## Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por todo el apoyo e infraestructura prestada durante la realización de este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico recibido por medio del proyecto 133991 titulado "Estudio de la relación microestructura - propiedades de materiales compuestos formados por nanopartículas metálicas y/u óxidos soportadas en diferentes matrices" y por la beca otorgada No 234151.

De la misma manera y siempre esperando contar con su amistad y apoyo, les doy profundas e infinitas gracias a mis asesores de tesis Dr. Luis Alfonso García Cerda y Dr. Arturo Ponce Pedraza, quienes con profesionalismo, responsabilidad, honestidad, respeto, amistad y espíritu de trabajo me ayudaron y aconsejaron en la realización de este trabajo de tesis hasta obtener los resultados deseados y lograr el grado de maestro.

A mis sinodales Dra. Leticia Larios López, Dra. Lupita Neira Velázquez y Dra. Rebeca Betancourt por su gran amistad y sobre todo por su importante y valiosa crítica constructiva llevada a cabo durante la revisión de mi tesis, les agradezco de todo corazón.

Para las siguientes personas que durante la ejecución de la parte experimental y dentro de los laboratorios de análisis estuvieron siempre apoyandome: QFB Bertha Alicia Puente Urbina, MC Mónica Aimeé Ceniceros Reyes, MC Enrique Díaz Barriga Castro, LCQ Ma. Guadalupe Méndez P., MC Blanca M. Huerta Mtz., MC Ma. Luisa López Quintanilla, LCQ Julieta Sánchez Salazar, MC Silvia Torres Rincón, Lic. Josefina Zamora Rodríguez, LCQ Lourdes Guillen Cisneros, QFB Jesús Ángel Cepeda Garza, QFB Myriam Lozano Estrada, Ing. Ma. Concepción González Cantú y MC Ma. del Rosario Rangel Ramírez, les brindo mi extenso agradecimiento por todo ese apoyo dado. También quiero agradecer a la Lic. Patricia Siller Flores, QFB José Luis de la Peña Solís y al Ing. Daniel Alejandro Alvarado Medrano por su apoyo en la búsqueda de información bibliográfica dentro de la biblioteca de CIQA.

Y sin pasar por alto a mis compañeros y amigos también les agradezco su amistad y apoyo para lograr con éxito este grado académico que para mi es muy valioso.

## Dedicatoria

Dedico muy especialmente este trabajo de investigación a:

*Mi Padre Dios*, por darme la salud, fuerza y fe necesarias para la consecución de este gran logro, y por regalarme los dones de la sabiduría y el conocimiento, así como por brindarme la posibilidad de obtener un grado más en mi trayecto profesional.

*Mis Padres*, María de los Ángeles Ávila Rodríguez y Rosalío Sierra Ibarra, quienes a pesar de la distancia y gracias a su gran apoyo moral y económico supieron guiarme durante el proceso de la realización de la Maestría. Agradezco profundamente a mi mamá que ha sabido darme amor y comprensión y que nunca desfallece ante cualquier adversidad en la vida, por su espera, dedicación y constancia le doy infinitas gracias. También quiero expresarle a mi papá el éxito y la satisfacción de esta investigación, y aunque ya no está conmigo, sé que desde el cielo me está observando y mandando sus cuidados y bendiciones. "Quiero que sepan padres míos que no les voy a fallar".

Mis hermanos, que con su gran cariño, confianza y apoyo me transmitieron la energía necesaria para terminar con éxito esta etapa. En especial a mis hermanas Reyna, Genia, Chole y Adelita que me han apoyado durante todo este transcurso. De manera similar dedico mi trabajo a mis hermanos Juan de Dios, Jaime, el Güero y Chalío que aún estando lejos, han sido de gran apoyo moral durante esta estancia en Saltillo.

*Mis sobrinos* Israel Moisés, Oscar Isaac, Carla, Tere, Berenice y la Güerita (Magali), por su cariño, amor y confianza.

Toda mi familia, por la fe que depositaron en mi persona.

*Mis compañeros*, tanto de Durango, Saltillo y especialmente del CIQA, por su voluntad, apoyo y confianza depositada.

A todos y sin distinción alguna les dedico el éxito de este grado académico obtenido.



# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

# TESIS

# Nanocompósitos de PMMA-Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: estudio de sus propiedades estructurales, térmicas y morfológicas

Presentada por:

# RUBÉN SIERRA ÁVILA

Para obtener el grado de:

# MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesores:

Dr. Luis Alfonso García Cerda

Dr. Arturo Ponce Pedraza

Saltillo, Coahuila

Noviembre 2011

# Índice General

	Página
ÍNDICE GENERAL	Ι
RESUMEN	IV
CAPÍTULO 1. Introducción	1
CAPÍTULO 2. Antecedentes	2
2.1. Nanocompósitos	2
2.2. Nanocompósitos polímero/óxido metálico	4
2.2.1. Métodos para la síntesis de nanocompósitos base polimérica	5
2.2.1.1. Mezclado simple	5
2.2.1.1.1. Mezclado en fundido	5
2.2.1.1.2. Mezclado en solución	7
2.2.1.1.3. Mezclado en estado sólido	7
2.2.1.2. Polimerización de monómero en presencia de nanopartículas	8
2.3. El PMMA como matriz polimérica en nanocompósitos	9
2.4. Óxidos metálicos de transición	10
2.4.1. Óxido de hafnio	11
2.4.2. Óxido de zirconio	11
2.5. Óxidos mixtos	12
2.6. Preparación de nanopartículas mediante el método de Pechini	14
2.7. Modificación superficial de nanopartículas inorgánicas	16

## Justificación

18

CAPÍTULO 3. Objetivos	19
	10
3.1. Objetivo general	19
3.2. Objetivos particulares	19
CAPÍTULO 4. Desarrollo experimental	20
4.1. Reactivos	20
4.2. Materiales y equipos	20
4.3. Síntesis de las nanopartículas de Hf <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	21
4.4. Modificación superficial de las nanopartículas de Hf <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	23
4.5. Preparación de nanocompósitos PMMA/nanopartículas	24
4.6. Caracterización de los materiales obtenidos	25
4.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	25
4.6.2. Difracción de rayos-X (XRD)	25
4.6.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	25
4.6.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	26
4.6.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	26
4.6.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	26
4.6.7. Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis)	27
CAPÍTULO 5. Análisis y discusión de resultados	28
5.1. Análisis térmico del material precursor	28
5.2. Nanopartículas de Hf <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	29
5.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	29
5.2.2. Determinación del tamaño de partícula	35

5.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	37
5.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	39
5.3. Nanocompósitos de PMMA/ Hf <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	41
5.3.1. Difracción de rayos X (XRD)	41
5.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	44
5.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido	49
5.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido	50
5.3.5. Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis)	51
CAPÍTULO 6. Conclusiones	53
Trabajo a futuro	54
CAPITULO 7. Referencias bibliográficas	55
Anexos	63
<ul> <li>Índice de Figuras</li> <li>Índice de Tablas</li> <li>Acrónimos</li> </ul>	

#### Resumen

Este documento de investigación se fundamenta en la preparación de un nanocompósito de base polimérica de PMMA con nanopartículas de Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. En la primera etapa de este trabajo se prepararon nanopartículas de Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> usando el método de Pechini. Con el fin de conocer las fases cristalinas y características morfológicas de las nanopartículas se usaron las técnicas de XRD y TEM. La fase cristalina presente en la muestra de HfO<sub>2</sub> fue del tipo monoclínica, el ZrO<sub>2</sub> presentó una fase tetragonal. Cuando se hicieron mezclas de Hf y Zr (Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>), se encontró una mezcla de fases de los óxidos puros. El tamaño de partículas obtenidas para las muestras estudiadas fue menor a 20 nm. Una segunda etapa consistió en la modificación superficial de las nanopartículas con ácido oleico (AO), con el fin de lograr una buena interacción química entre estas y la matriz polimérica y con esto mejorar la dispersión y distribución de las nanopartículas en la misma. Las nanopartículas modificadas con ácido oleico se estudiaron mediante FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de las partículas. Con este estudio se determinó la presencia del grupo alifático -CH<sub>2</sub>- y enlace insaturado HC=CH referidos al AO y del grupo carboxilato (COO<sup>-</sup>) producto del enlace partícula – AO. El nanocompósito de PMMA/Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> se obtuvo mediante moldeo por solución, se prepararon muestras con diferentes concentraciones de carga con el propósito de estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, estabilidad térmica y transparencia óptica. Para esto se utilizaron técnicas como XRD, TEM, SEM, TGA, DSC, y UV-Vis. La estabilidad térmica de los nanocompósitos se incrementó, debido a la presencia, dispersión y concentración de nanopartículas en la matriz de polímero. La transparencia óptica de los nanocompósitos disminuyó como función del contenido en peso de nanopartículas adicionadas a cada muestra.

