, algunas definen nanotecnología como algo muy ambicioso y notablemente nuevo como submarinos en el torrente sanguíneo, una auto-replicación inteligente de nano-robots monitoreando el cuerpo humano, elevadores espaciales hechos de nanotubos y la colonización del espacio. Hay muchas otras definiciones que los científicos que trabajan este campo usan para definir nanotecnología. Estas definiciones son verdaderas para ciertos campos específicos de

investigación, pero ninguna de ellas cubre completamente el campo de la nanotecnología. Las varias y diversas definiciones de nanotecnología reflejan el hecho que nanotecnología cubre un amplio espectro de campos de investigación y requiere de verdaderos esfuerzos interdisciplinarios y multidisciplinarios. En general, nanotecnología puede ser entendida como una tecnología de diseño, fabricación y de aplicaciones de nanoestructuras y nanomateriales. Nanotecnología también incluye un entendimiento fundamental de las propiedades y características físicas de nanomateriales y nanoestructuras. Estudios sobre las relaciones fundamentales entre las propiedades y características físicas, y las dimensiones de los materiales a una escala nano, es también referido como nanociencia. En los Estados Unidos, nanotecnología ha sido definida como “lo concerniente con materiales y sistemas cuyas estructuras y componentes exhiben propiedades físicas, químicas y biológicas nuevas, originales, interesantes y significativamente mejoradas, además de diferentes características y procesos posibles debido al tamaño dentro de una escala nano” [39].

Con el objeto de explorar nuevas propiedades físicas altamente interesantes y realizar aplicaciones potenciales de nanoestructuras y nanomateriales, la habilidad para fabricar y procesar nanomateriales y nanoestructuras resulta ser la primera piedra en el camino en nanotecnología. Materiales nanoestructurados son aquellos con al menos una dimensión dentro de la escala de los nanómetros, e incluyen nanopartículas (incluyendo puntos cuánticos, cuando efectos cuánticos son exhibidos), *nanorods* y *nanowires*, películas delgadas, materiales hechos de bloques de construcción a una nanoescala o hechos de nanoestructuras. Muchas tecnologías han sido exploradas para fabricar nanoestructuras y nanomateriales. Estos avances

técnicos pueden ser agrupados de diferentes maneras. Una de ellas los agrupa de acuerdo al medio de formación:

- 1) Formación de fase de vapor, la cual incluye una reacción laser y de pirolisis para nanopartículas y deposición de capas atómicas (ALD, por sus siglas en ingles) para deposición de películas delgadas.
- 2) Formación de fase liquida, la cual incluye procesamiento coloidal para la formación de nanopartículas y auto-ensamblado de monocapas.
- 3) Formación de fase solida, la cual incluye segregación de fases para hacer las partículas metálicas en una matriz y la polimerización inducida de dos fotones para la fabricación de cristales fotonicos de tres dimensiones.
- 4) Formación hibrida, la cual incluye formación de nanoestructuras por medio de un proceso vapor-liquido-solido (VLS).

1.3 Nanoestructuras de una dimensión: “*nanowires* y *nanorods*”

Nanoestructuras de una dimensión han sido llamadas por una variedad de nombres incluyendo: *nanowhiskers*, fibras, *nanowires* y *nanorods*. En muchos casos, nanotúbulos y nanocables son también considerados estructuras de una dimensión. Aunque *nanowhiskers* y *nanorods* son, en general, considerados más cortos que las fibras y los *nanowires*, la definición es a menudo un poco arbitraria. Además, estructuras de una dimensión con diámetros desde el rango de los nanómetros hasta varios cientos de micras fueron referidos como *nanowhiskers* y fibras en literaturas anteriores, mientras que *nanowires* y *nanorods* con diámetros que no exceden unos pocos nanómetros, son usados predominantemente en literaturas más recientes.

Muchas técnicas han sido desarrolladas para sintetizar y formar materiales nanoestructurados de una dimensión, algunas técnicas han sido altamente exploradas, mientras otras han obtenido menos atención.

1.4 Introducción a síntesis de nanomateriales por medio de llamas

1.4.1 Tipos de llamas

Las llamas son categorizadas por ser llamas premezcladas o llamas no premezcladas (difusas).

a) Llamas premezcladas:

Una llama premezclada es aquella en la cual el comburente ha sido mezclado con el combustible antes de que alcance el frente de llama. Si la mezcla es rica, una llama difusa será generalmente encontrada aguas abajo.

Si el flujo de la mezcla combustible-comburente es laminar, la velocidad de la llama premezclada es dominada por medio de química. Si la rata de flujo está por debajo de la velocidad de la llama, la llama será movida aguas arriba hasta que el combustible sea consumido. Si la rata de flujo es igual a la velocidad de la llama, se esperaría un frente de llama plano y estacionario normal a la dirección del flujo. Si la rata de flujo está por debajo de la velocidad de la llama, el frente de llama adquirirá una forma cónica tal que el componente del vector velocidad normal al frente de llama es igual a la

velocidad de la llama. Como resultado el frente de llama de la mayoría de las llamas premezcladas es aproximadamente cónico.

Figura 2. Diferentes tipos de llama de un quemador Bunsen. "A la izquierda una mezcla rica en combustible con oxígeno no premezclada produce una llama difusa con hollín, y a la derecha una llama completamente premezclada con gran cantidad de oxígeno no produce hollín".



Este tipo de llamas tiene aplicaciones en muchos dispositivos residenciales, comerciales, industriales y en algunos procesos. Algunos ejemplos incluyen hornos, cocinas de gas, aplicaciones de transferencia de calor, quemadores Bunsen (una pieza común en equipos de laboratorio que produce una llama de gas abierta, la cual es usada para esterilización, calentamiento, o combustión).

b) Llamas difusas:

En combustión, una llama difusa es aquella en la cual el comburente se combina con el combustible por difusión. Como resultado la velocidad de la

llama está limitada por la rata de difusión. Las llamas difusas tienden a quemar lentamente y a producir más hollín que las llamas premezcladas, debido a que puede no haber suficiente oxígeno para que ocurra combustión completa, aunque hay algunas excepciones a la regla. El hollín típicamente producido en llamas difusas se convierte incandescente desde el calor de la llama y le proporciona a la llama su inconfundible color naranja amarillo. Las llamas difusas tienden a tener un menor localizado frente de llama que las llamas premezcladas.

Las llamas difusas son a menudo estudiadas en quemadores a contra flujo (también llamados quemadores de jet opuesto). Este tipo de llamas tiene aplicaciones en análisis de hollín, formación de nanotubos de carbono (CNT's, por sus siglas en inglés), nanoestructuras de óxidos de metales. etc.

Llamas difusas a contra flujo son un tipo de llamas difusas, las cuales son alimentadas por flujos opuestos de combustible y comburente. Estas llamas son de alto interés investigativo porque las variaciones presentes en ellas son aproximadamente unidimensionales y porque los tiempos de residencia dentro de la zona de la llama pueden ser fácilmente cambiados. El hecho que las variables se manejen en una sola dirección en llamas a contra flujo hace que los experimentos y los cálculos resulten mucho mas trabajables. Una característica importante de los flujos opuestos es que la llama establecida entre las partes superior e inferior del quemador es esencialmente plana y unidimensional, teniendo dependencia solo de la dirección vertical.

Procesos de síntesis por medio de llamas han sido usados por años como un método de creación de varias nanoestructuras tales como *nanopowders* de metales y de cerámicos, y fibras de carbono. Recientemente,

nanoestructuras de una dimensión como nanotubos de carbono, *nanowires* y *nanorods* han ganado mucha atención debido a sus aplicaciones ópticas, medicas, y electrónicas. De hecho, la gran mayoría de todos los *nanopowders* comercialmente producidos son sintetizados en procesos de llamas. De acuerdo a un reporte en el año 2001 [40], la producción anual de *nanopowders* a través de síntesis por medio de llamas fue alrededor de 100 toneladas métricas por día. Este método atrae mucha atención debido a su eficiencia como un proceso de un solo paso con partes fijas y cortos periodos de tiempos requeridos para que la síntesis sea llevada a cabo. Métodos comparables, como deposición de vapores químicos (CVD, por sus siglas en ingles), requieren tiempos en el orden de horas para obtener síntesis, mientras que síntesis por medio de llamas usualmente requiere solo minutos o segundos. Negro de carbón (*carbon black*, un material producido por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo, presente una forma de carbono amorfo y es uno de los primeros nanomateriales ampliamente usados), CNTs, sílice humada, fibras ópticas, y pigmentos son todos nanopartículas producidas hoy por medio de esta tecnología.

Un parámetro importante que debe ser notado y enfatizado en procesos de síntesis por medio de llamas es el tipo de llama a ser utilizada, difusa o premezclada. Conociendo que una llama difusa es donde el combustible y el comburente son mezclados en el frente de llama; y que por otro lado una llama premezclada es una donde el combustible y el comburente son premezclados aguas arriba del proceso de combustión. Ambas llamas, difusa y premezclada, han sido exitosas en la producción de nanomateriales de carbono.

Un factor importante en la síntesis por medio de llamas es la manera en la cual la materia prima es llevada al ambiente de la llama. Dos clases

principales de procesos de síntesis por medio de llamas son métodos de aerosol y métodos de pirolisis-espray-llamas (FSP, por sus siglas en ingles) [40]. El método aerosol utiliza un método de transporte gaseoso donde el precursor es vaporizado en un burbujeador o evaporador antes de ser introducido a la llama, y una unidad de filtraje de alguna clase recoge las partículas sintetizadas. La temperatura de llama y el tiempo de residencia de las partículas son los parámetros que mas influyen las propiedades de las partículas sintetizadas. En el proceso de aerosol, la temperatura es afectada directamente por los reactantes (combustible y comburente), la manera como ellos se han mezclado, y la geometría del quemador [40]. Los combustibles más ampliamente utilizados en este método son hidrogeno, metano, o etileno, y el comburente usualmente consiste de oxigeno o oxigeno diluido con nitrógeno (aire), argón, o helio. Otro parámetro que tiene un efecto significativo en la síntesis de partículas en métodos de aerosol es la cantidad de precursor introducida a la llama. Esto no solo puede afectar la estructura de la llama como tal, también frecuentemente la colisión de partículas durante el proceso de síntesis puede incrementar con una sobrecarga del vapor precursor llevando a una tasa de aglomeración más alta (usualmente indeseada) [40]. Otro parámetro a controlar en el proceso de síntesis por medio de aerosol puede ser la aplicación de un campo eléctrico externo. Esto ha sido efectivo en varios estudios realizados con el propósito de reducir la aglomeración de partículas. Así como las partículas son formadas en la llama, ellas son cargadas por el campo eléctrico y se repelen entre sí para prevenir coagulación [40].

Por el contrario, en el método FSP, el precursor líquido es transportado al ambiente de la llama como un espray fino. Las gotas del espray son típicamente pequeñas (rango de los micrómetros) y consistentes en tamaño de gota a gota. Esto es posible gracias a un atomizador, usualmente un

atomizador ultrasónico o asistido por gas [40]. Las partículas sintetizadas son coleccionadas por filtración o termoforesis (adhiriendo las partículas a un sustrato enfriado). Algunos típicos *nanopowders* creados por medio de este método son titania, $MgAl_2O_4$, $\gamma\text{-Fe}_2O_3$, alumina, óxido de manganeso, y zirconia [40].

Otro tipo de síntesis por medio de llamas no involucra catalizadores o dopantes; por el contrario, la materia prima es introducida al ambiente de reacción de la llama como un sustrato, o superficie de soporte, sobre la cual son formados los materiales. Este método trabaja muy bien para síntesis de óxidos de metales porque el metal del sustrato reacciona con el oxígeno presente en la llama para formar nanoestructuras de óxido de metal, este método fue el aplicado para sintetizar nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel en el presente trabajo investigativo.

1.5 Síntesis de nanopartículas de óxidos de metales por medio de llamas

El método de síntesis por medio de llamas ha sido ampliamente estudiado y empleado en la producción *nanopowders* de óxidos de metales (nanopartículas de forma esférica). Estos estudios dan gran credibilidad a los usos de métodos de síntesis por medio de combustión en la producción de nanopartículas de óxidos de metales estructuralmente más complejas. Es importante entender un poco de tales estudios para ganar más conocimiento acerca de síntesis de nanoestructuras de metales de transición. Una revisión de la literatura hace énfasis en el trabajo que ha sido hecho, e ilustra como la presente investigación encaja dentro del gran alcance de la investigación que

está siendo desarrollada en síntesis de óxidos de metales de transición, tales como hierro y níquel.

1.5.1 Síntesis de nanopartículas de óxidos de metales por medio de llamas utilizando método aerosol

En una publicación realizadas en el año 2000, Jensen et al. [41] reportaron síntesis de nanopartículas de ZnO y Al₂O₃ en una llama premezclada. El quemador utilizado por ellos produce una llama premezclada, metano-aire en un tubo vertical de cuarzo a presión atmosférica. Precursores de zinc y de aluminio de alta pureza fueron introducidos a la mezcla metano-aire con un flujo de nitrógeno. Ellos reportaron la síntesis nanopartículas puras de ZnO con diámetros de 25-40 nm y áreas superficiales específicas de 27-43 m²/g, y agregados de Al₂O₃ con diámetros de 43-93 nm hechos con partículas primarias con diámetros de 7.1-8.8 nm y áreas superficiales de 184-229 m²/g. Estos rangos fueron obtenidos ajustando los parámetros de temperatura de llama y la presión de vapor del precursor. Disminuyendo ambos, la temperatura de llama y la presión de vapor del precursor, resultó en el incremento del área superficial específica y la disminución del diámetro de las partículas.

Stark et al. [42] reportaron el uso de síntesis por medio del método llama aerosol para la creación de vanadia-titania (mezcla de óxidos de titanio y vanadio) en un estudio realizado en el año 2000. El quemador utilizado para este sistema fue un reactor de llama difusa con flujos paralelos con metano y oxígeno como combustible y comburente, respectivamente. El quemador consiste de tres tubos concéntricos de acero inoxidable con el vapor precursor introducido a través del tubo central, metano a través del anillo

interno, y oxígeno a través del anillo externo. El gas precursor, en este caso es argón, el cual transporta las partículas de titanio y vanadio. Las partículas sintetizadas tuvieron diámetros desde 10-50 nm y áreas específicas de 23-120 m²/g. Los autores notaron que variando la tasa de flujo de oxígeno estas dimensiones también fueron variadas, de tal manera que una baja tasa de flujo resulta en diámetros mayores y menores áreas específicas.

El trabajo realizado por Stark et al. [42] es de interés particular en el campo de combustión. Las nanopartículas de titania-vanadia ayudan o son utilizados en la reducción de NO, un contaminante indeseado de la combustión, a través de una reacción catalítica con NH₃. Ellos probaron este efecto con un micro-reactor de cama de flujo fija, el proceso consistió en realizar una inyección de varias cantidades de las partículas sintetizadas y midiendo la producción de NO. Ellos encontraron resultados muy prometedores con una disminución drástica de la producción de NO así como ellos incrementaban la carga de nanopartículas catalíticas.

1.5.2 Síntesis de nanopartículas de óxidos de metales por medio de llamas usando métodos FSP

Tani et al. [41] realizó un estudio, reportado en el año 2002, acerca del uso del método FSP para sintetizar nanopartículas de ZnO. El diámetro promedio de las nanopartículas fue controlado entre 10 y 20 nm por la tasa de solución de alimentación, y las partículas exhibieron estructuras hexagonales altamente cristalinas cuando éstas fueron observadas por microscopios electrónicos de transmisión (TEM) [43]. Zinc acrilado fue disuelto en metanol para crear la solución precursora, y metano y oxígeno fueron utilizados como combustible y comburente, respectivamente.

Incrementando la rata de alimentación del precursor, la altura de la llama era incrementada resultando en partículas con mayores diámetros y un mayor crecimiento superficial.

De acuerdo a Tani et al. [41], óxido de zinc es la tercer nanopartícula mas producida en la industria a una rata de aproximadamente 600,000 toneladas por año. Su propósito primario es como material de llenado de refuerzo para elastómeros, y otros usos incluyendo usos farmacéuticos, cosméticos, materia prima para varistores, ferrita, fosforo, y otros procesos catalíticos.

En otro estudio de síntesis por medio de métodos de FSP fue conducido por Qin et al. en 2006 [44], nanofósforos de silicato de itrio *europium-doped* ($Y_2SiO_5:Eu^{3+}$) fueron satisfactoriamente creados. El sistema de combustión experimental consistía de un generador de espray ultrasónico, un quemador de llama difusa con flujos paralelos, un reactor de cuarzo, filtros de recolección de partículas, y una bomba de vacío. Metano y oxígeno fueron usados como combustible y comburente, respectivamente; y un flujo de nitrógeno transportaría las gotas de espray de combustible [44]. Al igual que otros estudios de síntesis de óxidos de metales por medio de llamas, el diámetro de las partículas incrementaba proporcional al incrementar la carga de precursor. Se obtuvieron diámetros desde 915 hasta 136 nm cuando la molaridad de la solución de precursor fue ajustada desde 0.5 hasta 0.001 M [44]. Este efecto fue el resultado del incremento de la aglomeración con mayores ratas de alimentación del precursor.

1.5.3 Síntesis de nanoestructuras de óxidos de metales por medio de llama difusa a contra-flujo sobre soportes sólidos

Este mecanismo de síntesis es el utilizado para desarrollar el presente proyecto investigativo. En este método el proceso de introducción de la materia prima al ambiente sintetizador es llevado a cabo por medio de la inserción de un substrato metálico directamente dentro de la llama difusa a contra-flujo (corresponde al tipo de llama utilizada para desarrollar el presente proyecto), la probeta metálica es insertada en la zona rica en oxígeno con el propósito de hacer reaccionar al oxígeno y al metal componente del substrato.

Merchan-Merchan et al. [50] reportó la formación de *nanowhiskers* con secciones circulares y rectangulares huecas y solidas en el año 2006. La síntesis es llevada a cabo por medio de la introducción de probetas de molibdeno a una llama difusa a contra-flujo, la cual es formada por flujos opuestos de metano-acetileno y oxígeno-nitrógeno. Los *nanowhiskers* sólidos presentan secciones transversales con dimensiones desde 100 nm hasta 4 μm y los canales rectangulares huecos presentan un espesor de pared de 50 a 100 nm, todas estas estructuras son formadas sobre una probeta de molibdeno de 1 mm de diámetro, la cual es insertada en la zona azul de la llama.

En la tabla 2 se encuentra un resumen mucho más detallado de los trabajos descritos acerca de síntesis de nanopartículas de óxidos de metales de transición por medio de llamas.

Síntesis de óxidos de metales por medio de combustión es un campo muy prometedor y ya está siendo altamente utilizado en la industria para sintetizar

nanopartículas. Es actualmente utilizado en la industria como síntesis de muchas nanopartículas incluyendo titania, sílice, negro de carbón, y una amplia variedad de óxidos metálicos. Las investigaciones actualmente continúan refinando y mejorando las técnicas para controlar el tamaño de las partículas, cristalinidad, y escalabilidad. El próximo paso para síntesis de óxidos metálicos es aplicar estos métodos para sintetizar nanoestructuras de una y tres dimensiones tales como *nanorods*, nanotubos, y otras geometrías complejas. En el presente trabajo se mostrara el desarrollo de síntesis por medio de combustión de nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel.

1.6 Síntesis de nanomateriales de carbono por medio de combustión

Síntesis de nanoestructuras usando combustión tiene sus raíces en el desarrollo de nanomateriales de carbón. El campo de la nanotecnología fue fundada en nanomateriales de carbono tales como nanotubos y *fullerenes*. Síntesis por medio de llamas resulta ser un proceso importante en la formación de estos materiales. Como resultado, algunos estudios y reportes sobre el uso de métodos para sintetizar nanomateriales de carbono por medio de llamas son enunciados con el propósito de entender algunos de los fundamentos de los procesos de síntesis por medio de combustión.

Un quemador representa una manera muy simple de proveer lo necesario para llevar a cabo el proceso de síntesis de nanomateriales de carbono. El hidrocarburo (combustible) proporciona carbonos, y el proceso de combustión genera el calor necesario. Partículas catalíticas pueden ser introducidas en un soporte solido o como aerosol dentro de los recursos combustibles para promover la formación de materiales. Sin embargo, algunos estudios, como aquellos desarrollados por Merchan-Merchan et al.

[52] han empleado síntesis por medio de llamas para producir CNTs sin el uso de partículas catalíticas. Nanotubos de múltiples paredes (MWNT, por sus siglas en inglés) y nanotubos de una sola pared (SWNT, por sus siglas en inglés) son también sintetizados por diferentes autores (ver tabla 1).

Tabla 1. Resumen de los trabajos realizados en síntesis de nanomateriales de carbono.

Author	Flame Type	Fuel	Flame Description	Catalyst	Catalyst Introduction	Nano-material Yield
Vander [53]	Wal Diffusion	acetylene or ethylene	Central fuel tube surrounded by an air coflow	cobalt nitrate Cu/Ni nitrate	TiO ₂ Substrate	MWNTs
Vander [54]	Wal Pre-mixed	CO, C ₂ H ₂ , H ₂ mixture	Pyrolysis flame surrounded by a quartz "chimney"	Ni	Aerosol	Carbon nanofibers
Vander [55]	Wal Pre-mixed	CO, C ₂ H ₂ , H ₂ mixture	Pyrolysis flame surrounded by a quartz "chimney"	Fe	Aerosol	SWNTs
Yuan et al. [56]	Diffusion	Methane	The fuel and oxidizer mix and combust within a glass "chimney"	Ni	Ni-Cr Wire Substrate	Entangled MWNTs
Yuan et al. [57]	Diffusion	Ethylene	Laminar ethylene-air coflow flame	Nickel oxide Cobalt	Stainless Steel Substrate	Somewhat aligned MWNTs
Yuan et al. [58]	Diffusion	Methane	Laminar methane-air coflow flame	Nickel oxide Iron Oxide	Ni-Cr-Fe Wire Substrate	Straight and Bamboo-like MWNTs
Height et al. [59]	Pre-mixed	C ₂ H ₂	Flat premixed flame using an acetylene/oxygen/argon mixture	Iron Pentacarbonyl (Fe(CO) ₅) (precursor)	Aerosol	SWNTs
Merchan-Merchan et al. [60]	Diffusion	CH ₄ seeded with C ₂ H ₂	Counter flow diffusion flame	None	N/A	MWCT
Merchan-Merchan et al. [61, 62]	Diffusion	CH ₄ seeded with C ₂ H ₂	Counter flow diffusion flame	Ni	Catalytic Probe	MWNTs (VACNTs when electric fields utilized)

1.7 Otros métodos utilizados para sintetizar óxidos de metales de transición

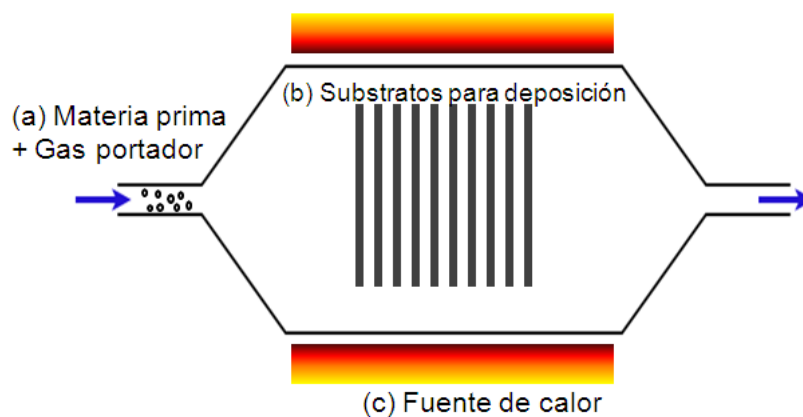
Además de combustión como método de síntesis, existen otros métodos para llevar a cabo el proceso de síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos. CVD, solución acuosa, y anodización son tres métodos actualmente empleados para realizar el proceso de síntesis de materiales de óxidos metálicos. Es importante tener un entendimiento básico de estos métodos alternativos de tal manera que una comparación con el método de síntesis por medio de combustión pueda ser elaborada. En general, el método de síntesis por medio de llamas puede obtener iguales o superiores resultados en un menor periodo de tiempo y de una manera más efectiva y económica, como es observado en muchos casos.

1.7.1 CVD

CVD es el proceso que se presenta cuando un componente volátil de la material a ser depositado reacciona químicamente con otros gases para producir un sólido no-volátil que se deposita atómicamente sobre un substrato posicionado convenientemente. El proceso CVD ha sido ampliamente estudiado y está muy bien documentado, básicamente debido a una relación cercana con la microelectrónica del estado sólido. CVD es incluido en una categoría de síntesis mucho más amplia llamada síntesis térmica. CVD difiere del método anterior en que la energía térmica, en conjunto con las partículas catalíticas, es solamente responsable por la síntesis de materiales. CVD es considerado un método de “temperatura media”, tales temperaturas rara vez alcanzan más de 1200 °C, y un método de tiempo de reacción lento, tomando minutos u horas para llevar a cabo

síntesis de nanoestructuras [21]. Una diferencia significativa en síntesis de materiales usando CVD sobre los métodos por medio de aerosol y FSP, discutidos anteriormente, es que la estructura se forma sobre un sustrato y no está “flotando” alrededor individualmente [21]. CVD fue creado en 1993 como un método para síntesis de CNTs. Desde aquella época, un progreso significativo ha sido alcanzado en este método para hacerlo un método prominente de producción de nanomateriales altamente controlados [63]. Este método involucra la creación de un flujo de gas precursor sobre nanopartículas catalíticas o un sustrato en el rango de temperaturas de 550 a 1200 °C. Los precursores reaccionan con los catalizadores y/o sustratos en la región de alta temperatura para formar las nanoestructuras [63]. La Figura 3 representa un esquema de un montaje típico de un proceso CVD.

Figura 3. Montaje típico para método de deposición de vapores químicos (CVD) con 3 componentes principales, (a) materia prima, (b) sustratos para deposición, y (c) fuente de calor.



1.7.2 Solución acuosa

Las soluciones acuosas pueden ser empleadas como un método químico para sintetizar nanomateriales de óxidos metálicos altamente simple, y consumidor de tiempo. Las nanoestructuras empezaran a ensamblarse dentro de la solución, mezclando una solución que contiene un químico precursor metálico con una solución que contiene oxígeno (usualmente un ácido o una base). Partículas de alimentación pueden ser también adheridas a la solución para controlar el número sitios de nucleación, como también el grado de supersaturación. Las nanoestructuras formadas a través de solución acuosa requieren típicamente tiempos de reacción en el orden de varias horas, lo cual es substancialmente más tiempo que el proceso de síntesis por medio de combustión.

1.7.3 Anodización

Anodización es un proceso electromecánico usado para oxidar la superficie de un sustrato metálico. Este método ha sido usado en conjunto con plantillas porosas, hechas de materiales como óxido anódico de aluminio (AAO, por sus siglas en inglés), para formar nanoestructuras tales como nano-pilares. En este proceso, la plantilla es posicionada en la superficie del sustrato. El sustrato es anodizado, y el óxido de metal es formado solo en los lugares donde la plantilla lo permite. La porosidad y otros parámetros físicos de la plantilla determinan el tamaño, forma, y densidad de los nano-pilares. Algunos metales de transición que pueden ser típicamente anodizados son titanio, zinc, niobio, y tántalo. Mientras este método de síntesis de óxidos metálicos permite un estricto control de los parámetros

físicos de las nanoestructuras, es un proceso de ardua e intensiva labor, a menudo requiere múltiples pasos para obtener síntesis.

1.8 Objetivos específicos

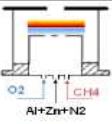

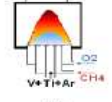





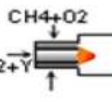





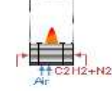

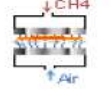

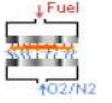
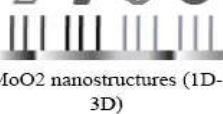
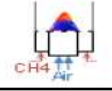

- ✓ Sintetizar nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel en un soporte solido utilizando llama difusa a contra flujo.
- ✓ Estabilizar la llama difusa generada por el reactor a contra flujo, el cual va a ser empleado para desarrollar este proyecto, haciendo posible la síntesis de nanoestructuras.
- ✓ Determinar los parámetros principales (tiempo de exposición de la probeta en la llama; altura a la cual la probeta va a ser introducida dentro de la llama, la cual representa diferentes temperaturas y especies químicas; y concentración de oxígeno y combustible) para la formación de nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel.
- ✓ Obtener características físicas y químicas de las estructuras sintetizadas. La morfología, estructura cristalina, y el tipo de óxido de las nanoestructuras de hierro y níquel serán estudiados.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA ACERCA DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN POR MEDIO DE LLAMAS

En este capítulo se describe la literatura analizada acerca de trabajos realizados en síntesis de nanopartículas de óxidos de metales de transición por medio de combustión. A continuación se describen algunos de los trabajos encontrados, y en la tabla 2 se muestra un detallado resumen de los diferentes estudios; además se anexa dentro de la tabla la configuración del quemador, tipo de llama, tipo de precursor (en caso de ser utilizado), combustible utilizado, gas portador (en caso de ser utilizado) y tipo de estructuras obtenidas.

