



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“PREPARACIÓN Y  
CARACTERIZACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE  
CIRCONIO (ZrO<sub>2</sub>) POR EL  
MÉTODO DE SÍNTESIS  
HIDROTERMAL”**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero Mecánico**

**P R E S E N T A**

Yordan Antonio Vázquez Escalona

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Octavio Álvarez Fragoso



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017

**“Nada es demasiado maravilloso  
para ser cierto si obedece a las leyes  
de la naturaleza.”**

Michael Faraday

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la **Universidad Nacional Autónoma de México** por ser mi *alma mater* y siempre darme todo lo que requería durante mi estancia como alumno.

Con la misma energía quiero agradecer a mi asesor de tesis, **Dr. Octavio Álvarez Fragoso** por darme su confianza y un espacio para la realización de mi tesis.

Un agradecimiento muy especial a mi amigo y hermano **M. en C. e I. Emmanuel Albanés** quien siempre ha estado ahí para empujarme y llevarme a la máxima. Contigo aprendí que los hermanos no siempre se encuentran en el mismo árbol genealógico.

Agradezco el apoyo recibido de parte de los técnicos **Adriana Tejeda Cruz, Carlos Flores y Raúl Reyes** en cuanto a rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión y aspectos electrónicos.

A mi otro hermano de vida **Act. Arturo Aguilar** quien siempre fue un ejemplo de vida y me incursionó en el mundo de las matemáticas y la música.

A mis **padres, hermanos y sobrinos** por siempre confiar en mí y estar cuando lo necesito.

Al **Ing. David Hernández Castañeda** por su gran amistad y por mostrarme lo importante que es enseñar. ¡Eres grande!.

Pero en especial quiero agradecer a mi copiloto de viaje; **Lic. Andrea Constantino** gracias por enseñarme lo importante que es no rendirse y siempre sacar la mejor versión de mí.

A la **Facultad de Ingeniería de la UNAM** por darme la mejor educación universitaria y cobijarme durante mi educación superior.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM** por darme un espacio para realizar mi tesis.

A todas aquellas personas e instituciones que en algún momento tuvieron algo que ver directa o indirectamente en la realización de este trabajo. **GRACIAS.**

## Índice

Objetivo.....	5
Introducción.....	6

### Capítulo 1. Fundamentos teóricos

1.1. Antecedentes .....	8
1.2. Estructuras cristalinas.....	9
1.2.1. Estructura atómica .....	10
1.2.2. Organización atómica.....	10
1.2.3. Planos y direcciones.....	12
1.3. Óxido de circonio y sus propiedades. ....	13
1.3.1. Estabilización de la circonia. ....	14
1.4. Método de síntesis hidrotermal.....	15

### Capítulo 2. Materiales y técnica experimental. ....

### Capítulo 3. Técnicas de caracterización .....

3.1. Antecedentes .....	21
3.2. Las Ondas y su clasificación.....	21
3.2.1. Clasificación de las ondas .....	22
3.3. Fenómenos que experimentan las ondas.....	23
3.4. Difracción de rayos "X" y ley de Bragg.....	25
3.5. Microscopía electrónica de transmisión SEM .....	29
3.6. Microscopía electrónica de barrido TEM.....	31
3.7. Método BET.....	33

### Capítulo 4. Resultados y análisis

4.1. Difracción de rayos X y tamaño de grano.....	35
4.2. SEM y TEM.....	40
4.3. Isotermas de adsorción-desorción y análisis BET.....	48

### Capítulo 5. Conclusiones.....

Bibliografía .....	53
--------------------	----

Anexo(Tablas de patrones de difracción).....	56
--	----

## Objetivo

Esta tesis tiene como objetivo obtener partículas de óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) de un tamaño de grano de orden nanométrico (partículas menores a 100 nm) utilizando como precursores el tetracloruro de circonio ( $ZrCl_4$ ) y el hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) mediante la técnica de síntesis hidrotermal. Una vez obtenido el óxido de circonio se caracterizará por difracción de rayos X, donde se conocerán las estructuras cristalinas obtenidas y el tamaño de grano de cada fase, después se analizará por microscopía electrónica de barrido la morfología superficial del óxido de circonio y por microscopía electrónica de transmisión se determinarán las direcciones preferenciales de crecimiento de las fases presentes del circonio. Además, por el método de las isothermas de adsorción de nitrógeno (BET) se determinará si el material es poroso y en caso de que presente porosidad, en qué orden de magnitud se encuentran dichos poros.

## Introducción

La creación y producción de nuevos materiales y su mejoramiento, siempre ha sido y será una necesidad de las sociedades a lo largo de la historia. Por ejemplo, en las antiguas batallas los vencedores eran los pueblos que tenían las espadas más poderosas o los escudos más resistentes. En las construcciones el concreto y el acero revolucionaron la forma de hacer edificios y abrieron la posibilidad de edificar enormes rascacielos. Si se mira alrededor se pueden nombrar más de cien cosas que están fabricadas con polímeros que han cambiado nuestra manera de ver la tecnología. En la industria automotriz se ha logrado fabricar autos más ligeros y más resistentes gracias al uso de aluminio y titanio en lugar del acero. Con el descubrimiento de la superconductividad hoy se tienen dispositivos electrónicos con una mayor capacidad de almacenaje y con un tamaño más pequeño. Y en la medicina, está la implementación y el mejoramiento de los conocidos biomateriales que han ayudado al ser humano a tener una mejor calidad de vida.

Con el paso de los años y la revolución en la microscopía, se implementó la tendencia a hacer materiales a escalas tan pequeñas que antes no se podían ni imaginar. La materia a escala nanométrica manifiesta propiedades diferentes de las que presenta a escala macrométrica, por lo que las aplicaciones que se le pueden dar a un material estructurado a esa escala son muy amplias. Se considerará como nanomaterial a cualquier objeto que presente al menos una de sus dimensiones entre 0.1 y 100 nanómetros y se considerará una partícula nanométrica si su diámetro se encuentra entre 1 y 100 nm. [1]

Un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro, es decir, si se toma el metro y se divide en mil partes iguales se tiene un milímetro que se puede relacionar con el tamaño promedio de un grano de la sal que se utiliza en las mesas de los hogares. Si a su se divide en mil partes iguales un milímetro se encuentra al micrómetro, para darse una idea cien micrómetros es el diámetro de un cabello del ser humano, es decir, el diámetro de un cabello es cien veces mayor que un micrómetro. Ahora, si se toma uno de esos micrones y se divide en mil partes iguales se llega al nanómetro, los virus tienen un tamaño promedio de

cien nanómetros, lo que significa que un nanómetro cabe cien veces dentro de un virus. [1][2]

Se requiere destacar que la nanociencia y la nanotecnología son diferentes. La nanociencia es el conjunto de conocimientos que explican el comportamiento de la materia a escala nanométrica y la nanotecnología es la aplicación de estos conocimientos para construir un dispositivo o aparato que tenga una utilidad determinada.

Los nanomateriales se generan por dos técnicas: De arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba. Éstas se explican claramente con analogías de la construcción. En la técnica de arriba hacia abajo se parte de algo ya construido y se comienza a modificar a conveniencia, como lo hizo Miguel Ángel al tomar un bloque de mármol blanco y esculpirlo hasta que finalmente tomó la forma que se conoce de tan famosas esculturas, por otro lado se tiene la técnica de abajo hacia arriba donde se parte de una unidad fundamental y se comienza a apilar esa unidad hasta llegar a la forma deseada, aquí la analogía se puede ver con el trabajo que hicieron los Mayas para crear la Pirámide de Kukulcán donde comenzaron a apilar bloques de piedra hasta llegar a la magnífica forma que todos conocemos. Cabe recalcar que hoy en día la técnica más utilizada para generar nanomateriales es la de arriba hacia abajo y es la técnica que se utilizará en este trabajo.

El óxido de circonio también llamado circonia es un importante material debido a su variada combinación de propiedades intrínsecas entre las que destacan: elevada dureza, bajo módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, coeficiente de expansión térmica similar al hierro (Fe), baja conductividad térmica, resistencia al desgaste, conductividad iónica, bioinerte, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura con respecto a otros cerámicos.

Debido a estas propiedades tiene una serie de aplicaciones en distintos campos de las cuales destacan: como biomaterial en prótesis, como recubrimiento en reactores nucleares, como abrasivo, para hacer cuchillos, dados de extrusión, hilas de trefilado, deposición de las barreras térmicas en la superficie de álabes de turbinas de gas, sensores de oxígeno, en películas delgadas y luminiscentes, entre otras. [3]

# Capítulo 1. Fundamentos teóricos.

## 1.1 Antecedentes

Dentro de los antecedentes de la nanotecnología se tienen varios campos, como por ejemplo; en la naturaleza donde se tiene un molusco denominado "Oreja de mar" el cual construye conchas muy fuertes. Las superficies interiores de estas conchas son iridiscentes, como resultado de la organización de carbonato de calcio en forma de fuertes unidades nanoestructuradas, unidas entre sí por un pegamento de carbohidratos y proteínas.

Otra aplicación data del siglo IV (A.C.) donde vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían metales nanométricos. Ej. La copa de Licurgo que representa la muerte del rey Licurgo. Dicha copa está hecha de vidrio de hidróxido sódico y cal que contiene nanopartículas de oro y plata. El color de la copa varía de rojo a verde intenso cuando se introduce una fuente luminosa.

La fotografía depende de la producción de nanopartículas de plata sensibles a la luz. La película fotográfica está formada por una emulsión, una fina capa que contiene haluros de plata y por una base de aceite de celulosa transparente. La luz descompone los haluros de plata que son los píxeles de la imagen. [4]

Algunos de los factores que hacen que las propiedades de los nanomateriales sean más exuberantes que la de los materiales a escala macrométrica es su mayor área superficial relativa, es decir, la relación: área de la superficie / volumen.

Por ejemplo, al tomar un cubo de lado 1m se tiene una superficie total de  $6\text{m}^2$ . Al dividir el cubo inicial en cubos de lado 1cm la superficie equivaldría a la de 1 millón de cubos de 1cm que es igual a  $600\text{m}^2$ , si el cubo original se dividiera en cubos de lado 1nm se tendrían un total de  $10^{27}$  y la superficie equivaldría a  $6000\text{km}^2$ .



Un material "X" de forma cúbica de 1cm de arista tiene un total de  $10^{23}$  átomos/cm<sup>2</sup> y  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup> en cada cara del cubo; tendrá  $10^{23}$  átomos totales y  $6 \times 10^{15}$  átomos en la superficie debido a las 6 caras que tiene un cubo; entonces, la relación entre el número de átomos en la superficie y el número total de átomos será de  $6 \times 10^{-8}$ ; por lo que se puede decir que casi no hay ningún átomo en la superficie del material, si éste mismo material "X" se reduce de tamaño hasta tener aristas de 1 nm, la relación entre el número de átomos en la superficie y el número total de átomos será de 0.6; por lo que se ve un crecimiento considerable de esta relación y por lo tanto el 60 % de los átomos de las nanopartículas estarían en su superficie. [5]

La reactividad química de los materiales se encuentra en su superficie; el aumento del número de átomos en la superficie a medida que se reduce su tamaño, incrementa la energía libre de superficie y su tendencia a combinarse; los átomos en la superficie son termodinámicamente inestables.

Las nano partículas y los materiales que tienen, al menos una dimensión de un tamaño menor a 100 nm, tienen los movimientos de los electrones obstaculizados al estar sometidos a un confinamiento cuántico en esa dirección. Como consecuencia del confinamiento electrónico manifiestan propiedades: ópticas, electrónicas, electromagnéticas, magnéticas y eléctricas, diferentes a las del mismo material en escala macro.

## **1.2 Estructuras cristalinas**

Dentro de la clasificación de los materiales se encuentran principalmente los siguientes grupos: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y compuestos. El comportamiento en cada uno de estos grupos queda definido por su estructura, tipo de enlace y elementos que lo conforman. La estructura electrónica de un átomo determina la naturaleza de los enlaces atómicos y con ello las propiedades mecánicas y físicas de un material.

La estructura cristalina es la forma sólida en cómo se ordenan y empaquetan los átomos, moléculas o iones. Estos son empaquetados de manera ordenada y con patrones de repetición que se extiende en las tres dimensiones del espacio.

### **1.2.1 Estructura atómica**

La estructura atómica influye en la forma en que los átomos se unen entre sí; ésta característica permite clasificar a los materiales y a su vez encontrar conclusiones generales en relación con su estructura y su comportamiento físico.

Un átomo está compuesto por un núcleo rodeado por electrones. El núcleo contiene neutrones y protones de carga positiva. Los electrones están sujetos al núcleo por atracción electrostática. La carga eléctrica que lleva cada electrón y protón es de  $1.6 \times 10^{-19}$  C. Dado que el número de electrones y protones en el átomo es el mismo, en su conjunto el átomo es eléctricamente neutro [6].

### **1.2.2 Organización atómica**

El arreglo atómico juega un papel importante en la determinación de la microestructura y en el comportamiento de un material.

Los metales, semiconductores y la mayoría de los cerámicos tienen una estructura cristalina en la cual los átomos muestran un orden repetitivo de largo alcance, extendiéndose por todo el material que forma la red.

La red difiere de un material a otro, tanto en tamaño como en forma, dependiendo del tamaño de los átomos y del tipo de enlace entre ellos. La estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, la forma y la organización atómica dentro de la red.

Se define a la celda unitaria como la subdivisión más pequeña del arreglo que tiene las características generales que toda la red. Se identifican 14 tipos de celda unitarias o redes de Bravais agrupadas en siete sistemas cristalinos. Por otro lado el parámetro de red describe el tamaño y la forma de la celda unitaria, incluyen las dimensiones de los lados de la celda unitaria y los ángulos entre sus lados [6].

En la figura 1.1 se muestran las catorce redes de Bravais posibles en un material.

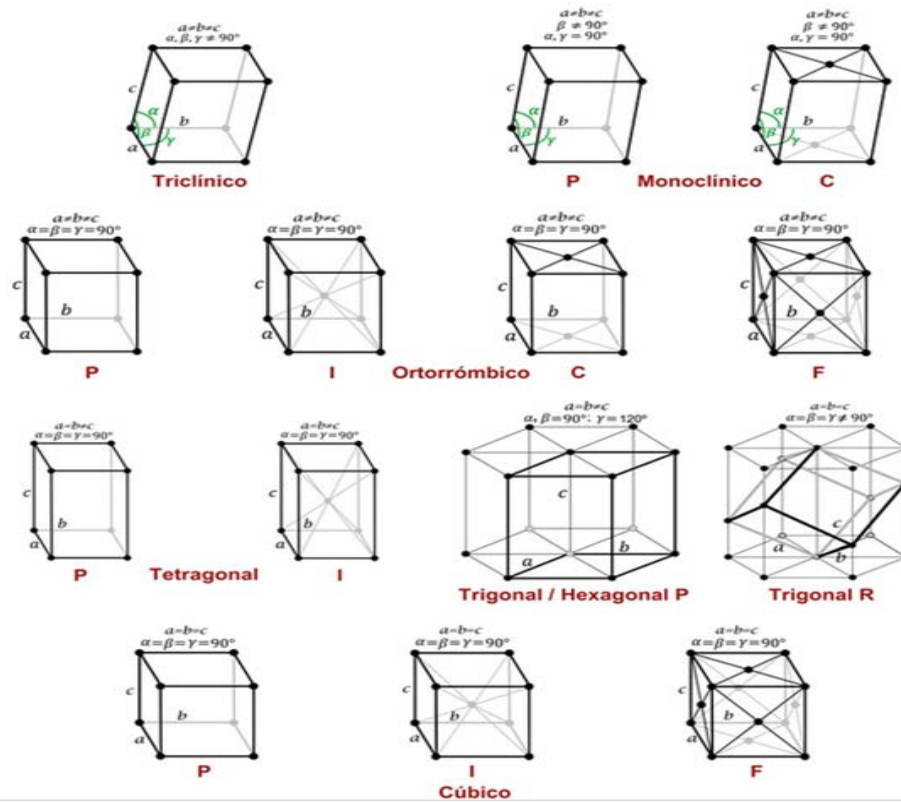


Fig1.1. Redes de Bravais [6]

El número de átomos por celda unitaria está definido por la suma de las proporciones que aporta cada punto de red; por ejemplo; en una cúbica simple cada vértice aporta  $1/8$  de punto de red, por lo que la suma de todas las aportaciones de los 8 vértices nos daría que dentro de una celda unitaria solo hay un átomo. [6]

En la figura 1.2 se muestran las estructuras para un arreglo cúbico simple, cúbico centrado en el cuerpo y cúbico centrado en las caras.