El diseño de nuevos materiales nanocompósitos orgánicos-inorgánicos de base polimérica es uno de los retos principales en el campo de la ciencia de materiales avanzados. La combinación sinergística de componentes orgánicos e inorgánicos en un nivel molecular puede generar materiales con propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas o magnéticas mejoradas y con esto lograr un mejor y mayor desempeño estructural y funcional de los nanomateriales en aplicaciones especificas <sup>[1, 2]</sup>.

Los nanocompósitos de base polimérica con nanopartículas inorgánicas tienen ventajas importantes dentro de las que se citan materiales ligeros, buena flexibilidad mecánica y su fabricación de bajo costo<sup>[3]</sup>. Otro factor por el cual estos materiales están teniendo tanto éxito es por su baja temperatura de procesado. Algunas de las aplicaciones potenciales de estos nanomateriales contemplan la fabricación de pantallas flexibles<sup>[4]</sup>, etiquetas de identificación por radiofrecuencia (RFID)<sup>[5]</sup>, tarjetas inteligentes y otros dispositivos electrónicos<sup>[6, 7]</sup>. La facilidad de procesabilidad de estos nanocompósitos por debajo de temperaturas de proceso (<150 °C) promueven una compatibilidad con un amplio intervalo de materiales de sustrato como láminas plásticas, ropa, o incluso papel <sup>[8]</sup>.

En este trabajo de investigación se reporta la preparación y caracterización de un nanocompósito de PMMA con nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ . En primer lugar, se obtuvieron las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  mediante el método de Pechini con un tamaño menor a 20 nm. Después de obtenidas las nanopartículas se sometieron a un tratamiento de modificación superficial con ácido oleico (AO), el cual actuó como agente compatibilizante entre la matriz y carga inorgánica con el fin de facilitar el mezclado y lograr una buena dispersión de nanopartículas en la matriz polimérica. Una vez modificadas las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  se introdujeron mediante mezclado en una solución de PMMA con diferentes concentraciones en peso de nanopartículas para después obtener el nanocompósito de PMMA/  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  por la técnica de moldeo en solución. Con el fin de estudiar las características estructurales, morfológicas, estabilidad térmica y transparencia óptica de los nanocompósitos obtenidos se usaron las técnicas de XRD, FTIR, TEM, SEM, TGA, DSC y UV-Vis.



#### 2.1. Nanocompósitos

Numerosos estudios se han realizado en la preparación de nuevos materiales nanocompósitos. El término "nanocompósito" es comúnmente utilizado para polímeros cargados conteniendo nanocargas con tamaños promedio de partícula inferior a 100 nm<sup>[9]</sup>.

En investigación de materiales, el desarrollo de nanocompósitos poliméricos está emergiendo rápidamente como una actividad de investigación multidisciplinaria, cuyos resultados podrían ampliar las aplicaciones de polímeros para el gran beneficio de diversas industrias <sup>[10]</sup>. Estos nuevos materiales reciben una importancia cada vez mayor debido a su estructura compleja y características de desempeño interesantes. Además de los pequeños tamaños de partículas por lo general requieren una composición muy uniforme. El logro de los dos requisitos anteriores está sujeto a las ventajas o limitaciones de los métodos de preparación <sup>[11]</sup>.

El desarrollo de nanocompósitos representa una ruta atractiva para mejorar y diversificar las propiedades de polímeros "convencionales" sin cambio en la composición del polímero y su procesamiento. En comparación a los polímeros convencionales con cargas micrométricas, los nanocompósitos están compuestos de cargas del tamaño de nanómetros ("nanocargas") las cuales pueden estar homogéneamente distribuidas dentro de la matriz polimérica. Se puede hacer una comparación entre polímeros cargados con nanocargas y polímeros cargados con microcargas, en tres aspectos:

- 1. Diferencia en contenido. Los polímeros convencionales con cargas usualmente contienen una gran cantidad de las mismas, es decir, más de un 50%. Sin embargo estos materiales son realmente mezclas de polímeros con cargas minerales. En el caso de nanocargas, la cantidad es menor del 10%, debido a diferentes características de las mismas como son tamaño, forma, dispersión, distribución y grado de interacción interfacial entre la nanocarga y la matriz polimérica, así como tipo y naturaleza de esta última.
- 2. *Diferencia de tamaño*. El tamaño es diferente por tres órdenes de magnitud entre los dos tipos de materiales. De tal manera que la distancia entre una y otra carga es

mucho más pequeña en nanocompósitos (generalmente en el intervalo de nanómetros) que en compósitos formados con polímeros convencionales.

3. Diferencia en el área superficial específica. La superficie específica está representada por la inversa del tamaño, y entonces es tres órdenes más grande para nanocompósitos que para polímeros convencionales con cargas. Hay más interacción polímero-matriz en el primero que en el segundo.

Un compósito formado por material orgánico e inorgánico estará fuertemente influenciado por las interacciones existentes entre sus respectivas áreas superficiales, de manera que teniendo en cuenta este efecto, se puede hacer una clasificación de los compósitos polímero-nanopartícula en función de las fuerzas atractivas que los mantienen unidos (Figura 1):



Figura 1. Representación esquemática de dos clases de materiales híbridos<sup>[12]</sup>.

*Materiales Clase I.* Los componentes orgánicos e inorgánicos interactúan solo débilmente a través de enlaces de hidrógeno o interacciones de Van der Waals. Los materiales pertenecientes a esta primera clase son polímeros híbridos inorgánicos-orgánicos interpenetrados pero no conectados en redes.

*Materiales Clase II.* Los bloques orgánicos e inorgánicos formados están fuertemente unidos a través de la formación de enlaces covalentes o iónicos. En el último caso, un entremezclado más homogéneo del componente orgánico e inorgánico es garantizado<sup>[12]</sup>.

#### 2.2. Nanocompósitos polímero/óxido metálico

Los nanocompósitos a base de polímeros son comúnmente definidos como la combinación de una matriz polimérica y una carga que tiene un tamaño en el intervalo de nanómetros. Las cargas pueden ser de una dimensión, como nanotubos y fibras, bidimensionales como las arcillas y tridimensionales, en el caso de partículas esféricas <sup>[3]</sup>.

Las matrices poliméricas empleadas para la preparación de este tipo de materiales compuestos pueden ser de naturaleza termoplástica, termorígida o elastomérica <sup>[10]</sup>. Por la parte inorgánica, las cargas utilizadas para incorporase dentro de la matriz de polímero son importantes debido a que pueden adoptar varias geometrías estructurales con una estructura electrónica que puede exhibir carácter metálico, semiconductor o aislante. De particular importancia están los óxidos metálicos, ya que tienen versátiles y útiles aplicaciones como la fabricación de circuitos microeléctrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, celdas de combustible, recubrimientos para la pasivación de superficies contra la corrosión y catalizadores. Ejemplos de óxidos metálicos para la fabricación de nanocompósitos polímero-óxido metálicos se pueden mencionar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre otros <sup>[13]</sup>.

Los nanocompósitos poliméricos con cargas nanométricas tienen altas relaciones de aspecto, generalmente mayores a 300<sup>[10]</sup>

Entre las múltiples y variadas propiedades que se pueden obtener o modificar con el uso de estos nanocompósitos se incluyen, propiedades de barrera a gases, retardancia a la flama, resistencia al rasgado/desgaste, así como propiedades térmicas, dieléctricas, magnéticas, eléctricas <sup>[3]</sup>, electrónicas, ópticas y mecánicas, que han atraído particular atención a científicos e ingenieros en décadas recientes para su estudio <sup>[14]</sup>.