Jensen et al. [41] reportaron en el año 2000 la síntesis de nanopartículas de ZnO y Al₂O₃ en una llama premezclada por método de aerosol, este método ofrece un valor potencial como método alternativo para la preparación de materiales nanoestructurados como nanopartículas con una alta área superficial. El reactor utilizado utiliza metano como combustible y aire como comburente. Un tubo vertical de cuarzo es empleado para que el aire del ambiente no reaccione con la llama, además de proporcionar cierto grado de estabilidad a la misma. Materiales precursores de zinc y aluminio de alta pureza son llevados por nitrógeno (gas portador) hacia el quemador. En este trabajo se reportó síntesis de nanopartículas puras de ZnO con diámetros de 25-40 nm y áreas superficiales específicas de 27-43 m²/g, y agregados de Al₂O₃ con diámetros de 43-93 nm hechos con partículas primarias con diámetros de 7.1-8.8 nm y áreas superficiales de 184-229 m²/g.

Tabla 2. Resumen de los trabajos realizados en síntesis de nanomateriales de óxidos de metales de transición por medio de llamas.

Author	Burner Configuration	Flame Type	Fuel	Catalytic Material	Catalyst Delivery	TMO Structures
Jensen et al. (2000) [41]		Flat Pre-mixed	CH ₄	Zinc and aluminum acetyl-acetonates	Aerosol - Nitrogen gas	 ZnO and Al ₂ O ₃ nanoparticles
Stark et al. (2000) [42]		Co-flow diffusion	CH ₄	Vanadium and titanium alkoxides	Aerosol - argon	 V ₂ O ₅ -TiO ₂ nanoparticles
Tani et al. (2002) [43]		Co-flow Pre-mixed	CH ₄	Zinc acrylate	FSP - 94% methanol + 6% acetic acid	 ZnO nanoparticles
Height et al. (2005) [47]		Pre-mixed	CH ₄	Toulene/zinc naphthenate solution, indium and tin dopants	FSP - solution fed through capillary nozzle	 ZnO nanorods
Qin et al. (2006) [44]		Co-flow non-premixed	CH ₄	Tetraethyl orthosilicate, yttrium and europium nitrates	FSP - Ethyl alcohol and nitrogen gas	 Y ₂ SiO ₅ :Eu ³⁺ nanoparticles
Zhao et al. (2007) [46]		Axi-symmetric flat pre-mixed	H ₂	Titanium tetra-isopropoxide and aluminum tri-sec-butoxide	FSP - fuel/oxidizer gas mixture	 TiO ₂ nanoparticles
Fennell et al. (2007) [45]		Flat laminar pre-mixed	CH ₄	MgCl ₂ aqueous solution	FSP - nitrogen gas	 MgO nanoparticles
Lee et al. (2004) [48]		Co-flow Inverse diffusion	C ₂ H ₂	Ni(NO ₃) ₂ (nickel-nitrate, hex-hydrate)	Coated metal solid substrate	 Iron oxide nanorods (1-D)
Xu et al. (2006) [51]		Counter-flow diffusion	CH ₄	Tungsten	Tungsten solid support	 WO nanowires
Merchan-Merchan et al. (2006) [50]		Counter-flow diffusion	CH ₄ /C ₂ H ₂	Molybdenum	Molybdenum solid support	 MoO ₂ nanostructures (1D-3D)
Xu et al. (2007) [49]		Inverse diffusion	CH ₄	Zinc	Zinc-plated solid steel substrate	 ZnO nanowires (1D-3D)

Stark et al. [42] reportaron en el año 2000 la síntesis de nanopartículas de vanadia-titania, las cuales fueron utilizadas para la reducción de NO por medio de NH₃. Partículas de vanadia y titania fueron mezcladas con argón para formar el gas precursor, el cual fue quemado en una llama difusa formada por metano y oxígeno como combustible y comburente, respectivamente. Análisis realizados con microscopios electrónicos revelan que las nanopartículas obtenidas son esféricas con diámetros desde 10 – 50 nm. El quemador utilizado para sintetizar estas nanopartículas corresponde a un quemador de llama difusa con flujos paralelos; el gas precursor es introducido a través del tubo central, metano fluye a través del espacio anular interno, mientras que oxígeno es introducido a través del espacio anular externo.

Tani et al. [43] reportaron la síntesis nanopartículas de ZnO por medio del método FSP en 2002, zinc acrilado fue mezclado con ácido acético y metanol para crear la solución precursora. Los diámetros promedios de las partículas obtenidas varían desde 10 – 20 nm. Un reactor FSP fue utilizado con el propósito de sintetizar estas partículas; y una jeringa de vidrio es utilizada para introducir la solución precursora dentro del quemador.

Height et al. [47] reportaron, en 2005, la síntesis de *nanorods* inorgánicos de ZnO por medio de FSP. Un quemador de llama premezclado con metano y oxígeno como combustible y comburente, respectivamente, es el encargado de llevar a cabo la síntesis por medio de FSP.

Zhao et al. [46] reportaron, en 2007, la síntesis de nanopartículas de titania empleando campos eléctricos y un quemador de llama premezclada de baja presión; vapores precursores órgano-metálicos son utilizados. Los

resultados experimentales de la formación de partículas bajo aplicaciones de diferentes campos eléctricos son comparados con datos utilizando modelos seccionales y mono-dispersos. Los resultados muestran que al aplicar los diferentes campos eléctricos pueden resultar en la disminución del tamaño de las partículas (por ejemplo desde 40 a 18 nm), mantiene una fase monoestable y la cristalinidad de las partículas. Cuando se aplico un campo eléctrico de 125 V/cm se obtuvo un área específica superficial de 310 m²/g. Un quemador de llama premezclada plana es utilizado para llevar a cabo el proceso de síntesis; una mezcla de hidrogeno, oxigeno (combustible y comburente, respectivamente), vapor precursor y un gas portador es introducida al quemador.

Lee et al. [48] reportaron en 2004 la síntesis de nanotubos de carbono de múltiples capas o paredes (MWCNT, por sus siglas en ingles) utilizando níquel como catalizador. La fuente de calor fue una llama de difusión inversa alimentada con etileno como combustible. Cuando la temperatura aproximada de los gases estaba entre 1400 y 900 K, CNTs con diámetros desde 20 – 60 nm fueron formados en el substrato solido. En regiones donde la temperatura de gas fue más alta que 1400 K o inferior a 900K, *nanorods* de hierro o nanofibras de carbono fueron sintetizadas, respectivamente. El quemador utilizado para este estudio consistió de dos tubos concéntricos, con 11 y 94 mm de diámetro. A diferencia de una llama difusa normal, en una llama por difusión inversa, el comburente fue introducido a través del tubo interno. Aire y etileno fueron usados como comburente y combustible, respectivamente. El etileno fue premezclado con nitrógeno, y luego la mezcla pasa a través del tubo externo. Una chimenea de vidrio se instalo con el propósito de prevenir perturbaciones en la llama por el ambiente. Dos placas de acero inoxidable (2.5 mm y 0.2 mm de ancho y espesor, respectivamente) fueron recubiertos con Ni(NO₃)₂ en las caras

internas de los platos, estos recubrimientos fueron usados como precursores catalíticos.

Xu et al. [51] reportaron, en 2006, la síntesis de *nanowires* de $WO_{2.9}$, la cual fue llevada a cabo directamente desde substratos de tungsteno usando métodos de síntesis por medio de llamas. Los *nanowires* presentan diámetros de 20 – 50 nm, longitudes $>20 \mu\text{m}$, densidad de cobertura de $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, y ratas de crecimiento $>1 \mu\text{m}/\text{min}$. El crecimiento ocurre por el mecanismo de vapor-sólido (VS), con una temperatura de gas (1700 K) y especies químicas (O_2 , H_2O , y H_2) específicamente especificadas en el substrato para autoformación. Para sintetizar estas estructuras un quemador de llama difusa a contra-flujo de una dimensión, con aire chocando con metano diluido con nitrógeno, todo el proceso se lleva a cabo a presión atmosférica. La llama es aerodinámicamente bien definida, con gradientes existentes solo en la dirección vertical.

Merchan-Merchan et al. [50] reportaron, en 2006, la síntesis de *whiskers* sólidos y huecos de sección transversal circular y rectangular. La síntesis es desarrollada usando probetas de molibdeno, las cuales son insertadas en una llama difusa a contra-flujo. Los *nanowhiskers* sólidos con secciones transversales circulares y rectangulares presentan dimensiones de 100 nm – 4 μm , y aquellos con forma rectangular hueca presentan un espesor de pared de 50 – 100 nm. La forma y parámetros estructurales de los *nanowhiskers* formados dependen altamente de la posición dentro de la llama (temperatura) y diámetro de la probeta. La llama es generada por un quemador a contra-flujo con flujos opuestos de combustible ($CH_4+C_2H_2$) y comburente (O_2+N_2).

3. DESARROLLO Y MONTAJE DEL BANCO EXPERIMENTAL PARA EL QUEMADOR DE LLAMA DIFUSA A CONTRA-FLUJO

El desarrollo del montaje experimental se ilustra en la figura 4. Comprende de un quemador de llama difusa a contra flujo, el cual forma dos flujos de gases opuestos; el combustible fluye desde la parte superior del quemador, y el comburente fluye desde la parte inferior del quemador. Los flujos de todos los gases pasan a través de controladores de flujo aguas arriba de las boquillas (superior e inferior) del quemador. Un plano de estancamiento (*stagnation plane*) estable es formado donde los dos flujos opuestos chocan entre sí, y una vez encendida, el frente de llama se forma en lado del comburente con respecto al plano de estancamiento; un ejemplo de la llama es ilustrada en la figura 6. El combustible utilizado en este estudio es metano (CH_4) mezclado con 4% de acetileno (C_2H_2), y el comburente es una mezcla 50/50 oxígeno- nitrógeno. Sin embargo, las concentraciones de oxígeno y nitrógeno en la mezcla del comburente son completamente controlables, permitiendo una gran flexibilidad para futuros estudios. Ambas boquillas, la del combustible (parte superior del quemador) y la del comburente (parte inferior del quemador), tienen diámetros de 42 mm y están separadas por una distancia de 25.4 mm (1 in). Un ducto anular rodea la boquilla inferior, con un diámetro interno y externo de 60 y 108 mm, respectivamente; a través de este ducto fluye nitrógeno paralelo al flujo de comburente. El flujo de nitrógeno sirve para varios propósitos. Primero, éste ayuda a estabilizar la llama creando un escudo protector alrededor de la llama con el objeto de protegerla de perturbaciones causadas por el ambiente que la rodea. Esto es de gran importancia, porque la rata de flujos de combustible y comburente son bajas (~20 lpm), y aun pequeñas perturbaciones, tales como una persona moviéndose a través del laboratorio, pueden causar inestabilidad en la llama. El flujo de nitrógeno anular también

sirve para extinguir la llama cerca de la chaqueta externa del quemador previniendo cualquier disipación hacia el ambiente.

La figura 5 muestra los diferentes componentes del quemador. Juegos de *screens* de acero inoxidable son usados para estabilizar los flujos de combustible y comburente directamente en la salida de las boquillas superior e inferior, mientras que el *honeycomb* es usado para estabilizar el flujo de nitrógeno. Estos componentes proveen un flujo uniforme a través de las boquillas. Un sistema de enfriamiento por agua es incorporado dentro de la parte superior del quemador con el propósito de disipar el calor de los gases de escape. Agua fría pasa constantemente a través del quemador, entrando en contacto con las paredes de la cámara de los gases de escape.

Como se ilustra en la figura 4, una cámara de mezclado de gases es localizada aguas arriba de las boquillas de entrada para los flujos de combustible y comburente. Las cámaras de mezclado aseguran que los gases (metano/acetileno y oxígeno/nitrógeno) estén bien mezclados antes que ellos alcancen el quemador. Las cámaras tienen forma cilíndrica con dos boquillas de entrada en el fondo del cilindro y una boquilla de salida en el tope del cilindro. Las cámaras son llenadas hasta la mitad con una cama de esferas de vidrio de 3 mm de diámetro con el objeto de asegurar verdaderamente el mezclado de los gases.

3.1 Descripción del montaje experimental

3.1.1 Cilindros de gas

Estos son los tanques encargados de guardar los gases (oxígeno, nitrógeno, metano, acetileno) empleados para correr los diferentes experimentos. Una

presión constante de 40 psi es aplicada por estos cilindros con el propósito de generar flujo hacia el quemador. Ver figuras 4 y 7.

3.1.2 Rotámetros

Un rotámetro es un dispositivo que mide la rata de flujo gaseoso o liquido en un tubo cerrado. Pertenece a una clase de medidores llamados medidores de área variable, los cuales miden la rata de flujo suministrando un área transversal cambiante, a través de la cual viaja el fluido, causando algún efecto medible. Un rotámetro consiste básicamente de un tubo delgado, típicamente hecho de vidrio, con un flotador dentro del mismo, el cual es elevado por el flujo y bajado por la gravedad. A una mayor rata de flujo, más área (entre el flotador y el tubo) es necesitada para acomodar el flujo, así que el flotador es elevado. Los flotadores son hechos en muchas formas diferentes, con esferas y elipses esféricas las más comunes. Al flotador se le da una forma de tal manera que éste rota axialmente cuando el fluido pasa. Para el montaje experimental empleado en esta investigación cinco rotámetros (marca Aalborg) fueron empleados, uno para cada uno de los gases (oxígeno, aire, metano, acetileno, nitrógeno). La calibración de estos dispositivos es ilustrada en el anexo 1.

Figura 4. Esquema del montaje del quemador. Flujos de gases son medidos y regulados con controladores de flujo másico antes de combinar las mezclas de combustible y comburente en las respectivas cámaras de mezclado. La mezcla combustible entra a la zona de combustión a través la parte superior del quemador y la mezcla comburente a través de la parte inferior del quemador. La fotografía en medio del esquema ilustra una representación de la llama difusa a contra-flujo.

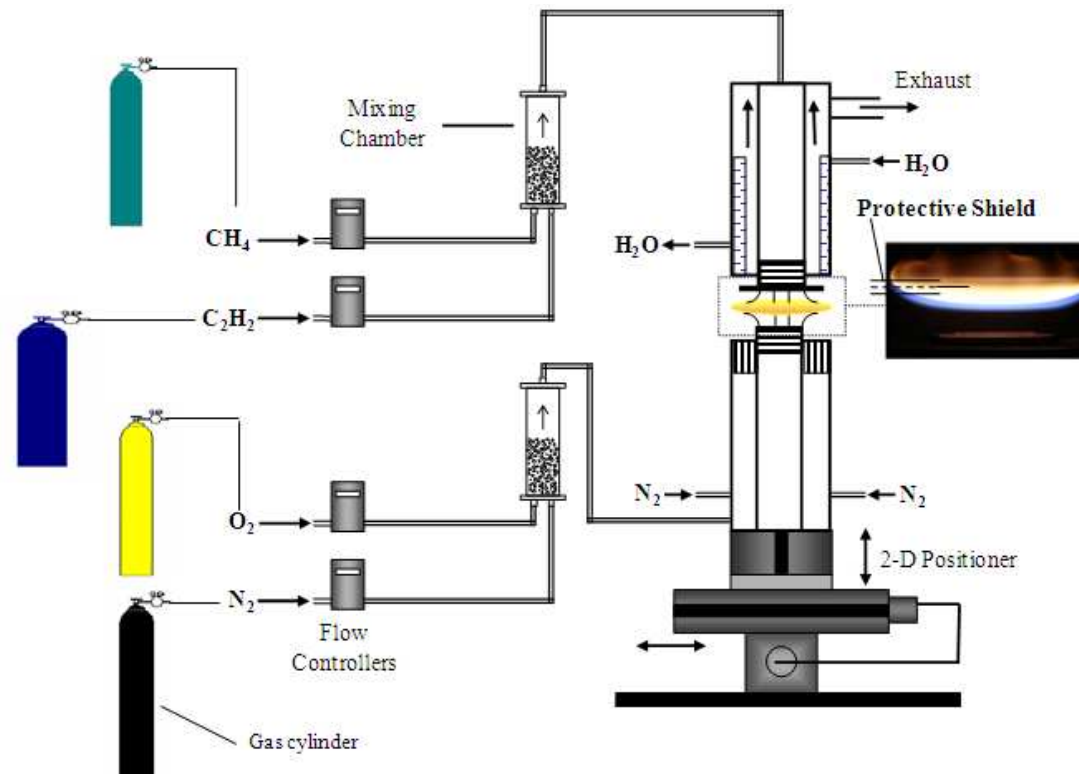


Figura 5. Esquema de un quemador a contra-flujo con sus respectivas partes.

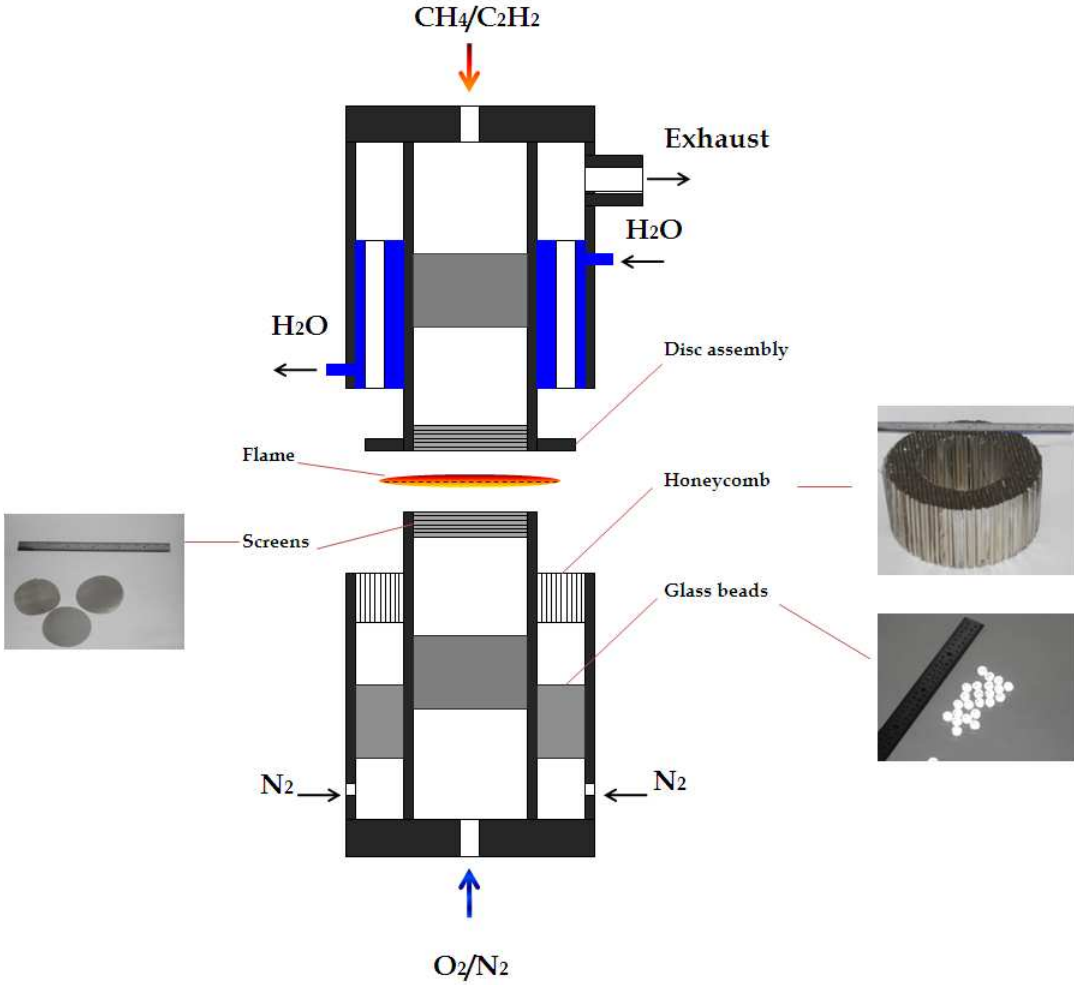
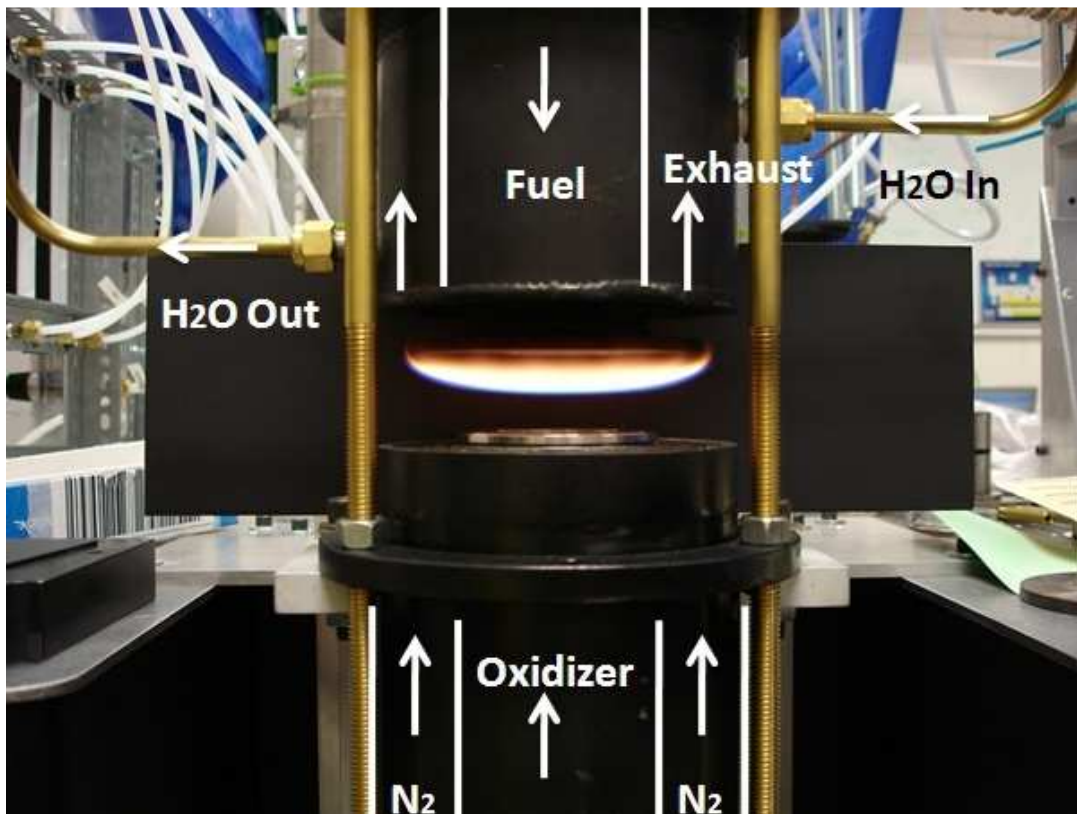


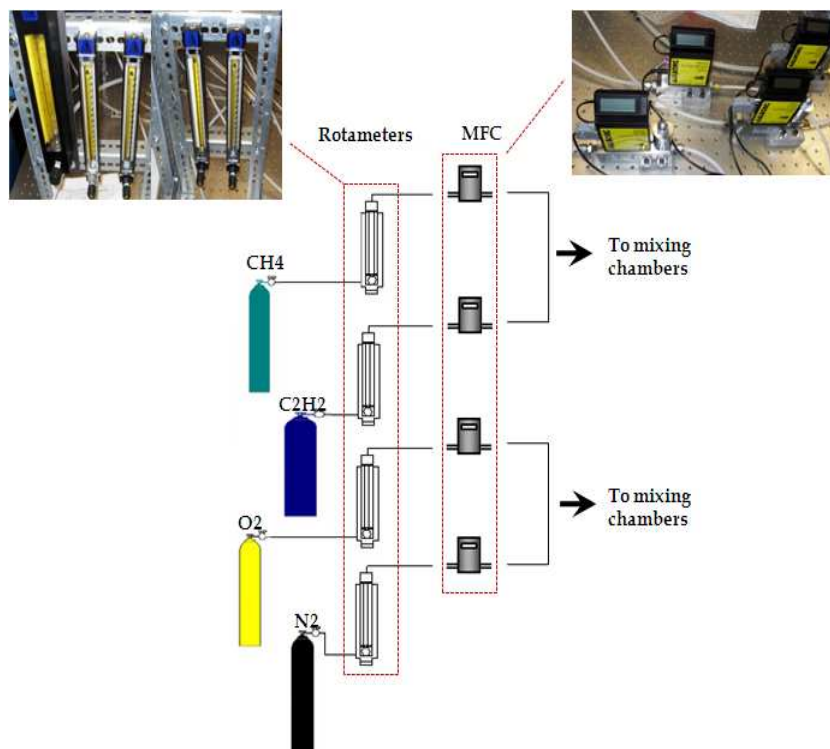
Figure 6. Ejemplo de la llama obtenida por el quemador a contra-flujo utilizado en el desarrollo de este proyecto. La llama presenta una excelente estabilidad y puede ser empleada con mayores concentraciones de oxígeno.



3.1.3 Controladores de flujo másico

Los controladores de flujo másico fueron adheridos a este montaje con el propósito de incrementar la exactitud de las mediciones de flujo. Un controlador de flujo másico (MFC, por sus siglas en inglés) es un dispositivo usado para medir y controlar el flujo de gases. Además un MFC es diseñado y calibrado para controlar un tipo específico de gas en un rango específico de ratas de flujo. MFC Aalborg empleados en este montaje experimental (ver figura 7) presentan exactitudes dentro de un 1.5%.

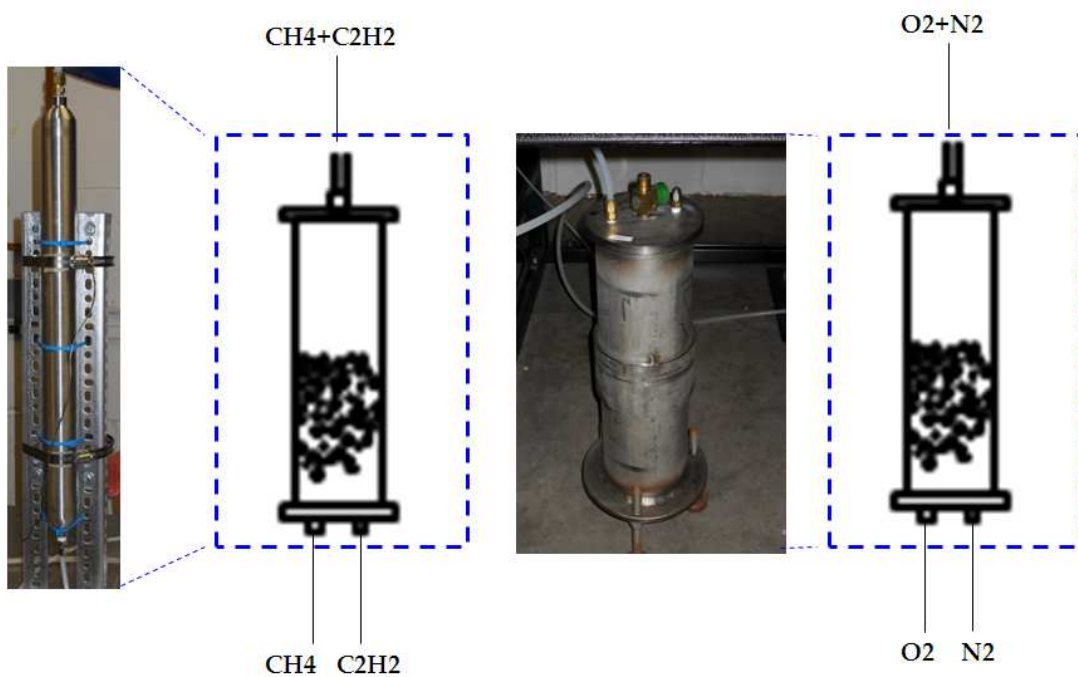
Figura 7. Esquema de los dispositivos medidores de flujo.



3.1.4 Cámaras de mezclado

Estas cámaras tienen forma cilíndrica con dos boquillas de entrada en la parte inferior del cilindro y una boquilla en la parte superior del mismo (ver figuras 4 y 8). Las cámaras son llenadas a la mitad con esferas de vidrio de 3 mm de diámetro con el propósito de asegurar una buena mezcla de los gases. Estas cámaras básicamente aseguran la mezcla de los gases (metano/acetileno y oxígeno/nitrógeno) antes de llegar al quemador.

Figura 8. Cámaras de mezclado llenas hasta la mitad con pequeñas esferas de vidrio.



3.1.5 Sistema de posicionamiento

El dispositivo reactor (quemador) fue montado sobre un sistema de posicionamiento de motor paso a paso de dos dimensiones (Motor conducido por UniSlide Velmex MA 6000 – ver figura 10) con el objeto de obtener un preciso posicionamiento del quemador y del substrato metálico dentro de la llama. Los motores paso a paso fueron conectados a un laptop con el software, COSMOS versión 3.1.4 (Computer Optimized Stepper Motor Operating System), el cual permite un posicionamiento preciso dentro del orden de fracciones de milímetros (0.0000625 pulgadas). El sistema tiene una velocidad variable de 0 a 0.20 pulgadas/segundos. Esto permite que los substratos metálicos sean insertados con exactitud dentro de la llama a una altura Z específica. Un esquema de este sistema de posicionamiento es ilustrado en la figura 9.

Figura 9. Esquema del sistema de posicionamiento por medio de motores paso a paso. Los motores de posicionamiento son controlados a través de la caja de control por el PC o por el control remoto agregado al sistema.