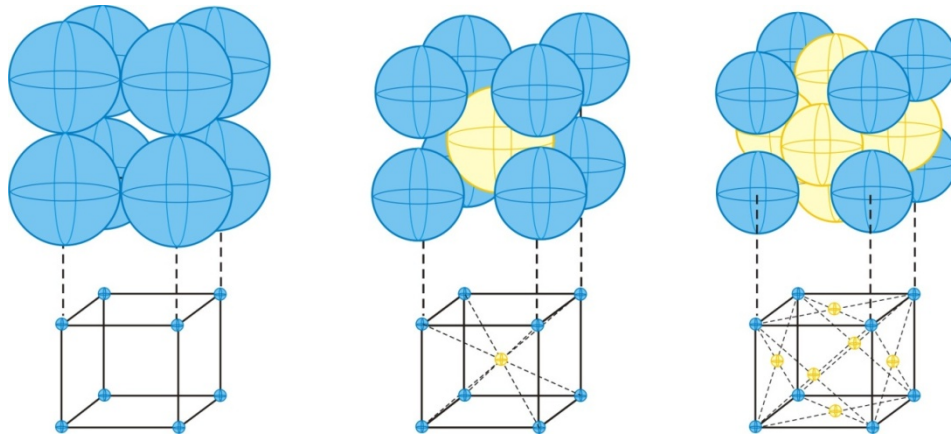


Fig. 1.2. Estructuras cristalinas cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras,

### 1.2.3 Planos y direcciones

Para muchas investigaciones, especialmente para la técnica de Difracción de rayos X conviene considerar al cristal como formado por un conjunto de planos cristalinos. Se trata de planos matemáticos que pueden interceptar los núcleos de infinitos átomos periódicamente distribuidos en el medio cristalino. Se denomina familia de planos a todos aquellos que son mutuamente paralelos. Los índices de Miller son la notación empleada para designar las familias de planos cristalinos. Para calcular los índices de Miller de una familia se selecciona un plano representativo (que no pase por el origen) y se procede de la siguiente manera:

- a) Se determinan las intersecciones con los planos X, Y y Z del plano con los ejes del sistema cristalino.
- b) Se hallan los recíprocos  $\frac{1}{X}, \frac{1}{Y}, \frac{1}{Z}$
- c) Se encuentra el mínimo común múltiplo M de X,Y,Z y se multiplica por los recíprocos. Los tres cocientes  $\frac{M}{X}, \frac{M}{Y}, \frac{M}{Z}$  serán los índices de Miller de los planos considerados. Los índices se escriben entre paréntesis y se denotan de la siguiente forma:  $(hkl)$ .

### 1.3 Óxido de circonio y sus propiedades

El óxido de circonio se encuentra en la naturaleza formando parte de diversos materiales, entre los más importantes tenemos Badeleyita ( $ZrO_2$ ) y Circón ( $ZrSiO_4$ ). Por sus numerosas propiedades es un candidato ideal para su estudio. Entre estas propiedades destacan que es un material bioinerte lo cual significa que no interacciona ni química ni biológicamente con los órganos y tejidos del cuerpo humano. Además, no es soluble en agua, por ser un óxido anfótero, lo cual lo hace un candidato ideal para obtenerse por el método de síntesis hidrotermal. Es utilizado en la industria por ser un material con alta resistencia mecánica, resistente a la corrosión y tiene puntos de fusión y ebullición altos.[7]

El átomo de Zr tiene una configuración electrónica en el estado fundamental  $4d^2 5s^2$ , por lo que el ión  $Zr^{4+}$  que forma el óxido es un  $d^0$ . [8]

El ión  $Zr^{4+}$  es relativamente grande, está altamente cargado y esférico, sin capas parcialmente llenas que le pueden dar preferencias estereoquímicas, presenta números de coordinación altos y gran variedad de poliedros de coordinación. [8]  
[9]

En relación a la estructura cristalina Badeleyita del óxido de circonio, cada átomo de Zr ocupa el centro de un cubo, y está rodeado por siete átomos de O. Cuatro de los átomos de oxígeno y los otros tres tienen una diferente configuración; Uno ocupa una esquina y los otros dos los puntos medios de los bordes de la cara opuesta del cubo como se muestra en la figura 1.3. [9]

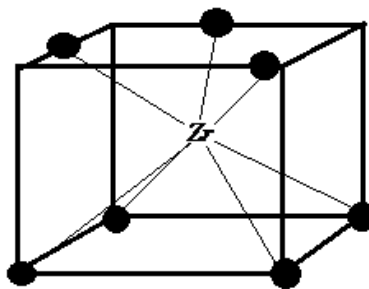


Fig. 1.3 Estructura del óxido de circonio.

La circonia pura presenta tres formas polimórficas dependiendo de su temperatura.

1. La fase monoclinica (grupo espacial  $P21/c$  ) es estable a temperaturas por debajo de los  $850^{\circ}\text{C}$ . [7 ]
2. La fase tetragonal tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo ( $bcc$ ) y es estable a temperaturas entre  $1150^{\circ}\text{C}$  y  $2370^{\circ}\text{C}$  . Es común que se describa la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita, con sus ejes aproximadamente paralelos a la fase cúbica. Esto se logra mediante una rotación de  $45^{\circ}$  de los ejes  $a$  y  $b$ . Esto tiene como objetivo facilitar la comparación directa de la fase tetragonal con la fase cúbica y monoclinica durante el análisis de las transformaciones de fase.
3. La fase cúbica tiene una estructura tipo fluorita centrada en las caras ( $fcc$ ) la cual es estable a temperaturas desde  $2370^{\circ}\text{C}$  y hasta la fusión  $2680^{\circ}\text{C}$ .

Las estructuras y fases antes mencionadas ilustran el comportamiento de materiales de tamaño macro.

### **1.3.1 Estabilización de la circonia**

No fue hasta 1975 cuando se despertó el interés de la circonia como material de ingeniería. Fecha en la cual se descubrió que la fase tetragonal (fase estable a alta temperatura) podía retenerse a temperatura ambiente con la adición de óxidos estabilizantes.

Antes de este descubrimiento, el uso de la circonia estaba restringido a aplicaciones no estructurales debido a los problemas asociados al cambio de fase y con ello cambio de volumen específico que presenta durante el enfriamiento. Así, cuando la fase tetragonal es enfriada, por ejemplo desde la temperatura de

sinterización, ocurre la transformación a fase monoclinica (estable a temperatura ambiente). [ 7]

Esta transformación que ocurre a unos 850°C, es de carácter martensítico; es decir, que ocurre sin difusión e involucra el movimiento cooperativo y simultaneo de átomos. además está acompañada de un cambio de volumen (expansión) de 0.004 y una deformación de corte de 0.16. La imposibilidad de acomodar este importante cambio de volumen, dada la velocidad de la transformación produce importantes tensiones residuales que inducen el micro agrietamiento de las piezas y hace inservible el material para algunas aplicaciones. [ ]

La estabilidad de la fase tetragonal se logra mediante la adición de dopantes como CaO, MgO o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El papel de estos óxidos es la creación de vacancias dentro de la estructura cristalina, las cuales mantiene el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando los cationes Zr<sup>4+</sup> son sustituidos por los cationes de estos óxidos (cuya valencia es diferente a la de Zr).

La razón de la estabilización de la fase tetragonal reside en que la circonia monoclinica tiene un número de coordinación de los iones Zr<sup>4+</sup> de 7, mientras que en la circonia tetragonal y cúbica es 8. La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces Zr – O. Al incrementar la temperatura, la concentración de vacancias de oxígeno aumenta , por lo que para acomodar esas vacancias técnicamente generadas, la estructura cambia a una con número de coordinación 8 ( fases tetragonal y cúbica). La estabilidad de la fase tetragonal requiere pequeñas concentraciones de vacancias, mientras que la fase cúbica requiere un número mucho mayor que 6. La concentración de vacancias de oxígeno se produce por altas temperaturas (cambio de presión de oxígeno). Sin embargo, éstas también pueden ser generadas a bajas temperaturas por otros medios; por ejemplo, vacío o por la adición de cationes trivalentes o pentavalentes en la red de la circonia [10] [7] [3].

## 1.4 Método de síntesis hidrotermal

Algunos de los hitos que marcaron el desarrollo de la ciencia y la tecnología de las altas presiones se remonta a la Geología. Algunos geólogos ilustres como por ejemplo De Senarmont y Spezia propusieron que la formación de ciertos minerales y rocas requieren de altas presiones y temperaturas. Posteriormente el reto en esta área se concentró en hallar materiales capaces de resistir condiciones extremas así como también representó un reto el reproducir en un laboratorio dichas condiciones. Cabe destacar el trabajo de Percy Williams Bridgman (Harvard, 1908 ) quien diseñó nuevos aparatos utilizando nuevas aleaciones capaces de resistir condiciones extremas de presión y temperatura y por ello recibió el Nobel de Física en 1946.

Uno de los hitos más importantes en cuanto a síntesis de materiales bajo alta presión, es la transformación del grafito a diamante. Algo perseguido desde finales del siglo XIX y materializado en 1955, de modo simultáneo por General Electric E.U.A. y la A.S.E.A. en Suecia[10].

El término de síntesis hidrotermal, es un caso específico de la síntesis solvotermal; el cual refiere a reacciones heterogéneas que ocurrirán en un medio acuoso donde la presión debe de ser superior a 1 atm y la temperatura superior a 100°C. En el caso en específico de la síntesis hidrotermal el medio acuoso que se emplea es agua.

En esta técnica se busca disolver componentes que son poco solubles en agua, como lo es por ejemplo el ion hidronio  $[H_3O]^+$  y el ion hidróxido  $[OH]^-$  a través de la variación de los valores de presión y temperatura[10].

Para poder aplicar ésta técnica se requiere un horno y un porta muestras que cumpla con las siguientes características:

- Ser inerte a ácidos y bases.
- Fácil de montar y desmontar.
- Suficiente longitud para obtener un deseado gradiente de temperatura.
- Ausencia de fugas para alcanzar la presión y la temperatura requerida [10][7].



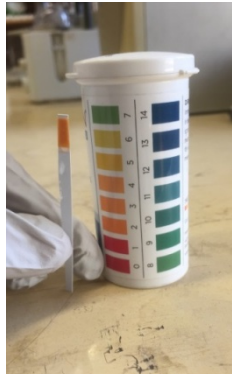
## • **Capítulo 2. Materiales y técnica experimental.**

Para este experimento se utilizaron como reactivos el tetracloruro de circonio ( $ZrCl_4$ ) que tiene un peso molecular de 233.036 g/mol y el hidróxido de sodio (NaOH) cuyo peso molecular es 39.997 g/mol. Para la primera muestra, se colocaron 2g de tetracloruro de circonio en 100 mL de agua deionizada, se agitó magnéticamente y se midió el pH, obteniendo un valor menor a 5 como se muestra en la figura 2.1. Después se agregaron 0.66 g de hidróxido de sodio a la solución, agitando la mezcla hasta que su pH cambió a 13, figura 2.1.

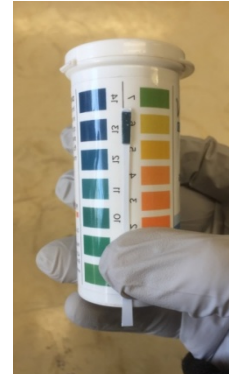
Al tener un cambio en el pH de una solución indica que existe una reacción y en este caso la reacción que se obtuvo fue la de sustitución entre el cloro y el circonio como se muestra en la ecuación 1. Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción como productos se forman el cloruro de sodio (NaCl) con un peso molecular de 58.443g/mol y el hidróxido de circonio ( $Zr(OH)_4$ ) cuyo peso molecular es de 159.253 g/mol. De estos productos, el primero es soluble en agua mientras que el segundo no lo es. Sin embargo, el hidróxido de circonio es más denso que el agua con sal, por tanto se precipita en el fondo del recipiente.



a)



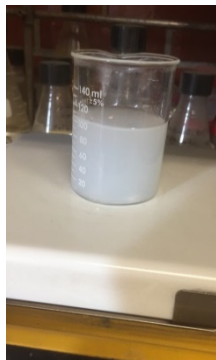
b)



*Fig. 2.1. a) Imagen del pH de la solución del tetracloruro de circonio con el agua deionizada. b) pH de la solución del tetracloruro de circonio con el agua deionizada tras agregarle el hidróxido de sodio.*

Para retirar el cloruro de sodio de la solución, se realizaron entre cinco y siete lavados. El lavado consistió en agregar agua deionizada a la mezcla y agitar la solución hasta que en el agua se disolvió todo el cloruro de sodio. Posteriormente se retiró esta última por medio de una jeringa y se conservó el hidróxido de circonio en el fondo del recipiente. Cabe aclarar que en las primeras muestras se realizaron menos lavados pero al obtener el difractograma se observó que el óxido de circonio no era puro; es decir, se obtuvieron picos característicos que no correspondían al óxido de circonio en ninguna de sus fases. En la figura 2.2 se observa cómo se ve el asentamiento del hidróxido de circonio en el vaso de precipitados.

a)



b)



*Fig. 2.2.a) Imagen de la solución del tetracloruro de circonio e hidróxido de sodio en agua deionizada agitándose .b) Imagen del precipitado del hidróxido de circonio en el fondo del vaso de precipitados.*

Después, con la jeringa se extrajo el hidróxido de circonio colocando cantidades de 20 mL en el portamuestras. Se introdujo el porta muestras en el horno a una temperatura de 200 °C, durante un tiempo de 2 h. Se llegó a esta temperatura como resultado de un conjunto de experimentaciones previas. Primero se trataba la muestra a 150 °C, pero se observó que se requería de más tiempo para obtener el óxido de circonio. No se pudo utilizar una temperatura mayor porque el porta muestras no está diseñado para altas presiones.

En la fig. 2.3 se muestra el horno y la autoclave que se utilizaron.



*Fig. 2.3. Horno y porta muestras utilizados en el experimento.*

Lo que ocurre dentro del horno, es que el excedente de hidrógeno y oxígeno que se observa en la ecuación 1, desaparece, ya que en la síntesis hidrotermal los iones hidronio  $[H_3O]^+$  e hidróxido  $[OH]^-$  se vuelven solubles en agua, consiguiendo con esto formarse el óxido de circonio.

Una vez que se obtuvo el polvo, se secó a una temperatura de 100 °C durante un par de horas y después se trituroó con el mortero.

Se hicieron varias muestras para ver como variaba el tamaño de grano y las fases cristalográficas dependiendo del pH y de la temperatura. Del proceso hidrotermal se variaron las concentraciones de tetracloruro de circonio y de hidróxido de sodio en proporciones 1:1, 2:1 y 3:1. Se obtuvieron las fases cristalinas y los tamaños de grano para las soluciones que tenían un pH de 8 y 13. Además, el polvo que se obtuvo a partir de un pH de 13 se dividió en dos partes iguales. Una parte se sometió a un tratamiento térmico a 80°C durante 48 horas y otra parte se sometió a un tratamiento térmico a 1100°C durante el mismo tiempo.

# Capítulo 3. Técnicas de caracterización.

## 3.1 Antecedentes

Al caracterizar una muestra se está obteniendo sus propiedades físicas y químicas, así como los materiales que lo componen.

Dentro de las técnicas de caracterización que se emplearán en este trabajo y cuyos resultados se presentan en el capítulo 4, se encuentra: Difracción de rayos X (XRD) la cual permitirá conocer con precisión la estructura cristalina y el tamaño de grano, la microscopía electrónica de barrido (SEM) con la que se conocerá la morfología superficial, y la microscopía electrónica de transmisión TEM con el cual también se observará el tamaño de los aglomerados y las direcciones cristalográficas de crecimiento. Finalmente la técnica (BET) "isotermas de adsorción de nitrógeno" la cual permitirá conocer el tamaño de poro y el área de contacto.

Para comenzar a comprender como funciona cada una de estas técnicas se deben definir algunos conceptos y dar algunos antecedentes los cuales se abordarán a continuación.

## 3.2 Las ondas y su clasificación

Se denomina onda a una perturbación que se propaga en el espacio.