#### 2.2.1. Métodos para la síntesis de nanocompósitos base polimérica

En los últimos años, varias rutas experimentales han sido desarrolladas para preparar materiales compósitos base polimérica. En este marco, varios parámetros de síntesis y de procesamiento se han tomado en cuenta. Las mezclas de polímeros y partículas inorgánicas pueden conducir a la separación de fases discretas y a la aglomeración de las partículas resultando en pobres propiedades. El crecimiento incontrolado de aglomerados es especialmente observado en una variedad de sistemas en los cuales grupos de partículas están involucrados. Las partículas inorgánicas de cualquier tamaño sin una modificación superficial, tienden a agregarse cuando se introducen en matrices poliméricas. Para evitar este inconveniente, se pueden utilizar diferentes métodos, por ejemplo el uso de polímeros o compuestos funcionales los cuales interactúan químicamente con la superficie de las partículas, cuya naturaleza puede ser modificada para aumentar sus interacciones con el ambiente que la rodea <sup>[12]</sup>.

Entre los diferentes métodos empleados para la preparación de materiales nanocompósitos base polimérica, se han identificado dos métodos principales:

#### 2.2.1.1. Mezclado simple

El método tradicional y más simple de preparación de nanocompósitos polímero/nanopartículas es el mezclado directo de las nanopartículas en el polímero. La combinación generalmente puede ser hecha por mezclado en fundido o mezclado en solución, así como también mezclado en estado sólido. La principal dificultad en el proceso de mezclado es la dispersión efectiva de las nanopartículas en la matriz polimérica, debido usualmente a la tendencia en la aglomeración de las nanopartículas <sup>[15]</sup>.

#### 2.2.1.1.1. Mezclado en fundido

El método de mezclado en fundido es una atractiva estrategia para la preparación de nanocompósitos debido a la compatibilidad con las técnicas actuales de procesamiento de polímeros y a la ausencia de solventes químicos durante el proceso. Este método es el más usado debido a su eficiencia, operabilidad y cuidado del medio ambiente <sup>[16]</sup>. En el

mezclado en fundido, el objetivo es lograr un mezclado distributivo, en esencia la distribución homogénea de la carga dentro del polímero. El objetivo es rodear (envolver) cada partícula individual con un recubrimiento de polímero. En la práctica con algunos materiales, esto no siempre se logra. Sin embargo, al tener partículas lo posible y suficientemente dispersas en el sistema, existe la posibilidad de que se lleve a cabo una mayor interacción superficial entre las nanopartículas y el polímero, favoreciéndose la formación del recubrimiento anteriormente señalado <sup>[17]</sup>.

Entre las matrices utilizadas para la preparación de nanocómpositos mediante este tipo de método (mezclado en fundido) se pueden mencionar polímeros como PMMA <sup>[18]</sup>, PP <sup>[19]</sup>, PE <sup>[20]</sup>, PS <sup>[21, 22]</sup>, PC <sup>[18]</sup>, PET <sup>[23]</sup>, entre otros <sup>[15]</sup>.

La ventaja de utilizar este tipo de matrices poliméricas para la preparación de nanocompósitos con diferentes cargas de nanopartículas inorgánicas embebidas es la obtención de propiedades mecánicas y térmicas mejoradas, respecto a las del polímero virgen.

De una manera más puntual se puede decir que para el caso de los polímeros como PMMA, PC y PS con nanopartículas cargadas las características de los nanocompósitos obtenidos mediante el método en fundido son estabilidad térmica mejorada y buenas propiedades mecánicas como modulo de Young y resistencia tensil a la fractura.

En lo que respecta a los nanocompósitos preparados con matrices de PP, PE y PET generalmente presentan buenas características mecánicas como alto módulo de Young y resistencia a la deformación por tensión.

Laachachi y col. <sup>[24]</sup> reportaron la preparación de nanocompósitos de PMMA/nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como también la preparación de nanocompósitos de PMMA/organoarcillas OMMT (montmorillonita organomodificada) mediante mezclado en fundido con diferentes contenidos de las cargas en la matriz polimérica. Los autores reportaron que para los nanocompósitos con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la estabilidad térmica del PMMA se incrementó alrededor de 50 °C con un contenido de carga del 5%. Respecto a las propiedades ignífugas del PMMA, a medida que

se incrementa el contenido OMMT sobre la matriz de polímero el tiempo retardante al fuego se incrementa.

#### 2.2.1.1.2. Mezclado en solución

El mezclado en solución es un método de procesamiento en estado líquido y es ampliamente utilizado en la preparación y procesamiento de nanocompósitos <sup>[15]</sup>. El método de mezclado en solución involucra la mezcla de una solución del polímero con una carga inorgánica <sup>[25]</sup>. Algunas de las limitaciones del mezclado en fundido pueden ser superadas por el método en solución, si el polímero y las nanopartículas están disueltos y/o dispersos en un mismo solvente. En el mezclado en solución también puede usarse un látex o una suspensión para la preparación del nanocompósito <sup>[15]</sup>.

Los polímeros típicamente utilizados en mezclado en solución son óxido de polietileno (PEO), polivinil alcohol (PVOH), poliimida (PI), poliuretanos (PU), poliamida (PA) y polietileno de alta densidad (HDPE) con arcillas modificadas superficialmente <sup>[25]</sup>.

Wei Pan y col. <sup>[26]</sup> prepararon nanocompósitos de PAN (poliacrilonitrilo)/ATO (óxido de antimonio dopado con estaño) mediante el método de mezclado en solución. El nanocompósito resultante presentó propiedades físicas mejoradas, su módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea se incrementaron con el contenido de carga.

#### 2.2.1.1.3. Mezclado en estado sólido

El proceso de mezclado de polímero en estado sólido es útil cuando los métodos de fundido o en solución no se pueden aplicar al momento en que la carga de partícula es alta, el polímero fundido es viscoso o el polímero no está fundido por completo. La aplicación de esta estrategia evita problemas térmicos y la utilización de solventes encontrados con tecnologías tradicionales y debido a esto proporciona más simplicidad de procesamiento.

El método en estado sólido de mezclado de alta energía por molienda de bolas (HEBM, por sus siglas en inglés) fue reportado por Castrillo P.D. y col. donde

nanopartículas de sílice (SiO<sub>2</sub>) fueron mezcladas con PMMA. Se observó que las propiedades del compósito fueron altamente dependientes del tiempo activo de molienda, por un lado se notó que el tamaño de partícula del nanocompósito de sílice/PMMA disminuyó, y por otro, la temperatura de transición vítrea (Tg) descendió debido a la reducción en el peso molecular del PMMA causado por el rompimiento de cadenas durante el movimiento de alta energía del proceso de mezclado <sup>[27]</sup>.

#### 2.2.1.2 Polimerización de monómero en presencia de nanopartículas

En este método, los nanocompósitos con nanopartículas son preparados vía polimerización del tipo emulsión, polimerización por dispersión y polimerización en masa [15].

Hay varias ventajas de usar el método de polimerización *in-situ*. Estas incluyen facilidad de manipulación, velocidad del proceso y un producto final homogéneo. Generalmente, el proceso de polimerización *in-situ* involucra dos pasos continuos. Primero, las cargas de tamaño nanoescala son pretratadas con modificadores superficiales apropiados y entonces las cargas ya modificadas son dispersadas dentro del monómero. El segundo paso involucra la polimerización en masa o en solución del monómero para la formación *in-situ* de los nanocompósitos <sup>[15]</sup>.

Mustafa M. Demir y col. <sup>[28]</sup> sintetizaron nanocompósitos de PMMA/Nanopartículas de óxido de zinc mediante polimerización en masa, se lograron mejorar las propiedades térmicas del material, ya que la temperatura de descomposición térmica inicial del mismo se incrementó como función del contenido de nanopartículas de ZnO. Un nanocompósito de PSBM (estireno-*n*-butil acrilato-metil metacrilato) con nanopartículas de sílice modificadas superficialmente con ácido oleico fue exitosamente preparado por polimerización en emulsión. De acuerdo a los estudios realizados al nanocompósito PSBM/sílice se concluye que se mejoró la temperatura de degradación del polímero así como el comportamiento reológico debido al contenido de nanopartículas de sílice <sup>[29]</sup>. M.J. Percy y col. <sup>[30]</sup> reportaron la síntesis de un nanocompósito de vinilo/sílice coloidal mediante polimerización en dispersión acuosa. Según los autores, los nanocompósitos

resultantes tienen distribuciones de tamaño de sílice razonablemente uniforme. Las películas obtenidas exhiben buena transparencia (más de 80% en transmitancia).