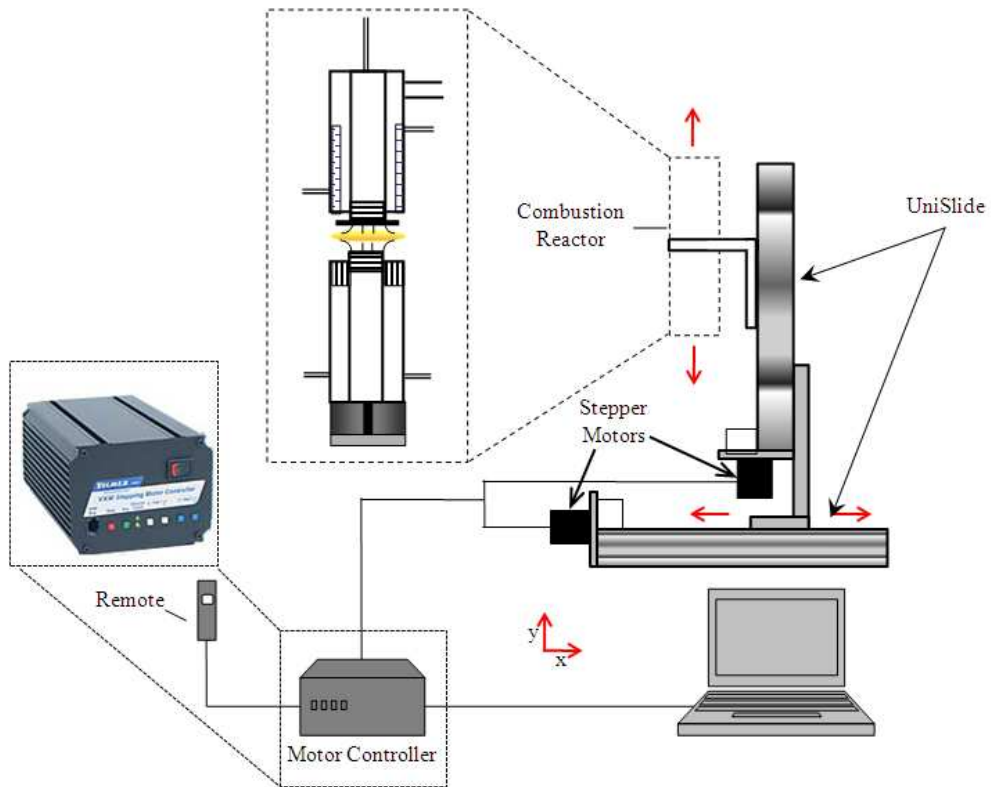
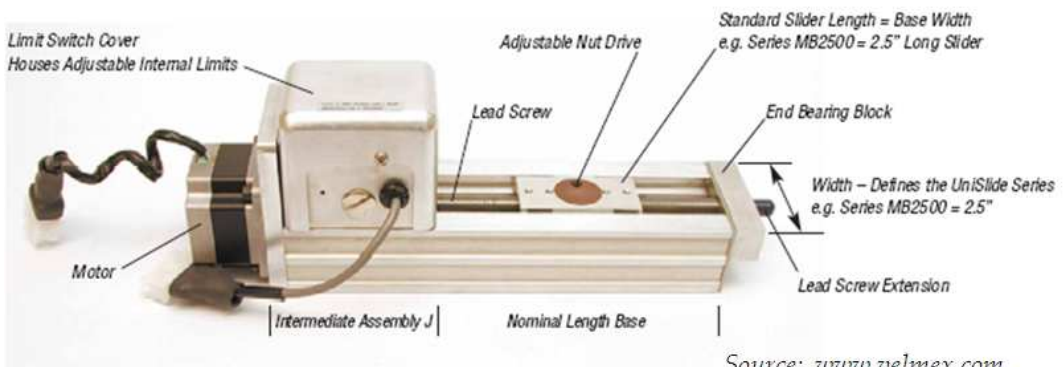


Figura 10. Componentes del ensamblaje de un sistema UniSlide.



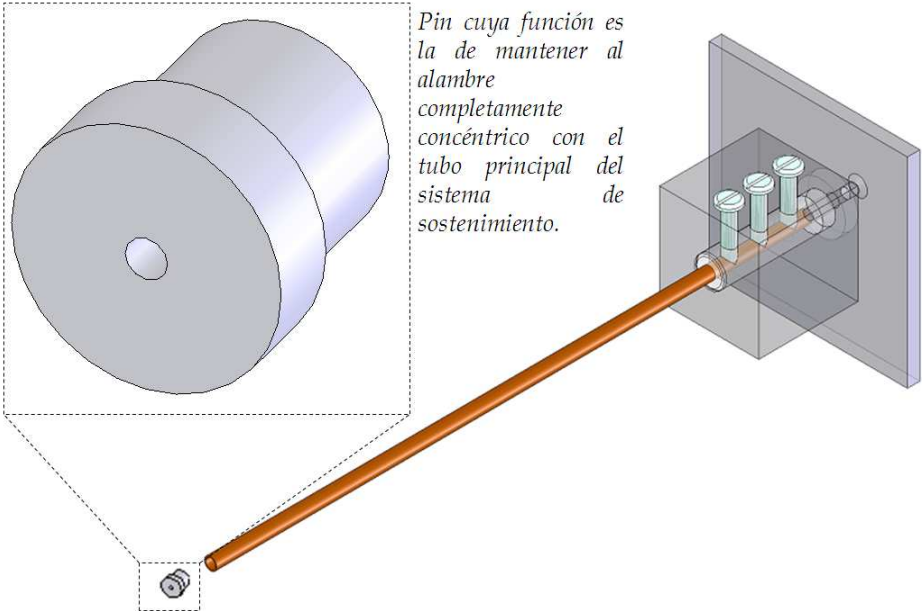
3.1.6 Sistema de succión de los gases de escape

Para el sistema de succión de los gases de escape se emplea una bomba de vacío de servicio estándar, la cual se encuentra elevada y conectada a la parte superior de la pared.

3.1.7 Sistema de agarre para los sustratos metálicos (alambres)

El sistema de agarre (Figura 11) de los sustratos metálicos es el dispositivo encargado de sostener los alambres metálicos mientras y para introducirlos dentro de la llama difusa. Debido a la alta sensibilidad de la llama al cambio de alturas dentro de la misma, el alambre metálico debe ser introducido a la llama formando una línea completamente horizontal con el objeto de exponer al sustrato a los mismos gradientes de temperatura y de especies químicas. La longitud del alambre fuera del sistema de agarre fue variada entre 25.4 y 38.2 mm (1 y 1.5 in). Dibujos detallados de este sistema son presentados en el anexo 2.

Figura 11. Esquema del sistema de agarre para los sustratos mecánicos.



4. ESTABILIZACIÓN DE LA LLAMA DIFUSA

En este capítulo se describe el proceso de estabilización de la llama difusa empleada para llevar a cabo la síntesis de nanoestructuras de óxidos de metales de transición. Además, se ilustra la influencia de las concentraciones de oxígeno y de los valores de *strain rate* sobre la estabilidad y características de la llama difusa.

4.1 Descripción de una llama difusa generada por un quemador a contra-flujo

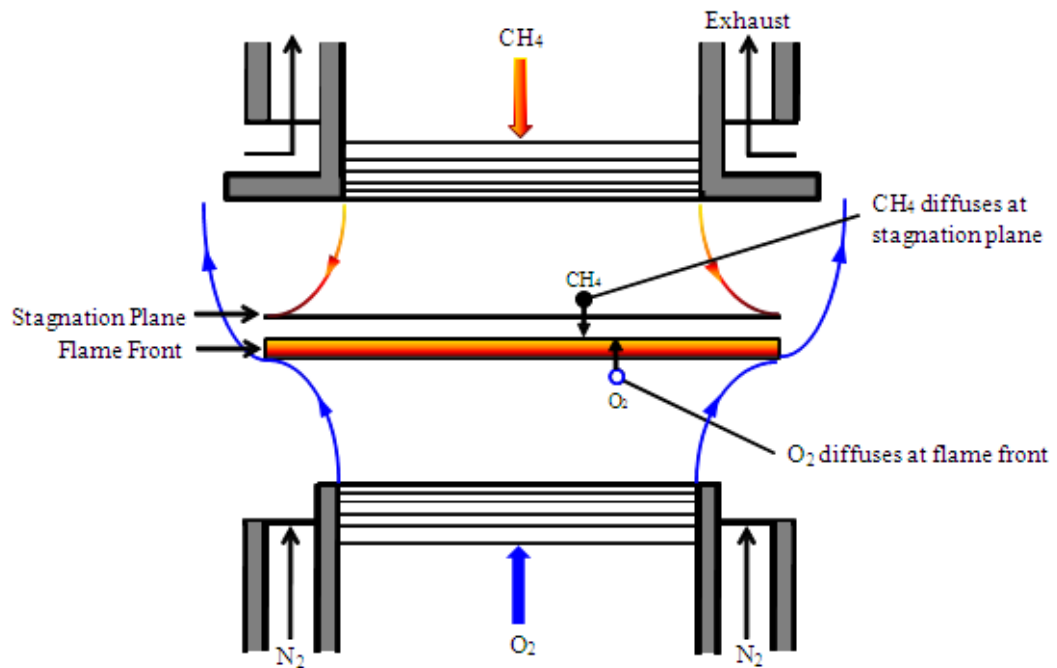
La llama difusa producida por un quemador a contra-flujo presenta un mecanismo ideal para la síntesis y estudios de nanoestructuras, especialmente de metales de transición, considerando varias razones como los fuertes gradientes térmicos y de especies químicas, además de ser considerada de carácter unidimensional. Estas propiedades de la llama a contra-flujo hacen que los experimentos y los cálculos sean mucho más trabajables. Las llamas generan una zona de alta temperatura (zona azul) con la concentración más alta de oxígeno. La estabilidad y simple geometría de la llama nos son obtenidas tan fácilmente como en otros tipos de llamas tales como llamas difusas de flujos paralelos.

Hay muchos parámetros que influyen las características y capacidades de síntesis de materiales de llamas a contra-flujo. Estos parámetros incluyen factores como presión, *strain rate*, tipo de combustible, y concentración de oxígeno. Estos parámetros controlan la estructura de la llama, temperatura y composición química dentro de la llama. En llamas a contra-flujo, la difusión juega un role dominante en la transferencia de productos por pirolisis. Las

diferentes especies de los flujos de combustible y de comburente alcanzan el frente de llama por difusión.

El modelo de flujo y posicionamiento del plano de estancamiento (*stagnation plane*), como se muestra en la figura 12, fueron observados en experimentos de visualización de flujo controlado realizados por Beltrame et al. [38]. Estos experimentos fueron conducidos introduciendo ratas de flujos iguales a través de las boquillas superior e inferior mientras se adhirieron partículas de alúmina de 1 μm a uno de los flujos, dichas partículas fueron iluminadas con un laser. Estos experimentos también proveen evidencia suficiente para determinar que la sistema de succión no afecta la posición del plano de estancamiento debido a que un disco plano (*disc assembly*, ver figura 5) rodea la boquilla del combustible (parte superior del quemador), previniendo una succión directa del flujo de combustible. Similarmente, el flujo de nitrógeno paralelo al flujo de comburente no presenta efectos notables sobre la posición del plano de estancamiento o de la llama.

Figura 12. Una representación del flujo de gases ilustrando los conceptos básicos de llamas difusas a contra-flujo.



La geometría de la llama creada por un quemador a contra-flujo es única. Una llama difusa plana es formada entre la boquilla superior e inferior del quemador, y zonas muy distintivas formadas dentro de la llama se hacen visibles. La llama cambia desde una zona azul en la parte inferior, donde ocurre la oxidación hasta una zona naranja-amarillo rica en especies de carbono en la parte superior de la llama. Ambas zonas pueden ser fácilmente controladas por medio del cambio de concentraciones de oxígeno en el flujo de comburente y controlando las velocidades de los gases.

4.1.1 Plano de estancamiento (*stagnation plane*)

El plano de estancamiento es el plano donde las componentes axiales del vector de velocidad son cero, su posición depende de las magnitudes relativas de los momentums de flujos iniciales de combustible y comburente. Para momentums iguales ($m'f v_f = m'Ox v_{Ox}$), el plano de estancamiento se posicionara en el punto medio entre los planos externos de las boquillas superior e inferior del quemador; sin embargo, si el momentutum de flujo de uno de los flujos es mayor que el otro, la posición de este plano se moverá a una posición cercana a la salida de menor momentum de flujo.

4.1.2 Locación de la llama

La llama está localizada donde el combustible y el comburente se encuentran en proporciones estequiometrias. En general, esto ocurre de acuerdo a la temperatura máxima, donde las concentraciones de combustible y comburente decrecen substancialmente. El consumo de combustible y comburente está caracterizado por la aparición de productos de combustión como CO_2 y H_2O .

4.1.3 Strain rate (SR)

Llamas difusas a contra-flujo se caracterizan por un *strain rate* local, *SR*, obtenido por medio de la aproximación del perfil computado de velocidad a una línea recta, esta variable es definida como la mitad del gradiente negativo de la velocidad axial [3]. El *strain rate* local es inversamente proporcional al tiempo de residencia de las especies reactantes en la zona de reacción.

La llama no puede ser sostenida si el *strain rate* es muy alto o muy pequeño [4]. A medida que el *strain rate* es aumentado el espesor de la llama es reducido [5].

Los valores de *strain rate* bajo los cuales la llama no puede ser sostenida son llamados límites de extinción. En el presente proyecto investigativo, todos los casos considerados se encuentran lejos de los límites de extinción.

4.2 Efectos de las diferentes concentraciones de oxígeno en una llama a contra-flujo

Diferentes mezclas de gases para formar el comburente pueden ser suministradas al reactor, generando grandes cambios en la geometría de la llama. Esto le da al quemador la versatilidad de formar fuertes gradientes térmicos y de especies químicas dentro de la llama. La figura 13 muestra fotografías de varias configuraciones de llamas formadas por diferentes concentraciones de oxígeno variando desde 21% hasta 100%. Dos zonas de combustión son claramente observadas en el medio de la llama, la zona amarilla es la responsable por el proceso de pirolisis del combustible y formación de partículas de hollín, y la zona azul la cual es la responsable por la oxidación de diferentes especies. Así como el contenido de oxígeno es aumentado, ambas zonas se vuelven más activas. Para todas las llamas mostradas, un *strain rate* de 20 s^{-1} es usado para los flujos de combustible y comburente. La llama con un porcentaje de oxígeno de 21% (aire) presenta una zona azul de espesor pequeño, y la llama no curva alrededor de los bordes del plato superior. Por el contrario, cuando el porcentaje de oxígeno es 100%, la zona azul es mucho más grande en espesor, y la llama como tal

es mucho más grande hasta el punto que ésta es succionada por las salidas del los puertos de succión. Además de incrementar la geometría de la llama al aumentar el porcentaje de oxígeno, ésta se vuelve más peligrosa debido a que el porcentaje de oxígeno es incrementado. Considerando que para sintetizar nanoestructuras de óxidos de metales de transición se requiere de un ambiente rico en oxígeno con el propósito de oxidar el substrato metálico introducido a la llama, se debe contar con una zona azul de espesor considerable que genere un ambiente óptimo para la formación de estas estructuras y que permita la inserción de la probeta metálica a diferentes alturas "Z". A su vez se observa que al aumentar las concentraciones de oxígeno la estabilidad de la llama se ve reducida y la peligrosidad de la misma aumenta debido a que se emplea altas concentraciones de oxígeno. Realizando un análisis de las fotografías obtenidas se puede decir que la llama con una concentración de oxígeno de 50% se encuentra entre los extremos y resulta ser una llama ideal para la síntesis de materiales de óxidos metálicos, esto se debe a que la llama presenta un espesor de zona azul óptimo generando la flexibilidad necesaria para llevar a cabo la formación de materiales a diferentes alturas; además, la concentración de oxígeno utilizada no es tan alta como para arriesgar la estabilidad de la llama.

4.3 Efectos de diferentes *strain rates* en una llama a contra-flujo

El *strain rate* global es definido como:

$$SR=2U/D \quad (1)$$

Donde:

U es la velocidad inicial del combustible y del comburente (supuestas iguales).

D es la distancia de separación entre las boquillas superior e inferior.

SR es el valor de *strain rate*.

El *strain rate* puede ser controlado durante los experimentos definiendo la distancia de separación de las boquillas superior e inferior (25.4 mm o 1 in) y la velocidad de los dos flujos. La figura 14 muestra fotografías de llamas a contra-flujo con *strain rates* variando desde 10 hasta 40 s^{-1} , en estas imágenes las zonas amarillas y azules son reducidas de espesor a medida que el *strain rate* incrementa. Al igual que en la figura 13, dos zonas de combustión son claramente observadas en el medio de la llama. La zona amarilla es la responsable por el proceso de pirolisis del combustible y formación de partículas de hollín, y la zona azul la cual es la responsable por la oxidación de diferentes especies. Así como el *strain rate* es incrementado, ambas zonas tienden a disminuir. La llama con un *strain rate* de 20 s^{-1} representa una opción ideal para sintetizar materiales debido a la estabilidad y características que ésta presenta. A bajos *strain rates* como 10 s^{-1} la llama presenta problemas de inestabilidad hasta el punto que el caminar de una persona dentro del laboratorio donde se encuentre el quemador, se verá representado en el movimiento de la llama. Otro efecto que se puede mencionar al momento de jugar con esta variable es que la zona azul es considerablemente reducida al momento de aumentar el *strain rate*, teniendo en cuenta que para la formación de materiales de óxidos metálicos se requiere de una atmosfera oxidante de espesor considerable y rica en oxígeno con el propósito de brindar flexibilidad y llevar a cabo el proceso de oxidación al momento de introducir la probeta metálica dentro de la llama.

Figura 13. Fotografías de llamas creadas con metano/acetileno (*strain rate* de 20 s^{-1}) y varias concentraciones de oxígeno (21% hasta 100%).

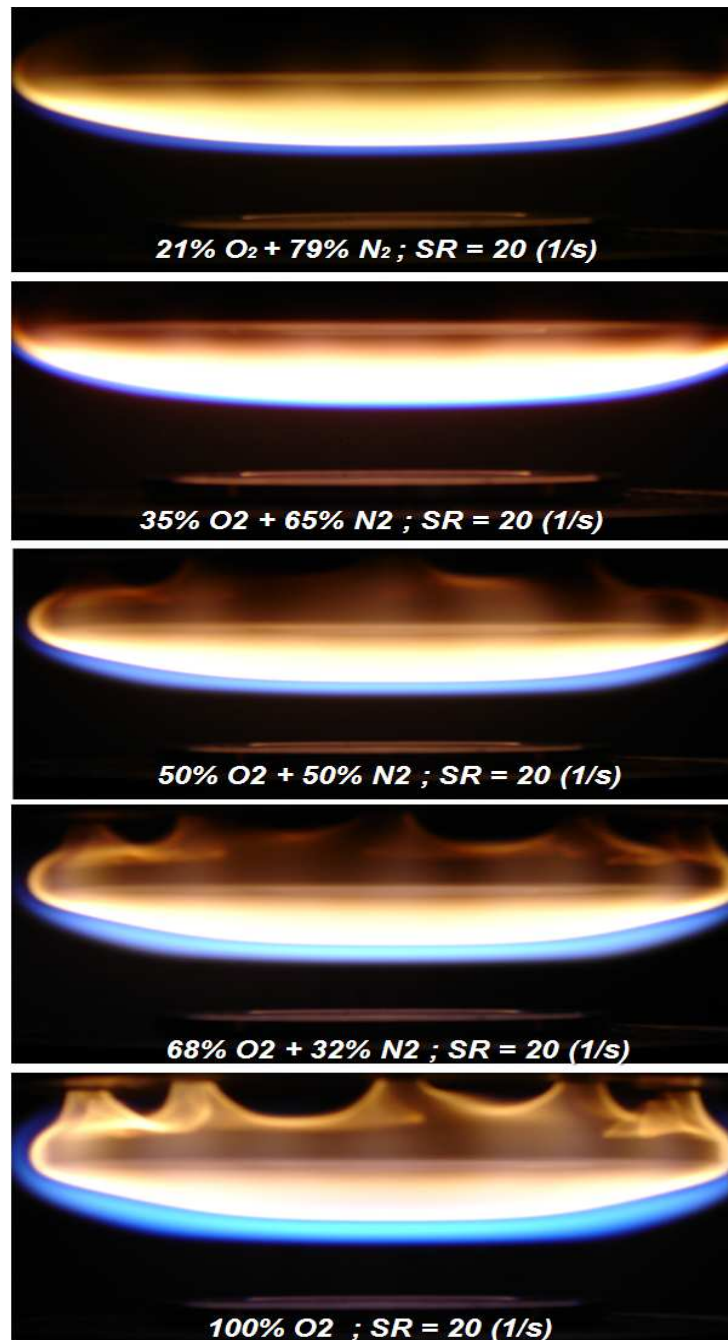
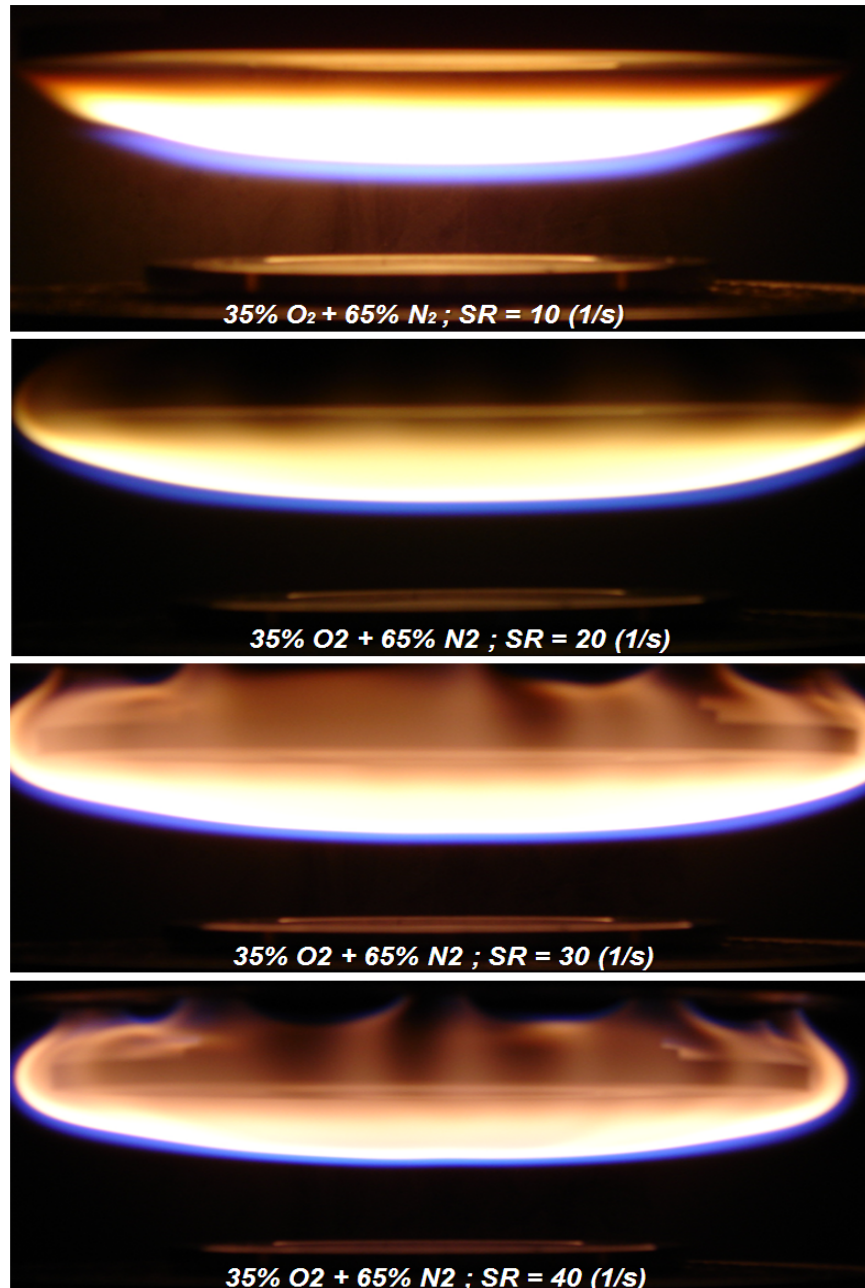


Figura 14. Fotografías de llamas creadas con metano/acetileno ($35\%O_2 + 65\%N_2$) formadas para varios *strain rates* (10 s^{-1} hasta 40 s^{-1}).

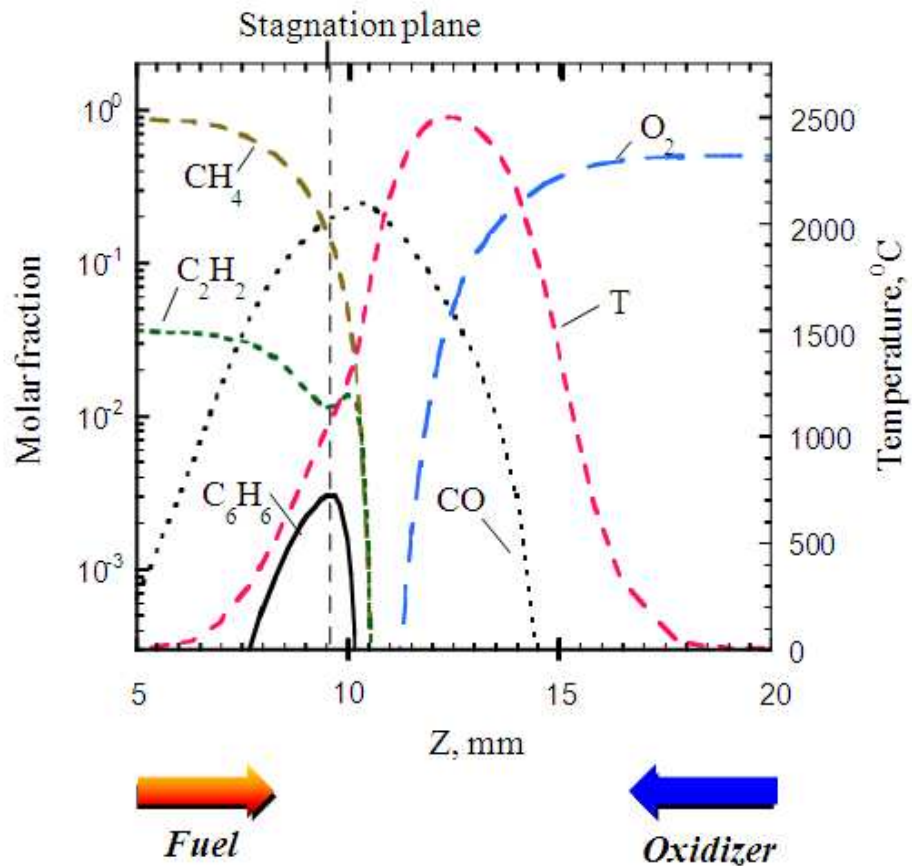


5. MODELO EXPERIMENTAL DE LLAMA DIFUSA A CONTRA-FLUJO UTILIZADO

Un modelo experimental intensivo fue conducido por Beltrame et al. [38] con el objeto de proporcionar perfiles de temperatura y de especies químicas dentro del ambiente de la llama difusa a contra-flujo. La figura 15 ilustra un perfil para la composición de comburente de 50% O₂ y 50% N₂, y una composición de combustible de 96% CH₄ and 4% C₂H₂, estas condiciones fueron encontradas ideales para sintetizar materiales de óxidos metálicos en el capítulo anterior, por lo tanto fueron las concentraciones de combustible y comburente que se tuvieron en cuenta de este estudio. El perfil proporciona varios gradientes térmicos y de especies químicas para todas las zonas del ambiente de llama (Z=5-10 mm).

El modelo utilizado para desarrollar el presente trabajo investigativo fue realizado por Beltrame et al. [38].

Figura 15. Perfiles de temperatura y de especies químicas a lo largo del eje Z. La posición del plano de estancamiento es indicada por las líneas punteadas (Beltrame et al. [38]).