### 3.2.1 Clasificación de las ondas

Dependiendo de la dirección de propagación.

- **Transversales**

Cuando la dirección de propagación es perpendicular a la dirección de vibración.(Fig 3.1)

- **Longitudinales**

Cuando la dirección de propagación es paralela a la dirección de vibración.

(Fig 3.2)

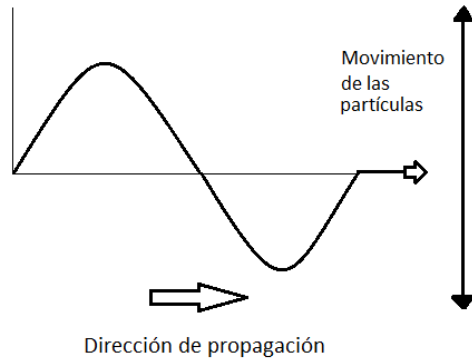


Fig.3.1 Ejemplo de onda transversal

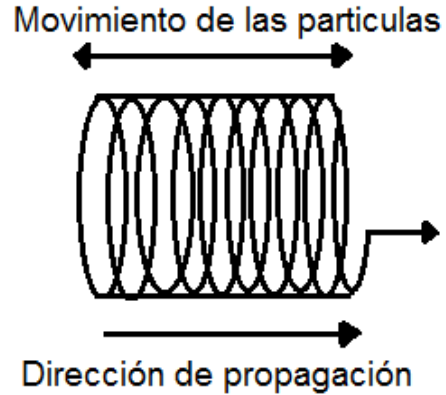


Fig.3.2 Ejemplo de onda longitudinal

En la figura 3.3 se describen las partes de una onda transversal:

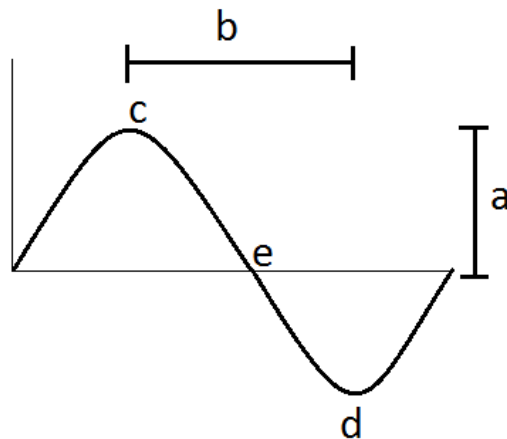


Fig. 3.3 Partes de una onda transversal

**c:** cresta: parte más alta de la onda

**d:** valle: parte más baja de la onda

**a:** amplitud de la onda

**b:** longitud de la onda (distancia entre valle y valle o entre cresta y cresta)

**e:** punto de inflexión

Dependiendo de su origen físico.

- **Mecánicas**

- Requieren un medio material para propagarse.
- Pueden ser longitudinales o transversales.
- Su velocidad depende de la conexión física.

- **Electromagnéticas**

- Pueden propagarse tanto en distintos medios como también en el vacío.
- Siempre son transversales.
- En el vacío todas tienen la misma velocidad y ésta cambia cuando se propagan en un medio distinto dependiendo de sus propiedades.

### 3.2.2 Fenómenos que experimentan las ondas

#### a) Interferencia

Es la superposición de dos o más ondas que se propagan en un mismo medio.

Existen dos tipos de interferencias que son **interferencia constructiva y destructiva (fig.3.4)**; La constructiva ocurre cuando se superponen dos crestas o dos valles. Cuando se encuentran dos crestas se suman sus amplitudes y su cresta crece. Mientras que cuando se encuentran dos valles, de las sumas de sus amplitudes resulta un valle más profundo. Por otro lado se tiene **la interferencia destructiva** que ocurre cuando se superponen una cresta y un valle. En este caso se suman sus amplitudes opuestas y resulta una amplitud menor.

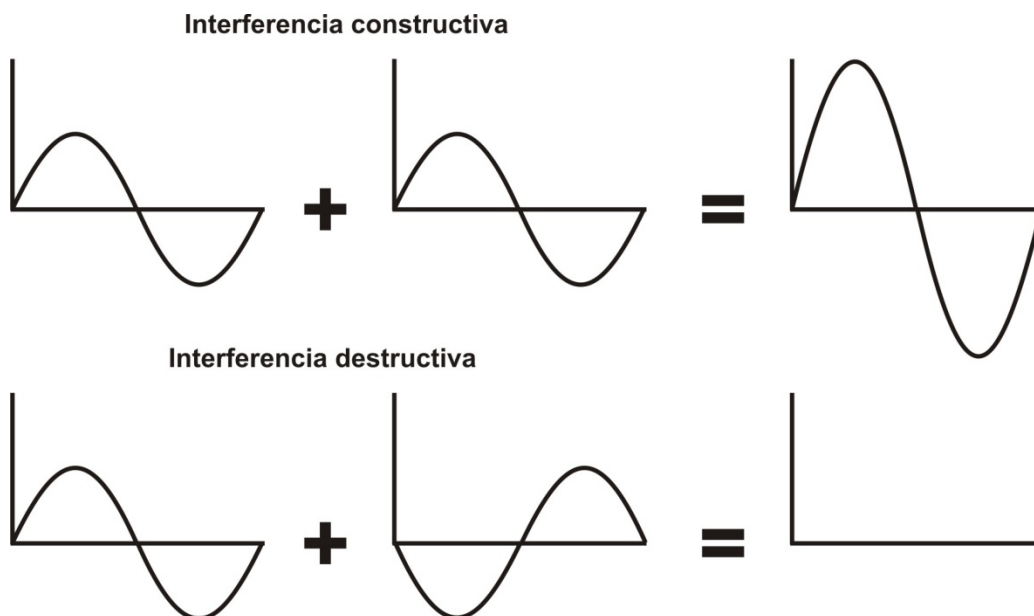


Fig. 3. 4 Esquemas de las interacciones resultantes de interferencia constructiva e interferencia destructiva.

## b) Reflexión

Es el cambio de dirección de una onda cuando choca con un medio que impide su propagación como se muestra en la (fig. 3.5) donde una onda golpea un obstáculo y rebota.

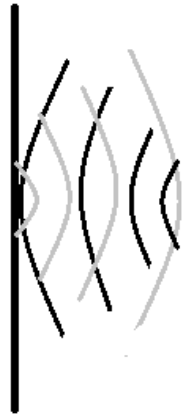


Fig. 3.5 Cambio de dirección de una onda cuando choca con un medio que impide su propagación

## c ) Difracción

Es la capacidad que muestran las ondas para rodear un obstáculo al ser interrumpida su propagación. En la (figura 3.6 a) se observa el comporta una onda al encontrarse con un obstáculo mientras que en la (figura 3.6 b) se observa una de las múltiples aplicaciones que se le da a esta capacidad en el envío de señales rodeando obstáculos naturales.

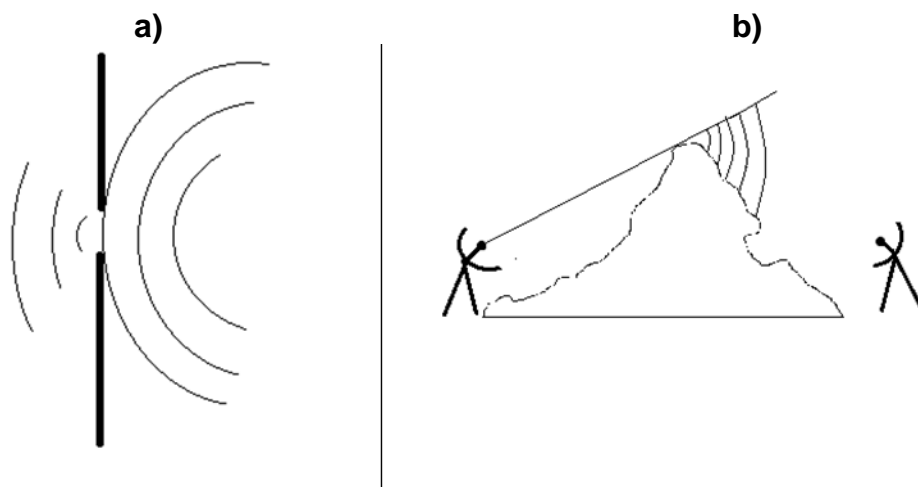


Fig. 3. 6. Ejemplo de difracción de una onda



### d) Refracción

Es la propiedad que experimentan las ondas para cambiar de dirección al pasar de un medio a otro en el que se propaga con distinta velocidad (*figura 3.7*). Este fenómeno se rige por la ley de Snell expresada en la Ec. 2:

$$n_1 \text{sen}(\theta_1) = n_2 \text{sen}(\theta_2) \dots\dots\dots \text{Ec.2}$$

En el siguiente esquema (*figura 3.7*) se muestra un rayo que viaja en dos medios distintos y se observa de forma clara el fenómeno de refracción.

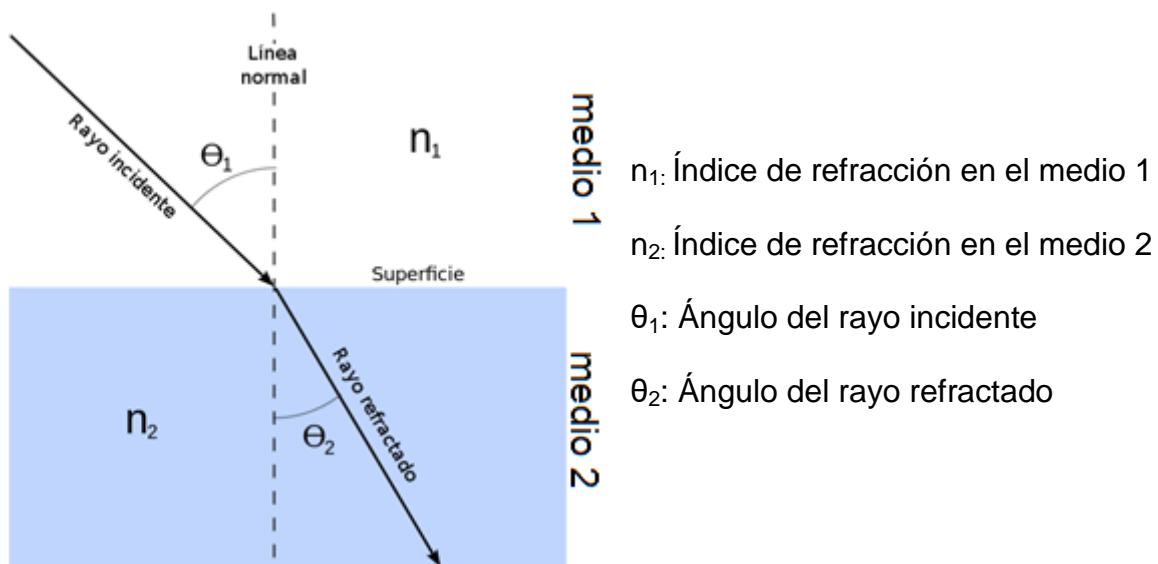


Fig. 3.7 Ejemplo de refracción de una onda en distintos medios

### 3.3 Ley de Bragg y difracción de rayos "X"

Para comprender la difracción de rayos X , se requiere conocer que es un rayo X y un poco sobre su descubrimiento y su ubicación en el espectro electromagnético (*fig 3.8*). Los rayos X son al igual que la luz un tipo de radiación electromagnética (*figura 3.8*) pero de longitud de onda mucho más corta; (rango entre 0.5 y 2.5 Å). Fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen, el cual al desconocer su naturaleza los nombró Rayos X (R-X). [1]

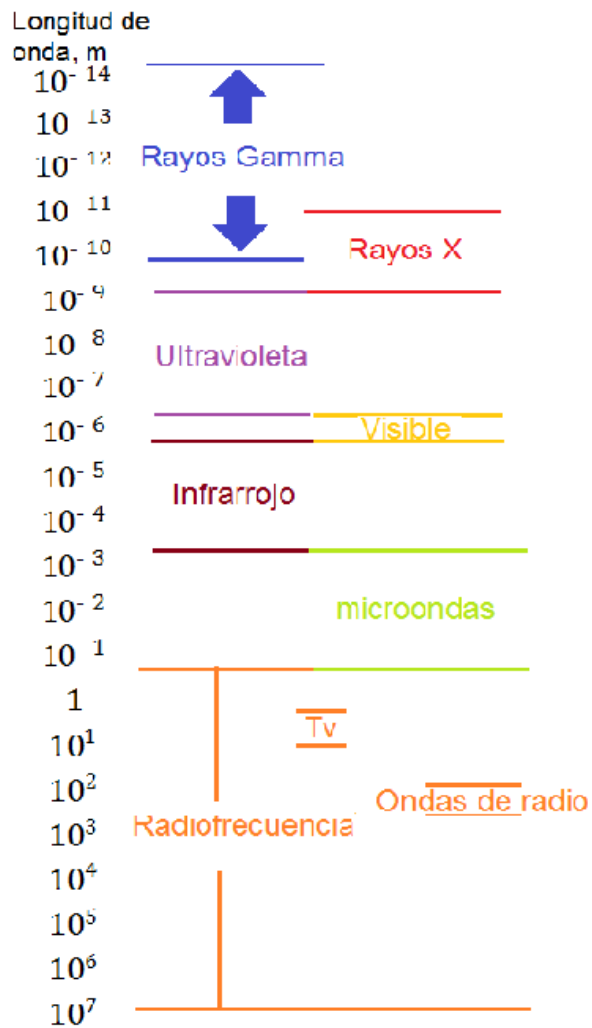


Fig. 3.8 Espectro Electromagnético en función de la longitud de onda

La generación de fotones de rayos X se obtiene al ser expulsado un electrón de alguno de los orbitales internos (capa K) del átomo y que ésta vacante sea ocupada por alguno de los electrones de un orbital más externo como lo muestra la figura 3.9. Así, de la colisión inelástica entre el haz primario y un electrón de un orbital interior da como resultado la emisión de ese electrón del átomo y la energía liberada por este evento de reemplazo de electrones, produce un fotón con una energía igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales.

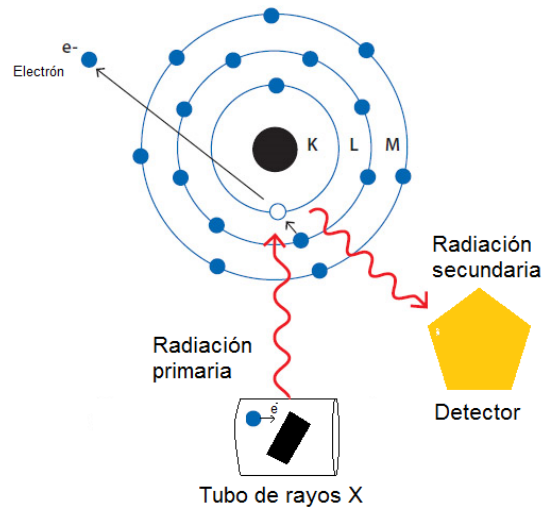


Fig. 3.9 Generación de rayos X

Tomando en cuenta la naturaleza ondulatoria de los rayos X, ésta puede ser utilizada para obtener información acerca de los sólidos por medio del fenómeno de difracción e interferencia. En 1912, Von Laue sugirió que la estructura periódica de un cristal podría ser usada como una rejilla de difracción.

En 1913, Lawrence y W.H. Bragg emplearon la idea de los cristales como rejillas para analizar los patrones de difracción de los rayos X. Basados en una geometría simétrica con reflexión, se obtuvo una relación que es la llamada ley de Bragg.

Ec. 7 [11] [12]

La hipótesis de Bragg consiste en imaginar a la difracción como una reflexión de rayos X originada por unos "espejos" imaginarios formados por los planos de los átomos de la red cristalina, representados por las líneas horizontales de la imagen 3.10 y que debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estarían separados por distancias constantes  $d$ .

Por lo que, si un par de haces de rayos X inciden sobre un conjunto de "espejos" con ángulo  $\theta$ , estos se reflejarán sobre dichos "espejos" solo si la diferencia de caminos recorridos por  $\overline{BA}$ ,  $\overline{AC}$  es un número entero de longitudes de onda Ec. 3. Se sabe que el segmento  $\overline{BA}$ , es el mismo segmento que el  $\overline{AC}$  Ec. 4.