#### 2.3. El PMMA como matriz polimérica en nanocompósitos

Las matrices poliméricas con cargas inorgánicas embebidas, nanopartículas o agregados son particularmente atractivas para aplicaciones ópticas, electrónicas, dieléctricas y magnéticas. Entre la gran variedad de polímeros disponibles, el PMMA ha sido uno de los más extensamente estudiados en las últimas décadas debido a sus sobresalientes y prominentes propiedades mecánicas <sup>[31]</sup>, fisicoquímicas <sup>[32]</sup>, eléctricas y ópticas <sup>[33]</sup>.

El poli(metil metacrilato) es un polímero termoplástico amorfo con alto brillo superficial y alta transparencia. El PMMA transmite luz en el rango de 360-1000 nm. Es extraordinariamente resistente a la fotodegradación oxidativa, es remarcablemente estable a la luz del sol y muestra un comportamiento excepcionalmente bueno a la intemperie. Está clasificado como un material duro, rígido pero frágil. Una ventaja adicional del PMMA se basa en su capacidad y fácil preparación. Muchas de las propiedades ya mencionadas son fuertemente afectadas por la microestructura de la red polimérica, es decir, por la conformación de cadenas, y también por la presencia de partículas incrustadas o de unidades de otro polímero. El PMMA muestra propiedades dieléctricas específicas que lo hacen un atractivo material de partida para la formación de películas dieléctricas. Su alta resistencia a la fractura ha dado como resultado que se utilice en aplicaciones de alto voltaje. Su constante dieléctrica, medida a 1kHz y a 25 °C es 3.0, mientras que el valor a 1 MHz es de 2.6<sup>[12]</sup>.

En un nanocompósito, el polímero es fuertemente afectado por la presencia de la nanopartícula inorgánica debido al contacto que existe entre ambos materiales en la interfase o zona de interacción, misma que determina las propiedades finales del compósito, como se muestra en la Figura 2. Para nanocompósitos, la fracción volumen del polímero es más grande debido a la más grande área superficial. Es bien sabido que las cadenas poliméricas interaccionan con la superficie de la carga y ciertas propiedades se verán



afectadas tales como cristalinidad, densidad de entrecruzamiento, movilidad o conformación. Sin embargo, la química de la interfase y resistencia interfacial es un parámetro mucho más crítico en nanocompósitos que en compósitos tradicionales <sup>[34]</sup>. En un estudio de partículas inorgánicas de ZnO modificadas superficialmente con ácido oleico (AO) e incrustadas en una matriz polimérica de PMMA con concentraciones de 5 y 10 % en peso para la formación de nanocompósitos, los autores concluyeron que la temperatura de descomposición térmica del PMMA se incrementó en un 30 y 50% por encima que la del polímero virgen como función del aumento del peso de nanopartículas adicionadas <sup>[35]</sup>.



Figura 2. Morfología ilustrada de polímero alrededor de óxido metálico<sup>[34]</sup>.

## 2.4. Óxidos metálicos de transición

Durante la última década la industria eléctrica y electrónica ha intentado encontrar materiales con propiedades mejoradas, tales como buena estabilidad térmica y buen grado de transparencia óptica. Entre los materiales con características prometedoras para satisfacer esta necesidad se encuentran los óxidos metálicos de transición hafnio y zirconio. El HfO<sub>2</sub> y el ZrO<sub>2</sub> son muy parecidos en muchas propiedades físicas (apariencia en color, alta estabilidad térmica, estructuras cristalinas similares, entre otras) y químicas (buenos catalizadores en la formación de compuestos, resistentes a medios agresivos como ácidos y bases fuertes, etc.) y son llamados dióxidos. Ambos óxidos tienen tres estructuras polimórficas, es decir, monoclínica (m), tetragonal (t) y cúbica (c). En masa y a temperatura ambiente, la estructura cristalina más estable es la monoclínica y a medida que se incrementa la temperatura las transformaciones de fase son de monoclínica a tetragonal y posteriormente a cúbica. Estos óxidos son completamente miscibles entre ellos y forman soluciones sólidas <sup>[36]</sup>.



## 2.4.1. Óxido de hafnio

El óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>) es un material cerámico caracterizado por alta estabilidad térmica y química, alta constante dieléctrica, buena resistencia mecánica, propiedades catalíticas y baja conductividad eléctrica <sup>[37]</sup>, alta banda prohibida (5.8 eV) y alto calor de formación de 271 Kcal/mol <sup>[38]</sup>. La constante dieléctrica de óxido de hafnio es de ~30 y su punto de fusión es de ~2758 °C <sup>[39]</sup>.

El óxido de hafnio puede adoptar tres diferentes estructuras cristalinas: monoclínica, tetragonal y cúbica. A temperatura ambiente, la estructura cristalina más estable es la fase monoclínica, ésta se transforma a la fase tetragonal a temperaturas de ~1720 °C. A una temperatura de ~2600 °C, la fase tetragonal se transforma a la fase cúbica<sup>[39]</sup> (ver Tabla 1).

El HfO<sub>2</sub> ha atraído reciente atención debido a su uso potencial en aplicaciones tales como recubrimientos ópticos de alto índice refractivo (alto índice de refracción de 2.0). También ha tomado gran importancia en la industria microelectrónica, debido a que es un fuerte candidato para reemplazar al SiO<sub>2</sub> como capa dieléctrica de compuerta en dispositivos microelectrónicos con escalas dimensionales más pequeñas. Este material tiene baja absorción a través de la región visible del espectro electromagnético<sup>[40]</sup>.

## 2.4.2. Óxido de zirconio

Hoy en día, el óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) es considerado un importante material de interés tecnológico debido a sus propiedades excepcionales, las cuales lo encaminan a su uso en varios campos de aplicación <sup>[41]</sup>. Dentro de sus características se encuentran un alto punto de fusión de ~2700 °C y una constante dieléctrica de ~25<sup>[39]</sup>, alta dureza, resistencia al desgaste, un bajo coeficiente de fricción y baja conductividad térmica<sup>[42]</sup>. El ZrO<sub>2</sub> así como el HfO<sub>2</sub> exhiben baja absorción en la región visible del espectro electromagnético con un alto índice refractivo de 2.1<sup>[40]</sup>.

El óxido de zirconio tiene varias aplicaciones, dentro de las que se citan: sensores químicos, recubrimientos resistentes al calor, recubrimientos ópticos y materiales dieléctricos de alta constante dieléctrica . Este óxido puede tener tres tipos de estructuras cristalinas. En el intervalo de baja temperatura (T<1127 °C), se presenta la fase

monoclínica, la más estable. A un intervalo de temperaturas de 1127-2327 °C, cambia a fase tetragonal; y por encima 2327 °C, se presenta la fase cúbica <sup>[43]</sup> (ver Tabla 1).

Propiedad	HfO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Fase cristalina	<i>m, t, c</i>	<i>m, t, c</i>
Punto de fusión (°C)	~2758	~2700
Constante dieléctrica (k)	~30	~25
Índice de refracción (n)	2.0	2.1

Tabla 1. Características físicas de ZrO<sub>2</sub> y HfO<sub>2</sub><sup>[39]</sup>.

*m*, *t* y *c* son las transformaciones de fase monoclínica, tetragonal y cúbica, respectivamente.

### 2.5. Óxidos mixtos

Se han estudiado óxidos mixtos como el  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ , sistema que ha sido obtenido por diferentes técnicas entre las que se pueden mencionar el proceso de Pechini<sup>[44]</sup>, ya que es un método atractivo debido a su fácil control de proceso, bajo costo y baja temperatura de procesamiento. Otro método empleado para sintetizar nanopartículas de óxidos metálicos del tipo  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  es el proceso sol-gel no acuoso (no hidrolítico), el cual se basa en un solvente orgánico en ausencia de agua. Las ventajas del método no hidrolítico están estrechamente relacionadas al papel que desempeña los componentes orgánicos en la mezcla de reacción. Los elementos orgánicos tales como el solvente actúan como suministro de oxígeno en el óxido metálico así como también tienen una gran influencia sobre el tamaño, forma y propiedades superficiales de los materiales obtenidos (nanopartículas de óxidos metálicos), y de una manera más específica determinan las características de composición y estructura cristalina de los óxidos metálicos <sup>[39, 45]</sup>. También se han obtenido nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  mediante la técnica de *deposición* en capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés), utilizando precursores inorgánicos tales como tetracloruro de hafnio (HfCl<sub>4</sub>) y tetracloruro de zirconio (ZrCl<sub>4</sub>) y como fuente de oxígeno agua deuterada ( $D_2O$ ), estas nanopartículas presentan un tamaño uniforme con buenas características físicas dentro de las que se citan su alta permitividad <sup>[46]</sup>.