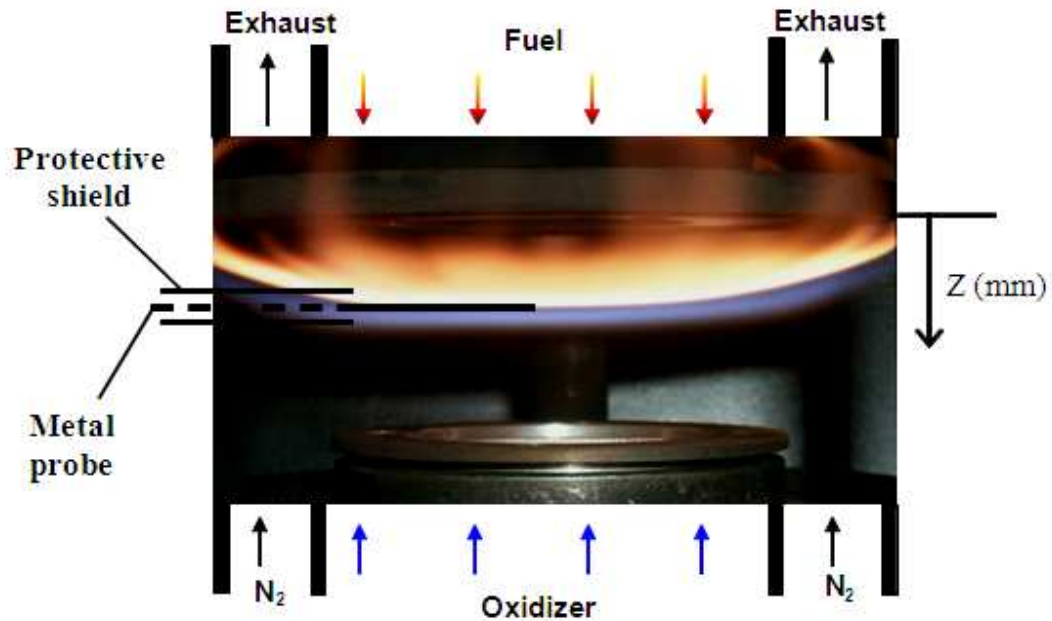
La distancia Z en el eje x de la grafica en la figura 15 es la distancia vertical desde la boquilla superior (boquilla del combustible). En otras palabras Z estará siempre entre 0.0 y 25.4 mm, con 0.0 mm correspondientes a la superficie horizontal de la boquilla del combustible y 25.4 a la superficie horizontal de la boquilla del comburente. Pude ser inferido de la grafica que los gradientes térmicos y de especies químicas son muy altos, con cambios representativos ocurriendo sobre solo unos milímetros. Por ejemplo, la

máxima temperatura es de alrededor de 2550 °C y ocurre aproximadamente a una altura de $Z=12$ mm, y solo un milímetro antes, a $Z=11$ mm, la temperatura es cerca de 500 °C menor. La llama también proporciona una amplia variedad de ambientes químicos. En la zona amarilla arriba del plano de estancamiento, muchas especies portadoras de carbono se encuentran presente, creando un ambiente ideal para la formación de estructuras de carbono tales como nanotubos de carbono y fibras de carbono. Sin embargo, en la zona azul por debajo del plano de estancamiento, hay abundancia de oxígeno e iones de oxígeno, los cuales cuando son combinados con las altas temperaturas de esta región, crean condiciones ideales para la oxidación de metales. Oxidación de metales de transición y síntesis de materiales es el objeto de esta investigación, y la mayoría de la concentración y atención será puesta en la zona azul, la cual se encuentra en posiciones desde $Z=10$ mm hasta $Z=12$ mm. Información más detallada acerca de este método experimental es presentada en los trabajos hechos por Beltrame et al. [38] y Silvestrini et al. [6].

6. INTRODUCCIÓN DEL SUBSTRATO METÁLICO E INTERACCIÓN CON LA LLAMA

Substratos de metales de transición de alta pureza (al menos 99.9%) con diámetros de 1 mm fueron introducidos dentro de la llama difusa y analizados con microscopios electrónicos. Metales de transición fueron escogidos como materiales de estudio porque los metales de transición presentan un amplio rango de propiedades únicas, y además tienen un gran potencial en formas de micro y nanoestructuras. Los metales seleccionados para los substratos metálicos fueron hierro y níquel. Los substratos fueron expuestos a un medio de combustión por un periodo de tiempo corto (pocos segundos o minutos), y antes de ser removidos de la llama, un cilindro protector era deslizado sobre el substrato metálico para protegerlo contra exposiciones a ciertas regiones indeseadas de la llama. La figura 16 muestra un diagrama del substrato y del escudo protector y como éstos fueron expuestos a la llama. La posición del substrato dentro de la llama es indicada por la altura Z, la distancia desde la boquilla del combustible hasta la posición de la probeta dentro de la llama.

Figura 16. Fotografía de la región de la llama y el quemador con todos los flujos de gases indicados con flechas.



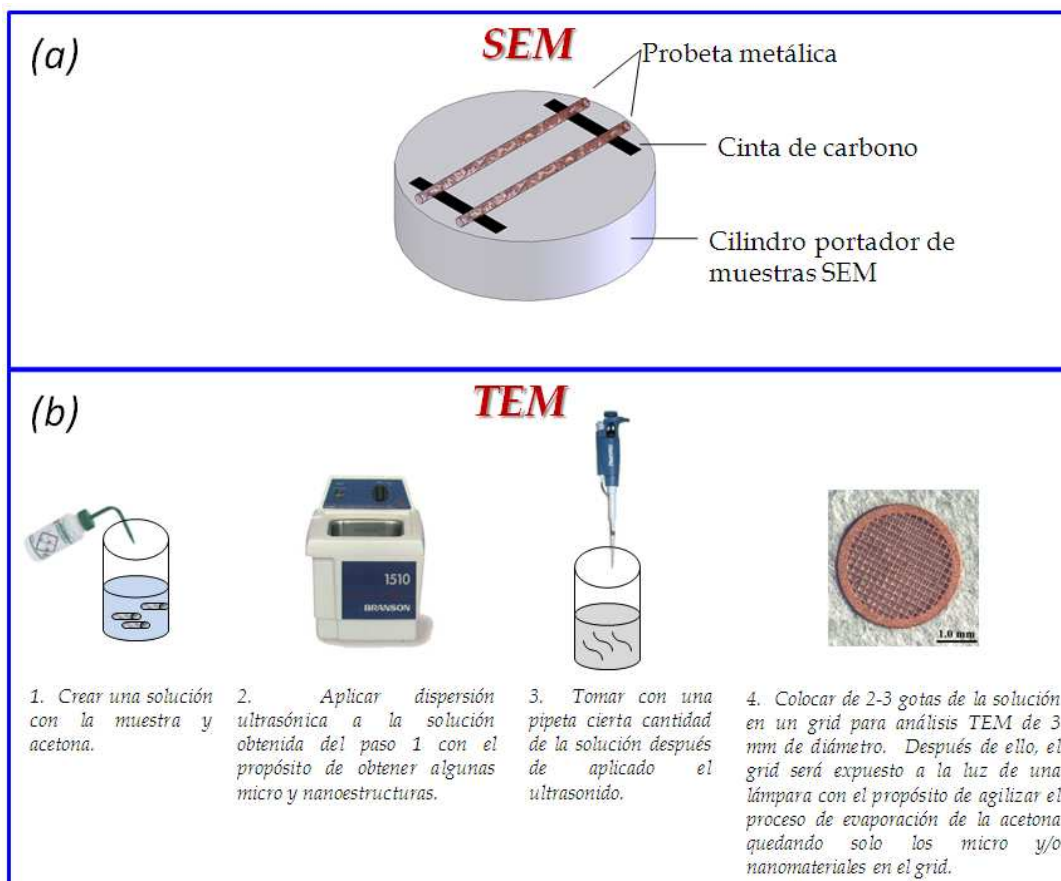
Las interacciones entre el sustrato y la llama juegan un rol importante en el estudio de síntesis de nanomateriales, considerando que la llama a diferentes alturas presenta diferentes gradientes térmicos y de especies químicas; con esto se logra la formación de diferentes estructuras a diferentes alturas, por ejemplo, la zona amarilla de la llama (rica en especies de carbono) resulta ser ideal para la formación de CNTs, y la zona azul (rica en oxígeno) presenta un ambiente idónea para la oxidación de metales, y en especial para la formación de nanoestructuras de óxidos de metales de transición. La temperatura de la superficie del sustrato será siempre menor que la de los alrededores debido a pérdidas de calor [7]. La parte de la probeta expuesta directamente a la llama actúa como una aleta cilíndrica causando pérdidas de calor vía conducción a través de la superficie del sustrato y por convección al ambiente. Es sustrato también perderá una

gran cantidad de energía por medio de calor debido a las pérdidas por radiación dentro de la llama. Dependiendo del material del sustrato y los parámetros de la llama, las pérdidas por radiación pueden resultar en una temperatura superficial del sustrato menor por más de cientos de grados al ambiente que lo rodea (llama difusa).

7. PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA REALIZAR ANÁLISIS CON MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS Y MECANISMOS DE ANÁLISIS DE MUESTRAS

Las muestras para exanimaciones SEM (*Scanning Electron Microscopy*) son los mismos substratos metálicos después de ser expuestos a la llama. Luego de la debida exposición de la probeta metálica al medio de combustión, ésta es dividida en pequeños tamaños, de tal manera que pueda ser colocada sobre pequeños cilindros de aluminio de 1 in de diámetro y de altura relativamente pequeña como se observa en la figura 17a. Los substratos son adheridos al cilindro por medio de cintas de carbonos. Los especímenes para exanimaciones de TEM (*Transmission Electron Microscopy*) fueron preparados por dispersión ultrasónica de los depósitos de hierro y níquel en acetona, dichos depósitos fueron recolectados de la probeta; una gota de la mezcla acetona-especímenes fue posicionada en un *grid* de cobre (*grid* es una malla circular de 3 mm de diámetro) para TEM con película de carbono. La figura 17b ilustra los cuatro pasos necesarios para llevar a cabo este proceso.

Figura 17. Preparación de muestras para análisis con microscopios electrónicos; (a) Preparación de muestras para análisis SEM. (b) Descripción de los 4 pasos necesarios para llevar a cabo el proceso de separación de muestras para análisis TEM.



Las estructuras sintetizadas son analizadas utilizando microscopios electrónicos de barrido (SEM, por sus siglas en ingles) y microscopios electrónicos de transmisión (TEM, por sus siglas en ingles). El proceso de análisis de muestras se basa en la implementación de SEM con el objeto de determinar si algún tipo de estructura ha sido sintetizada. Después de ello, análisis TEM son empleados con el propósito de determinar características y propiedades específicas de las estructuras observadas por SEM.

La Universidad de Oklahoma cuenta con el centro electrónico Samuel Robert donde los estudiantes pueden tomar clases de SEM y TEM, ambas materias de nivel de maestría, con el propósito de realizar sus propios análisis. Para desarrollar esta investigación el autor tomo la clase de TEM para desarrollar sus propios análisis y asistió a entrenamientos de SEM.


7.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido (o SEM, de *Scanning Electron Microscopy*), es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que stas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado en caso de que ésta no sea metálica, y es barrida con electrones enviados desde un generador de electrones. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. El microscopio electrónico fue inventado en 1931 por Ernst Ruska, permitiendo una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por

electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. Los electrones secundarios se asocian a una señal de TV. El SEM implementado para realizar los diferentes estudios para llevar a cabo la presente investigación corresponde a un microscopio de alta resolución JEOL JSM-880 – fuente de electrones LaB₆ (ver figura 18).

Figura 18. SEM JEOL JSM-880.

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Magnification: X 10 to X 300,000. ▪ Resolution 15 Ångstrom (LaB₆ source). ▪ Backscattered electron detector, transmitted electron detector, electron channelling imaging. ▪ Double-tilt analytical holder with picoammeter for quantitative X-ray work. ▪ KeveX X-ray analyzer with DXRF software and digital imaging capability available. ▪ Equipped for x-ray feature analysis, mapping and quantitative analysis. ▪ Film support using sheet film or Polaroid is available, but most users opt for digital images. ▪ US\$ 300,000 current value. 	 <p style="text-align: right;"><i>Source: TEM class at OU</i></p>
--	--

7.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión opera bajo los mismos principios básicos que un microscopio de luz pero usa electrones en vez de luz. Lo que puede ser visto con un microscopio de luz está limitado por la longitud de onda de la luz. TEMs usa electrones como “fuente de luz” y su longitud de onda mucha más baja hace posible obtener resoluciones miles de veces mejores que con un microscopio de luz.

Objetos en el orden de unos pocos angstroms (10^{-10} m) pueden ser vistos. Por ejemplo, pequeños detalles a un nivel atómico pueden ser estudiados en las células u otros materiales. La posibilidad para altas magnificaciones ha hecho a TEM una herramienta valiosa en investigaciones en campos médicos, biológico, materiales, y nanotecnología.

Una “fuente de luz” en la parte superior del microscopio emite los electrones que viajan a través de vacío en la columna del microscopio. En vez de lentes de vidrio focalizando la luz en el microscopio de luz, el TEM usa lentes electromagnéticos para focalizar los electrones en un haz muy delgado. El haz de electrones viaja a través del espécimen que se quiere estudiar. Dependiendo en la densidad del material presente, algunos de los electrones son desviados y se desaparecen del haz. En la parte inferior del microscopio los electrones no desviados se encuentran con una pantalla fluorescente, la cual presenta una “imagen de sombras” del espécimen con sus diferentes partes mostradas en diferentes rangos de oscuridad de acuerdo a su densidad. La imagen obtenida por el microscopio usado para realizar el presente trabajo es fotografiada por una cámara de película. Después de tomar las fotografías un proceso de revelado de película debe ser aplicado, y finalmente un proceso de escaneado de los negativos revelados debe ser implementado.

El TEM usado para realizar los diferentes análisis en este estudio corresponde al microscopio JEOL 2000-FX (ver figura 19), este dispositivo fue configurado para analizar especímenes biológicos y de ciencias físicas.

Figura 19. TEM JEOL 2000-FX.

- Magnification: $\times 50$ to $\times 1'000.000$.
- Resolution 1.4 Ångstrom (LaB₆ source).
- Backscattered and secondary electron detectors.
- Gatan Digi-PEELS Electron Energy Loss Spectrometer, software and off axis imaging camera.
- Kevex Quantum 10 mm² X-ray detector (detects elements down to boron), with spatial resolution to as little as 20 nanometers (on thin sections).
- I²XRF X-ray analyzer with digital imaging capability, X-ray mapping, feature analysis and quantitative software.
- Gatan Be double-tilt analytical holder for quantitative X-ray work.
- Gatan cryo-TEM specimen holder (to -150°C).
- US\$ 700.000 as currently configured at current prices.



Source: TEM class at OU.

Otros análisis fueron desarrollados para caracterizar la morfología de las estructuras obtenidas. Espectroscopia de energía de rayos X por dispersión (EDS, por sus siglas en ingles), y modelos de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en ingles) fueron aplicados usando el microscopio TEM descrito en la figura 19.

7.3 EDS

Espectroscopia de energía de rayos X por dispersión (o EDS, EDX o EDXRF por *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) es una técnica analítica usada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Como un tipo de espectroscopia, se basa en la investigación de una muestra a través de interacciones entre radiación electromagnética y la muestra como tal, analizando los rayos X emitidos por la muestra en respuesta de haber estado en contacto con partículas cargadas. Las capacidades de caracterización son en gran parte debido al principio fundamental que cada elemento tiene una estructura atómica única permitiendo que los rayos X, los cuales son característicos de la estructura atómica de los elementos, sean identificados unos de otros.

Para la emisión de rayos X característicos desde el espécimen, un haz energético altamente cargado con partículas como electrones o protones, o un haz de rayos X, es concentrado sobre la muestra que se está estudiando. Un átomo dentro de la muestra tiene electrones no excitados a niveles discretos de energía o en enlaces de capas de electrones cerca al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón de la capa interna, expulsándolo de la capa mientras se crea un espacio vacío. Un electrón desde una capa externa y de mayor energía llena ese espacio, y la diferencia energética entre la capa de mayor y menor energía puede ser liberada en forma de rayos X. La energía emitida por los rayos X desde el espécimen puede ser medida por un espectrómetro de energía dispersa. Como la energía de los rayos X son características de la diferencia energética entre las dos capas, y de la estructura atómica de los elementos desde los cuales son emitidos,

esto permite que la composición de elementos del espécimen sea medida o determinada.

7.4 SAED

Difracción de electrones de área seleccionada, abreviada SAED (*Selective Area Electron Diffraction*), es una técnica experimental cristalográfica que puede ser desarrollada por un TEM.

En un TEM, un espécimen cristalino delgado es sujeto a haces de electrones de alta energía paralelos. Como los especímenes para TEM presentan típicamente ~100nm de espesor, y los electrones usualmente tienen una energía de 100-400 KeV, los electrones pasan a través de la muestra fácilmente. En este caso, los electrones son tratados como ondas, en vez de partículas. Debido a que la longitud de onda de electrones de alta energía es una fracción de un nanómetro, y los espacios entre átomos en un sólido es un poco mayor, los átomos actúan como un reja de difracción para los electrones, los cuales son difractados. Lo cual es, alguna fracción de los electrones serán dispersados en ángulos particulares, determinados por la estructura cristalina de la muestra, mientras que otros continúan pasando a través de la muestra sin ninguna desviación.

Como resultado, la imagen en la pantalla del TEM será una serie de puntos, los cuales representan el modelo de difracción de electrones en un área seleccionada (SAEDP, por sus siglas en ingles). Cada punto es el resultado de que una condición de difracción de la estructura cristalina de la muestra ha sido satisfecha. Si la muestra es girada, el mismo cristal se mantendrá bajo iluminación, pero diferentes condiciones de difracción serán activadas, y diferentes puntos de difracción aparecerán o desaparecerán.

SAED se refiere a “seleccionada” porque el usuario puede fácilmente seleccionar de que parte del espécimen obtener el modelo de difracción. Ubicada debajo del sostenedor de muestras en la columna del TEM se encuentra una apertura de área seleccionada, la cual puede ser insertada en el camino de aplicación del haz. Esta apertura es una laminilla delgada de metal que bloqueara el haz. Además, contiene varios orificios de diferentes tamaños, y pueden ser rotados por el usuario. El efecto es bloquear todo el haz de electrones excepto por la pequeña fracción pasando a través de uno de los orificios; moviendo el orificio de la apertura a la sección de la muestra que el usuario desea examinar, esta área particular es seleccionada por la apertura, y solo esta sección contribuirá al SAEDP en la pantalla. Esto es importante, por ejemplo, en especímenes poli-cristalinos. Si más de un cristal contribuye al SAEDP, puede resultar difícil o imposible analizar este modelo. Debido a esto, es útil seleccionar un solo cristal a la vez para analizar. Puede ser también útil seleccionar dos cristales a la vez, con el objeto de examinar la orientación cristalográfica entre ellos.

Como técnica de difracción, SAED puede ser usada para identificar estructuras cristalinas y para examinar defectos cristalinos. Similarmente a difracción de rayos X, pero único en que aéreas tan pequeñas como varios cientos de nanómetros en tamaño pueden ser examinadas.

7.5 Revelado de negativos y proceso de escaneado

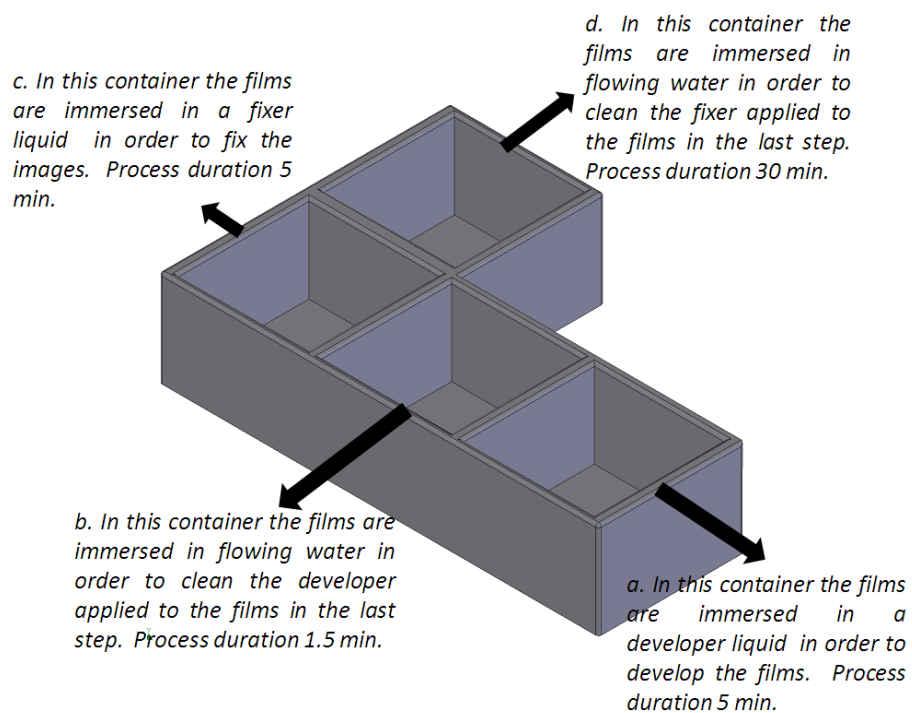
Luego de tomar las fotografías con la cámara del TEM, un proceso de revelado debe ser desarrollado con el propósito de analizar las imágenes obtenidas. El proceso de revelado debe ser hecho en un cuarto oscuro con luz roja para proteger los negativos de la luz. Este proceso de revelado es llevado a cabo en 5 pasos (ver figura 20):

- a. Revelado: En este paso los negativos son introducidos en una solución reveladora por un periodo de tiempo de 5 min. El recipiente con el líquido revelador tiene una conexión a un tanque de nitrógeno, esto con el objeto de generar burbujeo para mantener y garantizar una buena mezcla, asegurando que el líquido revelador cubra completamente los negativos.
- b. Lavado: Luego de la inmersión de los negativos en el líquido revelador, los negativos son tomados inmediatamente e introducidos en un recipiente con agua fluyendo permanentemente durante un periodo de tiempo de 1.5 min. Este proceso es elaborado para limpiar los negativos del adherido líquido revelador.
- c. Fijado: Los negativos son sacados del recipiente con agua y posteriormente introducidos dentro de un recipiente con líquido fijador por un periodo de tiempo de 5 min. Esto es hecho para fijar la imagen al negativo.
- d. Lavado - fase final: Un paso final de lavado es aplicado con el objeto de limpiar completamente los negativos por un periodo de tiempo de 30 min. En este punto del proceso de revelado la luz roja no es necesaria.

- e. Secado: Los negativos son finalmente expuestos al ambiente por un periodo de tiempo de 2 horas para garantizar el secado de los mismos; posteriormente estos negativos ya se encuentran listos para ser escaneados y analizados.

El proceso de escaneado corresponde al paso final para digitalizar las imágenes y realizar su posterior análisis. Un escáner de negativos digital fue usado para llevar a cabo este proceso.

Figura 20. Descripción del proceso de revelado.



8. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL POR MEDIO DE LLAMA DIFUSA

Este capítulo ilustra los resultados obtenidos después de conducir los experimentos con los substratos metálicos tomados en cuenta para esta investigación. El propósito es tomar metales de alta pureza (99.95% metales de transición) y convertirlos en estructuras de óxidos metálicos. El oxígeno necesario para formar las estructuras de óxidos metálicos viene de la zona azul de la llama y el metal es obtenido del substrato como tal. El medio de formación de estas estructuras por medio de llama difusa es escogido como método de síntesis debido a las ventajas que éste presenta con respecto a otros métodos tales como CVD, anodización, solución acuosa (métodos anteriormente descritos en el capítulo 1), entre otros. Tales ventajas se resumen en menor tiempo de sintetizado y mayor cantidad de partículas sintetizadas en comparación con los otros métodos utilizados para formar estructuras de óxidos de metales de transición; además, que este proceso involucra un solo paso para llevar a cabo síntesis de materiales.

8.1 Síntesis de nanoestructuras de óxido de níquel por medio de llama difusa

8.1.1 Apreciación global

El proceso de síntesis por medio de llamas ha sido aplicado para sintetizar varias estructuras de óxidos de níquel, incluyendo *nanorods*, además de micro y nanoestructuras huecas. El quemador implementado para formar estos materiales fue el descrito en el capítulo en el capítulo 3. El método de

formación de nanomateriales por medio de llamas difusas es utilizado debido a su rapidez, y eficiencia, ya que es un proceso de un solo paso.

Substratos de 1 mm de diámetro de níquel de alta pureza (99.9%) fueron introducidos dentro de la llama difusa a contra-flujo a varias alturas dentro de un rango de $Z=10\text{mm}$ hasta $Z=12\text{mm}$ por un periodo de tiempo de exposición de 2 a 11 min. Los recursos de combustible y comburente corresponden a metano mezclado con 4% de acetileno, y una mezcla 50%/50% de nitrógeno y oxígeno, respectivamente. Después de ser expuestas por el tiempo especificado, las muestras fueron cortadas en piezas más pequeñas y fijadas a un disco de aluminio con cinta de carbono con el propósito de realizar análisis SEM.

Los óxidos de níquel tienen propiedades únicas, haciéndolos candidatos importantes para investigaciones y experimentación a una escala nano. Los óxidos de níquel han atraído mucha atención particularmente debido a que es un material electrocrómico prometedor debido a su alta eficiencia de coloración, es un material de bajo costo y altamente disponible en Colombia; además, presentan una alta estabilidad de electrodo en actuales dispositivos electrocrómicos [8,9,15], y están siendo estudiados para aplicaciones de ventanas inteligentes “*smart windows*”, supercapacitores electroquímicos [10], y fotocátodos [11]. Otra aplicación importante para materiales de óxido de níquel son las baterías de ion de litio [12,13] las cuales son prometedoras para una amplia gama de aplicaciones pero son limitadas por las restricciones en sus capacidades basadas en los materiales usados actualmente. Las investigaciones se han volcado hacia el uso de nanomateriales para ir más allá de las limitaciones actuales. Consecuentemente, técnicas por medio de nano-síntesis, como la reportada en el presente trabajo, han llegado a ser muy importante; en especial

aquellas técnicas que pueden generar productos resistentes a ambientes químicamente agresivos. Óxidos de níquel también exhiben un gran número de propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas, y electromecánicas [14].

Varios estudios han sido reportados en síntesis de nanopartículas de óxidos de níquel usando técnicas diferentes a la descrita en la presente investigación. Estas técnicas corresponden a sol gel [16], oxidación de una aleación 600 (Ni – 15%Cr – 8%Fe) en agua de alta temperatura [12], usando una plantilla de óxido anódico de aluminio (AAO, por sus siglas en inglés) [13], evaporación [18], *sputtering* [19], y electrodeposición [17,20]. Síntesis de nanopartículas de óxidos de níquel por medio de llamas no ha sido reportada aun. Esto hace que este estudio sea el primero realizado en síntesis de este tipo de materiales por medio de llamas.

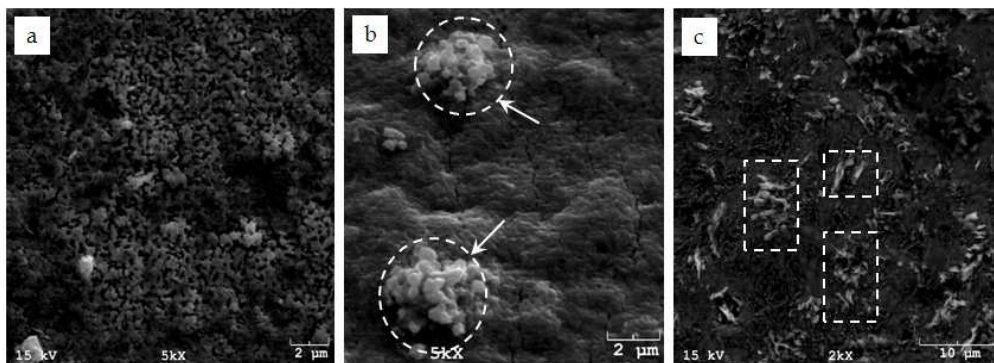
En uno de los estudios realizados acerca de óxidos de níquel, Y. Lin et al. [17] reportaron la síntesis de NiO *nanowires* embebidos en membranas anódicas de alúmina (AAMs, por sus siglas en inglés) preparadas usando un método de deposición electroquímica. Las AAMs son formadas en electrolitos ácidos y poseen una estructura hexagonal ordenada y porosa con poros de 10 a 200 nm de diámetro, y longitudes de 1 hasta poco más de 100 μm , y la densidad de poros está entre 10^{10} y 10^{12} cm^{-2} . Los *nanowires* de NiO obtenidos presentan diámetros de ≈ 80 nm.

8.1.2 Síntesis de nanoestructuras de óxidos de níquel a varias posiciones dentro de la llama

Las llamas de flujos opuestos son caracterizadas por sus altos gradientes térmicos y de especies químicas. Los gradientes térmicos son considerablemente altos alrededor de 2000 K/cm, y el ambiente químico cambia rápidamente desde una zona rica en hidrocarburos en el lado del combustible de la llama, hasta una zona rica en oxígeno en el lado del comburente. Como resultado, uno de los parámetros de mayor influencia en síntesis de materiales por medio de llamas es la posición de la probeta dentro de la llama.

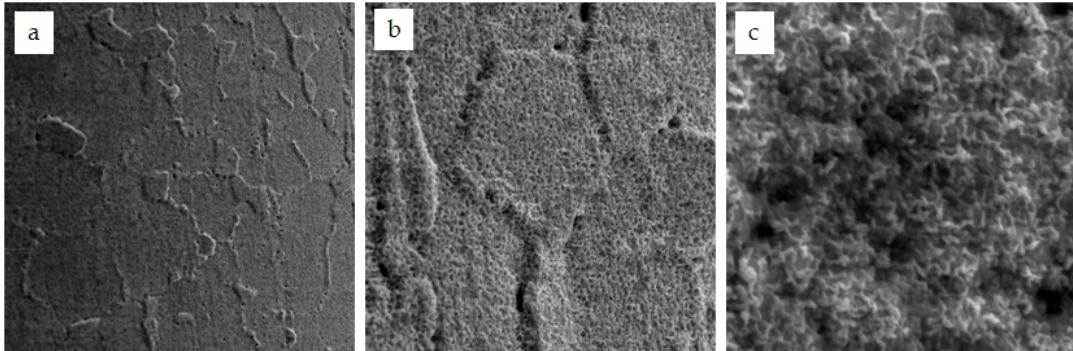
La introducción de una probeta de 1 mm de diámetro de óxido de níquel dentro de la llama difusa a varias alturas, desde $Z=10$ mm hasta $Z=12$ mm por un periodo de tiempo de 2 a 11 min, resultó en la formación de capas o películas de óxido de níquel, *nanorods*, y algunas microestructuras huecas.

Figura 21. Imágenes SEM de nanoestructuras de óxido de níquel: a) capa de óxido de níquel obtenida después de la exposición de la probeta metálica dentro de la llama; b) imagen SEM que muestra la presencia de nanoesferas sobre la superficie de la probeta de níquel, las flechas indican las nanoesferas sintetizadas; c) imagen SEM que muestra la posible presencia de *nanowires* de óxido de níquel (rectángulo con líneas punteadas), cuya presencia no es clara debido a la presencia del fenómeno de carga en el microscopio.