Remplazando en la Ec. 3 se obtiene la Ec. 5 ,al obtener el seno del ángulo  $\theta$  del triángulo rectángulo BOA Ec. 6 se llega a la hipótesis inicial Ec. 7. [13]

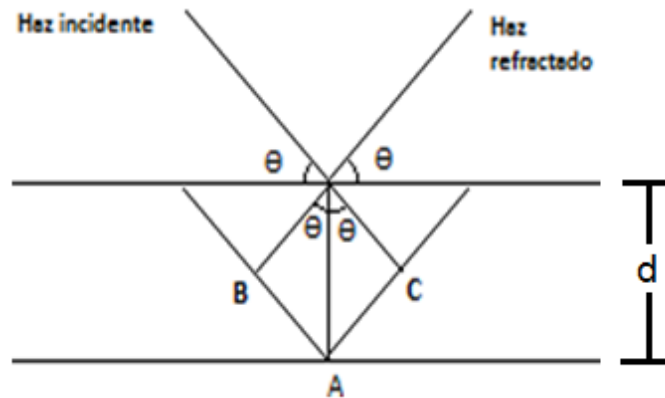


Fig. 3.10 Planos paralelos separados una distancia  $d$  incidido cada uno por un haz y su refr

$$\overline{BA} + \overline{AC} = n\lambda \dots\dots\dots \text{Ec. 3}$$

$$\overline{BA} = \overline{AC} \Rightarrow \dots\dots\dots \text{Ec. 4}$$

$$2\overline{BA} = n\lambda \dots\dots\dots \text{Ec. 5}$$

$$\overline{BA} = d\text{sen}\theta \dots\dots\dots \text{Ec. 6}$$

$$\Rightarrow 2d\text{sen}\theta = n\lambda \dots\dots\dots \text{Ec. 7}$$

*Deducción de la ley de Bragg*

Para que la ley de Bragg se lleve a cabo se necesitan tres condiciones: la longitud de onda incidente de los rayos-X debe de ser del orden de la distancia entre los átomos, debe haber un ordenamiento de la estructura cristalina y el tamaño de la celda unidad del cristal. [12]

### Difracción de rayos "X"

El hallazgo de los rayos X y la ley de Bragg, son de gran utilidad para la identificación de un material a través de su huella digital o difractograma ya que muestra una familia de picos única para cada material. En un espectro de rayos X aparecen picos a diferentes energías. Para la identificación positiva de un elemento es necesaria la comprobación de toda la familia de picos para ese elemento dentro del espectro analizado. Cada elemento se caracteriza por un conjunto de picos con energías y ángulos de difracción características; por lo que

se puede determinar la composición de la muestra. La altura de los picos depende de la cantidad presente en la muestra y de la probabilidad de que se produzca el pico característico de cada elemento [12] [14].

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre un material policristalino, las líneas de difracción forman conos, que son denominados conos de Debye. La apertura de cada uno de estos conos es igual a  $4\theta$ . Con la intersección del plano de difracción se obtiene el patrón de difracción. [11]

La información albergada en un patrón de difracción está relacionada con la estructura cristalina del material, su composición química y el tamaño de los cristales.

La resolución de un patrón de difracción depende del tamaño de los cristales que lo constituyen y está regida por la ecuación de Scherrer (*ecuación 8*).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots Ec.8$$

En donde  $\tau$  es el tamaño de grano medido en unidades de longitud, K una constante adimensional,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente, que en este caso fue la del cobre ( $\lambda = 1.54 \times 10^{-10} m$ ) y  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico en  $2\theta$ .

### 3.4 Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) fue desarrollado en 1938 por el físico alemán Manfred von Ardenne (1907- 1997). Fue diseñado como un instrumento de alta resolución para analizar la superficie de los sólidos. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. La característica que lo hace destacar es su profundidad y resolución de focos mejor diseñados con respecto al microscopio óptico [15]

La parte principal de un microscopio de barrido es la columna que lleva alojados los siguientes elementos:

- Cañón de electrones con un filamento el cual actúa como emisor o fuente de iluminación.
- Sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a un sistema que produce vacío que se requiere.

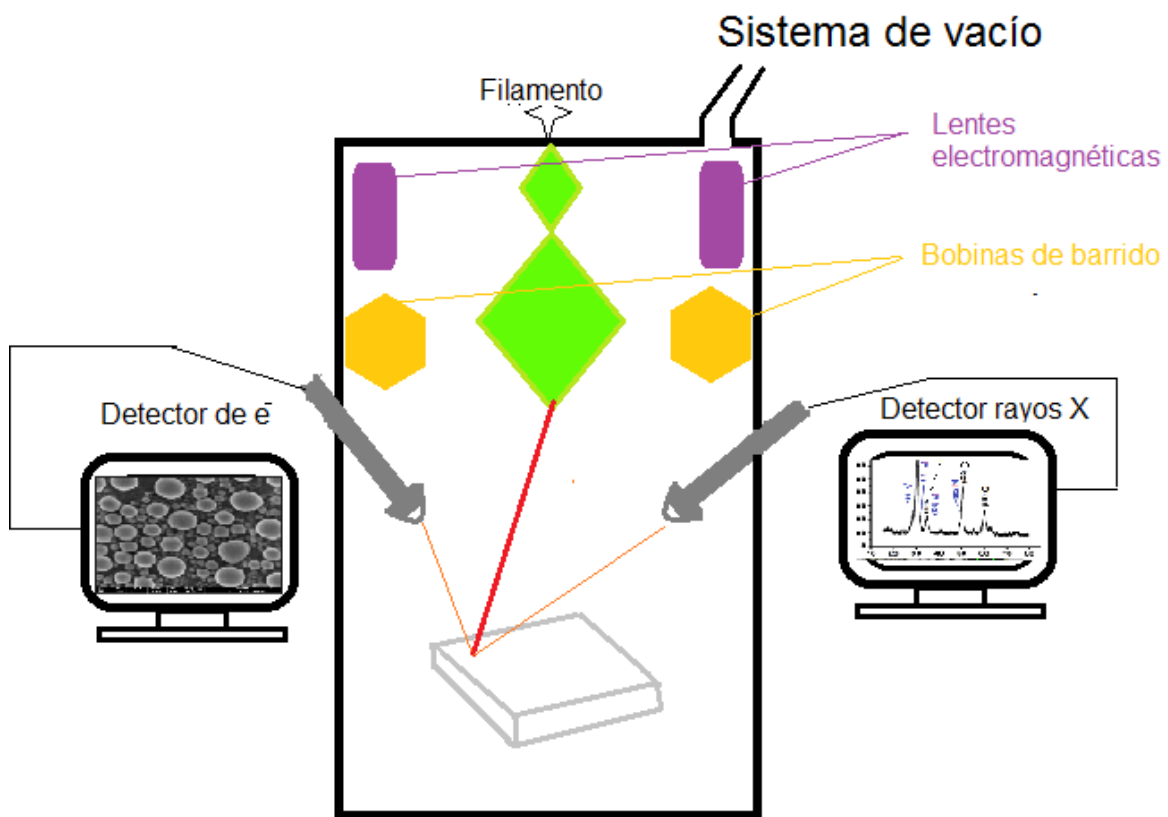


Fig. 3.11 Microscopio SEM

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía recorriendo la muestra y generando una imagen punto a punto de ella. Se tiene una superficie que es bombardeada por electrones, estos electrones emitidos en un punto son recolectados a través de detectores y son utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. Se Establece una relación de uno a uno entre la cantidad de electrones detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Repitiendo esta operación varias veces al barrer la muestra, se genera una imagen punto a punto que representa las características topográficas de su superficie.

Las radiaciones provenientes de la interacción de los electrones con la muestra nos dan información de algunas características de la muestra. Las emisiones características de cada muestra serán muy distintas, debido a que los elementos que la forman son muy diferentes [16] [15].

Los electrones retro dispersados, provienen de una región que se encuentra a  $0.5\mu\text{m}$  por debajo de la superficie. Por otro lado, los electrones secundarios provienen de una región 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra. La resolución que se logra con los electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor. Por lo tanto, si se quiere estudiar la superficie, se utilizan electrones secundarios para formar su imagen [12].

### **3.5 Microscopio Electrónico de Transmisión**

El microscopio electrónico de transmisión MET o en inglés TEM. (Transmission Electron Microscopy) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Cuenta con un filamento comúnmente de tungsteno, también conocido como emisor termoiónico. Dicho filamento es calentado con el fin de alcanzar el valor de la función de trabajo y así arrancar electrones de la superficie de metal.

Una vez desprendidos del filamento, los electrones son acelerados por medio de una diferencia de potencial, produciéndose así el haz de electrones requerido para

interactuar con la muestra. Los electrones acelerados con un voltaje pequeño se utilizan para analizar pruebas sensibles como por ejemplo las muestras biológicas. Mientras que los altos voltajes se utilizan para analizar muestras metálicas. Los electrones acelerados salen del cañón y son enfocados por las lentes magnéticas (condensadora y objetiva) cuya función es confinar a los electrones provenientes del filamento, de tal manera que el haz incida en la muestra con una extensión lo más pequeño posible, esto con el fin de obtener una mejor resolución. Después con las bobinas deflectoras se barre el estrecho haz de electrones, punto por punto y línea por línea. Una vez que el haz impacta sobre la muestra, la cual debe de ser muy delgada  $<100$  nm, los electrones secundarios y retro dispersados son expulsados de la muestra y se registran en los detectores que transforman la señal en una imagen. [17]

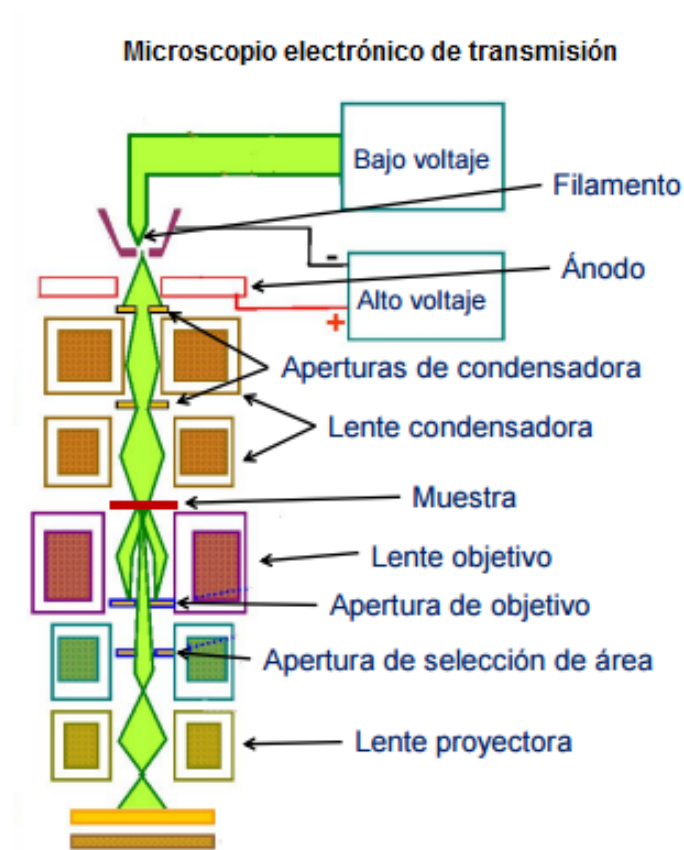


Fig. 3.12 Esquema del microscopio TEM



### 3.6 Técnica BET( Isotermas de adsorción de nitrógeno)

Para comprender esta técnica primero se requiere definir el concepto de adsorción.

El concepto de adsorción hace referencia al resultado de adsorber. Este verbo alude a la atracción y retención que realiza un cuerpo en su superficie de iones, átomos o moléculas que pertenecen a un cuerpo diferente. A través de la adsorción, un cuerpo logra capturar las moléculas de otro y mantenerlas en su propia superficie. De este modo, la adsorción se diferencia de la absorción, donde las moléculas penetran su superficie[ 18].

La adsorción puede llevarse a cabo de distintas maneras, de acuerdo al vínculo que establecen el adsorbato y el adsorbente.(La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente".) Existen tres tipos de adsorción tomando en cuenta la atracción que existe entre los dos componentes .

**Adsorción física:** se trata de aquella que tiene lugar debido a la fuerzas de Van der Waals. En este caso de este tipo de adsorción, no se fija la molécula adsorbida a un punto en particular de la superficie, y por esta razón tiene total libertad para moverse en la interfaz [19].

**Adsorción química:** tiene lugar cuando en los centros activos del adsorbente se produce la formación de enlaces químicos fuertes por parte del adsorbato [19].

**Adsorción por intercambio:** este tipo de adsorción se da cuando, a causa de la atracción electrostática en los puntos cargados de la superficie, los iones de una sustancia se concentran en la misma [19].

La técnica BET sirve para la caracterización de los sólidos, sus siglas derivan de los autores (Brunauer, Emmett y Teller) creadores de la ecuación particular que se

utiliza para determinar un El área específica superficial total (ecuación 9). Dicho parámetro expresa la relación entre el área total del catalizador y el peso de la misma cuyas unidades son unidades de área / unidades de masa.

Dicha técnica utiliza el principio desarrollado por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas; pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. la fisisorción o adsorción física se produce cuando un gas no polar, generalmente N<sub>2</sub>, se mantiene unido con un sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas y las moléculas en fase gaseosa. Realizando una serie de cálculos, se puede determinar la distribución de los poros. lo cual nos servirá para conocer como se encuentra la superficie de la muestra.

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \dots\dots\dots \text{Ec. 9}$$

En donde se tiene un volumen de gas  $V_a$  adsorbido a una presión  $P$ , la presión de saturación del adsorbato  $P_0$  se tienen también dos constantes  $V_m$ , que es el volumen correspondiente a la monocapa y  $C$  que viene dado por la ecuación  $C = A \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}$  siendo  $A$  una constante  $E_1$  el calor medio de adsorción en la primera capa,  $E_L$  el calor de licuefacción del adsorbato [18] [19]

Al representar gráficamente  $\frac{P}{V_a(P_0 - P)}$  frente a  $\frac{P}{P_0}$  se obtendrá una línea recta, a partir de la cual (pendiente y ordenada al origen )se deducirán los correspondientes valores de  $V_m$  y  $C$  [18] [20] [21]

# Capítulo 4. Resultados y discusión.

## 4.1. Difracción de rayos X y tamaño de grano

La solución con un pH de 13, sin hacerle ningún lavado, se dividió en dos partes iguales. La primera parte (muestra A) se colocó en una parrilla y se calentó a 150°C hasta que el agua se evaporó y sólo quedó un polvo. Mientras que la otra parte (muestra B) se introdujo en el porta muestras y se le realizó el proceso descrito en el capítulo 2, quitando la parte de los lavados. La figura 4.1.1a muestra el difractograma correspondiente a la parte de la solución que no se lavó y no se introdujo en el porta muestras, en esta imagen se observa que se obtiene cloruro de sodio y los granos tienen como direcciones preferenciales de crecimiento (111), (200), (220), (222). Por otro lado, la figura 4.1.1b corresponde al difractograma de la parte de la solución que se introdujo en el porta muestras, en ella se observa que se obtuvo tanto cloruro de sodio como óxido de circonio y los granos del óxido de circonio tienen direcciones preferenciales de crecimiento (111), (200), (220), (311) y el cloruro de sodio sigue teniendo las mismas direcciones que en la figura 4.1.1a.