Los óxidos metálicos de transición HfO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> tienen amplias y variadas aplicaciones tecnológicas. Sus fases cristalinas son isomórficas (misma estructura y forma cristalina), lo que les permite ser miscibles completamente entre ellos formando soluciones sólidas de la forma Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> en un intervalo completo de concentración (0 <*x*< 1) <sup>[39]</sup>. Estas soluciones sólidas (Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) de óxido de hafnio-óxido de zirconio son de relevante interés debido a múltiples propiedades mejoradas, razón que justifica la necesidad de estudiar y comprender sus características, comportamiento estructural y morfológico <sup>[45]</sup>.

El dióxido de zirconio ZrO<sub>2</sub> y dióxido de hafnio HfO<sub>2</sub> son importantes componentes de refractarios y materiales resistentes al calor, así como recubrimientos de película delgada [47].

Los óxidos de zirconio y hafnio pueden existir en la naturaleza de forma polimorfa en tres fases, todas ellas dependiendo de los intervalos de temperatura en que se obtengan. En la Figura 3 se muestran las tres fases de estos óxidos <sup>[48]</sup>.



Figura 3. Estructuras cristalinas de los óxidos de hafnio y zirconio<sup>[48]</sup>.



#### 2.6. Preparación de nanopartículas mediante el método de Pechini

El *método de Pechini* <sup>[49]</sup>, también conocido como la *técnica del complejo polimerizable* (por sus siglas en inglés PC) ha sido extensamente usado para la síntesis de óxidos metálicos homogéneos (especialmente materiales multicomponentes). Este método incluye un proceso combinado de formación de complejos metálicos y polimerización. Normalmente, se usan un ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílico, como el ácido cítrico (AC) para formar complejos estables y un alcohol polihidroxi, como el etilenglicol, los cuales forman una resina estable mediante una reacción de poliesterificación <sup>[50]</sup>.

El ácido cítrico y etilenglicol son las fuentes precursoras más usadas en el método de Pechini, debido a los siguientes tres aspectos:

- Muchos de los iones metálicos excepto cationes monovalentes como Na y K forman complejos quelatos muy estables con AC.
- 2) Los complejos metal-AC formados pueden ser más estabilizados en EG.
- Reacciones de esterificación sucesivas entre AC y EG pueden ocurrir para formar una resina poliéster, AC tiene tres grupos ácidos carboxílicos (–COOH) en una molécula y el EG contiene dos grupos hidroxil (–OH), con los cuales se lleva a cabo la esterificación del material <sup>[51]</sup>.

El primer paso del proceso Pechini es preparar complejos metal-AC estables. Muchos complejos metal-AC son solubles y estables en una mezcla de solvente de EG y agua. La esterificación de AC (libre y/o a*complejado*) ocurre fácilmente en presencia de EG a temperaturas moderadas (100-150 °C), el calentamiento prolongado de la solución y la evaporación simultánea promueven la poliesterificación produciendo una resina precursora polimérica transparente. El principio de la ruta Pechini es obtener una resina precursora polimérica a través de la cual los cationes estén uniformemente distribuidos, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4 <sup>[51]</sup>. La calcinación de la resina polimérica a traves polimérica en la Figura 4 <sup>[51]</sup>. La calcinación de la polímero <sup>[51]</sup>. La inmovilización de los complejos metálicos en la resina reduce la segregación de metales,



asegurando la homogeneidad composicional. La calcinación de la resina polimérica a temperatura moderada (500-1000 °C) genera una fase pura de óxidos metálicos. El proceso sol-gel tipo Pechini ha sido utilizado para la síntesis de materiales eléctricos, magnéticos, ferroeléctricos, capacitores, superconductores y materiales fotocatalíticos. En años recientes, se ha extendido la aplicación del proceso sol-gel tipo Pechini en la síntesis sistemática de varios tipos de materiales ópticos, incluyendo polvos luminiscentes, películas delgadas y materiales pigmentados.



Figura 4. Representación esquemática del método de Pechini o del complejo polimerizable.



## 2.7. Modificación superficial de nanopartículas inorgánicas.

Para que un material compuesto a base de nanopartículas inorgánicas y una matriz polimérica cumpla con las expectativas en cuanto a propiedades se refiere, es indispensable que las nanopartículas se encuentren bien distribuidas y dispersas dentro de la matriz orgánica, lo cual se logra si ambos elementos tienen buena afinidad. Generalmente las nanopartículas presentan un carácter hidrofílico y el polímero un carácter hidrofóbico, de tal manera que no hay buena interacción interfacial entre ambos componentes <sup>[52]</sup>

Las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos poseen características únicas comparadas con sus semejantes de un tamaño micrométrico. A pesar de que algunos nanomateriales tienen excelentes propiedades físicas y químicas en masa, no poseen adecuadas características superficiales para aplicaciones específicas. Consecuentemente se hace necesaria la modificación de la superficie de tales materiales <sup>[53]</sup>. El método más común es adherir grupos orgánicos adecuados en los átomos superficiales <sup>[54]</sup>. Dentro de los aspectos principales que satisface la modificación de las mismas contra la aglomeración <sup>[55]</sup>, como segundo término permite que las nanopartículas sean compatibles con otras fases <sup>[56]</sup> y un tercer interés en la modificación de nanopartículas es que facilita su auto-organización <sup>[57]</sup>.

En el caso específico de nanopartículas de óxidos metálicos, varios compuestos orgánicos son modificadores superficiales potenciales, entre ellos se encuentran tioles, ácidos carboxílicos y aminas <sup>[53]</sup>. Sin embargo, las aminas y los tioles son raramente usados.

Dentro de los ácidos carboxílicos más comúnmente utilizados para la modificación superficial de óxidos metálicos se encuentra el ácido oleico (AO) <sup>[58]</sup>. El AO contiene un grupo carboxílico que le permite reaccionar químicamente con los grupos hidroxílicos presentes en la superficie de las nanopartículas de óxidos metálicos mediante una reacción de esterificación, por otro lado, también contiene un doble enlace insaturado en su estructura que facilita la polimerización con algún monómero (por ejemplo MMA.



La química de la modificación superficial de las nanopartículas inorgánicas de óxidos metálicos con AO se muestra en la Figura 5:



Figura 5. Modificación superficial de nanopartículas inorgánicas.

La presencia de grupos hidroxílicos (OH) sobre la superficie de las nanopartículas sin modificación superficial se debe a la alta energía superficial de las mismas, lo que provoca que las partículas inorgánicas enlacen agua de la atmósfera para estabilizar esa energía y de esta manera se inicie la hidrólisis y polimerización cuando están en presencia de un agente de acoplamiento o modificante <sup>[55]</sup>

Uno de los mayores retos de la investigación científica en el área de la nanociencia y nanotecnología es el estudio, comprensión y aplicación de nuevos y mejores materiales con características adecuadas para satisfacer necesidades específicas en diferentes campos del conocimiento.

Dentro de los materiales compuestos que han tomado relevante importancia se pueden mencionar los nanocompósitos de base polimérica con cargas de nanopartículas inorgánicas. Los principales avances en la síntesis, análisis y manipulación de estos nanomateriales se deben en gran medida a la combinación de las propiedades de ambos componentes resultando en características sinergísticas, lo cual ha llamado la atención de científicos dedicados al estudio de estos prominentes materiales.

Actualmente las industrias eléctrica y electrónica están buscando materiales compuestos que sean aplicables para la solución de problemas que se presentan en la fabricación y funcionamiento de diferentes dispositivos, especialmente aquellos causados por fallas o rompimientos debido a fuertes calentamientos consecuencia de la utilización de altas energías de trabajo.