SEM análisis fue empleado para estudiar y examinar la forma superficial de las estructuras formadas. Una capa de óxido de níquel es mostrada en la figura 21a. Nanoesferas y algunos probables *nanowires* son mostrados en las figuras 21b y 21c, respectivamente. Las nanoestructuras ilustradas en la figura 21c no se observan claramente debido a que el microscopio estaba presentando el fenómeno de carga (este fenómeno se presenta para ciertos metales que repelen o desvían muchos electrones haciendo difícil la creación de las imágenes), así que mas análisis deben ser empleados para determinar el tipo de estructuras obtenidas (si alguna).

Figura 22. Imágenes SEM de varias capas de oxido de níquel: b y c) corresponden a imágenes SEM de alta resolución de (a).



La figura 22 ilustra imágenes SEM de alta resolución (HR-SEM, por sus siglas en inglés) de las capas de oxido de níquel creadas después que la probeta fue expuesta a la llama difusa a contra-flujo. Imágenes similares son mostradas para las nanoesferas, y para algunas estructuras huecas en las figuras 23,24 y la figura 25, respectivamente. Debido al fenómeno de carga causado por el material expuesto al haz de electrones producido por el microscopio, las imágenes SEM obtenidas no son substancialmente claras para determinar las características finales de las estructuras formadas. Por lo tanto, el empleo de otros análisis será altamente necesario.

Figura 23. Imágenes SEM de las nanoesferas de óxido de níquel sintetizadas: a) esta imagen muestra como las esferas empiezan a formarse; b) esta imagen ilustra la presencia de una capa llena de nanoesferas; c) imagen HR-SEM de una de las esferas creadas.

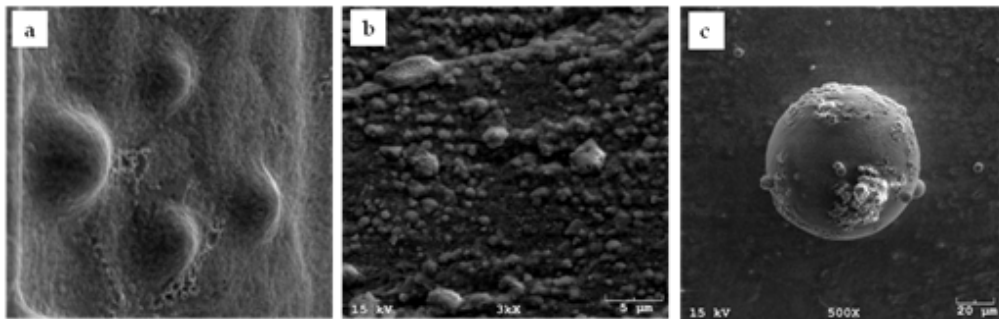


Figura 24. Imágenes SEM de las estructuras sintetizadas por medio de la exposición de las probetas dentro de la llama: a) pequeña área de nanoesferas sintetizadas por medio de llama; b) imágenes HR-SEM del rectángulo de líneas punteadas en (a); c) imagen HR-SEM del rectángulo de líneas punteadas en (b).

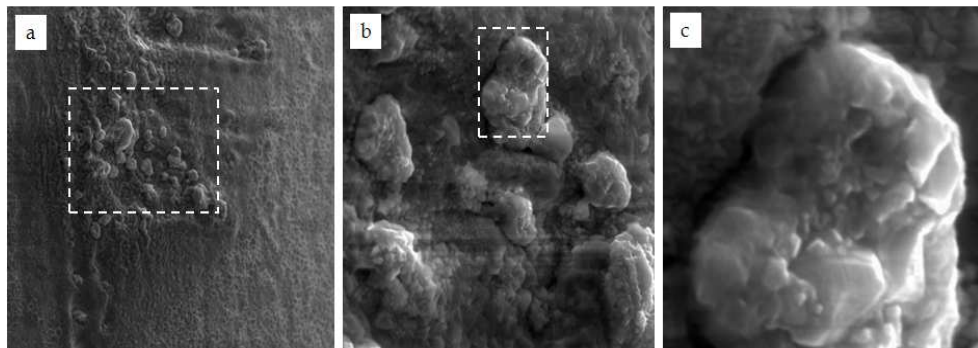
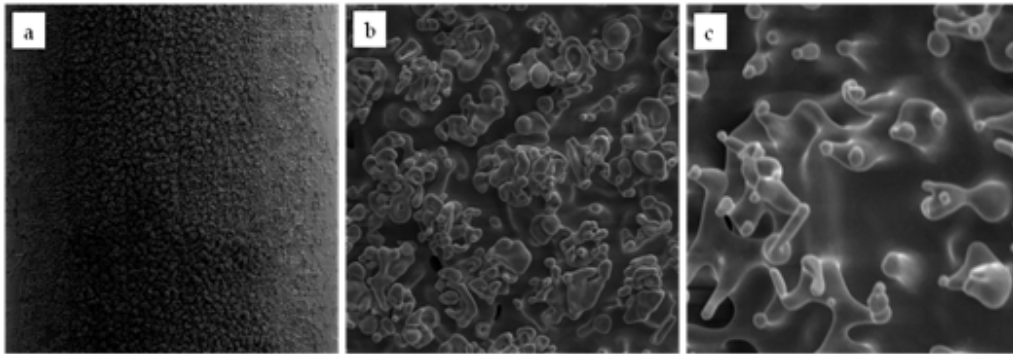


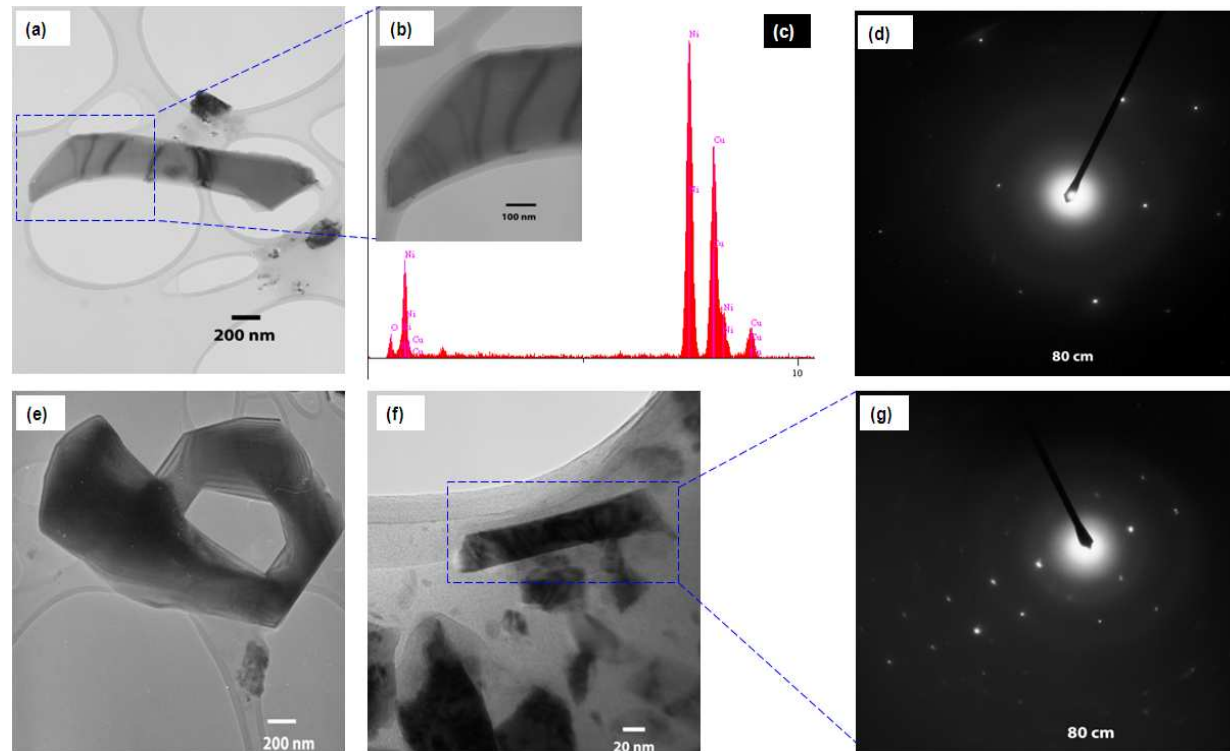
Figura 25. Imágenes SEM de las estructuras formadas por medio de síntesis de nanoestructuras de óxidos de níquel por medio de llamas: a) imagen de baja resolución SEM que muestra la presencia de algunas estructuras sobre el substrato metálico; b) imagen HR-SEM de (a) la cual muestra la posible presencia de algunas estructuras huecas; c) imagen HR-SEM de (b), donde las estructuras obtenidas no son visualizadas claramente debido a problemas de carga del microscopio.



Análisis TEM y HR-TEM fueron aplicados con el propósito de proporcionar más detalles en la caracterización de las estructuras. La figura 26(a,b,f) muestran la presencia de *nanorods* de óxido de níquel bien definidos. Otros análisis TEM fueron implementados de tal manera que no solo *nanorods* sino también estructuras huecas fueron encontradas como se muestra en la figura 26e. Después de desarrollar todos los análisis TEM, se puede concluir que la hipótesis hecha después de realizados los análisis SEM, acerca de la presencia de *nanorods* y estructuras huecas, fue confirmada. Análisis TEM muestran la presencia de algunas estructuras de óxido de níquel bien definidas lo cual confirma que nanoestructuras de este material pueden ser

sintetizadas por llamas difusas a contra-flujo. Análisis EDS y técnicas SAED fueron empleados para obtener más detalles acerca de la composición química y el grado de cristalinidad de las estructuras formadas. Análisis de la composición elemental usando EDS es obtenido empleando TEM, y muestra la presencia de oxígeno, níquel, y cobre en la composición química de la estructura, figura 26c. Las lecturas de cobre son el resultado del proceso de preparación de muestras que involucra un *grid* de cobre, y los demás elementos, níquel y oxígeno, indican que el material de las nanoestructuras formadas es, de hecho, óxido de níquel. El modelo SAED confirma el alto grado de cristalinidad de las estructuras obtenidas, mostrando un modelo regular y bien organizado de puntos de difracción, como es ilustrado en las figuras 26(d,g). Después de hacer un análisis general de toda la información obtenida por medio de SEM, TEM, EDS, y SAED, las estructuras de óxido de níquel presentan las siguientes características: los *nanorods* de óxido de níquel mostraron diámetros entre 35 y 300 nm y longitudes desde unos cientos de nanómetros hasta unos pocos micrómetros. Las estructuras huecas presentaron un diámetro promedio de 600 nm y una longitud promedio de 2 μm . En cuanto al mecanismo de formación de estas nanoestructuras se adoptara el mismo definido para las nanoestructuras de óxidos de hierro explicado muy detalladamente en la sección 9.2.3. En las tablas 3 y 4 se muestra en resumen los resultados obtenidos por medio de este proceso de síntesis.

Figura 26. Imágenes TEM, EDS, y SAED de las nanoestructuras de óxido de níquel: (a) imagen TEM de *nanorods* de óxidos de níquel bien definidos; (b) imagen HR-TEM de (a); (c) espectro EDS obtenido de la estructuras mostrada en (b); (d) modelo SAED de la estructura mostrada en (b); (e) imagen TEM de las estructuras huecas de óxido de níquel; (f) Otras imágenes TEM de *nanorods* de óxidos de níquel; (g) modelo SAED del nanorod de óxido de níquel ilustrado en (f).



8.2 Síntesis de nanoestructuras de óxidos de hierro por medio de llama difusa

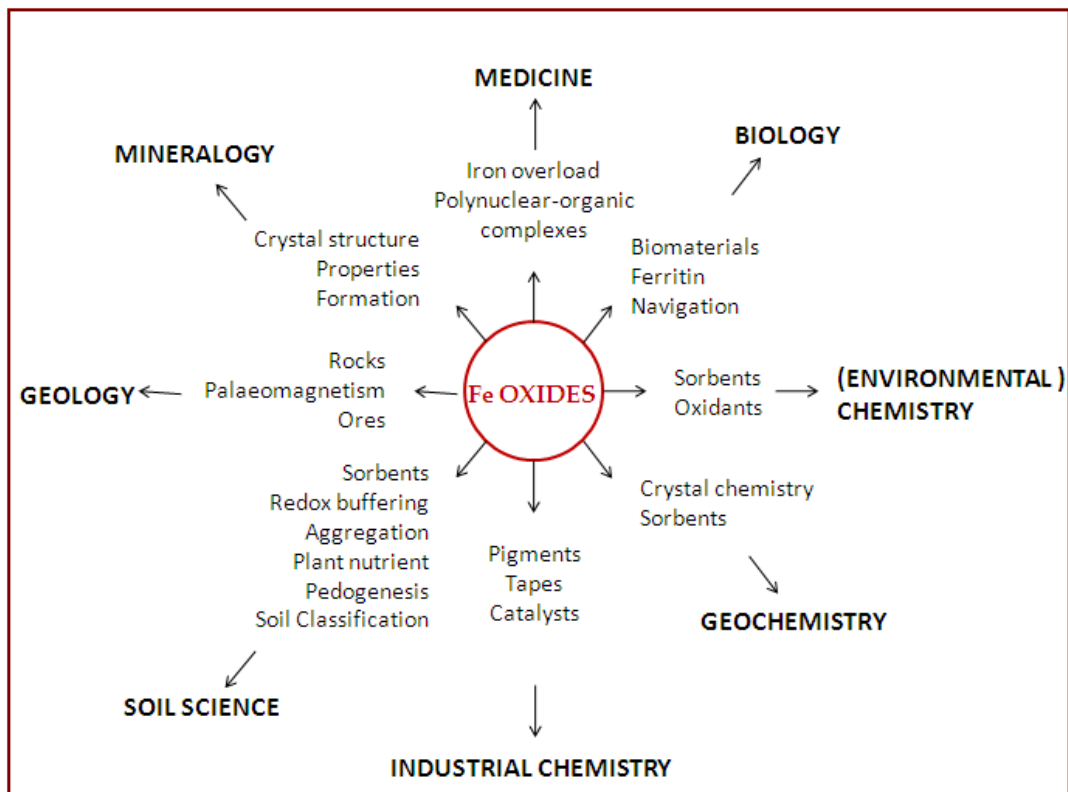
8.2.1 Apreciación global

Hierro fue una elección lógica para experimentación e investigación por varias razones; es ampliamente disponible en alambres de 1.0 mm de diámetro, y sus óxidos tienen diversas propiedades y aplicaciones. El objetivo era determinar que nanoestructuras, si alguna, sería sintetizada en la superficie de los substrato de hierro después de expuesta a la llama difusa a contra-flujo, y que clase de estructuras serian estas. También ses mirara que tipo de morfología exhiben si cilíndrica, rectangular o algo completamente diferente.

Los óxidos de hierro son altamente encontrados en la naturaleza con la existencia de dieciséis diferentes componentes de óxidos de hierro incluyendo óxidos, hidróxidos, y combinaciones de estos [21]. Un aspecto intrigante de componentes de óxidos de hierro es que éstos pueden ser sintetizados y estructuralmente modificados en el laboratorio con formas y tamaños controlados para una variedad de aplicaciones industriales. Debido a sus propiedades únicas, los óxidos de hierro tienen un amplio rango de aplicaciones incluyendo medicina, biología, geología, tecnologías químicas industriales, etc. [21]. En el área de tecnologías químicas industriales, los óxidos de hierro pueden ser utilizados como tipos de pigmentos, catalizadores, imanes, o como fuente de calor. En la industria de coloración, los óxidos de hierro son usados como pigmentos para darle color a diferentes clases de materiales como plásticos, cauchos, y pinturas [21]. Los óxidos de hierro también son usados como catalizadores, lo cual mejora eficientemente

la reacción entre dos sustancias sin autoconsumo. Adicionalmente, la reacción de los óxidos de hierro con otros metales puede ser empleada como una fuente de calor muy útil; por ejemplo, la reacción exotérmica obtenida cuando el aluminio es oxidado por el óxido de otro metal, tal como el oxígeno presente en los óxidos de hierro. Esta reacción térmica puede liberar grandes cantidades de calor que permiten que los metales puedan ser soldados [21]. El diagrama en la figura 27 muestra una recopilación de los campos y aplicaciones donde los óxidos de hierro son usados.

Figura 27. Campos y aplicaciones donde óxidos de hierro son actualmente usados, ilustrando el alto grado de versatilidad de óxidos de hierro y de los óxidos de metales de transición en general.



Los componentes de los óxidos de hierro pueden ser sintetizados a una nanoescala en varias formas incluyendo partículas con diámetros

controlados y estructuras con relaciones longitud/diámetro considerablemente altas. Recientemente, las estructuras de una dimensión (*nanowires* y *nanorods*) han tomado gran importancia debido a la gran variedad de aplicaciones potenciales en varios campos de la nanotecnología [22]. Nanoestructuras de óxidos de metales con propiedades magnéticas son especialmente interesantes porque pueden ser usadas como dispositivos para grabación de ultra-alta densidad, con densidades de grabado de casi 100 Gbit/in² [23,24]. Los *nanorods* de óxido de hierro son uno de los nanomateriales que poseen interesantes propiedades magnéticas y ferromagnéticas [25], generando que más estudios sean realizados en este tópico.

Nanowires de óxido de hierro han sido sintetizadas por medio de un proceso de electrodeposición que involucra plantillas de óxido anódico de aluminio (AAO, por sus siglas en inglés) en un trabajo desarrollado por Xue et al. [25,26,27]. Sin embargo, este proceso de electrodeposición presenta algunos problemas debido a que es casi imposible depositar óxidos de hierro u otro compuesto dentro de las plantillas, creando la necesidad de un proceso con múltiples pasos, el cual involucra una distribución de *nanowires* precursores de β -FeOOH [26,27]. Otros métodos como química acuosa [30-32], deposición pulsada por láser [33-35], pirolisis inducida por láser con precursores gaseosos [36], son también empleados para sintetizar nanomateriales de óxido de hierro.

Síntesis por medio de combustión ha sido empleada por Zhang et al. usando una llama difusa de CO+aire mezclada con vapores de pentacarbonilo de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) para formar cadenas de agregados de óxido de hierro [28]. Adicionalmente, Lee et al. ha reportado síntesis de *nanorods* por medio de llamas difusas inversas usando etileno [29]. Las estructuras con altas

relaciones longitud/diámetro son descritas simplemente como *nanorods* de hierro y son reportadas como formadas solo bajo un rango elevado de temperaturas. Fue sugerido que las estructuras son formadas en regiones donde la temperatura es mayor de 1126 °C. La temperatura ideal para la formación de *nanorods* corresponde al rango de temperaturas entre ~1126 °C y ~1327 °C, este rango proporciona una ventana de volumen de llama de 0.22 mm para realizar muestras de *nanorods* de hierro. En este trabajo en particular, Lee se concentró principalmente en la caracterización de nanotubos de carbono y no investigaron la composición interna o química de los *nanorods*. En otras palabras, los *nanorods* metálicos no fueron el foco de la investigación.

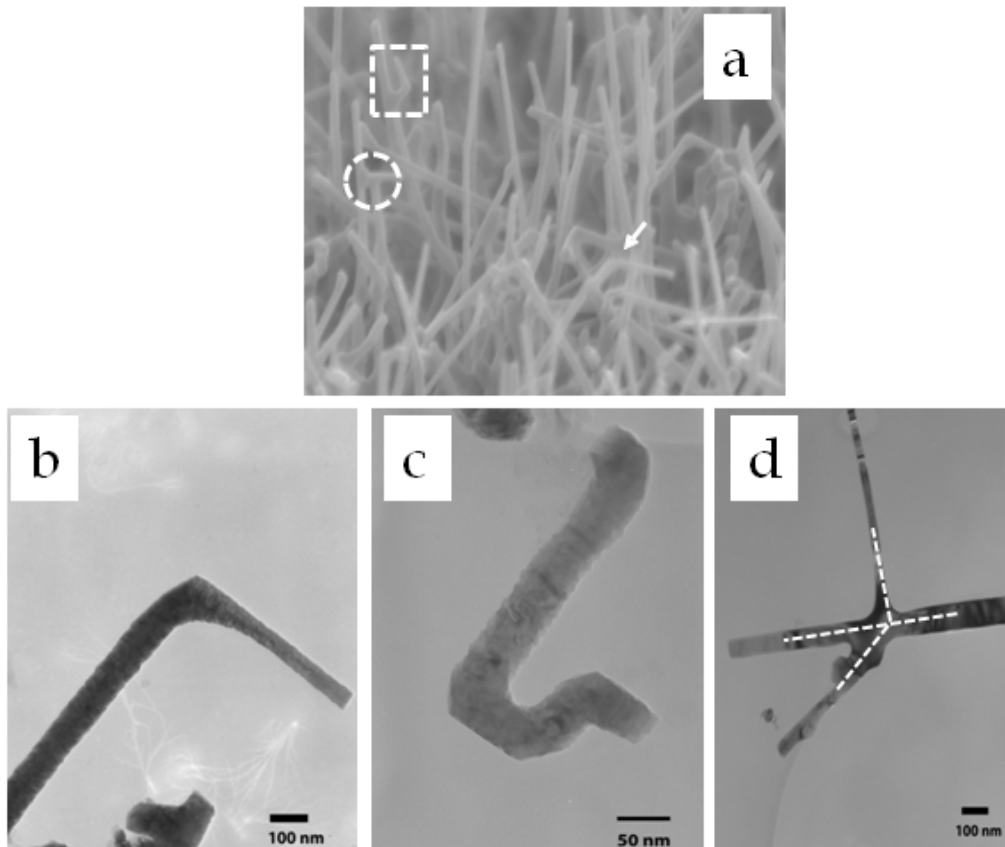
En este estudio, un proceso de síntesis por medio de combustión de un solo paso ha sido desarrollado para crear efectiva y económicamente estructuras de una dimensión en la superficie del substrato de hierro. El termino *nanorod* ha sido escogido para identificar y describir con más precisión las estructuras sintetizadas por medio combustión, su uniformidad, y características cristalinas.

Probetas de hierro de alta pureza (99.99%) de diámetros de 1.0 mm fueron expuestas a una llama difusa a contra-flujo. Los recursos de combustible y comburente corresponden a metano mezclado con 4% de acetileno, y una mezcla 50%/50% de nitrógeno y oxígeno, respectivamente. La temperatura de fusión relativamente baja del hierro restringe el posicionamiento de la probeta dentro de la llama a regiones de alturas de $Z = 8.5, 9.0, 9.5,$ and 10.0 mm. Las probetas fueron expuestas a la llama por un rango de tiempos de 1 a 2 minutos.

8.2.2 Síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro a varias posiciones dentro de la llama

Un substrato de hierro de 1.0 mm de diámetro con una pureza de 99.9% es introducida dentro de una llama difusa a contra-flujo paralelo al frente de llama a varias alturas para intervalos de tiempo desde 1 a 2 min. La posición del substrato dentro de la probeta resulta ser una de las variables principales para obtener síntesis de materiales, debido a los altos gradientes térmicos y de composiciones químicas. La inserción de una probeta de hierro a una altura de $Z=11$ mm resultó en la fusión del substrato. En esta posición específica el ambiente alrededor de la probeta tiene una temperatura aproximada de 2500K; por lo tanto, la temperatura de la probeta alcanza fácilmente el punto de fusión del hierro (~ 1811 K). Con el propósito de reducir la temperatura de la llama, el substrato de hierro fue introducido dentro de la llama a las siguientes posiciones $Z=8.5$, 9.0, 9.5, y 10.0 mm, esto resultó en la formación de una fina capa de material cubriendo la superficie superior de la probeta. El recubrimiento desarrollado tiene una característica de color marrón quemado, típico de depósitos de óxido de hierro.

Figura 28. Imágenes SEM y TEM de *nanorods* de óxido de hierro formados en la superficie de probetas de hierro. (a) imágenes la alta densidad de las estructuras formadas, a su vez estructuras de diferentes morfologías son reveladas e ilustradas como ramificadas en Y (cuadrado en líneas punteadas), ramificado en T (circulo en líneas punteadas) *nanorods* doblados a $\sim 90^\circ$ (indicado por la flecha); (b) imagen TEM mostrando estructuras dobladas a $\sim 90^\circ$; (c) imagen TEM de estructuras en zig-zag; (d) imagen TEM de estructuras ramificada en T y en Y, mostrado por las líneas punteadas.



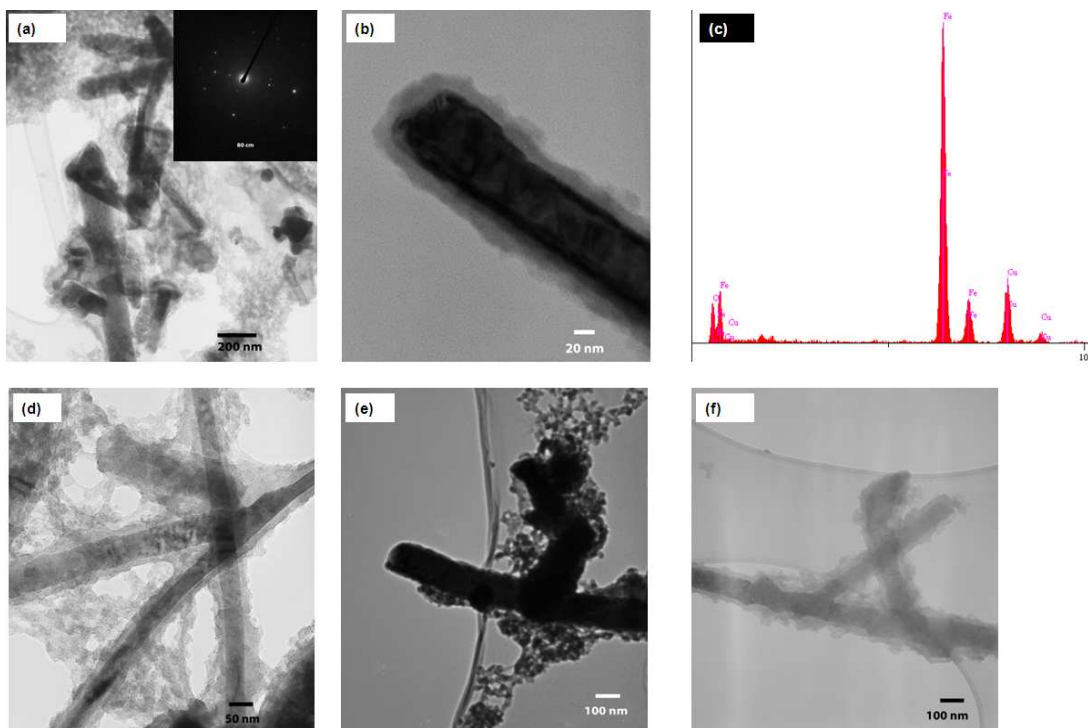
Imágenes SEM son colectadas del lado de la probeta más cercano a la boquilla del combustible. Estas imágenes revelan una alta densidad de nanoestructuras protruidas desde la superficie de la probeta (ver figura 28a).

Estas mismas imágenes revelan que los materiales formados están compuestos de estructuras caracterizadas por relaciones longitud/diámetro altas. Los diámetros de estos *nanorods* varían desde 20 hasta unos pocos cientos de nanómetros y presentan longitudes típicas de unas pocas micras. Los análisis SEM también revelan que además de los rectos *nanorods*, nanoestructuras con diferentes morfologías son sintetizadas. Algunas de las estructuras con diferentes formas geométricas presentan ramificaciones, estructuras dobladas en ángulos, y en zig-zag. Algunas de las estructuras presentan ramificaciones en forma de Y y T, como se muestra en la figura 28d. La imagen mostrada en la figura 28b muestra una estructura en ángulo aproximado de 90° con diámetros de 85 nm y 50 nm antes y después del ángulo, respectivamente. La figura 28c representa estructuras de óxidos de hierro en forma de zig-zag, mostrando la versatilidad de síntesis de nanoestructuras por medio de este método. En el área de nanomateriales, las estructuras en ángulo y ramificadas son candidatos excelentes para la fabricación de materiales compuestos con propiedades mecánicas y eléctricas altamente mejoradas. El fenómeno de ramificado estructural presenta un gran potencial con el propósito de desarrollar circuitos basados en CNTs para dispositivos electrónicos a una escala nano.

TEM y HR-TEM fueron aplicados para obtener mayor información acerca de la cristalinidad, composición y morfología de los *nanorods* de óxido de hierro formados. Para estudio TEM, los materiales formados fueron removidos de la probeta y diluidos en metanol, y después dos o tres gotas de la solución fueron colocadas en un grid para análisis TEM. Al igual que los análisis SEM, TEM también revela la presencia de estructuras con diferentes morfologías con diámetros dentro de una escala nano y longitudes de unos pocos micrómetros (ver figuras 30-33 y figura 34). Una imagen ilustrativa de *nanorods* de óxido de hierro se presenta en la figura 29b, mostrando

nanorods de óxido de hierro bien definidos. Técnicas SAED y EDS también fueron empleadas para determinar con más seguridad el grado de cristalinidad y de composición química de los *nanorods* sintetizados. Análisis de composición elemental por medio de EDS muestra la presencia de oxígeno, hierro, y cobre como los elementos presentes en estas estructuras (ver figura 29c). Las lecturas de cobre resultan del proceso de preparación de las muestras para realizar análisis TEM, el cual involucra *grids* TEM hechos de cobre. Los únicos elementos restantes son hierro y oxígeno, indicando que los *nanorods* son, de hecho, constituidos de óxidos de hierro. Las figuras 28a y 30c (imágenes insertas) muestran los resultados del modelo SAED, el cual confirma el alto grado de cristalinidad presente en el material, mostrando un modelo de puntos de difracción altamente organizados y bien definidos.