Muestra	Composición	pH final	Lavado	Tratamiento térmico	Temperatura tratamiento	Tiempo
A	2g de tetracloruro de circonio / .66g de hidróxido de sodio	13	no	secado	150°C	2h
B	2g de tetracloruro de circonio / .66g de hidróxido de sodio	13	no	hidrotermal	200°C	2h

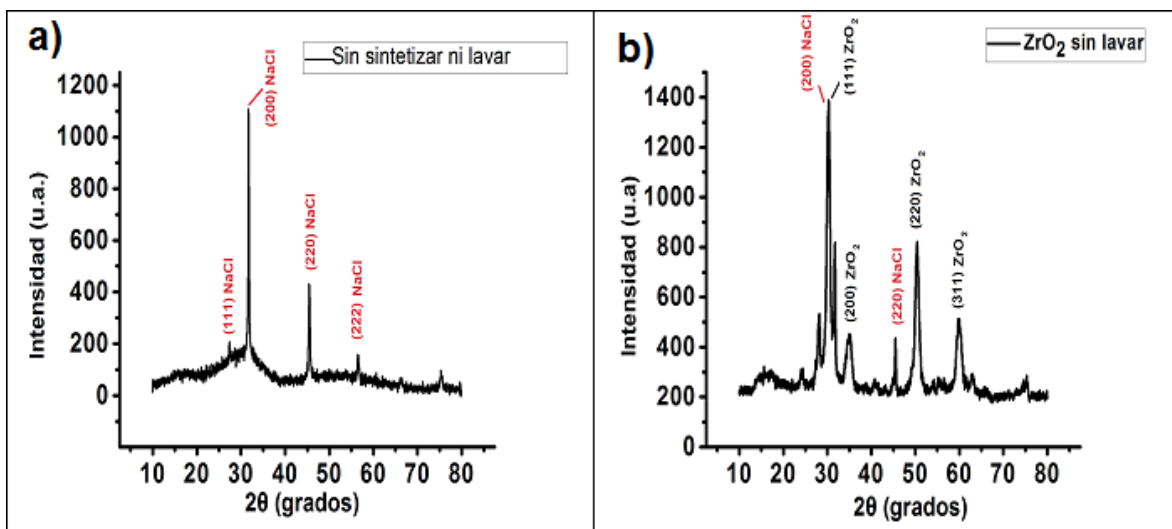


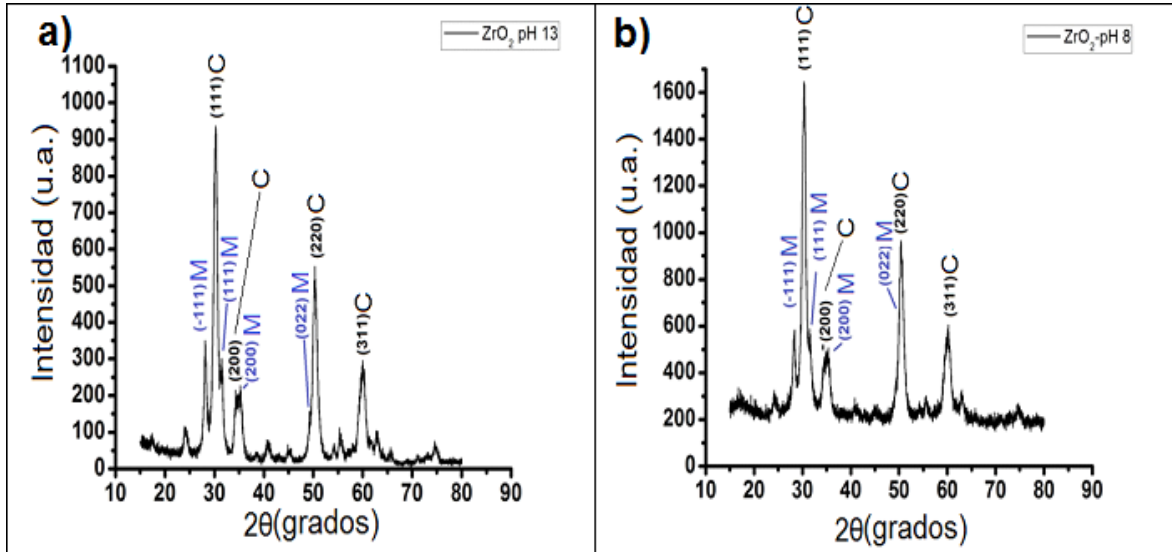
Fig. 4.1.1 a) Difractograma correspondiente a la solución con pH 13 sin sintetizar mediante el proceso hidrotérmal y sin lavar, solo se obtuvo cloruro de sodio. b) Difractograma de la solución con pH 13 sintetizada y sin lavar (sólo secado), se obtuvo cloruro de sodio y óxido de circonio.

De los resultados anteriores, se observa que es importante realizar lavados a la solución, de lo contrario no es posible obtener circonia pura. El residuo de sal no se logra remover con la síntesis hidrotérmal, ya que como se explicó en el capítulo uno, la síntesis hidrotérmal vuelve solubles iones insolubles como el hidronio y el hidróxido. Por lo tanto los lavados son necesarios para eliminar el cloruro de sodio del Circonio.

Las figuras 4.1.2a y 4.1.2b corresponden a los difractogramas cuando a las soluciones precursoras se les realizaron 5 lavados previos a la realización de la síntesis hidrotérmal y el polvo que se obtuvo se mantuvo a temperatura ambiente. La figura 4.1.2a muestra al difractograma de la solución con un pH de 13. En éste, se observa que se obtuvieron dos de las tres fases cristalográficas de la circonia. La fase cúbica tiene su mayor intensidad de crecimiento de grano en las direcciones (111), (220), (311) mientras que la fase monoclinica presenta una mayor intensidad en las direcciones  $(\bar{1}11)$ , (111), (200). El difractograma de la figura 4.1.2b muestra nuevamente las fases cristalográficas obtenidas del circonio para la solución con un pH de 8. Al igual que en el difractograma correspondiente a la circonia con un pH de 13 se obtuvieron solo las fases monoclinica y cúbica.

En la fase monoclinica los granos crecen con mayor intensidad en las direcciones  $(\bar{1}11)$ ,  $(111)$ ,  $(200)$  y en la fase cúbica en las direcciones  $(111)$ ,  $(220)$ ,  $(311)$ .

Por lo tanto se observa que la no existe un cambio significativo en las direcciones de crecimiento del grano y en las fases cristalinas del circonio al cambiar el pH de la solución, pero si muestra un cambio significativo respecto a la *fig. 4.1.1*, ya que con los lavados se obtiene óxido de circonio puro.



*Fig 4.1.2. a) Difractograma correspondiente a la solución con pH 13 sintetizada. En ella se observan las fases cúbica y monoclinica del circonio. b) Difractograma de la solución con pH 8, también se observan solo las fases cúbica y monoclinica.*

De la circonia obtenida con un pH de 13 se tomaron dos muestras de 1g cada una, la primera se calentó durante un día y medio a una temperatura de 80°C y la segunda a una temperatura de 1100°C. Después se les realizó difracción de rayos “X” obteniendo los difractogramas que se muestran en las figuras 4.1.3a y 4.1.3b, respectivamente. A una temperatura de 80°C se siguen observando las fases monoclinica y cúbica con un crecimiento de grano similar al del pH 13 a una temperatura ambiente, pero a una temperatura de 1100°C desaparece la fase cúbica y sólo se obtiene la fase monoclinica, además el pico que corresponde al plano  $(200)$  deja de ser la tercera con mayor intensidad dejando ese sitio a la dirección  $(\bar{2}21)$ . Por otro lado, las direcciones  $(\bar{1}11)$  y  $(111)$  siguen siendo los picos de mayor intensidad.

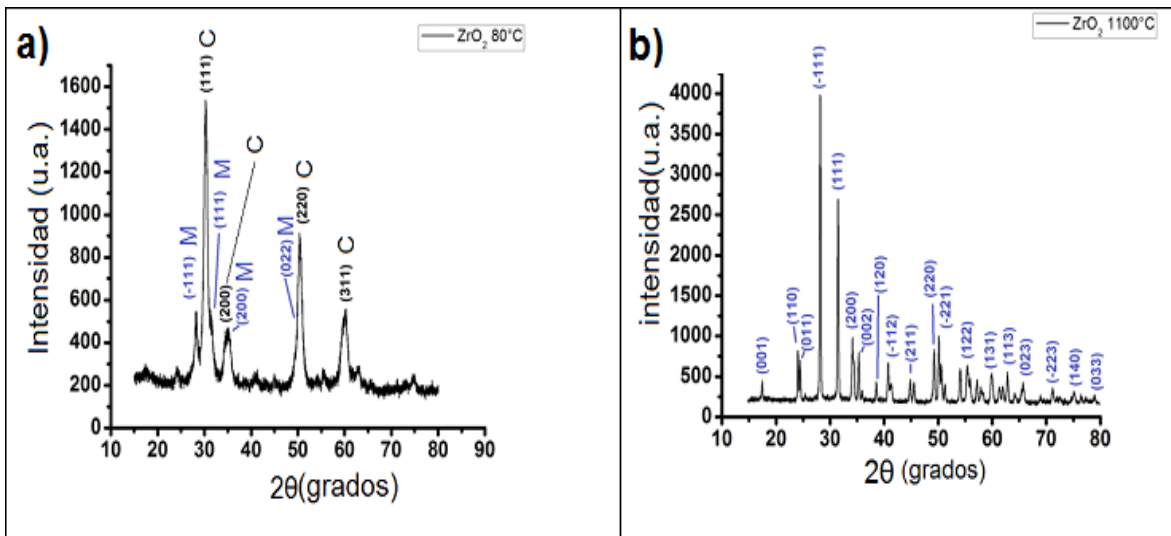


Fig 4.1.3. a) Difractograma correspondiente a la muestra que se calentó un día y medio a una temperatura de 80°C en el cual se observan la fase cúbica y monoclinica del óxido de circonio. b) Difractograma correspondiente a la muestra que se calentó a 1100°C en el cual se observa que se eliminó la fase cúbica quedando únicamente la fase monoclinica pura.

Para calcular el tamaño de grano se utilizó la fórmula de Scherrer (ecuación 8) y los difractogramas con el ancho de banda. La tabla 4.1 corresponde a los tamaños de grano máximo y mínimo obtenidos para cada una de las muestras. En cuestión de la circonia con un pH de 13 se observa que el tamaño de grano se encuentra entre 7.773 nm y 17.204 nm. Cuando se cambia el pH a 8 el tamaño de grano disminuye y este se encuentra entre 5.803 nm y 8.626 nm. Se sabe que al calentar un material existe un proceso de crecimiento de grano; lo cual se observa en estos sistemas en el tamaño máximo de la circonia que se calentó a una temperatura de 80°C ya que se tuvo un aumento de más de 4 nm mientras que en la que se calentó a 1100°C se tuvo un aumento mucho más significativo. Lo importante de la segunda es que aunque el tamaño de grano aumentó en más de tres veces, los granos siguen perteneciendo a la escala nanométrica y la muestra presenta una única fase, la monoclinica.

Muestra	Ángulo ( $2\theta$ )	FWHM ( $^{\circ}$ )	Tamaño de grano (nm)
ZrO <sub>2</sub> pH13 a temperatura ambiente	28.372 $^{\circ}$	0.529	17.204
	50.500 $^{\circ}$	1.255	7.773
ZrO <sub>2</sub> pH 8 a temperatura ambiente	35.360 $^{\circ}$	1.596	5.803
	50.300 $^{\circ}$	1.130	8.626
ZrO <sub>2</sub> pH 13 a 80 $^{\circ}$ C	31.620 $^{\circ}$	0.430	21.326
	60.060 $^{\circ}$	1.464	6.962
ZrO <sub>2</sub> pH 13 a 1100 $^{\circ}$ C	17.425 $^{\circ}$	0.201	44.411
	62.823 $^{\circ}$	0.284	36.404

Tabla 4.1.-Tamaño de grano para el circonio a diferente pH y para diferentes temperaturas.

A continuación se especifica cómo se obtuvieron los tamaños máximo y mínimo de granos para el óxido de circonio con un pH de 8. Los demás valores se obtuvieron de la misma forma.

Se utilizó la fórmula de Scherrer la cual se muestra en la Ec.8 y se sustituyeron los valores de la constante ( $K=1$ ), la longitud de onda que se utilizó que corresponde a la del cobre ( $\lambda = 1.54 \times 10^{-10} m$ ), el ensanchamiento de banda correspondiente (FWHM) que para el primer caso es  $1.130^{\circ}$ , el cual se multiplicó por un factor de conversión que hace que los grados se transformen a radianes, esto con el fin de obtener un número que solo tenga dimensiones de longitud, no de longitud sobre grado y, por último, se sustituyó el valor del doble del ángulo y se dividió entre dos, ya que recordemos, el difractograma nos da,  $2\theta$ , y lo que se busca es  $\theta$ . Entonces:

$$\tau_{50.300^\circ} = \frac{1.54 \times 10^{-10} \text{ m}}{(1.130^\circ) \left( \frac{\pi \text{ rad}}{180^\circ} \right) \cos \left( \frac{50.300^\circ}{2} \right)} \dots\dots\dots \text{Ec. 10}$$

$$\therefore \tau = 8.626 \text{ nm} \dots\dots\dots \text{Ec.11}$$

Haciendo lo mismo para el otro valor de FWHM reportado en la tabla 4.1, se tiene que:

$$\tau_{35.360^\circ} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{1.54 \times 10^{-10} \text{ m}}{(1.596^\circ) \left( \frac{\pi \text{ rad}}{180^\circ} \right) \cos \left( \frac{35.360^\circ}{2} \right)} \dots\dots\dots \text{Ec.12}$$

$$\therefore \tau = 5.803 \text{ nm} \dots\dots\dots \text{Ec.13}$$

## 4.2. SEM y TEM

Para conocer la morfología del óxido de circonio, se utilizó Microscopía Electrónica de barrido. Como el óxido de circonio obtenido con la solución que tenía un pH de 13 y el que provenía de un pH de 8 a temperatura ambiente muestran las mismas fases cristalográficas del óxido de circonio. A continuación se muestran las morfologías del óxido de circonio que provenía de la síntesis con un pH de 13 figuras 4.2.1 y 4.2.2.



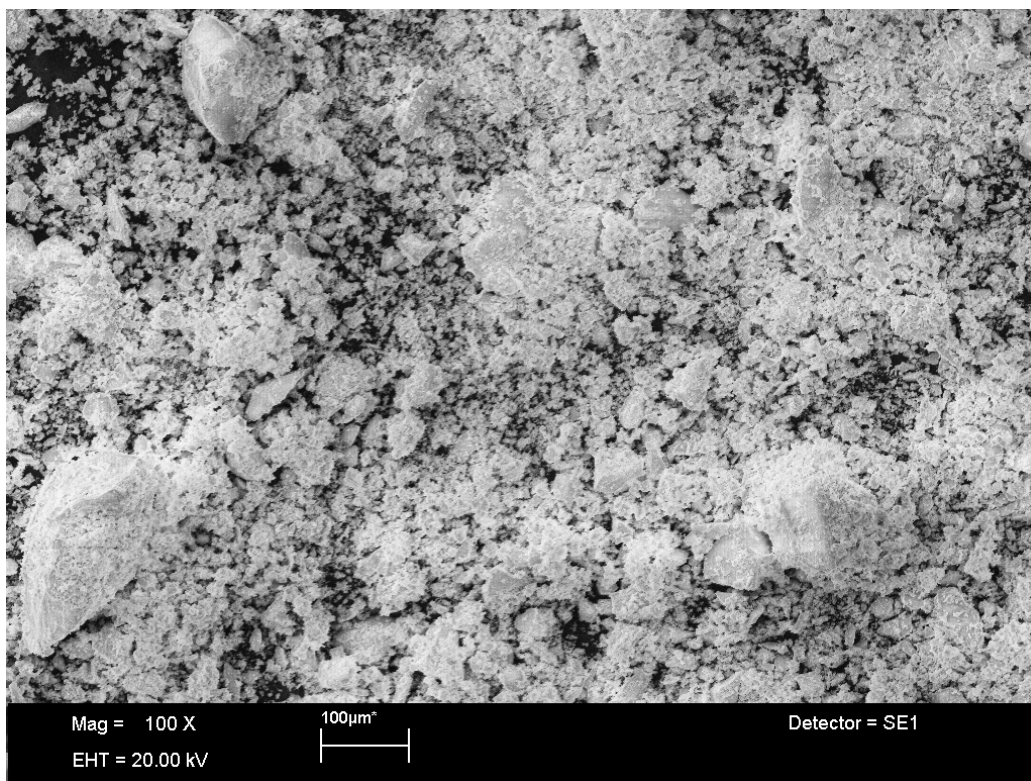


Fig. 4.2.1. Micrografía del óxido de circonio proveniente de una solución con un pH 13 a un aumento de 100X.