Dentro de los materiales que pueden ser candidatos prometedores para la solución de problemas como los señalados anteriormente, se encuentran los nanocompósitos de PMMA y nanopartículas cargadas de HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y el sistema ternario Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, los cuales se prepararán en este trabajo de investigación. Este tipo de materiales compuestos reúnirán una serie de importantes características que favorecerán su aplicación para este tipo de necesidades.

Como consiguiente y en base a lo dicho en párrafos anteriores, este trabajo se enfocará en la obtención de un material compuesto de nanopartículas de óxidos de transición en una matriz polimérica, este primer estudio nos ayududará a definir una metodología adecuada para la obtención de los materiales propuestos, para después en una etapa siguiente definir sus características dieléctricas y su posible uso como capas dieléctricas en algunos dispositivos electrónicos, como transistores o circuitos integrados.



### 3.1. Objetivo general

Preparación de materiales compuestos de una matriz polimérica con óxidos del tipo  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ , y su caracterización para determinar sus propiedades morfológicas, estructurales y térmicas.

### **3.2.** Objetivos particulares

- Preparar nanopartículas de óxidos del tipo Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mediante el método de Pechini y realizar su caracterización estructural y morfológica.
- > Modificación superficial de las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  con ácido oleico.
- Síntesis de nanocompósitos de PMMA/Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mediante el método de moldeo en solución.
- Caracterizar los nanocompósitos para determinar sus propiedades estructurales, térmicas y ópticas.



## 4.1. Reactivos

Los reactivos empleados para la preparación del material precursor y de las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  se presentan en la Tabla 2.

Reactivo	Fórmula	Fabricante	M <sub>W</sub> , g/mol	Pureza
Ácido cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2$ O	Sigma-Aldrich	210.14	99%
Etilenglicol anhidro	$C_2H_6O_2$	Sigma-Aldrich	62.07	99.8%
Cloruro de hafnio	HfCl <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	320.30	98%
Acetato hidróxido de zirconio (IV)	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>24</sub> Zr 3	Sigma-Aldrich	837.792	
Hexanos	$C_6H_{14}$	Sigma-Aldrich		Grado Industrial
Ácido oleico (AO)	$C_{18}H_{34}O_2$	Sigma-Aldrich	282.47	90%
Agua destilada	$H_2O$			
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>		92.14	99.9

	<b>Fabla 2</b> .	Reactivos	utilizados	para la	preparación	de nanopartícula.	s de $Hf_xZr_{1-x}O_2$
--	------------------	-----------	------------	---------	-------------	-------------------	------------------------

ΡΜΜΔ	Fórmula	Fp	Densidad (d)	Mw típico (GPC)	Tg (punto medio)
	[CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) ]n	> 250 °C	1.2	996,000	125.0 °C

## 4.2. Materiales y equipos

Los materiales y equipos que se utilizaron durante la ejecución de la parte experimental de este trabajo de investigación se enlistan a continuación:

- ➢ Vasos de precipitado
- Agitadores magnéticos
- Mortero de ágata
- > Crisoles
- Matraz de aforación de 100 ml



- Refrigerantes
- Termómetro de mercurio 150 °C
- Balanza analítica
- Estufa de secado
- ➢ Mufla
- Parrilla de agitación
- Manta de calentamiento
- Reóstato
- Baño ultrasónico
- Homogeneizador ultrasónico
- ➢ Centrífuga

## 4.3. Síntesis de las nanopartículas de Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Para determinar la estructura cristalina más estable del sistema ternario  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  se sintetizaron distintos materiales precursores. Cada uno de los materiales precursores fue preparado mediante soluciones acuosas, se utilizó una cantidad constante de ácido cítrico y etilenglicol con una relación molar de 1:4 respectivamente. Cabe mencionar que esta dosificación es la que se maneja en la ruta original de Pechini, así como en algunos otros sistemas que se han sintetizado y estudiado en nuestro laboratorio <sup>[59, 60]</sup>. Los compuestos que proporcionaron cada uno de los cationes en los distintos sistemas fueron cloruro de hafnio (HfCl4) y acetato hidróxido de zirconio ( $C_{12}H_{36}O_{24}Zr_3$ ). Los datos de cada composición en los materiales precursores sintetizados se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Composiciones utilizadas para la preparación del material precursor.

Sistema	Valor de (x)	Cloruro de hafnio (moles)	Acetato hidróxido de zirconio (moles)	Ácido cítrico (moles)	Etilenglico l (moles)
HfO <sub>2</sub>	1	0.00625		1	4
Hf0.7Zr0.3O2	0.7	0.004375	0.001875	1	4
Hf0.5Zr0.5O2	0.5	0.003125	0.003125	1	4
Hf0.3Zr0.7O2	0.3	0.001875	0.004375	1	4

ZrO <sub>2</sub>	0		0.002387	1	4
------------------	---	--	----------	---	---

El procedimiento para preparar el material precursor se llevó a cabo de la siguiente manera: en primer lugar se adicionó la cantidad necesaria de agua destilada dentro de un vaso de precipitado de 250 mL, enseguida se añadió la cantidad requerida de ácido cítrico y se llevó a disolución completa hasta obtener una solución homogénea y clara, posteriormente se agregaron las fuentes que serían las responsables de aportar los cationes metálicos, en este caso fueron sales metálicas de cloruro de hafnio (HfCl<sub>4</sub>) y acetato hidróxido de zirconio (IV) con sus cantidades apropiadas de acuerdo al material precursor ha sintetizar (cantidad de moles y dictadas por el valor de x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1), la solución se continuo agitando hasta obtenerse una disolución completamente homogénea, finalmente se adicionó etilenglicol y la solución se dejó agitando durante aproximadamente 30 minutos hasta que se homogeneizaran completamente los reactivos. Como resultado se obtuvo una solución precursora. Cabe señalar que todo este proceso se llevó bajo agitación y calentamiento a una temperatura de ~35 °C en una parrilla de agitación. La solución precursora de cada uno de los sistemas se colocó en cajas de teflón y se llevo a una estufa de secado a una temperatura de 130 °C por 24 horas hasta que el material presentó una consistencia completamente seca. Como paso final el material resultante se molió en un mortero de ágata y de esta forma se obtuvo el polvo precursor.

Para la obtención de las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ , se pesaron aproximadamente 2 g del polvo precursor, posteriormente este material se colocó dentro de un crisol de porcelana y se sometió a tratamiento de calcinación dentro de una mufla, se manejaron dos temperaturas a 500 °C y 700 °C a dos tiempos diferentes de 1 y 2 h, en una atmosfera de aire. La selección de las temperaturas y tiempos de tratamiento de calcinación se efectúo con el fin de encontrar la fase o fases cristalinas características que estos materiales presentan bajo estas condiciones de tratamiento. El diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención de las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  realizado en este trabajo de investigación se muestra en la Figura 6.





**Figura 6.** *Diagrama de flujo para la obtención de nanopartículas de*  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ .

### 4.4. Modificación superficial de las nanopartículas de Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Una de las principales condiciones en la introducción de cargas inorgánicas en una matriz polimérica es que exista buena afinidad química entre ambas, para que se puedan obtener mejores propiedades del material compuesto. Por esta razón fue necesario un tratamiento de modificación superficial a las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  con el fin de lograr una mejor dispersión de éstas en la matriz polimérica de PMMA. Para esta modificación se escogió como agente de acoplamiento el ácido oleico (AO), el cual se ha utilizado en varios

óxidos <sup>[35, 61].</sup> Se manejaron tres cantidades del agente compatibilizante las cuales se adicionaron a un peso constante de nanopartículas. Las relaciones en peso de nanopartículas/ agente compatibilizante fueron 1:1, 1:0.65 y 1:0.3. El procedimiento experimental para la modificación superficial de las nanopartículas se explica a continuación: en una balanza analítica se pesaron por separado las cantidades requeridas de las nanopartículas obtenidas y del ácido oleico (AO). Ambos materiales se colocaron dentro de un matraz bola de dos bocas de 250 ml, a esta mezcla se le adicionaron 50 ml de hexano. El sistema se calentó hasta 70 °C y se mantuvo en agitación con reflujo por 6 horas. Al finalizar el tiempo de la agitación, se decantó el solvente. El material modificado se lavó 3 veces con metanol y agua desionizada (relación en volumen de 3:1) con el propósito de eliminar el remanente del ácido oleico (se utilizó una centrifuga para los lavados). Finalmente el material modificado se secó a una temperatura de 80 °C por 1 día.