Figura 29. (a,b) Imágenes TEM ilustrando la presencia de *nanorods* de óxido de hierro bien definidos. Modelo SAED (imagen inserta) muestra el alto grado de cristalinidad de las estructuras obtenidas; c) espectro de elementos EDS adquirido usando TEM, éste muestra la presencia de hierro, oxígeno y cobre; otros análisis TEM ilustraron la presencia de estructuras de diferentes morfologías como ramificaciones en T y en Y mostradas en las imágenes (e) y (d, f), respectivamente.



Análisis TEM de los nanomateriales de óxido de hierro en ángulo, zig-zag, en ramificaciones en Y, ramificaciones en T, y múltiples ramificaciones, son mostrados en las figuras 30-33, y la figura 34, respectivamente. La figura 30 ilustra estructuras que presentan una morfología en ángulo. Estas estructuras tienen un ángulo de aproximadamente 90° , además el diámetro de estas nanoestructuras decrece considerablemente después que se presenta el ángulo, la figura 30a muestra el proceso de de formación del

ángulo en un nanorod; la figura 30c ilustra una estructura con un ángulo de 90° con una modelo SAED ilustrando que este tipo de estructuras con diferente morfología también presentan un alto grado de cristalinidad. Estructuras de oxido de hierros en zig-zag son mostradas en la figura 31. La figura 32 muestra las diferentes estructuras con ramificaciones en Y. Y varios *nanorods* con ramificaciones en forma de T son mostrados en la figura 33. Además de estas morfologías, en el estudio de estructuras de oxido de hierro sintetizadas por medio de llama difusa, también se encontraron nanoestructuras con múltiples ramificaciones e incluso con múltiples formas como las ilustradas en la figura 34. Estas estructuras con una morfología más compleja posee el mismo grado de orden de las estructuras cristalinas al igual que las estructuras rectas. Las figuras 30-34 ilustran que las uniones en las estructuras modificadas ocurren abruptamente, con dimensiones de unos pocos nanómetros. Estas estructuras ramificadas y en ángulo tienden a encontrarse con más frecuencia a alturas de la probeta cercanas al frente de llama. En las tablas 3 y 4 se muestra en resumen los resultados obtenidos por medio de este proceso de síntesis.

Una vez sintetizadas las estructuras de oxido de hierro, contando con un conocimiento del grado de cristalinidad de éstas; además, de su composición química, el paso a seguir sería determinar específicamente que tipo de óxido representan estas estructuras, con el propósito de encasillar estas nanoestructuras a aplicaciones mas específicas. Este proceso se lleva a cabo determinado el valor del parámetro de red (distancia constante entre celdas), el cual se puede determinar aplicando HR-TEM, pero debido a que el microscopio usado para desarrollar los análisis TEM no contaba con una resolución lo suficientemente alta para determinar este valor, esta variable no se pudo determinar. Sin embargo, Merchan-Merchan et al. [64,65], usando un microscopio TEM de mayor resolución, encontraron que la distancia entre

celdas para este tipo de óxidos era de ≈ 0.295 nm, la cual puede ser correlacionada con magnetita cubica (Fe_3O_4).

Figura 30. Imágenes TEM de nanoestructuras en ángulo de óxidos de hierro: a) muestra como una nanorod comienza a formar el ángulo; b) imagen de HR-TEM de una nanorod en ángulo; c) imagen TEM de un nanorod con ángulo de 90° y un modelo SAED (imagen inserta) mostrando el alto grado de cristalinidad de estas estructuras de diferente morfología; d,e) Imágenes TEM que también representan *nanorods* con ángulos de aproximadamente 90° .

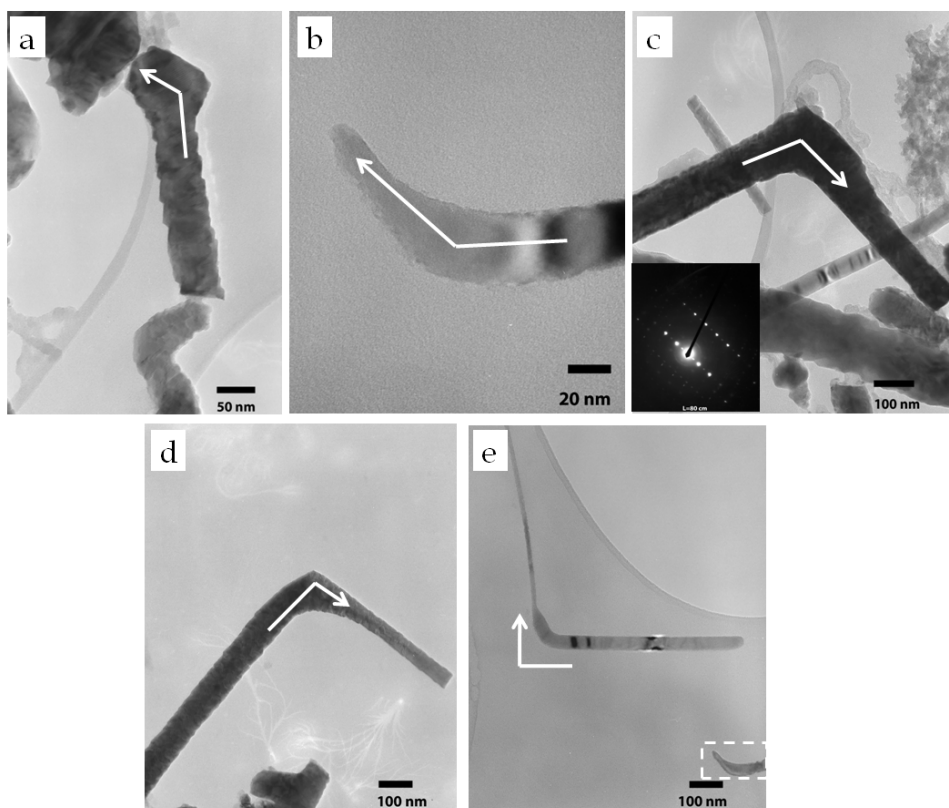


Figura 31. Imágenes TEM de *nanorods* de óxido de hierro en forma de zigzag.

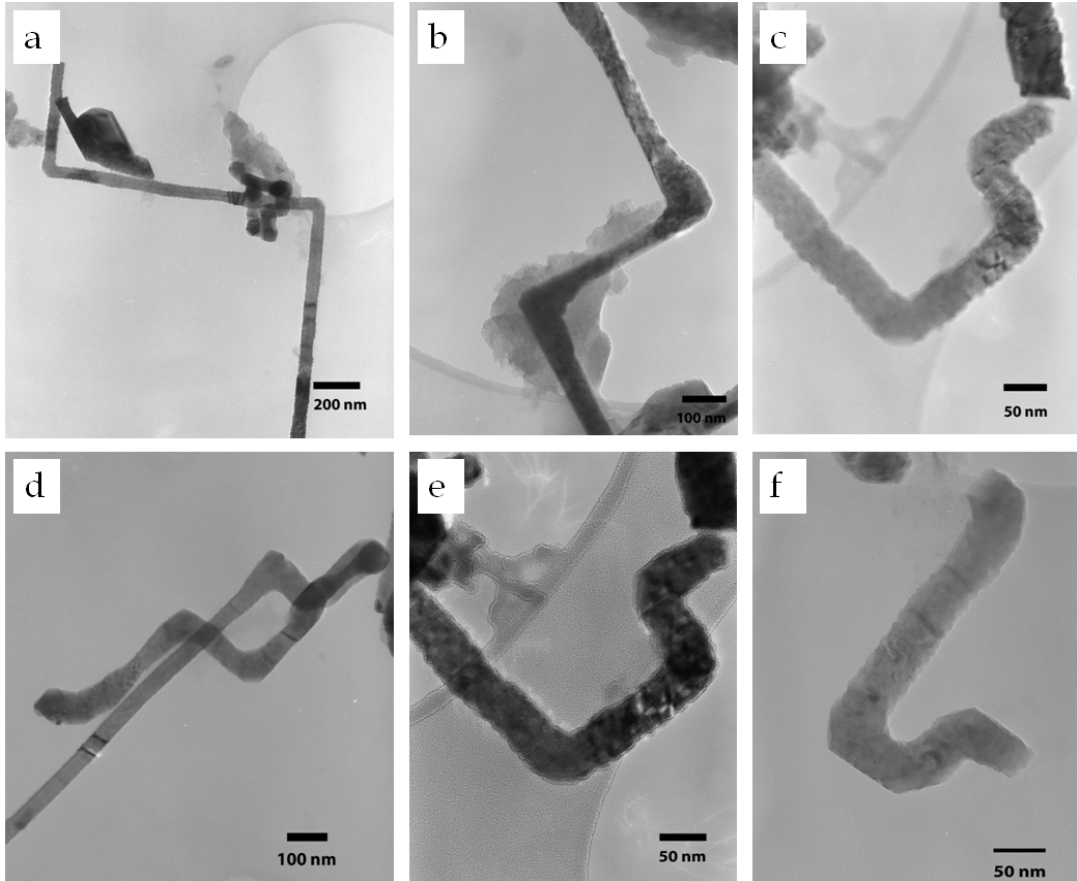


Figura 32. Imágenes TEM de *nanorods* de óxido de hierro con ramificaciones en forma de Y.

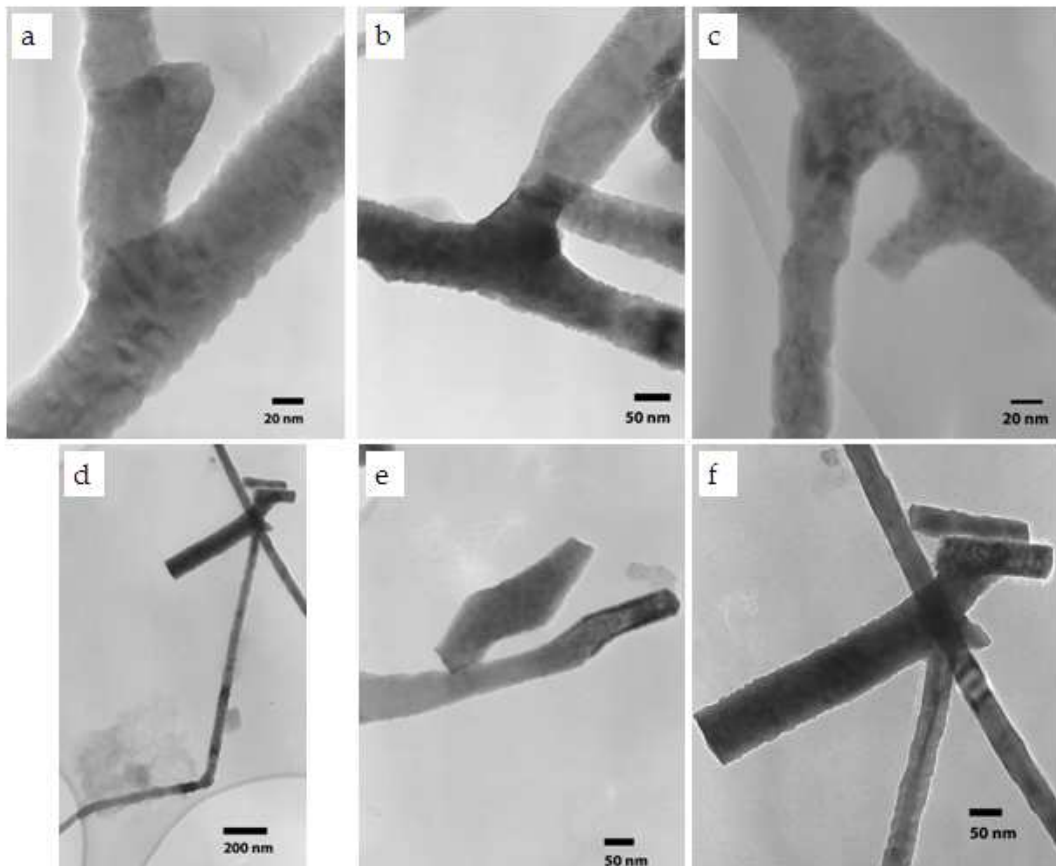


Figure 33. Imágenes TEM de nanoestructuras de óxidos de hierro con ramificaciones en forma de T: (a) esta imagen ilustra un ejemplo ideal para mostrar cómo se forman estas nanoestructuras de diferente morfología; (b) ramificación en forma de T; (c) ramificación en forma de T, la cual a su vez presenta una ramificación tipo Y.

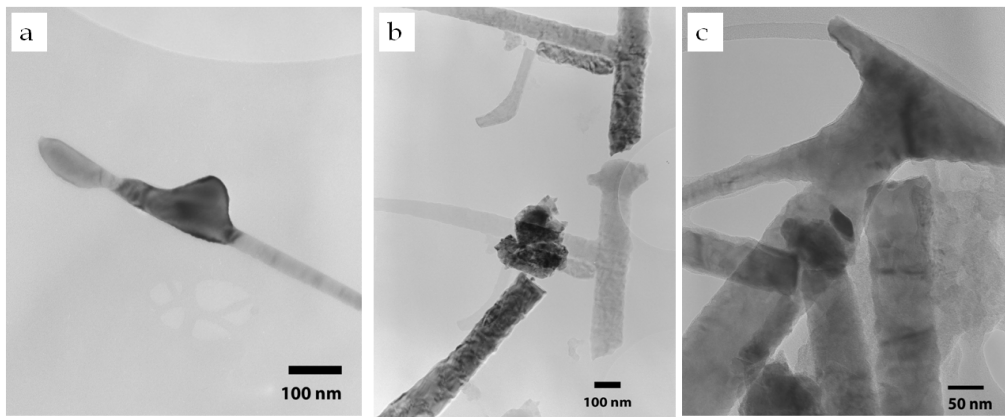
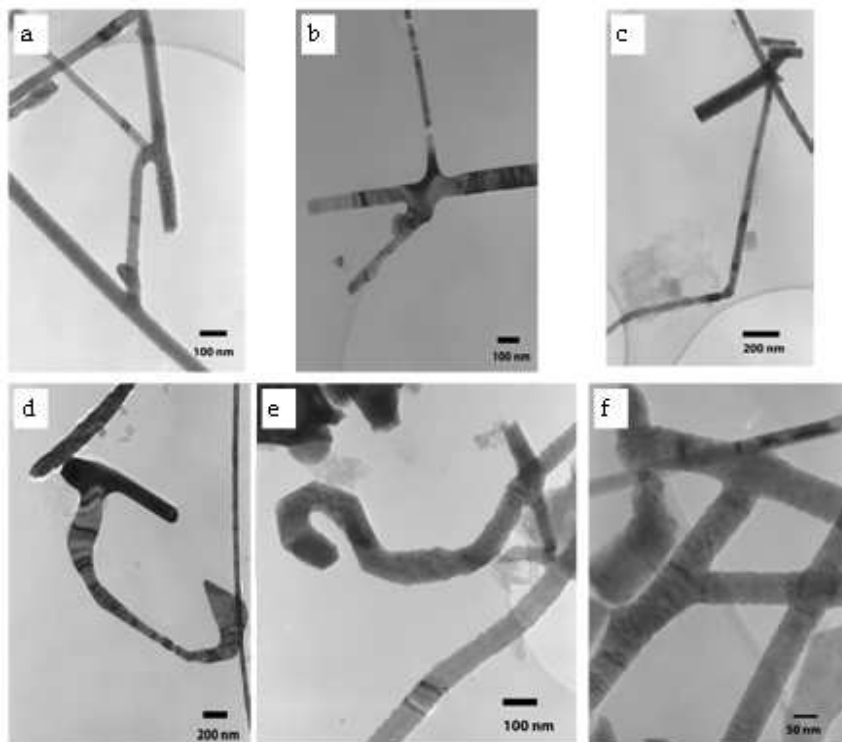
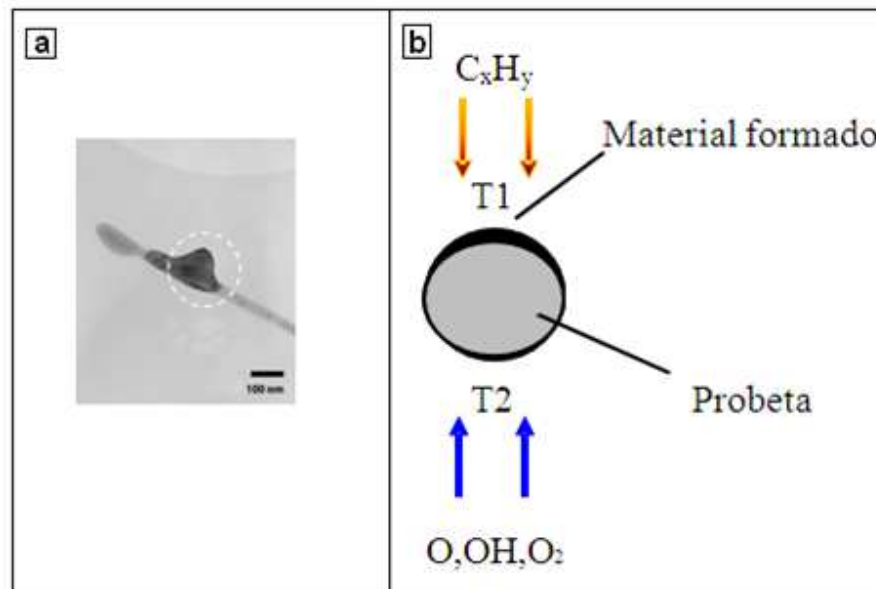


Figura 34. Imágenes TEM de nanoestructuras de oxido de hierro con múltiples ramificaciones y formas, ilustrando ramificaciones tipo Y, T, K, y otras formas, haciéndolas ideales para la formación de materiales compuestos.



8.2.3 Mecanismo y modelo de formación de óxidos de hierro propuesto

Figure 35. (a) Imagen TEM mostrando el proceso de formación de los *nanorods* sintetizados por medio de llamas difusas a contra-flujo; (b) Esquema ilustrando la formación de estructuras de oxido de hierro en la superficie de una probeta de hierro de 1.0 mm de diámetro. Este diagrama describe donde se formaron las estructuras de oxido de hierro ($T_2 \gg T_1$).



Las estructuras de oxido de hierro fueron localizadas en la parte superior de la superficie de la probeta, lo cual indica que la distribución observada de las estructuras depositadas se amoldan a un proceso de transferencia de partículas por flujo de gases desde el lado de la probeta expuesta a la alta temperatura (T_2) del ambiente de oxidación y su posterior deposición y cristalinización en la superficie superior de la probeta aguas abajo, esta

superficie representa un área de temperaturas más bajas (T_1), como se ve en la figura 35b. Como prueba de esto los substratos de hierro que han sido expuestos a esta llama difusa presenta una pérdida particular de su simetría en el área de sección transversal de la parte inferior de la probeta. Esto nos lleva a pensar que el material es removido de la superficie inferior donde la temperatura es alta debido al ambiente oxidante. El material es sublimado desde el área de alta temperatura y transportado alrededor de la probeta hacia un área de menor temperatura donde el gas sublimado es reducido a óxido de hierro, condensado y cristalizado en la forma de *nanorods* de óxidos de hierro en la superficie superior de la probeta (figura 35b).

Crecimiento extra estructural puede tomar lugar siguiendo el mecanismo de vapor-liquido-sólido (VLS) o vapor-sólido (VS) dependiendo de la temperatura y de otras variables del proceso. A altas temperaturas, gotas son formadas en las puntas de las estructuras en vía de formación (ver figura 35a, círculo punteado), estas gotas sirven como intermediarios para formar nuevos materiales de la fase gaseosa a cristales. La estabilidad de las gotas líquidas en la punta de las nanoestructuras puede ser afectado por los altos gradientes térmicos y de composiciones químicas presente en el ambiente de la llama. Un alargamiento o reducción de la gota puede influenciar el proceso de formación de los *nanorods* por medio de la formación de estructuras en formas ramificadas, zig-zag, ángulos, o múltiples ramificaciones.

El mecanismo de formación o crecimiento de nanoestructuras de óxidos de hierro descrito aquí, fue realizado de acuerdo aquellos descritos por Merchan-Merchan et al. [64,65].

Tabla 3. Alturas y tiempos empleados para sintetizar las nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel.

	<i>Altura "Z" de síntesis</i>	<i>Tiempos de síntesis</i>
<i>Ni</i>	10-12 mm	2-11 min
<i>Fe</i>	8.5-10 mm	1-2 min

Tabla 4. Dimensiones y tipo de morfología de las nanoestructuras obtenidas.

	<i>Estructura sintetizada</i>	<i>Diámetro</i>	<i>Longitud</i>
<i>Ni</i>	Nanorod	35-300 nm	Cientos nm - pocos μm
	Estructura hueca	600 nm (promedio)	2 μm (promedio)
<i>Fe</i>	Nanorods de diferentes morfologías (ramificaciones en forma de Y, y T, doblados en ángulo, en forma de zig-zag, y múltiples ramificaciones)	20 - cientos de nm	Pocos μm

9. IMPACTO TECNOLÓGICO DE LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE HIERRO Y NÍQUEL POR MEDIO DE LLAMA DIFUSA

Los óxidos de metales de transición presentan un sin número de aplicaciones en diferentes campos, algunas de ellas ya mencionadas en capítulos anteriores. Este capítulo se centrará en analizar diferentes aplicaciones de los óxidos de hierro y níquel.

9.1 Impacto tecnológico y aplicaciones de los óxidos de hierro (ver figura 27)

Los óxidos de hierro producen pigmentos. Los pigmentos naturales de óxido de hierro son llamados ocre. Muchos colores de pinturas clásicas, tales como sienas (amarillo oscuro), umbers (marrón oscuro), son pigmentos de óxido de hierro. Estos pigmentos han sido usados en arte desde los inicios de la época de arte prehistórica.

Los óxidos de hierro también son utilizados como catalizadores (o como materia prima para catalizadores) para varias síntesis industriales. Los principales óxidos de hierro utilizados como catalizadores de reacciones industriales son magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3). Ambos son semiconductores y pueden catalizar reacciones de oxidación/reducción. Debido a sus propiedades atmosféricas, ellos también pueden ser utilizados como catalizadores de ácidos y bases. Los catalizadores son usados como polvos finamente divididos o como sólidos porosos con una alta relación entre área superficial y volumen. Tales catalizadores deben ser durables con un tiempo de vida esperado de algunos años. Para cumplir estos requerimientos, el óxido de hierro es más frecuentemente dispersado en un material de soporte

(por ejemplo: SiO_2 , MgO o Al_2O_3) y mezclado con uno o más promotores, usualmente K_2O o CaO . Los promotores son aditivos los cuales minimizan el área superficial del catalizador y mejoran su resistencia a la desactivación térmica.

Otras aplicaciones de óxidos de hierro se deben a su dureza, magnetita y hematita han sido usados como agentes abrasivos. Estos materiales presentan múltiples aplicaciones, sobre todo cuando se encuentran a una escala nano.

9.2 Impacto tecnológico y aplicaciones de óxidos de níquel

Oxido de níquel tiene aplicaciones tales como:

- Producción de cerámicos eléctricos tales como termistores y varistores.
- Pigmentos para cerámicos, vidrios.
- Óxidos de níquel pueden reaccionar con ácidos para formar sales y otros componentes, por ejemplo sulfato de níquel para galvanizado y molibdeno-níquel para catalizadores hidrodesulfurantes.
- Oro dopado con películas de óxidos de níquel puede ser usado como electrodos transparentes en dispositivos optoelectrónicos.
- Aplicaciones para nanocristales de oxido de níquel incluyen preparaciones de cermets de níquel para la capa anódica de celdas de combustible de oxido solido (SOFC, por sus siglas en ingles), para cátodos de oxido de níquel para microbaterías de ion de litio, en revestimientos microelectrocrómicos, plásticos y textiles, *nonowires*, nanofibras y en ciertas aplicaciones de catalizadores y aleaciones.

Mucha más investigación está siendo realizada debido a su potencial eléctrico, dieléctrico, magnético, óptico, producción de imágenes, catalítico, en aplicaciones biomédicas y de biociencias.

- Níquel catalítico es usado para hidrogenar aceites vegetales. El níquel se adiciona a cerámicos y vidrios impartiendo un color verde brillante. Es también usado como pigmento para este propósito.

CONCLUSIONES

Una investigación acerca de síntesis de nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel por medio de llamas difusas fue realizada en el presente estudio. Se estudiaron detalladamente diferentes configuraciones de llamas, es decir, con diferentes concentraciones de comburente y *strain rates*. Luego de seleccionada la llama con la cual se decidió trabajar, nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel fueron sintetizadas, demostrando la posibilidad de crear nanomateriales a una tasa de producción más elevadas que otros métodos como CVD, anodización, etc., en cortos tiempos de producción, y en un proceso de un solo paso contribuyendo a la flexibilidad y fiabilidad del método propuesto en este trabajo.

Después de realizar estudios de diferentes configuraciones de llamas, cambiando la concentración de oxígeno y manteniendo constante el *strain rate*, se determinó que a mayor concentraciones de oxígeno la zona azul de la llama se incrementaba proporcionalmente, pero a su vez la estabilidad de la llama se veía comprometida y la peligrosidad de la misma aumentaba debido al alto porcentaje de oxígeno al que se llegó (100% O₂). En cuanto a la variación de *strain rate*, se nota que las zonas azules (lado del comburente) y amarillas de la llama (lado del combustible) son reducidas a medida que el *strain rate* es incrementado, manteniendo constante la concentración de comburente. A bajos *strain rates* la llama presentaba problemas de estabilidad debido a cualquier tipo de perturbación, incluso el pasar de una persona por el laboratorio donde se encuentra el quemador hace a la llama inestable. Considerando que para sintetizar nanoestructuras de óxidos de metales de transición y para oxidar el substrato metálico introducido a la llama, se requiere de un ambiente estable y rico en oxígeno; y además, se debe contar con una zona azul de espesor considerable que

genere un ambiente optimo para la formación de estas estructuras, el cual debe permitir la inserción de la probeta metálica a diferentes alturas “Z”. Considerando todos los parámetros enunciados anteriormente, se seleccionó la llama con concentraciones de oxígeno y nitrógeno de 50% cada una, y un *strain rate* de 20 s^{-1} ; esta llama se encuentra entre los extremos y resulta ser un ambiente ideal y estable para sintetizar materiales de óxidos metálicos debido a que presenta un espesor y estabilidad de la zona azul optima generando la flexibilidad necesaria para llevar a cabo la formación de materiales a varias alturas dentro de la llama, sin poner en riesgo la estabilidad de la misma; lo cual garantiza que el substrato este siempre sometido a los mismos gradientes térmicos y de concentraciones químicas.

Síntesis de *nanorods*, microestructuras huecas, y capas o películas de óxidos de níquel fue llevada a cabo sobre un substrato de níquel de alta pureza, el cual fue introducido en una llama difusa de flujos-opuestos formada por metano/acetileno ($96\% \text{CH}_4/4\% \text{C}_2\text{H}_2$) y aire enriquecido con oxígeno ($50\% \text{O}_2+50\% \text{N}_2$) a varias alturas, desde $Z=10 \text{ mm}$ hasta $Z=12 \text{ mm}$, por periodos de tiempo de 2 a 11 min. Todas las estructuras obtenidas fueron analizadas con microscopios electrónicos SEM y TEM, para determinar la presencia de las estructuras sintetizadas (si alguna), y obtener más características de dichas estructuras como el grado de cristalinidad y composición elemental. Estudios de espectros EDS realizados con TEM fueron llevados a cabo, obteniendo como resultado la presencia de níquel, oxígeno y cobre. El cobre encontrado en este espectro elemental se debió al *grid* usado para análisis TEM, el cual es construido con cobre como material base; por otro lado, el níquel y oxígeno restantes comprueban que las nanoestructuras sintetizadas presentan óxido de níquel como material base. Los *nanorods* de óxido de níquel mostraron diámetros entre 35 y 300 nm y longitudes desde unos cientos nanómetros hasta unos pocos micrómetros.

Las estructuras huecas presentaron un diámetro promedio de 600 nm y una longitud promedio de 2 μm .

Síntesis de *nanorods* de óxidos de hierros fue realizada sobre probetas de óxido de hierro insertados en una llama difusa de flujos-opuestos formada por metano/acetileno ($96\%\text{CH}_4/4\%\text{C}_2\text{H}_2$) y aire enriquecido con oxígeno ($50\%\text{O}_2+50\%\text{N}_2$) a varias alturas, desde $Z=8.5$ hasta 10 mm, por periodos de tiempo de 1 a 2 min. Los *nanorods* presentaron diámetros desde 20 hasta unos pocos cientos de nanómetros y longitudes típicas de unas pocas micras. Los *nanorods* son sintetizados en la superficie superior de la probeta, la superficie más cercana al flujo de combustible, formando una capa de recubrimiento muy densa. Los mencionados *nanorods* fueron analizados por microscopios SEM y TEM con el propósito de caracterizar estas estructuras. Mencionadas estructuras presentan un alto grado de cristalinidad, lo cual fue demostrado por medio de los modelos SAED, y su composición química fue determinada por medio de análisis EDS, de tal manera que se determinó que estas estructuras fueron formadas por óxidos de hierro. Diferentes morfologías como ramificaciones en T y en Y, estructuras en ángulo, zig-zag, y múltiples ramificaciones (múltiples formas como Y, T, K, y otras en las mismas estructuras) son frecuentemente observadas dentro de las estructuras sintetizadas. El mecanismo de formación que se adaptó a la formación de estas nanoestructuras propone la transferencia de óxidos de hierro desde la zona de la probeta expuesta a mayores temperaturas hasta zonas de menores temperaturas, donde estos óxidos son cristalizados en forma de *nanorods* de óxidos de hierro.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

El estudio investigativo llevado a cabo para desarrollar este proyecto nos demuestra que es posible desarrollar nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel por medio de combustión. Más estudios deben ser realizados para ganar más conocimientos acerca de la formación de estas nanoestructuras.