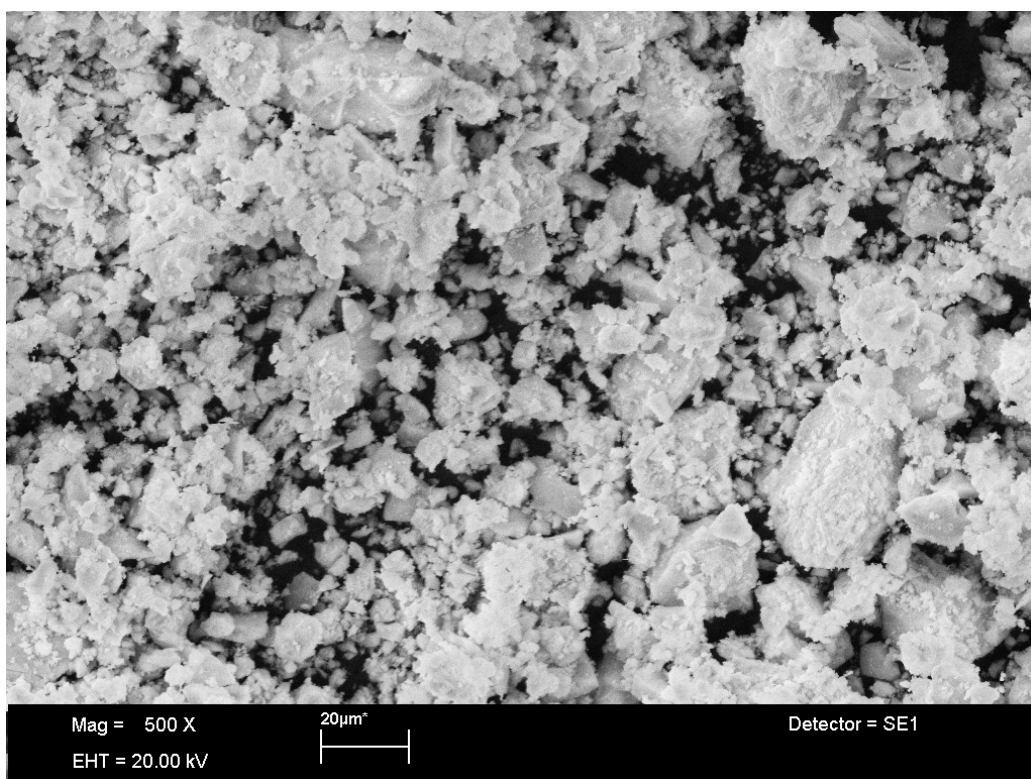


Fig. 4.2.2. Micrografía del óxido de circonio proveniente de una solución con un pH 13 a un aumento de 500X

En estas morfologías se observa que se formaron aglomerados de cristales y que existe espacio entre ellos; Para determinar tanto el diámetro de los aglomerados como el espacio que existe entre ellos, se utilizó la micrografía con un aumento de 2000 X, la cual se muestra en la figura 4.2.3a y se analizó con el programa ImageJ®.

El análisis de los aglomerados se hizo en dos grupos, el primer grupo consistió en los cúmulos de circonia con diámetro menor a 5000 nm y el segundo consistió en los cúmulos con diámetro mayor a 5000 nm. Se realizó un histograma para los dos grupos, se obtuvo el promedio y se utilizó una curva de Lorentz para plasmar la distribución relativa.[ ]

Los cúmulos de circonia mayores a 5000 nm, presentaron un promedio de 12656.2188 nm, mientras que el promedio de los cúmulos menores a 5000 nm, fue de 1849.6 nm. La porosidad se obtuvo midiendo la distancia que existe entre dos aglomerados consecutivos. El promedio de dicha porosidad fue de 2422.94306 nm. Lo anterior se muestra en las figuras 4.2.3b, 4.2.3c y 4.2.3d.

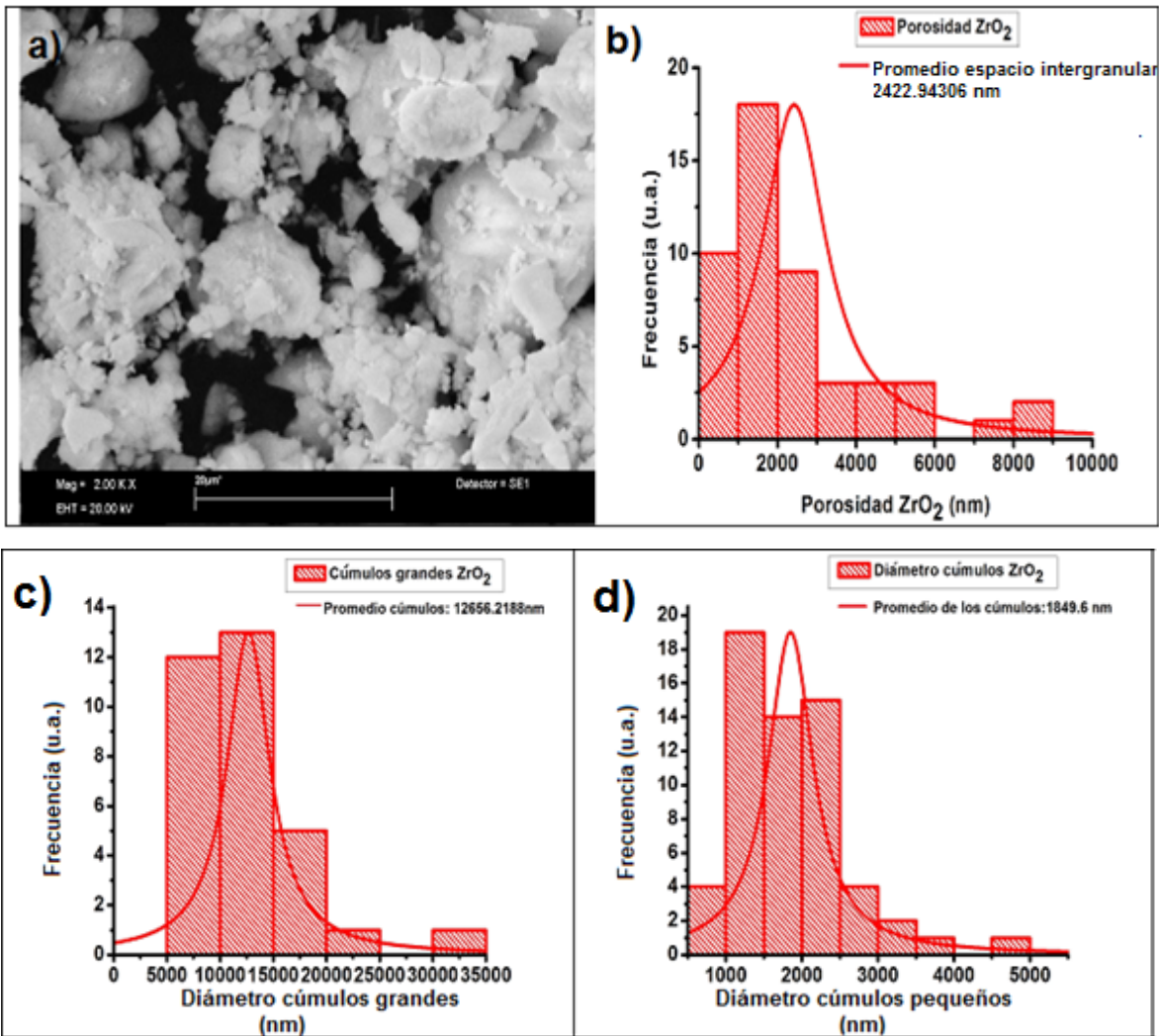


Fig 4.2.3. a) Micrografía de óxido de circonio con un aumento de 2000X. b) Histograma correspondiente al espacio intergranular, mostrando un promedio de 2422.94306. c) Histograma correspondiente a los cúmulos grandes de ZrO<sub>2</sub>, el promedio es de 12656.2188 nm. d) Histograma correspondiente al diámetro de los cúmulos pequeños de ZrO<sub>2</sub>, el promedio es de 1849.6 nm.

En la imagen 4.2.4 a) se muestra la micrografía obtenida por TEM de ZrO<sub>2</sub> con una diferencia de potencial de 100kV y un aumento de X150k, después se midieron los cúmulos con el software ImageJ y se ingresaron los datos de 30 mediciones a un software estadístico para obtener el histograma correspondiente y la curva de Lorentz mostrados en la imagen 4.2.4 b) , obteniendo un tamaño promedio para los cúmulos de 10.4782nm. Considerando el resultado obtenido por difracción de rayos X para el tamaño de grano, se puede considerar que en la imagen 4.2.4 a) se están observando los granos.

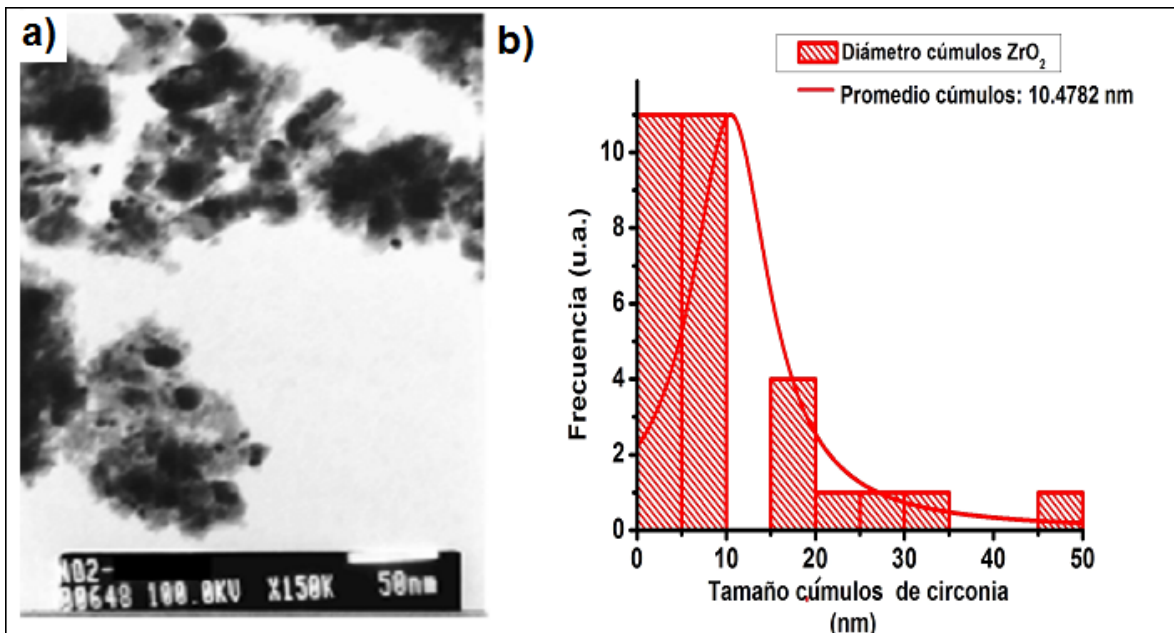


Fig 4.2.4. a) Imagen TEM de óxido de circonio con una diferencia de potencial de 100 kV y un aumento de X150K. b) Histograma correspondiente a los tamaños de cúmulos de circonia de la imagen 4.2.2 a), arrojando un promedio de cúmulo de 10.4782 nm.

Utilizando el patrón de difracción obtenido por Microscopía Electrónica de Transmisión, se midieron los radios en el negativo, de tablas se obtuvo que un voltaje de 100 kV corresponde a una longitud de onda de  $0.037013 \times 10^{-10} m$  y sabiendo que para este caso  $L = 100 \text{ cm}$ , se utilizó la Ec. 14 y se obtuvieron las distancias interplanares. Con estas distancias y las tarjetas correspondientes a las fases del óxido de circonio cúbica y monoclinica, se hallaron los índices de Miller. En la imagen dos se observa cuáles son las direcciones preferenciales de crecimiento. Para la fase monoclinica se obtuvieron los índices de Miller (111), (220), (310), mientras que para la fase cúbica se obtuvieron los índices (200), (211), (113).

$$rd = \lambda L \dots \dots \dots \text{Ec. 14}$$

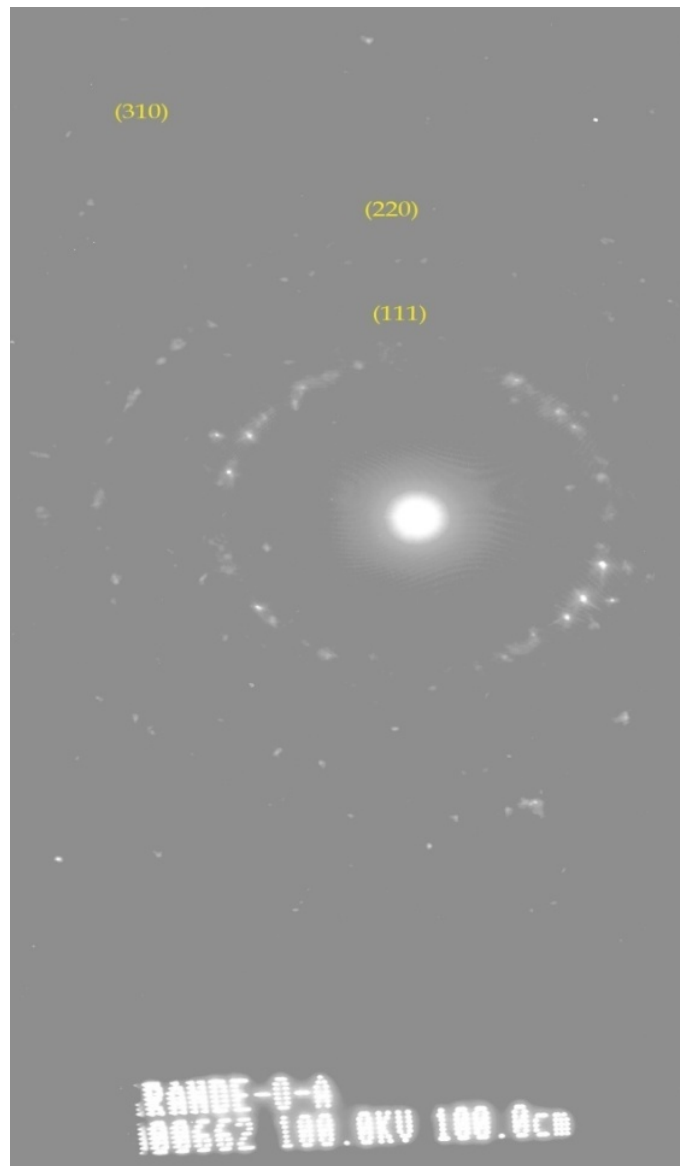


Fig. 4.2.5 Imagen correspondiente al patrón de difracción del  $ZrO_2$  en su fase monoclinica. Para el primer anillo  $r=12.92\text{mm}$ , para el segundo anillo  $r=20.82\text{mm}$  y para el tercer anillo  $r=23.24\text{mm}$ .

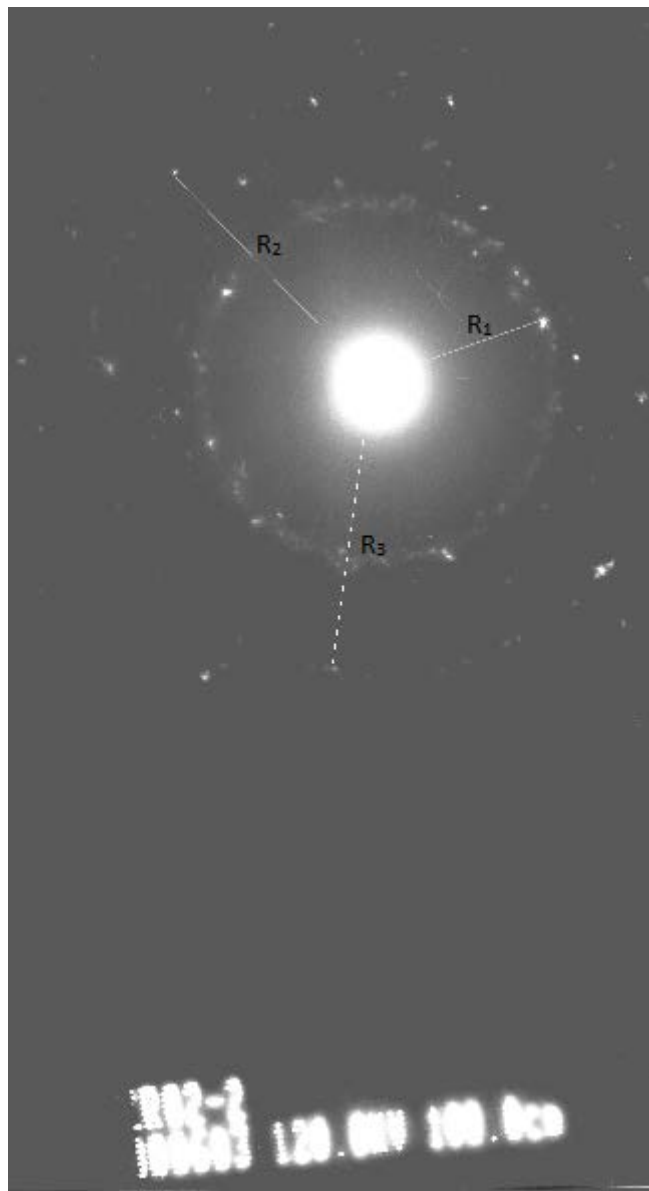


Fig. 4.2.6 Imagen correspondiente al patrón de difracción del  $ZrO_2$  en su fase cúbica. Para el primer anillo  $R=30.3$  mm, para el segundo anillo  $r=18.715$  mm y para el tercer anillo  $R=15.698$  mm, con direcciones preferenciales de crecimiento  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 2\ 0)$  y  $(3\ 1\ 1)$  respectivamente.