#### 4.5. Preparación de compósitos de PMMA/nanopartículas

Los compósitos se obtuvieron mediante el método de evaporación estática. Este consiste en disolver un polímero en un solvente, la solución resultante es vaciada en una caja petri, el solvente es dejado evaporar lentamente, obteniéndose un material sólido. Un factor crítico es el solvente usado en la preparación del compósito, el cual puede afectar la morfología de éste. Otros posibles factores que deben ser considerados incluyen la concentración del polímero, temperatura de evaporación, etc. <sup>[62]</sup>.

Los compósitos se obtuvieron de la siguiente manera: primeramente se prepararon 100 ml de una solución de PMMA al 6% en peso en tolueno. Se tomaron 5 ml de esta solución y se colocaron en un vial de vidrio, posteriormente se añadió la cantidad requerida de nanopartículas modificadas. Se prepararon soluciones con 5, 10 y 20% en peso de las nanopartículas en relación a la cantidad de PMMA. Cada solución fue sometida a un proceso de dispersión mediante el uso de un homogeneizador ultrasónico por un tiempo de 1 h. Después de sonificar las soluciones de PMMA-nanopartículas, estas se depositaron en una caja petri y se dejaron evaporar al aire por un día, posteriormente se secaron en una estufa de vacío a una temperatura controlada de 80 °C por 1 día.



#### 4.6. Caracterización de los materiales obtenidos

#### 4.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El equipo utilizado para el análisis térmico de los diferentes materiales precursores fue un analizador DuPont Instruments, Modelo 951. Las condiciones de operación a las cuales se corrieron las muestras fueron las siguientes: rampa de calentamiento 10 °C/min., atmósfera de aire con un flujo de gases de 50 ml/min. Las corridas de las muestras se llevaron a cabo desde temperatura ambiente (30 °C) hasta 800 °C. Esta técnica se utilizó para estudiar el comportamiento del material precursor en función de la temperatura y determinar las diferentes pérdidas de peso y relacionarlas a las posibles reacciones que se llevan a cabo durante el tratamiento.

#### 4.6.2. Difracción de rayos X (XRD)

La medición de las diferentes muestras se llevó a cabo en un difractometro Siemens D-5000, el intervalo de barrido fue en el intervalo de 10-80° en la escala 2 $\theta$ , la velocidad de barrido fue de 0.02°/s, la radiación que se empleó fue la del cobre K<sub>a</sub> con un valor de longitud de onda de 1.54056 Å, se utilizaron valores de 25 mA y 35 kV para intensidad de corriente y voltaje, respectivamente. Mediante esta técnica se identificaron las fases cristalinas presentes en los diferentes materiales obtenidos.

#### 4.6.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los estudios correspondientes que se hicieron mediante esta técnica se llevaron a cabo en un espectrómetro Nicolet, modelo Magna-IR Spectrometer 550. Para las muestras sólidas se hicieron pastillas con KBr y se sometieron a análisis. Las condiciones de operación que se tomaron como base para los estudios fueron las siguientes: número de barridos 25, resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, los valores se obtuvieron en el modo de transmitancia, el intervalo de longitud de onda fue de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la zona del IR medio. Esta técnica experimental se utilizó con el fin de analizar las bandas de absorción del enlace metal-oxígeno de los correspondientes óxidos obtenidos, así como para caracterizar las diferentes uniones químicas que se presentaron en la modificación superficial de las nanopartículas con el ácido oleico.

#### 4.6.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para el análisis morfológico y de tamaño de las nanopartículas se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). El microscopio utilizado fue el modelo TITAN 80-300-FEI.

La preparación de las muestras se llevó a cabo dispersando una pequeña cantidad de las nanopartículas en tolueno dentro de un vial de vidrio, se sonificó durante un tiempo de 2 h con el fin de dispersar los aglomerados del material. Se tomó una pequeña alícuota de las nanopartículas dispersas y se colocaron varias gotas sobre en una rejilla de Cu.

#### 4.6.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El uso de esta técnica fue con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea de los nanocompósitos preparados de PMMA con nanopartículas embebidas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ . Se utilizó un equipo modelo DSC 2920 Modulated DSC marca TA Instruments. Las muestras se corrieron bajo las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en una atmósfera de gas Nitrógeno de UAP (ultra-alta pureza) con un flujo de 50 ml/min, el intervalo de temperatura fue de 0 a 170 °C.

#### 4.6.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el propósito de estudiar el comportamiento morfológico y distribución de nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  dentro de la matriz polimérica de PMMA, se ha hecho uso de esta valiosa técnica. El equipo empleado fue un JEOL JSM-7401F Field Emission Scanning Electron Microscope. El voltaje de operación del equipo fue de 5.0 kV utilizando el detector LEI. La preparación de la muestra se realizó mediante fractura en Nitrógeno líquido y luego se recubrió con oro-paladio.



## 4.6.7. Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Esta técnica se utilizó para medir la transparencia óptica de las diferentes películas compuestas de PMMA con nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  obtenidas. El equipo empleado fue un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-2401 PC. Se hizo un barrido en un intervalo de longitudes de ondas de 1000 a 200 nm en modo transmitancia.



#### 5.1. Análisis térmico del material precursor

El comportamiento de los diferentes materiales precursores obtenidos en este trabajo de investigación se estudió como función de la temperatura mediante análisis termogravimétrico.

La Figura 7 muestra los diferentes termogramas obtenidos de los polvos precursores correspondientes al HfO<sub>2</sub>, Hf<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>, Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, Hf<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>. En estos termogramas se observa que se tienen tres eventos de pérdida de peso: el primer evento se presenta en el intervalo de temperatura entre 60 y 200 °C y corresponde a la evaporación del agua añadida durante el proceso de síntesis de estos materiales, de acuerdo al método sol-gel tipo Pechini. Las pérdidas de peso de los materiales precursores son ~ 9% para el precursor de HfO<sub>2</sub> y Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, el polvo precursor de Hf<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> pierde aproximadamente 9.5%, el precursor de Hf<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> pierde 11% y por último el precursor de ZrO<sub>2</sub> tiene una pérdida de 18.5%. El segundo evento se localiza en el intervalo de temperatura de 200 a 450 °C, las pérdidas en peso observadas para los materiales precursores, se deben a la descomposición de los cloruros e hidróxidos generados durante el proceso de reacción donde se forman los complejos metálicos (quelatos) de Hf<sup>4+</sup> y Zr<sup>4+</sup> con el ácido cítrico, además la descomposición de ácido cítrico remanente que no reaccionó y quedo libre en los precursores <sup>[63]</sup>. El precursor para el HfO<sub>2</sub> pierde un 40% de su masa, los precursores para Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> y Hf<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> presentan cada uno una pérdida en peso de aproximadamente 32%, el precursor para Hf0.3Zr0.7O2 tiene una pérdida de peso de 28% y finalmente el polvo precursor de ZrO2 presenta una pérdida de 28%. El último evento se observa en el intervalo de temperaturas correspondientes a 450 °C y 600 °C, se considera que la causa de estas pérdidas en peso de los materiales precursores, se deben a la degradación y combustión del material precursor<sup>[64]</sup> y a la formación de los óxidos correspondientes para cada precursor. Se observa una pérdida de peso en los precursores para Hf<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> de 11.5% y 4.5%, respectivamente, el precursor para  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  tiene una pérdida de 7%, el precursor de  $Hf_{0.7}Zr_{0.3}O_2$  experimenta una pérdida de masa correspondiente a 15.5%, el precursor para HfO<sub>2</sub> presentó una pérdida de peso de aproximadamente 13%,

Después de 600 °C las pérdidas en peso son muy pequeñas en los precursores, por lo que se puede considerar que a partir de esta temperatura ya no existe ningún evento que



provoque pérdida de masa. El peso final de cada precursor después del tratamiento térmico para HfO<sub>2</sub> fue 36.5%, en el caso de Hf<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> se tiene 42%, el peso para Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> fue 50%, para el precursor de Hf<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> y para el ZrO<sub>2</sub> el peso final fue de aproximadamente 48% para cada uno.