Otros estudios deben ser realizados para incrementar la cantidad de material producido en el mismo o menor tiempo de producción, esto con el propósito de mejorar la producción de estos nanomateriales.

Además, viendo la gran variedad de aplicaciones de estas nanoestructuras, otros metales deben ser estudiados con el propósito de verificar si iguales o diferentes estructuras (si alguna) son sintetizadas. Realizando otros estudios con diferentes metales a los ya estudiados en este proyecto, se pueden encontrar soluciones para mejorar muchas otras aplicaciones.

REFERENCIAS

- [1] Maekawa, S., Tohyama, T., Barnes, S.E., Ishihara, S., Koshibae, W., and Khaliullin, G., *Physics of Transition Metal Oxides*. New York: Springer, 2004.
- [2] Rao, & Raveau, C.N.R., and B. *Transition Metal Oxides*. New York: Wiley-VCH, 1998.
- [3] Sung C. J., Liu J. B., Law C. K. Structural response of counterflow diffusion flames to strain rate variations. *Comb. Flame* 100:367-375, 1995.
- [4] Sung C. J., and Law C. K.: Dominant chemistry and Physical factors affecting NO formation and control in oxy-fuel burning. 27th symposium (Int.) on Comb.: 1411-1418, 1998.
- [5] Liñan, A.: The asymptotic structure of counterflow diffusion flames for large activation energies. *Acta Astron.* 1:1007-1039, 1974.
- [6] Silvestrini M., Merchan-Merchan W., Richter H., Saveliev A., Kennedy L.A., "Fullerene formation in atmospheric pressure opposed flow oxy-flames". *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 2545-2552.
- [7] Kuo, S. P., Koretzky, E., and Vidmar, R. J., "Temperature measurement of an atmospheric-pressure plasma torch." *Review of Scientific Instruments* 70 (1999): 3032.
- [8] C.M. Lampert, T.R. Omstead, P.C. Yu, *Sol. Eng. Mater.* 14 (1986) 161.
- [9] J. Stefan, E.M. Svensson, C.G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 1566.
- [10] K. Liu, M. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 124.
- [11] J. He, H. Lindstrom, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8940.
- [12] Y.V. Bhargava, S.A. Thorne, Q.A.S. Nguyen, T. Cohen-Hyams, T.M. Devine. "Novel Electrochemical Synthesis of Ni-Rich Oxide Nanowires

for Battery Applications”. Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley.

- [13] Needham S. A., Wang G. X., Liu H. K. “Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries”. *Journal of power sources* 159 (2006) 254-257.
- [14] B. Subramanian, M.MohamedIbrahim, V.Senthilkumar, K.R.Murali, VS.Vidhya, C. Sanjeeviraja, M.Jayachandran. “Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by DC reactive magnetron sputtering”. *Physica B* 403 (2008) 4104–4110.
- [15] E. Avendaño, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, A. Azens. “Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten and nickel oxide films”. *Thin solid films* 496 (2006) 30-36.
- [16] Chaoquan Hu, Zhenghong Gao, Xiaorui Yang. “Synthesis of mesoporous NiO with crystalline walls by a simple sol–gel route”. *J Sol-Gel Sci Technol* (2007) 44:171–176.
- [17] Yu Lin, Ting Xie, Baochang Cheng, Baoyou Geng, Lide Zhang. “Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption properties”. *Chemical Physics Letters* 380 (2003) 521–525.
- [18] A. Agrawal, H.R. Habibi, R.K. Agrawal, J.P. Cronin, D.M. Roberts, R. Caron-Popowich, C.M. Lampert, *Thin Solid Films* 221 (1992) 239.
- [19] K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 2440.
- [20] C. Natarajan, H. Matsumoto, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 121.
- [21] Cornell, R. M., and Schwermann, U., *The iron oxide, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. New York: Wiley-VCH, 2001.

- [22] Jia, C., Sun, L., Yan, Z., You, L., Han, X., Pang, Y., Zhang, Z., and Yan, C., "Single-crystal iron oxide nanotubes." *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005): 4328.
- [23] Crowley, T. A., Ziegler, K. J., Lyons, D. M., Erts, D., Hakan, O., Morris, M. A., and Holmes, J. D., "Synthesis of metal and metal oxide nanowire and nanotube arrays within a mesoporous silica template." *Chemical Materials* 15 (2003): 3518.
- [24] Lederman, M., O'Barr, R., and Schultz, S., "Experimental study of individual ferromagnetic sub-micron cylinders." *IEEE Transactions on Magnetics* 31 (1995): 3793.
- [25] Zhang, L. Y., Xue, D. S., Xu, F. X., Gui, A. B., and Gao, C. X., "The fabrication and magnetic properties of nanowire-like iron oxide." *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004): 4541.
- [26] Xue, D. S., Gao, C. X., Liu, Q. F., and Zhang, L. Y., "Preparation and characterization of haematite nanowire arrays." *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003): 1455.
- [27] Gao, C. X., Liu, Q. F., and Xue, D. S., "Preparation and characterization of amorphous β -FeOOH nanowire arrays." *Journal of Materials Science Letters* 21 (2002): 1781.
- [28] Zhang, Z., and Charalampopoulos, T. T., "Controlled combustion synthesis of nanosized iron oxide aggregates." *Symposium of Combustion* 26 (1996) 1851.
- [29] Lee, G. W., Jurng, J., and Hwang, J., "Formation of Ni-catalyzed multiwalled carbon nanotubes and nanofibers on a substrate using an ethylene inverse diffusion flame." *Combustion and Flame* 139 (2004): 167.
- [30] Jia C-J, Sun L-D, Yan Z-G, You L-P, Luo F, Han X-D, Pang Y-C, Zhang Z and Yan C-H 2005 *Angew. Chem. Int. Edn* 44 4328

- [31] Vayssieres L, Beermann N, Lindquist S E and Hagfeldt A 2001 *Chem. Mater.* 13 233
- [32] Chen S, Feng J, Guo X, Hong J and Ding W 2005 *Mater. Lett.* 59 985
- [33] Liu Z, Zhang D, Han S, Li C, Lei B, Lu W, Fang J and Zhou C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* 127 6
- [34] Ding Y, Morber J R, Snyder R L and Wang Z L 2007 *Adv. Funct. Mater.* 17 1172
- [35] Morber J R, Ding Y, Haluska M S, Li Y, Liu J P, Wang Z L and Snyder R L 2006 *J. Phys. Chem. B* 110 21672
- [36] Martelli S., Mancini A., Giorgi R., Alexadrescu R., Cojacaru S., Crunteanu A., Voicu I., Morjan I. "Production of iron-oxide nanoparticles by laser-introduced pyrolysis of gaseous precursors". *Applied Surface Science* 154-155 (2000) 353-359.
- [37] Yang, M. H., and Puri, I. K., *Combust. Flame* 94:25(1993).
- [38] Beltrame, A., Porshnev, P., Merchan-Merchan, W., Saveliev, A, Fridman, A., and Kennedy, L., "Soot and NO formation in methane-oxygen enriched diffusion flames." *Combustion and Flame* 124 (2001): 295–310.
- [39] *National Nanotechnology Initiative 2000 Leading to the Next Industrial Revolution*, A Report by the Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology (Washington, DC: Committee on Technology, National Science and Technology Council) <http://www.nano.gov>.
- [40] Kammler, H. K., Madler, L., and Pratsinis, S. E., "Flame Synthesis of Nanoparticles." *Chemical Engineering Technology* 24 (2001): 583.
- [41] Jensen, J. R., Johannessen, T., Wedel, S., and Livbjerg, H., "Preparation of ZnO-Al₂O₃ particles in a premixed flame." *Journal of Nanoparticle Research* 2 (2000): 363.

- [42] Stark, W. J., Wegner, K., Pratsinis, S. E., and Baiker, A., "Flame aerosol synthesis of vanadia-titania nanoparticles: Structural and catalytic properties in the selective catalytic reduction of NO by NH₃." *Journal of Catalysis* 197 (2000): 182.
- [43] Tani, T., Madler, L., and Pratsinis, S. E., "Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis." *Journal of Nanoparticle Research* 4 (2002): 337.
- [44] Qin, X., Ju, Y., Bernhard, S., and Yao, N., "Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis." *Materials Research Bulletin* 42 (2006): 1440.
- [45] Fennell, P. S., Dennis, J. S., and Hayhurst, A. N., "The sampling of nanoparticles of MgO formed when doping an oxygen-rich flame with magnesium: The measurement of the concentrations and size-distributions of these nanoparticles." *Combustion and Flame* 151 (2007): 560.
- [46] Zhao, H., Liu, X., and Tse, S. D., (2008). "Control of nanoparticle size and agglomeration through electric-field-enhanced flame synthesis." *Journal of Nanoparticle Research* 10 (2008): 907.
- [47] Height, M. J., Madler, L., and Pratsinis, S. E., "Nanorods of ZnO made by flame spray pyrolysis." *Chemical Materials* 18 (2006): 572.
- [48] Lee, G. W., Jurng, J., and Hwang, J., "Formation of Ni-catalyzed multiwalled carbon nanotubes and nanofibers on a substrate using an ethylene inverse diffusion flame." *Combustion and Flame* 139 (2004): 167.
- [49] F. Xu, X. Liu, S. D. Tse, F. Cosandey, and B. H. Kear. *Chem. Phys. Lett.* 449 (1-3) (2007) 175-181.
- [50] W. Merchan-Merchan, A. V. Saveliev and L. A. Kennedy L. A. *Chem. Phys. Lett.* 422 (1-3) (2006) 72-77.

- [51] F. Xu, S. D. Tse, J. F. Al-Sharab and B. H. Kear. *Appl. Phys.Lett.* 88 (2006) 243115-1 - 243115-3.
- [52] Merchan-Merchan, W., Saveliev, A., Kennedy, L.A., and Fridman, A., "Formation of carbon nanotubes in counter-flow, oxy-methane diffusion flames without catalysts." *Chemical Physics Letters* 354 (2002): 20.
- [53] Vander Wal, R. L., "Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes." *Chemical Physics Letters* 324 (2000): 217.
- [54] Vander Wal, R. L., "Flame synthesis of Ni-catalyzed nanofibers." *Carbon* 40 (2002): 2101.
- [55] Vander Wal, R. L., "Fe-catalyzed single-walled carbon nanotube synthesis within a flame environment." *Combustion and Flame* 130 (2002): 37.
- [56] Yuan, L., Saito, K., Pan, C., Williams, F.A., and Gordon, A.S., "Nanotubes from methane flames." *Chemical Physics Letters* 340 (2001): 237.
- [57] Yuan, L., Saito, K., Hu, W., and Chen, Z., "Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes." *Chemical Physics Letters* 346 (2001): 23.
- [58] Yuan, L., Li, T., and Saito, K., "Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames." *Carbon* 41 (2003): 1889.
- [59] Height, M.J., Howard, J.B., Tester, J.W., and Vander Sande, J.B. "Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes." *Carbon* 42 (2004): 2295.
- [60] Merchan-Merchan, W., Saveliev, A., Kennedy, L.A., and Fridman, A., "Formation of carbon nanotubes in counter-flow, oxy-methane diffusion flames without catalysts." *Chemical Physics Letters* 354 (2002): 20.

- [61] Saveliev, A.V., Merchan-Merchan, W., and Kennedy, L.A. "Metal catalyzed synthesis of carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame." *Combustion and Flame* 135 (2003): 27.
- [62] Merchan-Merchan, W., Saveliev, A.V., and Kennedy, L.A., "High-rate flame synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using electric field control." *Carbon* 42 (2003): 599.
- [63] Awasthi K., Srivastava A., and Srivastava O.N., "Synthesis of carbon nanotubes." *Condensed Matter* (2005): 0505526.
- [64] W. Merchan-Merchan, A. V. Saveliev and L. A. Kennedy L. A. *Chem. Phys. Lett.* 422 (1-3) (2006) 72-77.
- [65] W. Merchan-Merchan, A.V. Saveliev, A. M. Taylor. *Nanotechnology.* 19 (2008) 125605.
- [66] S. A. Needham, G. X. Wang, H. K. Liu. "*Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries*". Australia: University of Wollongong, 2006.
- [67] R. M. Torresi, F. F. C. Bazito. "*Cathodes for lithium ion batteries: The benefits of using nanostructured materials*". Brazil: Chemical Institute – University of Sao Paulo, 2006
- [68] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon and J. M. Tarascon. "*High rate capabilities Fe₃O₄ based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications*". France: Université de Picardie Jules Verne, Université Paul Sabatier, 2006.
- [69] S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mohan, and A. C. Dillon. "*Crystalline WO₃ nanoparticles for highly improved electrochromic applications*". USA, 2006.
- [70] E. Avendaño, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, A. Azens. "*Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films*". Uppsala, Sweden: Uppsala University, 2005.

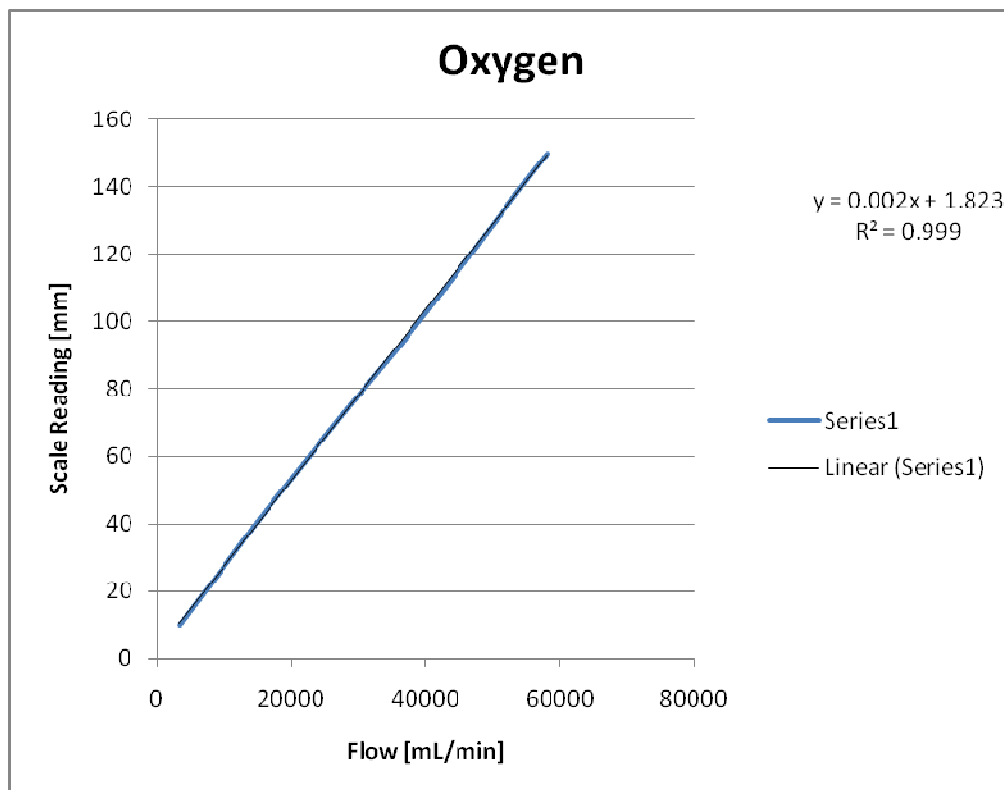
- [71] D. B. Williams and C. B. Carter. "*Transmission Electron Microscopy (TEM): Textbook for material scientists*", 1996.
- [72] M. De Leo. "*OH and CH Chemiluminescence in Opposed Flow Flames of Methane and Oxygen-Enrich Air*", USA: The University of Illinois at Chicago, 2005.
- [73] S. R. Turns. "*An Introduction to Combustion, Concepts and Applications*", 2006.
- [74] J. A. Rodriguez, M. Fernandez Garcia. "*Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanostructures*", 2007.

ANEXOS

Anexo 1. Calibración de los rotámetros.

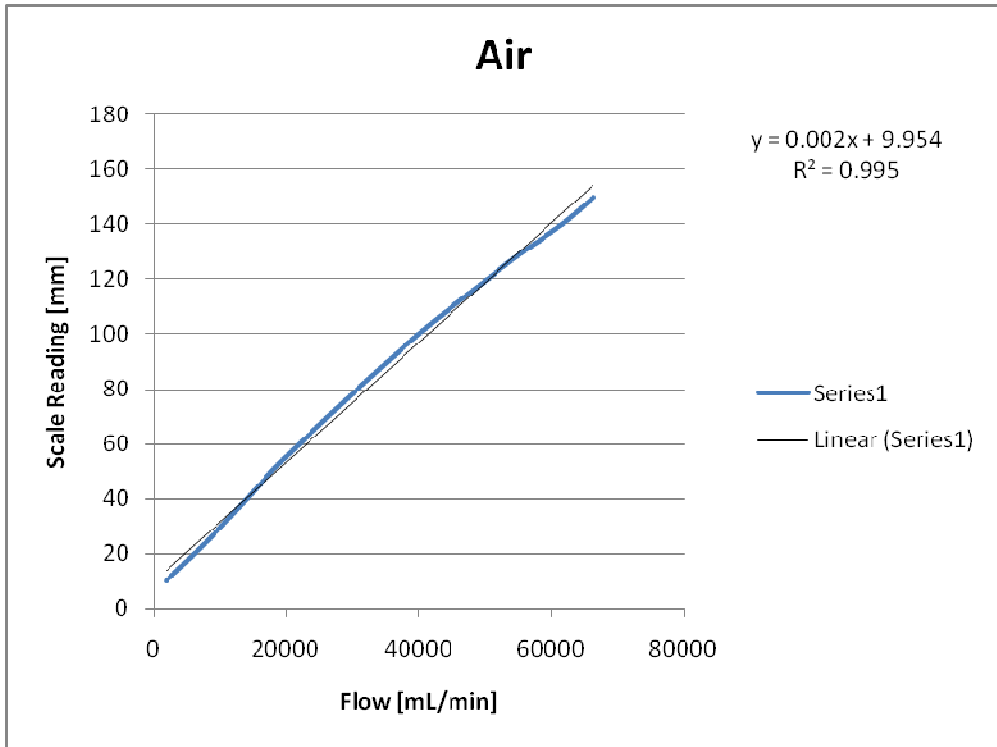
- **Oxigeno**

FLOWMETER CALIBRATION DATA			
Metered Fluid		<i>Oxygen</i>	
Tube Number		004-40-TA	
Float Material		Tantalum	
Scale Reading [mm]	Flow [mL/min]	Using the Equation [mm]	%Error Using the Equation
50	57960	149.38	-0.41
140	54048	139.42	-0.41
130	50369	130.05	0.04
120	46600	120.46	0.38
110	42800	110.78	0.71
100	38900	100.86	0.86
90	34900	90.67	0.75
80	30700	79.98	-0.02
70	26568	69.46	-0.77
60	22646	59.48	-0.87
50	18668	49.35	-1.30
40	14702	39.25	-1.87
30	11006	29.84	-0.52
20	7250	20.28	1.40
10	3500	10.73	7.34
$Y=0.002x+1.823$			



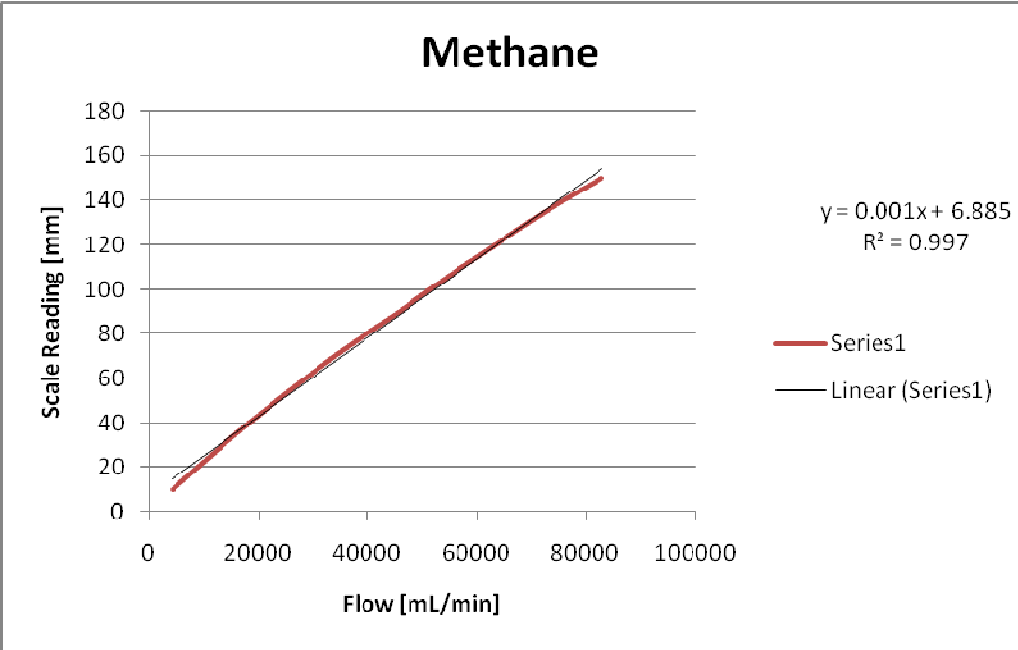
- *Aire*

FLOWMETER CALIBRATION DATA			
Metered Fluid		<i>Air</i>	
Tube Number		004-40-CA	
Float Material		Carboloy	
Scale Reading [mm]	Flow [mL/min]	Using the Equation [mm]	%Error Using the Equation
150	66346	154.27	2.85
140	61524	143.79	2.70
130	55622	130.95	0.73
120	50253	119.27	-0.61
110	44997	107.83	-1.97
100	39909	96.77	-3.23
90	35286	86.71	-3.65
80	30720	76.78	-4.03
70	26288	67.14	-4.09
60	21976	57.76	-3.74
50	17771	48.61	-2.78
40	14063	40.54	1.36
30	10218	32.18	7.27
20	6181	23.40	17.00
10	1862	14.00	40.05
$y = 0.002x + 9.954$			



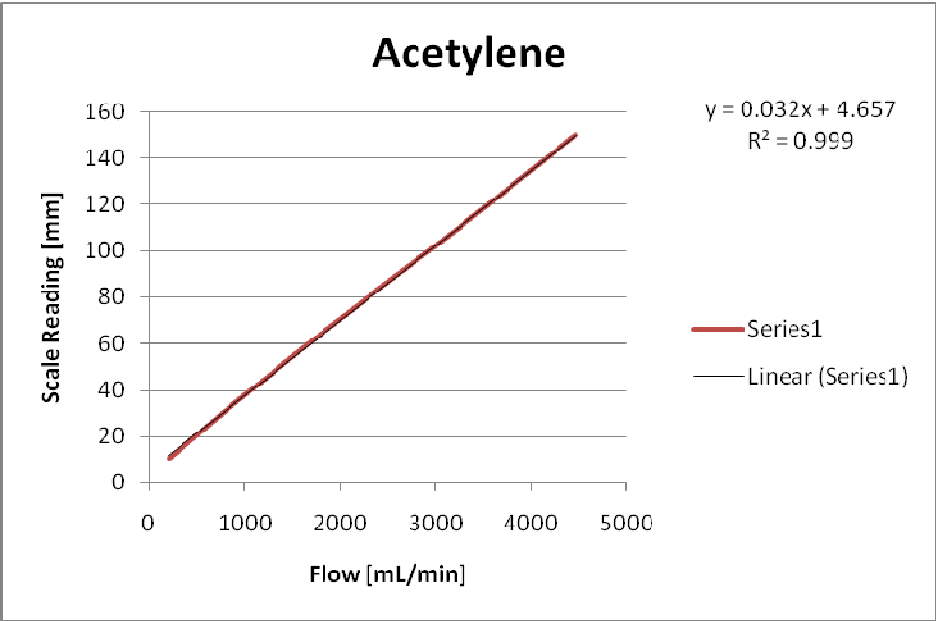
- **Metano**

FLOWMETER CALIBRATION DATA			
Metered Fluid		<i>Methane</i>	
Tube Number		004-40-C	
Float Material		Carboloy	
Scale Reading [mm]	Flow [mL/min]	Using the Equation [mm]	%Error Using the Equation
150	82962.8	154.14	2.76
140	76045.9	141.87	1.33
130	69500.5	130.25	0.19
120	63482.1	119.57	-0.36
110	57353.4	108.69	-1.19
100	51492.9	98.29	-1.71
90	45917.6	88.39	-1.79
80	39880.2	77.67	-2.91
70	34043.8	67.31	-3.84
60	28668.1	57.77	-3.71
50	23442.2	48.50	-3.01
40	18353.4	39.46	-1.34
30	13525.6	30.89	2.98
20	8891	22.67	13.33
10	4310.9	14.54	45.37
$y = 0.001x + 6.885$			



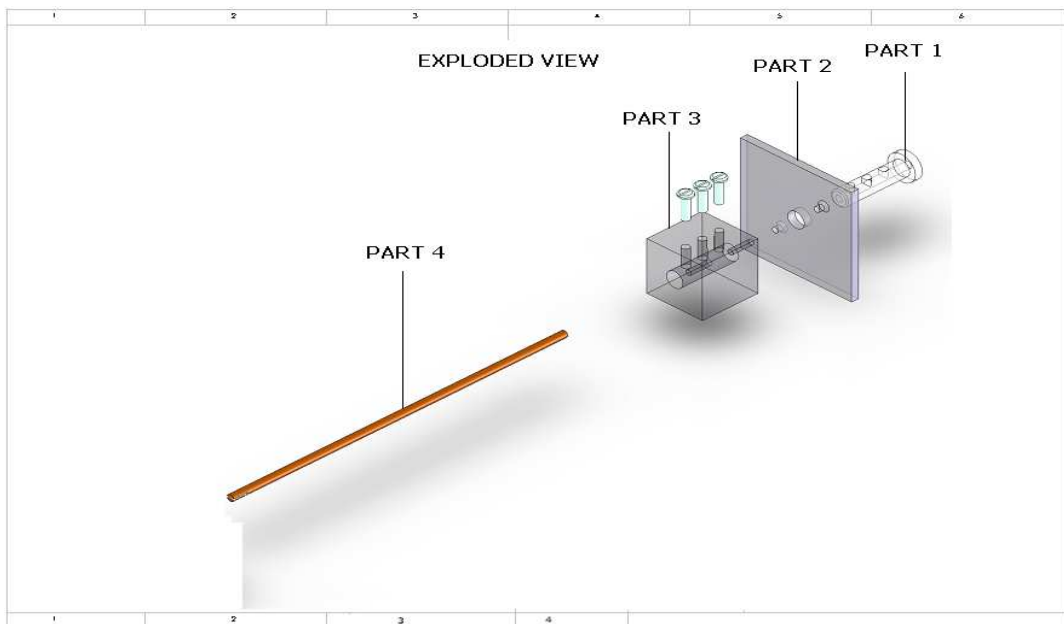
- *Acetileno*

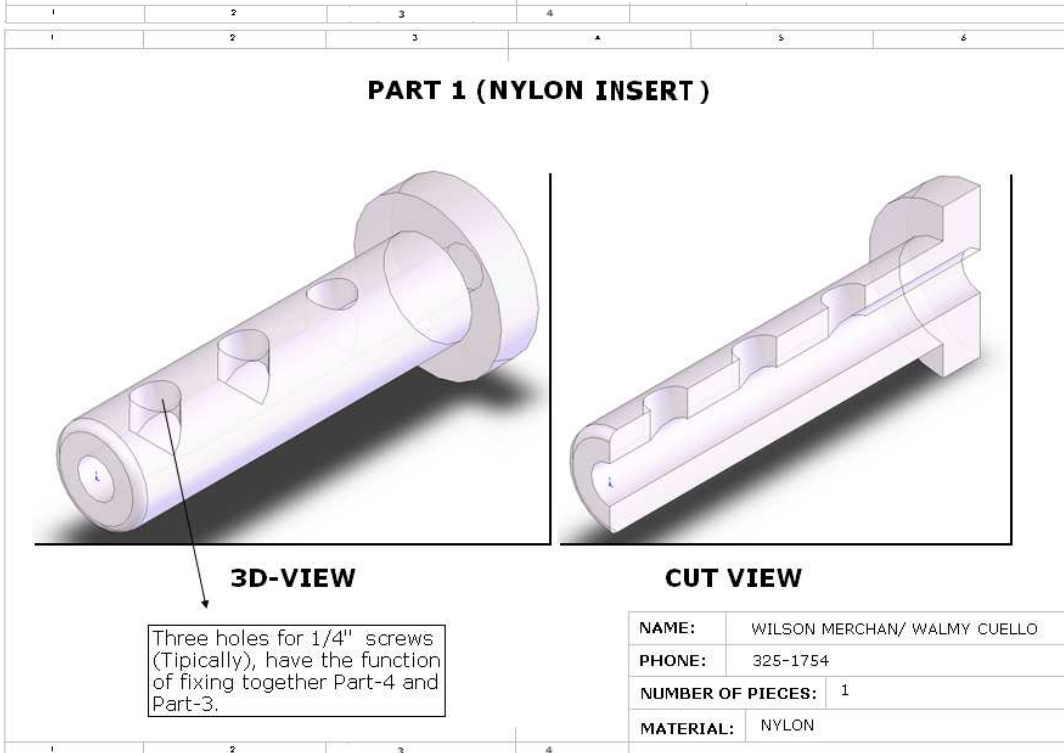
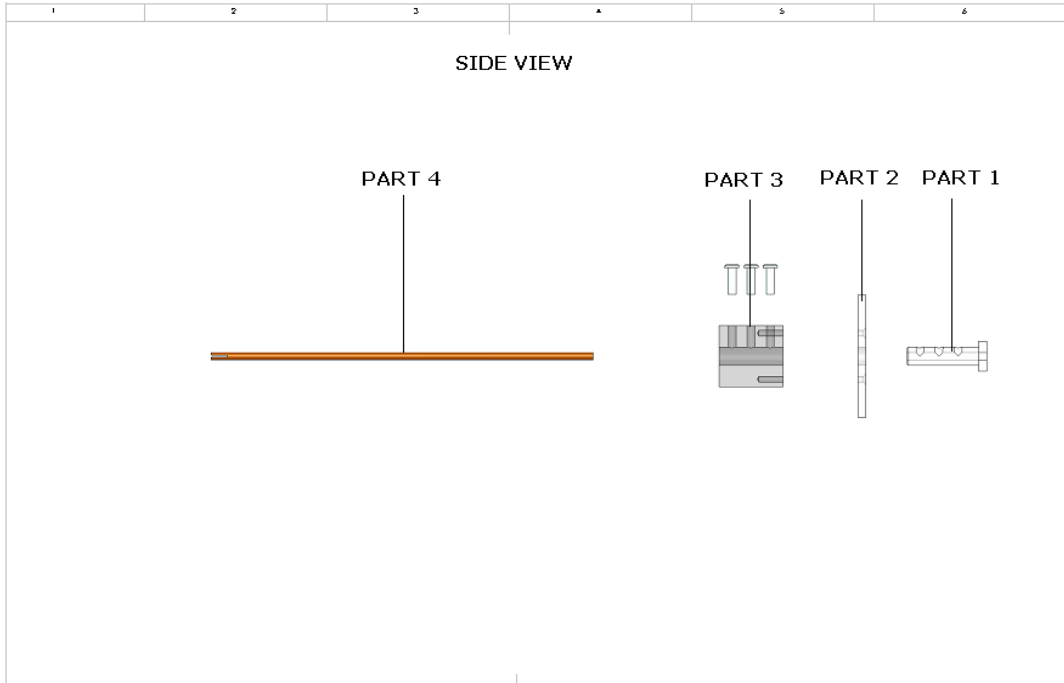
FLOWMETER CALIBRATION DATA			
Metered Fluid		<i>Acetylene</i>	
Tube Number		102-05G	
Float Material		Glass	
Scale Reading [mm]	Flow [mL/min]	Using the Equation [mm]	%Error Using the Equation
150	4476	150.11	0.07
140	4173	140.26	0.19
130	3866	130.29	0.22
120	3560	120.34	0.29
110	3255	110.43	0.39
100	2940	100.20	0.20
90	2613	89.57	-0.48
80	2303	79.50	-0.63
70	1991	69.36	-0.92
60	1675	59.09	-1.52
50	1376	49.37	-1.26
40	1076	39.62	-0.94
30	774	29.81	-0.64
20	494	20.71	3.55
10	206	11.35	13.51
$y = 0.032x + 4657$			

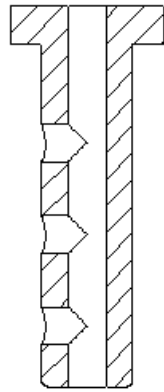


Anexo 2. Planos del sistema de sostenimiento o de agarre de substratos metálicos (alambres).