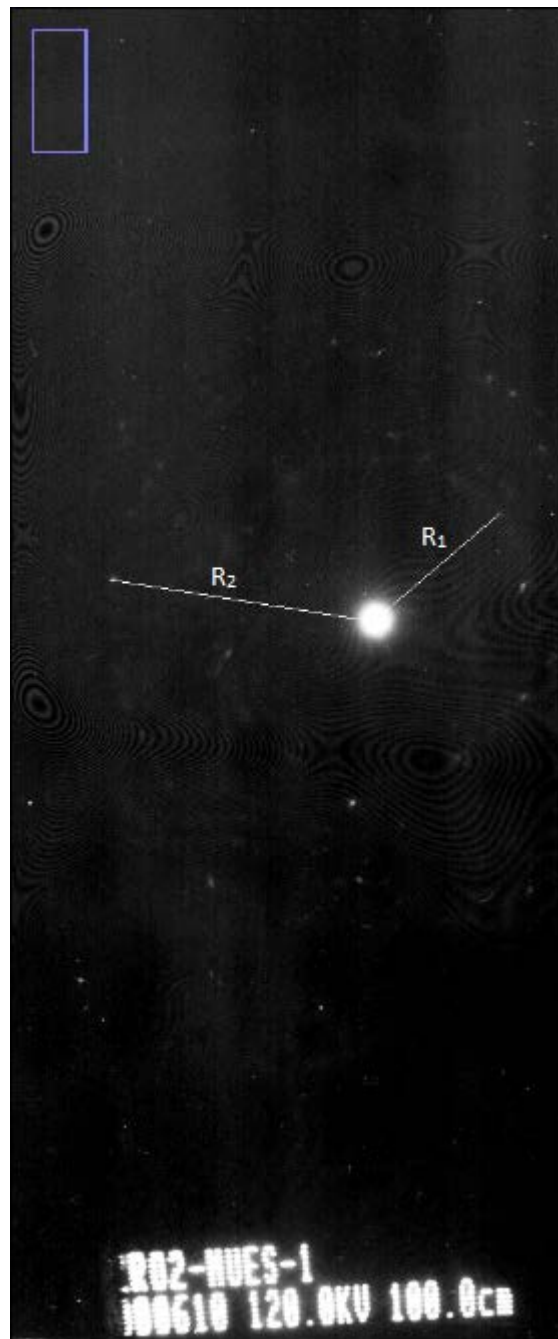


Fig. 4.2.7 Imagen correspondiente al patrón de difracción del  $ZrO_2$ .monoclínica, Para el primer anillo  $r=10.86$  mm, para el segundo anillo  $r=17.80$  mm con direcciones preferenciales de crecimiento  $(-1\ 1\ 1)$  y  $(-1\ 2\ 2)$  respectivamente.

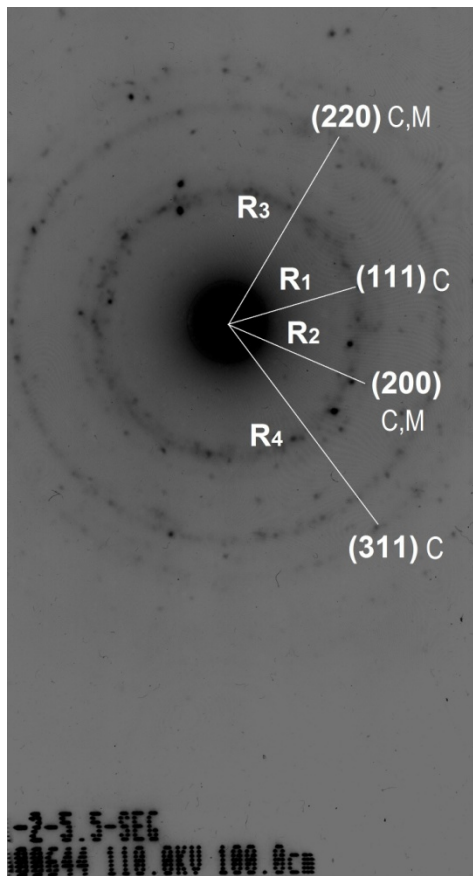


Imagen correspondiente al positivo del patrón de difracción del  $ZrO_2$  en su fase cúbica y monoclinica con los siguientes radios;  $R_1=1.18\text{cm}$ ,  $R_2=1.35\text{cm}$ ,  $R_3=1.84\text{cm}$  y  $R_4=2.27\text{cm}$  para  $R_1$  y  $R_4$  se encuentra presente únicamente la fase cúbica en cambio para los radios  $R_2$  y  $R_3$  se encuentra presente tanto la fase cúbica como monoclinica.



### 4.3. Isotermas de adsorción-desorción y análisis BET

Para la prueba de adsorción y desorción de nitrógeno se utilizó la máquina Minisorp II de la compañía BEL- Japan. El peso de la muestra de óxido de circonio fue de  $0.3581\text{g} \pm 0.00005\text{g}$ , la temperatura de adsorción fue de  $77\text{K}$ , la presión de vapor saturado fue de  $81.741\text{ kPa}$  y el área de sección transversal de adsorción fue de  $0.162\text{ nm}^2$ . La figura 4.3.1, representa la gráfica de las isotermas de adsorción y desorción, para el óxido de circonio, en ella se observa una histéresis. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC la histéresis se produce por una porosidad y comparando con las curvas de la clasificación, la curva que se obtuvo corresponde a una del tipo IV, es decir, existe porosidad y se encuentra en el orden de los mesoporos (mayores a  $2\text{ nm}$  y menores a  $50\text{ nm}$ ).

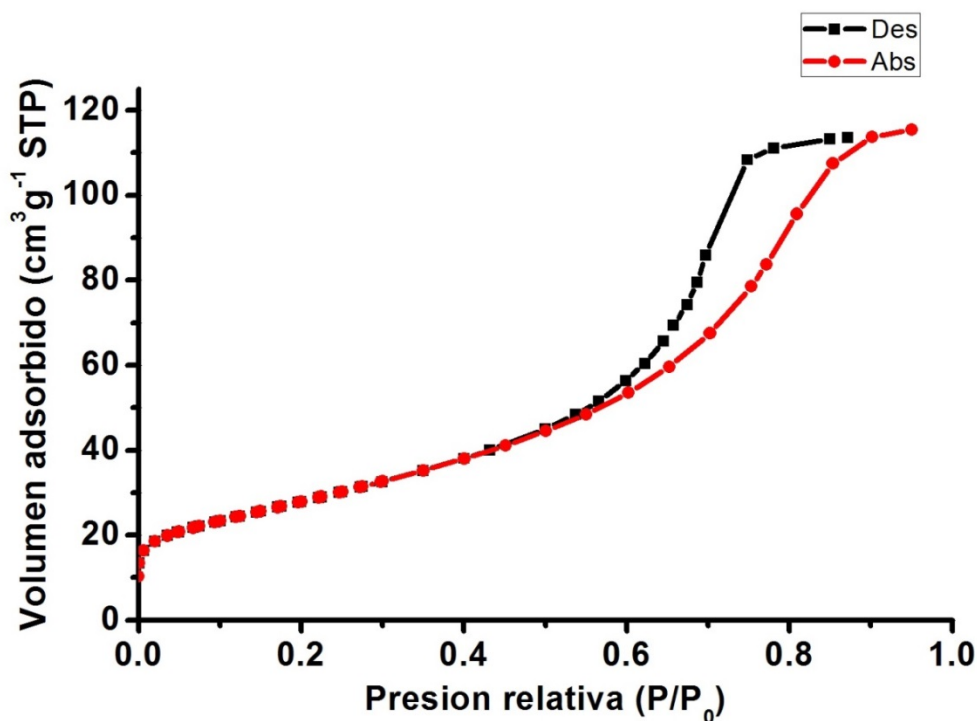


Fig.4.3.1. Isotermas de adsorción y desorción del circonio.

La figura 4.3.2a, muestra la curva correspondiente a la distribución de tamaño de poro, mientras que la figura 4.3.2b corresponde a la llamada gráfica de BET. De la primera gráfica se obtuvo el tamaño promedio de poro y de la segunda se obtuvieron propiedades como el área superficial BET, el área y el volumen del

mesoporo por unidad de masa, etc., valores que se presentan en la tabla 4.3.1. Además se obtuvo la ecuación BET.

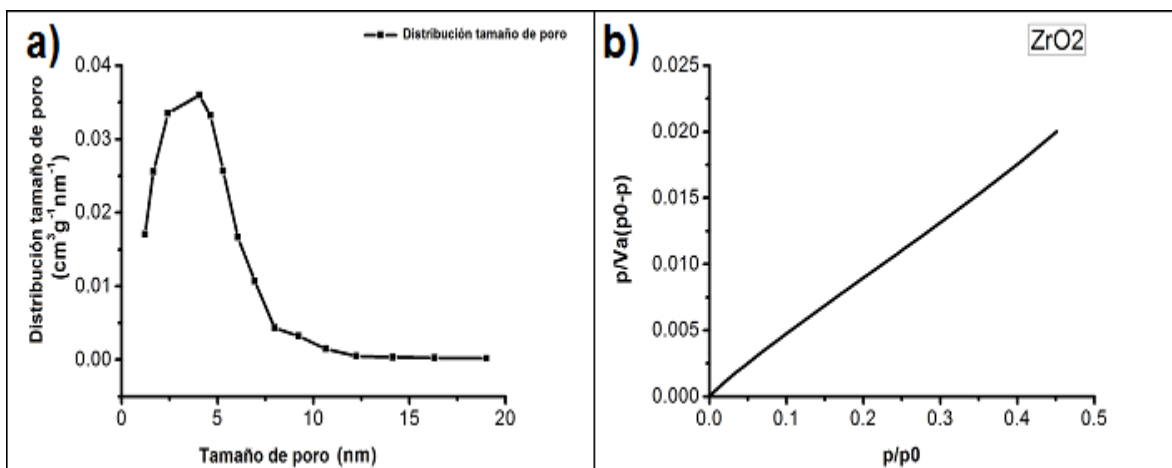


Fig4.3.2. a) Curva correspondiente a la distribución de tamaño de poro para la circonia. b) Curva BET para el óxido de circonio.

Propiedad	Símbolo	Valor
Tamaño promedio de poro		7.1 nm ± 0.7 nm
Volumen total del mesoporo a $\frac{P}{P_0} = .950$	$V_p$	$0.1786 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \pm 0.017 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Área del mesoporo	$a_p$	$109.29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Pico de distribución del mesoporo	$r_{p \text{ peak}}$	$4.04 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$
Área superficial BET	$a_{s, \text{BET}}$	$100.86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Tabla 4.3.1 Cálculo de los parámetros obtenidos mediante la técnica BET

Se sabe que la ecuación BET es Ec.9 :

Por otra parte los valores  $v_m = 23.173 \frac{cm^3}{g}$  y  $C=100.69$  se obtuvieron del análisis

de la curva BET, entonces, sustituyendo en la Ec.4.3.1, se obtiene que:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{(23.173)(100.69)} + \frac{100.69 - 1}{(23.173)(100.69)} \left( \frac{p}{p_0} \right) \dots\dots\dots Ec.15$$

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = 4.3 \times 10^{-4} + 4.27 \times 10^{-2} \left( \frac{p}{p_0} \right) \dots\dots\dots Ec.16$$

## Conclusiones:

Los resultados obtenidos en esta tesis por medio de la difracción de rayos X nos mostraron la importancia de los lavados en la síntesis hidrotermal para eliminar los excedentes de cloruro de sodio. Además en los sistemas lavados de pH8 y 13 se pudo observar las fases monoclinica y cúbica, y al modificar la temperatura en la síntesis de 80°C A 1100°C se eliminó la fase cúbica teniendo únicamente la fase monoclinica. Con la fórmula de Scherrer y la información dada por el difractograma se confirmó que se obtuvo óxido de circonio nano estructurado.

Se observó que las variaciones en las concentraciones de tetracloruro de circonio y de hidróxido de sodio, no afectaron las fases obtenidas de óxido de circonio pero el aumento de este último si influyó en la cantidad total de circonia obtenida.

Por la técnica SEM se estudió la morfología superficial y nos mostró los aglomerados que se formaron y a partir de aquí se midieron estos últimos y se cuantificó el espacio intergranular.

Mediante la técnica TEM se observaron los cúmulos, los cuales al medirlos dio un valor muy cercano al calculado con la ecuación de Scherrer para el tamaño de grano, por lo cual se concluye que estos cúmulos eran los granos observados en la micrografía; además, al ver los negativos del TEM se corroboró que el patrón de difracción correspondía a una estructura cristalina y con estos negativos se obtuvieron las distancias interplanares y las direcciones preferenciales de crecimiento de los granos.

Por otra parte la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno nos arrojó una curva que muestra una histéresis producto de la mesoporosidad del óxido de circonio y con la curva BET se comprobó el tamaño promedio de dichos mesoporos, además se obtuvieron algunas propiedades como el área superficial BET, el área y el volumen del mesoporo por unidad de masa.

Se concluye que el método de síntesis hidrotermal utilizando como reactivos tetracloruro de circonio y el hidróxido de sodio, es un método eficiente para obtener óxido de circonio puro , a una escala nanométrica y mesoporoso.

## Bibliografía:

- [1] Carrasco L . (1996). El virus del sida un desafío pendiente. Universidad Autónoma de Madrid: Hélice.
- [2] Salazar A., Sandoval A.& Armendariz J.. (2013). Biología molecular. Fundamentos y aplicaciones. Madrid: McGraw Hill.
- [3] Muñoz, J. An overview of zirconia ceramics-structure, properties and applications. IF, UNAM.
- [4] Poole C, Owens F. (2007). Introducción a la nanotecnología . España: Reverté.
- [5] Cornejo, L. (2016). El porqué las diferentes propiedades de las nano partículas - Nuevas Tecnologías y Materiales. [online] Nuevas Tecnologías y Materiales. Available at: <http://nuevatecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/> [Accessed 27 Nov. 2016].
- [6] Askeland D, Phulé P. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. Missouri: Thompson.
- [7] Albanes E., Calderon R, Alvarez M, García M and Alvarez O. (2014). Caracterización de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> obtenidas por la Técnica De Síntesis Hidrotermal. Maestría. UNAM.
- [8] Holleman, A., Wiberg, E., Wiberg, N., Eagleson, M., Brewer, W. and Aylett, B. (2001). Inorganic chemistry. 1st ed. San Diego: Academic Press.
- [9] Cotton, F. and Wilkinson, G. (1995). Química inorgánica avanzada. 1st ed. México: Limusa.
- [10] Mesa, J. (2017). [online] Available at: [http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA\\_1\\_007.pdf](http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA_1_007.pdf) [Accessed 7 Nov. 2016].
- [11] Aguilar, V. (2014). Desarrollo y aplicación de difracción y fluorescencia de Rayos X in situ para la caracterización de materiales, Instituto de investigación en materiales. Maestría. UNAM.
- [12] Calderón R. Síntesis y caracterización de películas luminiscentes de óxido de circonio elaboradas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y activadas

ópticamente por iones de tierras raras. (2017). Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM.

[13] Albarrán D., Síntesis y caracterización estructural de óxido de circonio dopado con disprosio ( $ZrO_2:Dy^{3+}$ ) preparado con la técnica de co-precipitación, Instituto de Investigación en Materiales, Maestría. UNAM.