Todas las dimensiones para las partes 1 a 3 son en pulgadas. Las dimensiones para parte 4 y el pin están en milímetros.



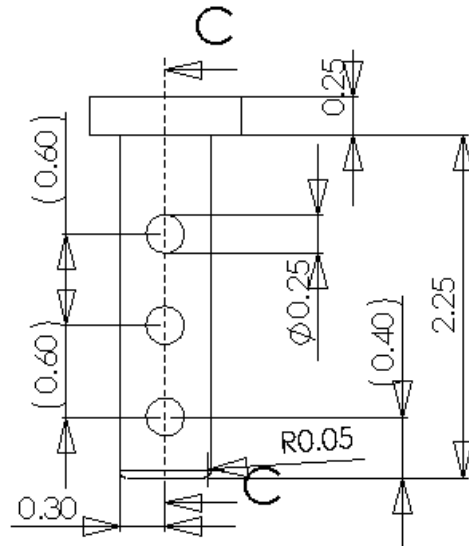




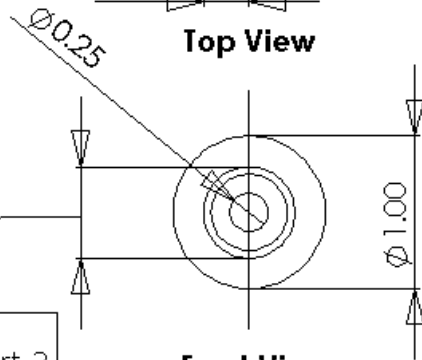
SECTION C-C

This piece must be force fit into Part-2 and Part-3.

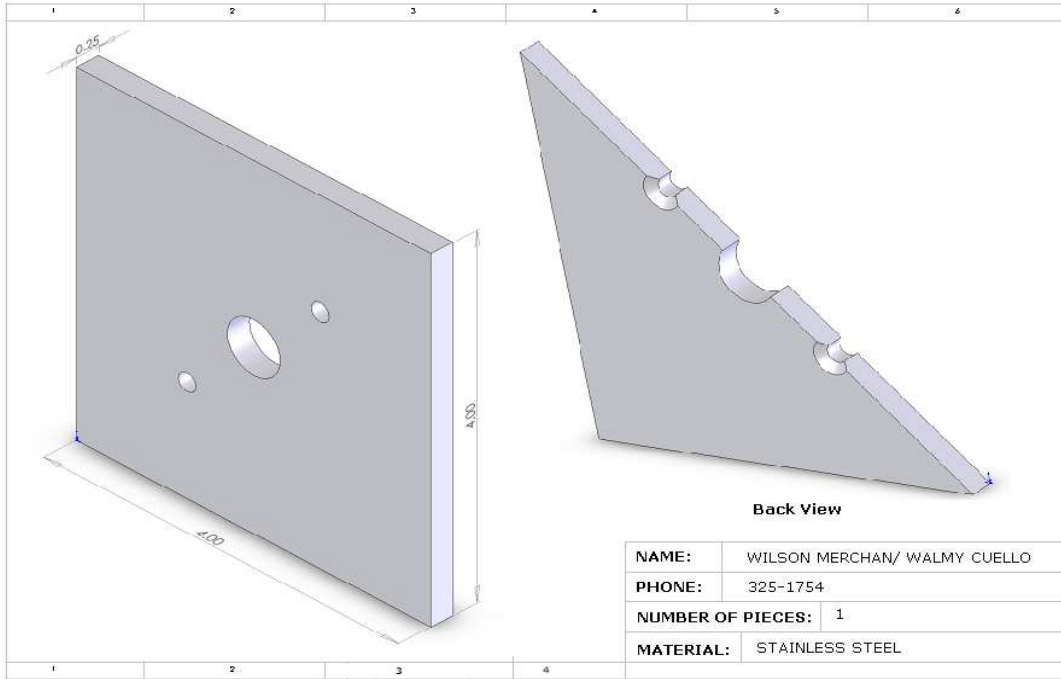
To go through the hole present in Part-2 and Part-3 (Force Fit)



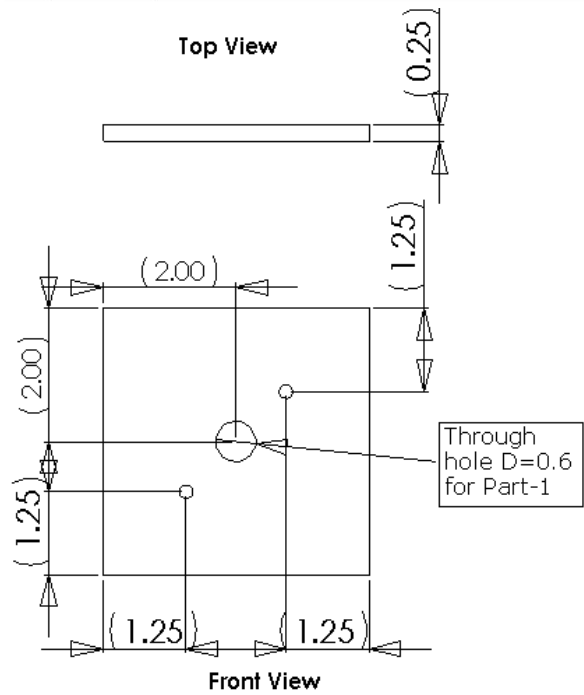
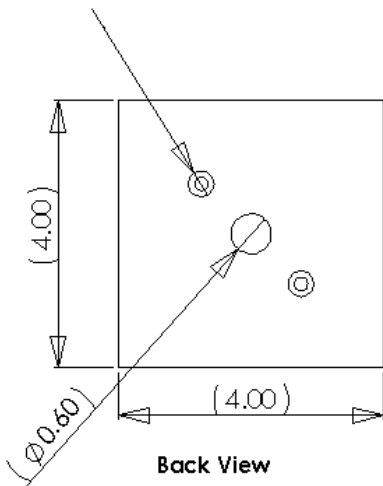
Top View

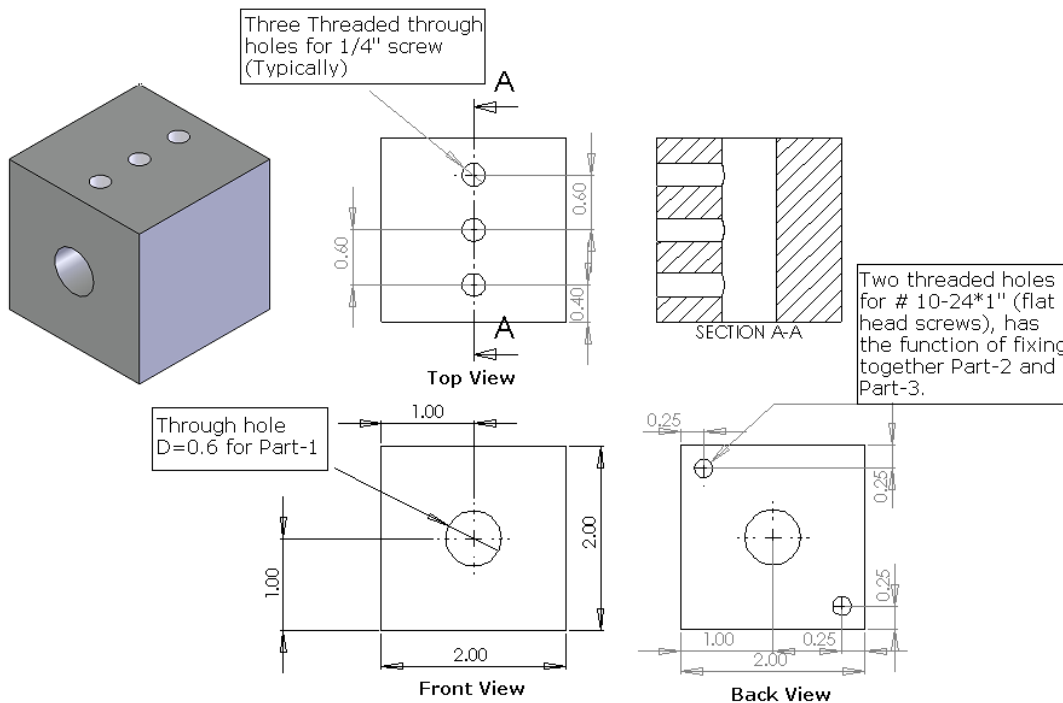
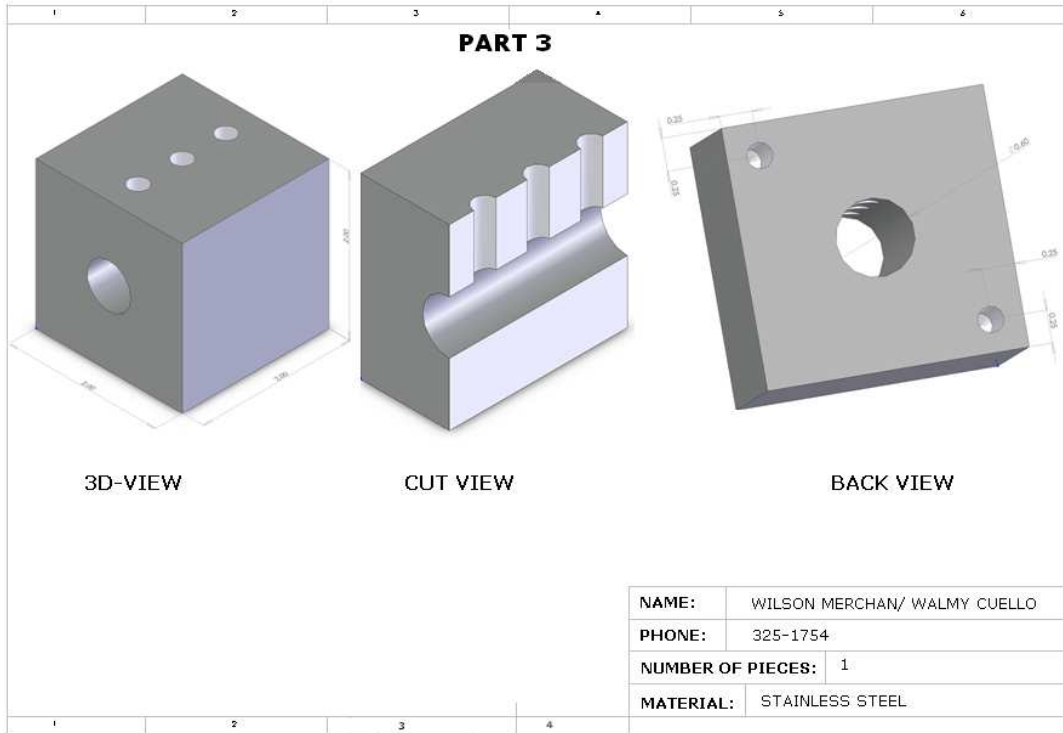


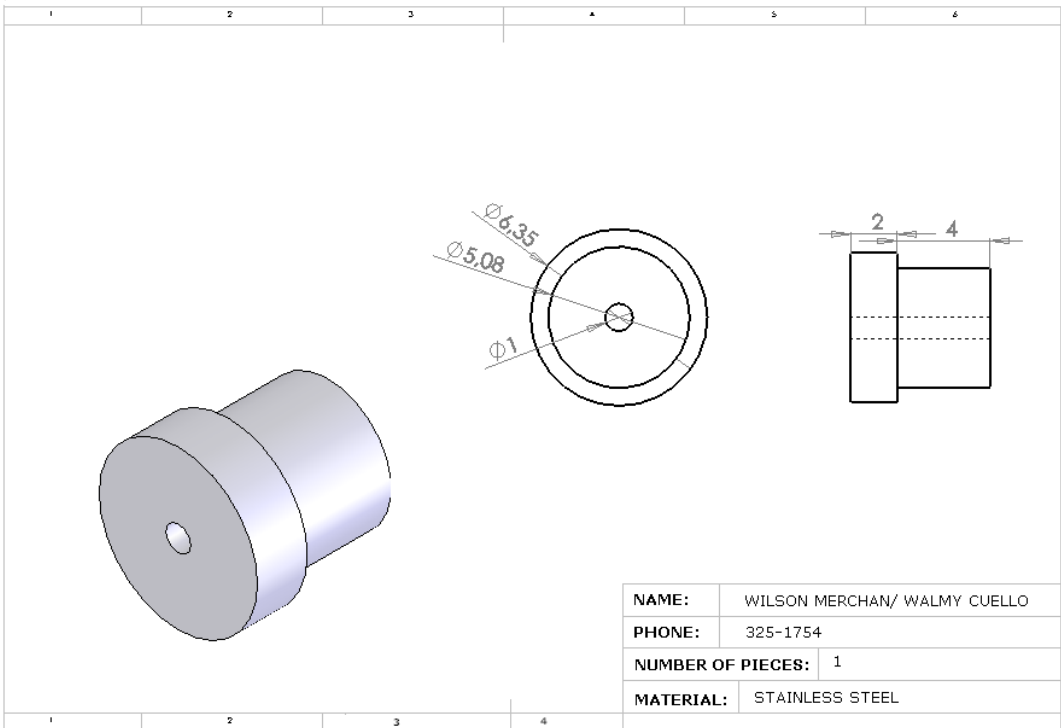
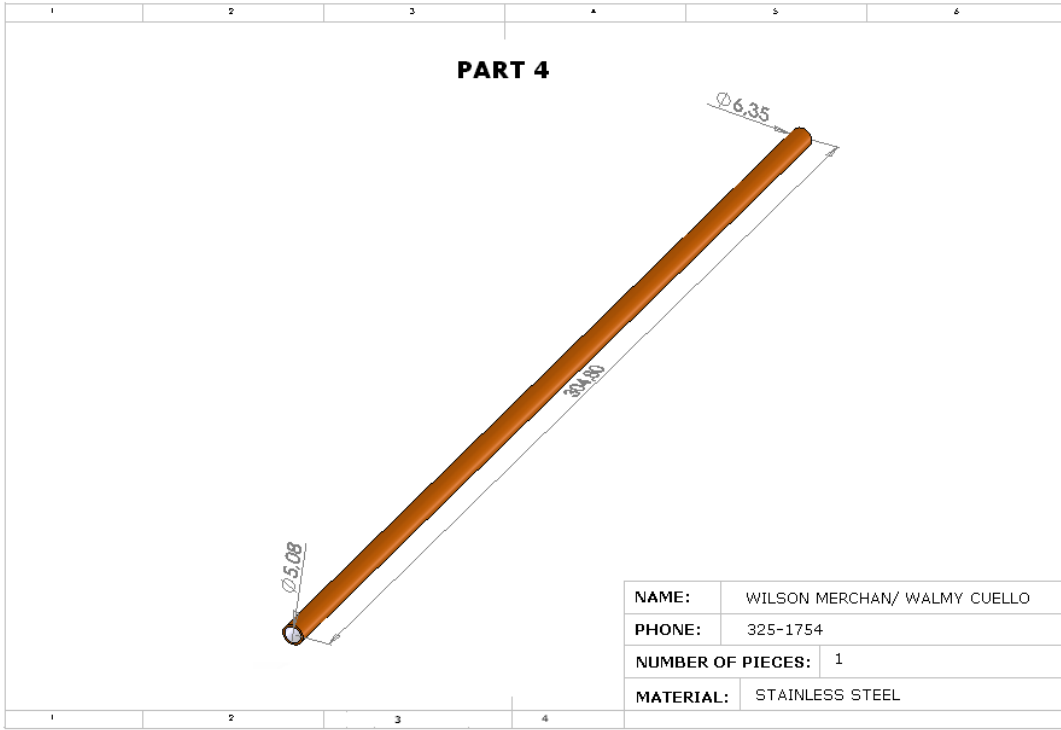
Front View




Two through holes for screw # 10-24*1"
 (This has a function of fixing Part-2 and Part-3).(Typically)








Anexo 3. Poster presentado como proyecto final de la clase de nivel de maestría "Transmission Electron Microscopy (TEM)".



THE UNIVERSITY OF OKLAHOMA

Counter-Flow Diffusion Flame Synthesis of Iron and Nickel Oxide Nanostructures

W. Cuello-Jimenez, W. Merchan-Merchan
 Combustion, Plasma and Nano-Engineering Laboratory
 School of Aerospace and Mechanical Engineering
 The University of Oklahoma, Norman, OK 73019



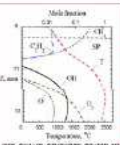
MOTIVATION

- One-dimensional nanoscale materials like nanowires and nanorods have potential applications in building electronic and optoelectronic nanodevices. Moreover, hollow micro and nanostructures are increasingly demanded in several new technological applications such as artificial cells, coatings, pigments, drugs delivery and dyes.
- Fe-oxides nanostructures present a variety of applications in nanoscale electronics, medicine, chemistry, biology, they also have potential applications as catalysts, pigments, sensors, ferrofluids, magnetic recording and imaging materials.
- Ni-oxides has an extensive range of technological applications at the nanoscale such as electrochromic devices, smart windows, gas sensors, solar thermal absorbers, catalyst, fuel cell electrodes, photo-electrolysis, cathodes, magnetic materials.

SYNTHESIS OF Fe- Ni-NANOSTRUCTURES

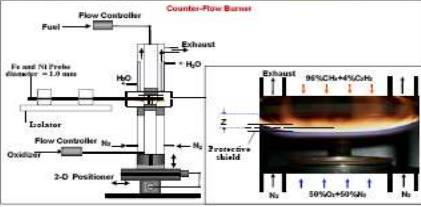
- Arrays of α -Fe₂O₃ nanowires were obtained after heat-treating β -FeOOH nanowire arrays fabricated by electrochemical deposition. Process duration corresponds to a few hours.
D. Q. Xue, C. X. Gao, Q. F. Lu and L. Y. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2003) 1468-1469.
- Laser-assisted pyrolysis in a continuous flow reactor is applied to synthesize iron-oxide nanoparticles. Process is established at 400°C over a 3 h period.
S. Harrell, A. Marconi, R. Giorgi, R. Alexandrescu, S. Cobocaru, A. Crumeanu, J. Voicu, M. Biau, I. Kojan, Applied Surface Science 164-165(2000)383-392.
- Ordered NiO nanowire arrays embedded in anodic alumina membranes have been prepared by using an electrochemical deposition method. Process is established over a period longer than 24 h.
Y. Liu, T. Xie, B. Cheng, B. Geng, L. Zhang, Chemical Physics Letters 350(2002) 621-626.
- Nickel oxide nanoparticles and nanoflowers have been synthesized by a soft reaction of nickel powder and water without organics at 100°C.
M. A. Zhan, Nanoscale Res Lett (2008) 3:266-280.

COUNTER-FLOW FLAME SYNTHESIS



- This image represents a temperature and chemical species profiles predicted by numerical simulation based on a multi-step reaction mechanism (Zetterler et al. 2006 Proc. Combust. Inst. 30: 2649), where the bulk gas flow is directed towards the stagnation plane.
- One-dimensional opposed-flow flames generate strong temperature and chemical composition gradients.
- The chemical environment rapidly changes from hydrocarbon rich zone on the fuel side to an oxygen rich zone on the oxidizer side.
- Therefore the flame position of the probe strongly affects the accomplishment of synthesis.
- Flame synthesis of nanostructures have the advantage of shorter processing time and high growth rates.

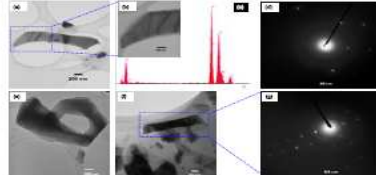
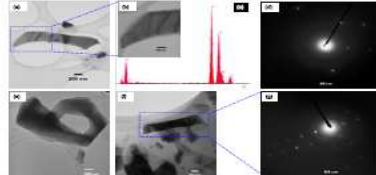
EXPERIMENTAL SETUP



The specimens for TEM examinations were prepared by ultrasonic dispersion of Fe- and Ni-oxide deposits collected from the probe in acetone; a drop of the suspension was placed on the TEM copper-substrate/carbon film grid. The detailed structural characteristics of the deposited material were obtained from electron microscopy studies performed on a JEOL 2000-FX electron microscope (200 KV) with a magnification range from 50 to 1,000,000 times.

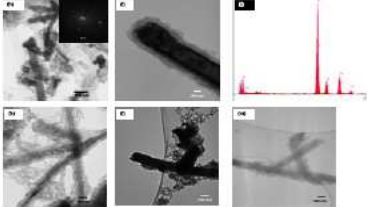
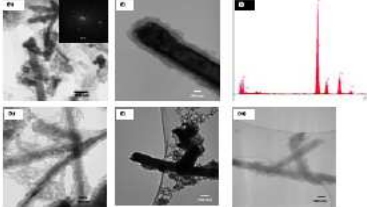
RESULTS AND DISCUSSION

Ni-Oxide Nanostructure Characterization Using TEM, EDS, and SAED Microscopy

1-mm diameter Ni-probe is introduced to the flame at several heights ranging from Z=10 mm to Z=12 mm over an exposure time of 2 min to 11 min. TEM images (a, b, f) depict the presence of well defined Ni-oxide nanorods. EDS (c) of elemental spectrum is acquired using TEM, and shows the presence of nickel, oxygen, and copper which is produced by the copper-substrate/carbon grid used to hold the samples. SAED (d, g) analysis confirmed the high degree of crystallinity of the structures obtained by reflecting the regular pattern and well organized spots. Further TEM analysis were performed finding not only nanorods but also hollow structures (e).

Fe-Oxide Nanostructure Characterization Using TEM, EDS, and SAED Microscopy

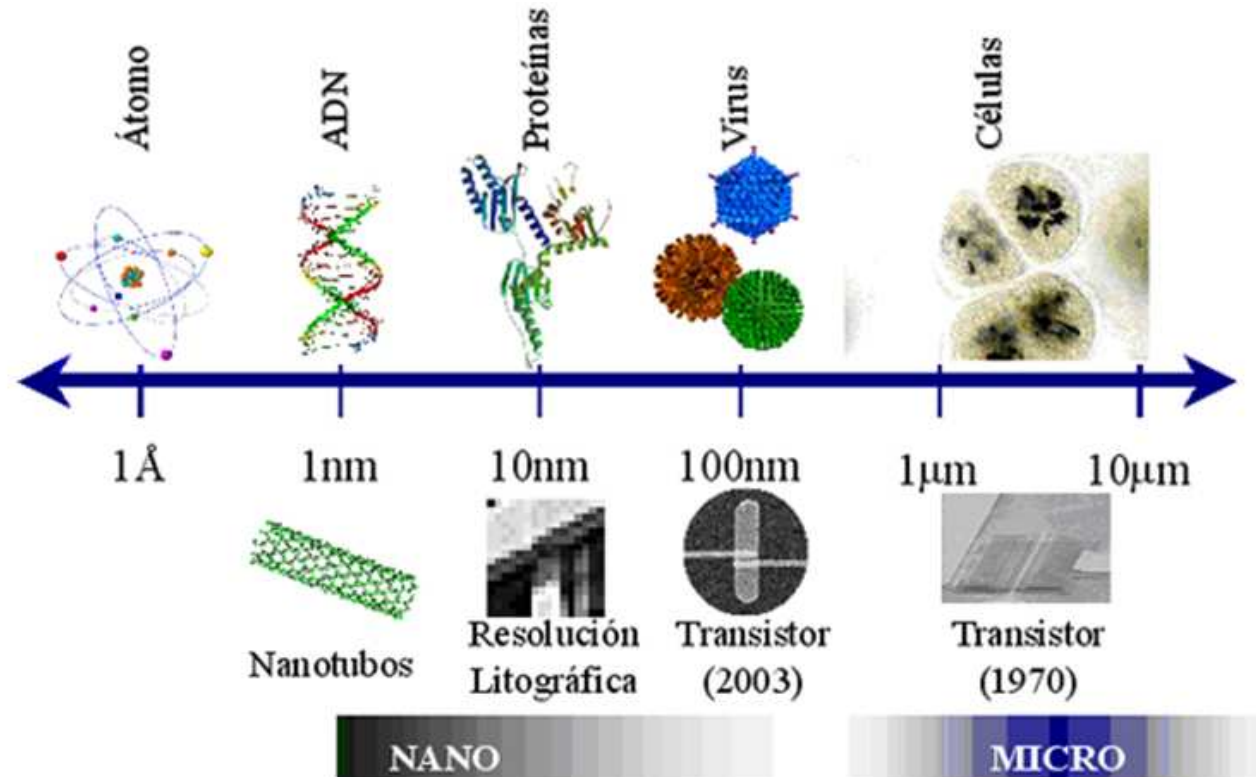



1-mm diameter Fe-probe is inserted in the flame at several heights ranging from Z=5.5 mm to Z=10 mm over an exposure time of 1 min to 2 min. TEM images (h, i) show the presence of Fe-oxide nanorods. EDS (j) of elemental spectrum is acquired using TEM, and shows the presence of iron, oxygen, and copper which is produced by the copper-substrate/carbon grid used to hold the samples. SAFT (k insert) revealed the strong degree of crystallinity of the Fe-oxide nanowires synthesized by reflecting the regular pattern of the diffracton spots. Further TEM analysis illustrated the presence of structures containing T- and Y-branching showed in images (l) and (m, n), respectively. Moreover, image (l) also show some bending.

CONCLUSIONS

- The synthesis of nickel oxide nanorods, nickel oxide hollow structures and iron oxide nanorods is performed on nickel and iron probes inserted in an opposed-flow flame formed by methane/acetylene and oxygen enriched air.
- The nickel oxide nanorods presented diameters ranging from 35 to 300 nm and lengths from a few hundreds nanometers to a few microns. The hollow structures have an average diameter of 600 nm and an average length of 2 μ m.
- The solid iron oxides nanorods are formed with diameters ranging from 20 to a few hundred nanometers and lengths of a few microns.
- Iron and nickel oxide nanostructures are produced between 1 to 2 min and 2 to 11 min, respectively.

Anexo 4. Espectro de micro y nanoestructuras.



Fuente: www.oncnosis.com/imagenes/nanotecnologia.jpg