[14] Instituto de Investigación en Materiales (2017). Técnica para la caracterización de materiales. IIM UNAM.

[15] Trivinho, F, Guimarães & Pereira, E, Zirconium oxide anodic films: Optical and structural properties, Chemical Physics Letters, (2008)

[16] Yacamán, M. and Reyes, J. (1995). Microscopía electrónica . 1st ed . México: Fondo de Cultura Económica.

[17] Baez, A. (2017). Síntesis mediante rocío pirolítico, y caracterización de películas luminiscentes de óxido de circonio, activadas ópticamente por iones de  $Dy^{3+}$  depositadas a partir de precursores orgánicos e inorgánicos. Doctorado. IIM, UNAM.

[18] Martín J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante

[19] Julián Pérez Porto y Ana Gardey. Publicado: 2015. Actualizado : 2016. (<http://definicion.de/adsorción/>).

[20] Valencia J., Arias & Ipial O. (2016). Metalografía (Cristalografía). Noviembre, 2016, de Universidad tecnológica de Pereira Sitio web: <http://blog.utp.edu.co/metalografia/3-cristalografia/>

[21] F.Ramos, M. García Hipólito, C. Alejo O. & Alvarez C. Growth and cathodoluminescent characteristics of blue emitting cerium - doped zinc aluminate layers synthesized by spray pyrolysis technique, Physica Status Solidi. (2004)

[22] Company FEI,(2012). Microscopy, All you wanted to know about Electron

[23] D. Jaque. Nanoparticles for photothermal therapies, Nanoscale. (2014)

[24] Brunauer S., Emmett, P.H., Teller, E. J. Am. Chem. Soc., Vol. 60.

[25] Douglas A. Introducción a la Química Analítica. Ed. Reverte 1986. Cap. 7

# Anexo Tablas de patrones de difracción

Pattern: 00-037-1484		Radiation = 1.540600			Quality: High		
<p>ZrO<sub>2</sub></p> <p>Zirconium Oxide</p> <p><b>Also called:</b> zirconium dioxide, Baddeleyite, syn, zirkite, zirconia</p>		<p><b>2θ</b></p> <p><b>i</b></p> <p><b>h</b></p> <p><b>k</b></p> <p><b>l</b></p>					
<p><b>Lattice:</b> Monoclinic</p> <p><b>S.G.:</b> P21/a (14)</p> <p><b>a</b> = 5.31290</p> <p><b>b</b> = 5.21250</p> <p><b>c</b> = 5.14710</p> <p><b>ab</b> = 1.01926</p> <p><b>cb</b> = 0.98745</p>		<p><b>Mol. weight</b> = 123.22</p> <p><b>Volume [CD]</b> = 140.70</p> <p><b>Dx</b> = 5.817</p> <p><b>beta</b> = 99.22</p> <p><b>Z</b> = 4</p> <p><b>l/Cor</b> = 2.60</p>					
<p><b>Sample source or locality:</b> Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300° for 48 hours.</p> <p><b>Additional pattern:</b> To replace 00-013-0307 and 00-036-0420 and validated by calculated pattern 0 024-1185.</p> <p><b>Analysis:</b> Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf, Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti.</p> <p><b>General comments:</b> Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.</p> <p><b>Structure:</b> The structure of ZrO<sub>2</sub> (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2).</p> <p><b>Color:</b> Colorless</p> <p><b>Polymorphism:</b> There are a number of polymorphic forms of ZrO<sub>2</sub> stable at different temperatures and pressures.</p> <p><b>Additional pattern:</b> See ICSD 18190 (PDF 01-072-1669); 15983 (PDF 01-072-0597); 26498 (PDF 01-074-0815); See ICSD 60903 (PDF 01-078-0050).</p> <p><b>Temperature of data collection:</b> The mean temperature of the data collection was 25.5°.</p> <p><b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>		<p>17.419 3 0 0 1</p> <p>24.048 14 1 0 1</p> <p>24.441 10 0 1 1</p> <p>28.175 100 -1 1 1</p> <p>31.468 88 1 1 1</p> <p>34.160 21 2 0 0</p> <p>34.383 11 0 2 0</p> <p>35.300 13 0 0 2</p> <p>35.900 2 -2 0 0</p> <p>38.396 1 -2 1 0</p> <p>38.541 4 1 2 0</p> <p>39.411 1 0 1 2</p> <p>39.990 1 -2 1 1</p> <p>40.775 12 -1 1 2</p> <p>41.150 5 2 0 1</p> <p>41.374 5 -1 2 1</p> <p>44.876 7 2 1 1</p> <p>45.522 6 -2 0 2</p> <p>48.949 2 -2 2 0</p> <p>49.266 18 2 2 0</p> <p>50.116 22 0 2 2</p> <p>50.559 13 -2 2 2</p> <p>51.193 5 -1 2 2</p> <p>54.104 11 0 0 3</p> <p>54.880 1 2 2 1</p> <p>55.270 11 1 2 2</p> <p>55.400 11 3 1 0</p> <p>55.570 9 -3 1 1</p> <p>55.893 6 0 3 1</p> <p>57.166 7 -1 1 3</p> <p>57.861 4 -1 3 2</p> <p>58.268 3 -2 2 2</p> <p>58.775 8 1 3 1</p> <p>60.055 7 -2 0 3</p> <p>61.367 5 3 1 1</p> <p>61.984 5 -3 1 2</p> <p>62.938 8 1 2 3</p> <p>64.079 1 3 2 0</p> <p>64.250 2 2 3 0</p> <p>64.966 1 0 3 2</p> <p>65.384 2 -2 3 1</p> <p>65.700 6 0 2 3</p> <p>66.884 4 -1 3 2</p> <p>68.912 1 2 3 1</p> <p>69.600 1 3 3 1</p> <p>70.190 1 -3 2 2</p> <p>71.071 2 -2 2 3</p> <p>71.300 4 -4 0 1</p> <p>71.950 1 4 0 0</p> <p>72.104 1 -2 3 2</p> <p>72.450 1 0 4 0</p> <p>73.642 1 3 1 2</p> <p>73.580 1 -3 1 3</p> <p>74.682 2 0 0 4</p> <p>75.046 4 1 4 0</p> <p>76.410 1 -1 1 4</p> <p>77.392 1 3 3 0</p> <p>78.079 1 4 0 1</p> <p>78.866 1 0 3 3</p>					
<p>McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 275 (1986)</p> <p>CAS Number: 1314-23-4</p>		<p><b>Radiation:</b> CuKα1</p> <p><b>Lambda:</b> 1.54060</p> <p><b>SS:FOM:</b> F30=111(0.0073,37)</p>			<p><b>Filter:</b> Monochromator crystal</p> <p><b>d-sp:</b> Diffractometer</p> <p><b>Internal standard:</b> Ag FP</p>		



Pattern: 00-037-1484		Radiation = 1.540600		Quality: High			
ZrO <sub>2</sub>		<b>d (Å)</b>		<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Zirconium Oxide		5.08701	-3	0	0	1	1
<b>Also called:</b> zirconium dioxide, Baddeleyite, syn, zirkite, zirconia		3.69765	14	1	1	0	1
		3.63907	10	0	1	1	1
		3.18470	100	-1	1	1	1
		2.94063	68	-1	1	1	1
		2.62268	21	2	0	0	0
		2.60618	11	0	2	2	0
		2.53882	13	0	0	0	2
		2.49945	2	-2	0	1	1
		2.34250	1	-2	1	0	0
		2.33404	4	1	2	0	1
		2.28450	1	0	1	2	2
		2.25274	1	-2	1	1	1
		2.21377	12	-1	1	2	2
		2.19188	5	-2	0	1	1
		2.18063	6	-1	2	1	1
		2.07030	7	2	1	1	1
		1.99101	6	-2	0	2	2
		1.85933	2	-3	1	2	2
		1.84810	18	2	2	0	0
		1.81874	22	0	2	2	2
		1.80383	13	-2	2	1	1
		1.78297	6	-1	2	2	2
		1.68371	11	0	0	3	3
		1.67273	1	2	2	1	1
		1.66070	11	1	2	2	2
		1.65712	11	-3	1	0	0
		1.65245	9	-3	1	1	1
		1.64394	6	0	3	1	1
		1.61000	7	-1	1	3	3
		1.59235	4	-1	-3	1	1
		1.58220	3	-2	2	2	2
		1.54586	8	1	3	1	1
		1.53932	7	-2	0	3	3
		1.50952	6	3	1	1	1
		1.49586	5	-3	1	2	2
		1.47767	8	1	1	3	3
		1.45201	1	3	2	0	0
		1.44856	2	2	3	3	3
		1.43432	1	0	3	2	2
		1.42816	2	-2	3	1	1
		1.42006	6	0	2	3	3
		1.41654	4	-1	3	2	2
		1.38150	1	2	3	1	1
		1.34837	1	3	2	1	1
		1.33980	1	-3	2	2	2
		1.32534	2	-2	2	3	3
		1.32165	4	-4	0	1	1
		1.31130	1	4	0	0	0
		1.30888	1	-2	3	2	2
		1.30348	1	0	4	0	0
		1.30050	1	3	1	2	2
		1.28622	1	-3	1	3	3
		1.26985	2	0	0	4	4
		1.26469	4	1	4	0	0
		1.24548	1	-1	1	4	4
		1.23211	1	-3	3	0	0
		1.22298	1	4	0	1	1
		1.21273	1	0	3	3	3
<b>Lattice:</b> Monoclinic		<b>Mol. weight =</b> 123.22					
<b>S.G.:</b> P2 <sub>1</sub> /a (14)		<b>Volume [CD] =</b> 140.70					
<b>a =</b> 5.31290		<b>beta =</b> 99.22					
<b>b =</b> 5.21250		<b>Z =</b> 4					
<b>c =</b> 5.14710		<b>llcor =</b> 2.60					
<b>ab =</b> 1.01926							
<b>cb =</b> 0.98745							
<b>Sample source or locality:</b> Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300° for 48 hours.							
<b>Additional pattern:</b> To replace 00-013-0307 and 00-036-0420 and validated by calculated pattern 0 024-1165.							
<b>Analysis:</b> Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti.							
<b>General comments:</b> Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, <i>ICDD Grant-In-Aid</i> (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.							
<b>Structure:</b> The structure of Zr O <sub>2</sub> (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newark (2).							
<b>Color:</b> Colorless							
<b>Polymorphism:</b> There are a number of polymorphic forms of Zr O <sub>2</sub> stable at different temperatures pressures.							
<b>Additional pattern:</b> See ICSD 18190 (PDF 01-072-1869); 15983 (PDF 01-072-0597); 26488 (PDF 01 074-0815); See ICSD 60903 (PDF 01-078-0050).							
<b>Temperature of data collection:</b> The mean temperature of the data collection was 25.5°.							
<b>Data collection flag:</b> Ambient.							
McMurdie, H, Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 275 (1986)							
CAS Number: 1314-23-4							
<b>Radiation:</b> CuKα1		<b>Filter:</b> Monochromator crystal					
<b>Lambda:</b> 1.54060		<b>d-sp:</b> Diffractometer					
<b>SS:FOM:</b> F30=111(0.0073,37)		<b>Internal standard:</b> Ag FP					

Pattern: 03-065-0461		Radiation = 1.540600		Quality: Calculated		
Zr <sub>2</sub> O		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Zirconium Oxide		24.776	27	1	1	0
		30.404	988	1	1	0
		35.251	398	2	0	0
		43.535	7	2	1	1
		50.708	333	2	2	0
		54.025	1	2	2	1
		57.208	2	3	1	0
		60.281	302	3	1	1
		63.262	72	2	2	2
		69.009	2	3	2	1
		74.541	38	4	0	0
		77.250	1	3	2	2
		79.930	1	4	1	1
		82.587	93	3	3	1
		85.229	73	4	2	0
		90.487	1	3	3	2
		95.750	66	4	2	2
		101.062	1	4	3	1
		103.752	64	5	1	1
		112.039	1	5	2	1
		117.834	22	4	4	0
		123.969	1	5	3	0
		127.189	72	5	3	1
		130.563	40	6	0	0
		137.899	1	1	1	1
		146.475	37	6	2	0
<b>Lattice:</b> Cubic <b>S.G.:</b> Pn-3m (224) <b>a =</b> 5.08800  <b>Z =</b> 2		<b>Mol. weight =</b> 198.44 <b>Volume [CD] =</b> 131.72  <b>Dx =</b> 5.003  <b>hcor =</b> 12.24				
<b>NIST M&amp;A collection code:</b> N 25830 24038 <b>Temperature factor:</b> No TF given for entry, B=1.0 assumed <b>General NIST comment:</b> Thin films. <b>Data collection flag:</b> Ambient.		Khitrova, V.I., Klechkovskaya, V.V., Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.), volume 30, page 70-73 (19) Calculated from NIST using POWD-12++				
<b>Radiation:</b> CuK $\alpha$ <b>Lambda:</b> 1.54060 <b>SS:FOM:</b> F26=1000(0.0003,29)		<b>Filter:</b> Not specified <b>d-sp:</b> Calculated spacings				

Pattern: 03-065-0461		Radiation = 1.540600		Quality: Calculated									
Zr <sub>2</sub> O				<b>d (Å)</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>					
Zirconium Oxide				3.59776	27	1	1	0					
				2.93756	999	1	1	0					
				2.54400	398	2	0	1					
				2.07717	7	2	1	0					
				1.79898	333	2	2	0					
				1.69600	1	2	2	1					
				1.60897	2	3	1	0					
				1.53409	307	3	1	1					
				1.48878	72	2	2	2					
				1.35983	2	3	2	1					
				1.27200	38	4	0	0					
				1.23402	1	3	2	2					
				1.19925	1	4	1	1					
				1.16727	93	3	3	1					
				1.13771	73	4	2	0					
				1.09477	1	3	2	2					
				1.03858	66	4	2	2					
				0.99784	1	4	3	1					
				0.87919	64	5	1	1					
				0.82894	1	5	2	1					
				0.80944	27	4	4	0					
				0.80758	1	5	3	0					
				0.80003	72	5	3	1					
				0.84800	40	6	0	0					
				0.82538	1	6	6	1					
				0.80448	37	6	2	0					
<b>Lattice:</b> Cubic <b>S.G.:</b> Pn-3m (224) <b>a =</b> 5.08800  <b>Z =</b> 2		<b>Mol. weight =</b> 198.44 <b>Volume [CDJ] =</b> 131.72  <b>Dx =</b> 5.003  <b>l/Cor =</b> 12.24											
<b>NIST M&amp;A collection code:</b> N 25830 24038 <b>Temperature factor:</b> No TF given for entry, B=1.0 assumed <b>General NIST comment:</b> Thin films. <b>Data collection flag:</b> Ambient.													
Khitrova, V.I., Khechkovskaya, V.V., <i>Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)</i> , volume 30, page 70-73 (19) Calculated from NIST using POWD-12++													
<b>Radiation:</b> CuKα1 <b>Lambda:</b> 1.54060 <b>SS:FOM:</b> F26=1000(0.0003,29)		<b>Filter:</b> Not specified <b>d-sp:</b> Calculated spacings											

Pattern : 00-005-0628		Radiation = 1.540600		Quality : High	
NaCl		27.335	13	1	1
Sodium Chloride		31.893	100	2	0
Halite, syn		45.450	55	2	0
		53.854	2	3	1
		56.479	15	2	2
		68.229	6	4	0
		73.066	1	3	3
		75.304	11	4	2
		83.973	7	4	2
		90.408	1	5	4
		101.193	2	4	4
		107.809	1	5	3
		110.046	3	6	0
		119.505	4	6	2
		127.170	1	5	3
		129.894	3	6	2
		142.240	2	4	4
<b>Lattice :</b> Face-centered cubic <b>S.G. :</b> Fm-3m (225) <b>a =</b> 5.64020		<b>Mol. weight =</b> 58.44 <b>Volume [CD] =</b> 179.43			
<b>Z =</b> 4		<b>Dx =</b> 2.163 <b>Dm =</b> 2.168		<b>l/lcor =</b> 4.40	
<b>General comments:</b> An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. <b>Temperature of data collection:</b> Pattern taken at 26 C. <b>Optical data:</b> B=1.542 <b>Color:</b> Colorless <b>Melting point:</b> 804° <b>Additional pattern:</b> See ICSD 18189 (PDF 01-072-1668). <b>Data collection flag:</b> Ambient.					