De acuerdo a los resultados del análisis térmico, se puede considerar que la temperatura para los tratamientos térmicos de los materiales precursores debe de estar en un intervalo entre 500 y 700 °C con el fin de asegurar que los óxidos correspondientes a cada precursor se formen durante este tratamiento.



Figura 7. Termogramas de TGA para diferentes muestras de polvos precursores.

### 5.2. Nanopartículas de Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

### 5.2.1. Difracción de rayos-X (XRD)

Para la obtención de las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  a partir de cada material precursor se varió la cantidad de las fuentes de hafnio y zirconio. Los valores de la


concentración molar para x fueron las siguientes: 0, 0.3, 0.5, 0.7 y 1. Cada material precursor, se sometió a un tratamiento de calcinación a 500 y 700 °C por tiempos de 1 y 2 h.

En la Figura 8 se observan los patrones de difracción de rayos-X para las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  obtenidas a 500 °C por 1 y 2 h. En términos generales se puede decir que todos los sistemas presentan fases cristalinas, los picos son pequeños y anchos, algunos están bien definidos.



**Figura 8.** Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas obtenidas a 500 °C por (a) 1h y (b) 2h.

Para el caso de las muestras obtenidas a 500 °C por 1h (Figura 8a), la muestra para HfO<sub>2</sub> presenta los picos principales, localizados a 25°, 28°, 32°, 35°, 41° y 51° y que corresponden a la estructura cristalina del tipo monoclínica y que está en concordancia con el patrón de difracción del estándar de HfO<sub>2</sub> presentado también en la figura <sup>[65]</sup>. Al disminuir la cantidad de Hf a 0.7 moles, el patrón de difracción es amorfo, no es fácil determinar la fase cristalina correspondiente, pero para la muestra Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, el patrón de difracción se define mejor y este presenta unos picos localizados a 30°, 35°, 51° y 60° que se pueden asociar a una fase cristalina tipo tetragonal, la cual corresponde al ZrO<sub>2</sub> <sup>[66]</sup>, sin embargo hay que tomar en



cuenta que la temperatura es baja y sería necesario aumentarla para ver el efecto que esta tiene en el crecimiento de las fases cristalinas. La muestra Hf<sub>0.3</sub>Zr <sub>0.7</sub> O<sub>2</sub> obtenida a esta misma temperatura presenta los picos asociados a la fase tetragonal. Adicionalmente a medida que disminuye la cantidad de cationes Hf<sup>4+</sup> se favorece en cierta manera la aparición de los picos correspondientes al ZrO<sub>2</sub>. En la Figura 8b, se presentan los patrones para las muestras obtenidas a 500 °C por 2 h, en la que aparecen las mismas fases cristalinas para cada muestra como en las muestras tratadas a 500 °C por 1h, en términos generales hay una mejor definición de los picos, lo que significa que el crecimiento de partícula está aumentando y como consecuencia la estructura cristalina se incrementa.

Es conveniente mencionar que de acuerdo a la literatura un factor muy importante es la temperatura a la cual se lleva a cabo el crecimiento del cristal. Por lo tanto al aumentar la temperatura del tratamiento se favorece el crecimiento cristalino en mayor grado (cuando se incrementa la temperatura de un material, también se incrementa el coeficiente de difusión y el flujo de átomos, estos últimos se mueven rápidamente para completar reacciones o para llegar a condiciones de equilibrio en la formación de una estructura <sup>[67]</sup>, esta es la causa de que los materiales aumenten en tamaños de partícula y como consecuencia en su fase cristalina), y esto permite observar con mayor claridad la definición de picos, la intensidad, las fases cristalinas y los cambios cristalinos al variar la concentración de los elementos involucrados <sup>[67, 68]</sup>.

En la Figura 9, se presentan los patrones de difracción de las muestras de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ obtenidas a 700 °C por 1 y 2 h. Se observa la presencia de picos de difracción mejor definidos y de mayor intensidad, lo que indica que el tamaño de las nanopartículas se incrementa y como consecuencia el crecimiento cristalino de las fases está aumentando. Analizando los patrones de las muestras obtenidas a 1 h, se observa que el HfO<sub>2</sub> presenta una serie de picos característicos localizados a 26°, 29°, 32°, 35°, 39°, 41°, 46°, que corresponden efectivamente a la fase cristalina de tipo monoclínica <sup>[65]</sup>. Para la muestra Hf<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> con menor contenido de Hf, se presenta una mezcla de fases cristalinas correspondientes al HfO<sub>2</sub> monoclínico y adicionalmente aparece la fase tetragonal correspondiente al ZrO<sub>2</sub>, cuyos picos están localizados a 30°, 35°, 51°, y 60° <sup>[66]</sup>. A medida que aumenta la concentración de cationes Zr<sup>4+</sup>, los picos de la fase de ZrO<sub>2</sub> dominan el patrón de difracción y los correspondientes al HfO<sub>2</sub>



disminuyen. Para las muestras obtenidas a 2 h, en la Figura 9b se presentan los patrones de difracción, de manera general todos los picos se definen mejor, se pueden visualizar los picos correspondientes a cada fase ya discutida anteriormente. Nuevamente al aumentar la concentración de Zr, el patrón es dominado por la fase del ZrO<sub>2</sub> y la fase del HfO<sub>2</sub> va desapareciendo.



**Figura 9.** Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas obtenidas a 700 °C por (a) 1h y (b) 2h.

Se realizaron comparaciones entre muestras a un mismo tiempo y dos temperaturas diferentes para observar la influencia de la temperatura en el crecimiento y la cristalinidad del material. En la Figura 10 se presentan los difractogramas de rayos-X de las muestras HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> obtenidas a 500 °C y 700 °C durante 2 h (se muestran más adelante).

Las muestras obtenidas a 500 °C por 2h presentan los mismos picos característicos de las fases cristalinas estudiadas anteriormente con esta misma temperatura y tiempo. Para el caso de la muestra HfO<sub>2</sub> la fase cristalina de tipo monoclínico domina el sistema, por su parte la muestra Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> presenta una fase cristalina del tipo tetragonal, la de ZrO<sub>2</sub> muestra también la fase tetragonal.





Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas obtenidas a 500 °C y 700 °C por 2 h.

Al incrementarse la temperatura a 700 °C, se observa que los picos característicos de cada una de las muestras se van resolviendo con más claridad, están mejor definidos y su intensidad se incrementa. En base al análisis realizado en la parte superior de este trabajo, se toma la decisión de seleccionar los materiales sintetizados a 700 °C por un tiempo de 2 h, ya que muestran picos característicos mejor definidos en comparación con las muestras obtenidas a 500 °C por 2 h. Los picos principales son más intensos y angostos, lo que confirma que el



tamaño de partícula se incrementa y por consecuencia su estructura cristalina. Para el caso del HfO<sub>2</sub>, éste presenta una estructura cristalina del tipo monoclínica, el Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> presenta una combinación de dos fases cristalinas, una tipo monoclínica proveniente del HfO<sub>2</sub> y otra tetragonal correspondiente al ZrO<sub>2</sub>, por su parte en la muestra ZrO<sub>2</sub> se observa únicamente la fase tetragonal. Para poder llevar a cabo un análisis más completo de las muestras obtenidas, fue necesario hacer una comparación entre los difractogramas a una misma temperatura y a dos tiempos diferentes.



Figura 11. Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas obtenidas a 700 °C por 1 y 2 horas.

Considerando los resultados anteriores, solamente se discutirán las muestras obtenidas a 700 °C, ya que estas mostraron un mejor incremento de la cristalinidad comparadas con las de 500 °C. Esta comparación se discute a continuación.

En un tratamiento térmico, el tiempo al cual se somete el material es básico para obtener resultados satisfactorios en la búsqueda de la mejor estructura cristalina y grado de crecimiento de la misma. Como se puede observar en la Figura 11 (mostrada en la página anterior), se presentan los difractogramas de las muestras HfO<sub>2</sub>, Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> los cuales se obtuvieron a tiempos de 1 y 2 h a una temperatura de 700 °C. En todos los difractogramas se observa la presencia de los picos principales correspondientes a cada una de las fases, estos están mejor definidos y angostos, lo que significa un crecimiento en el tamaño de partícula en cada una de las muestras estudiadas (los resultados del tamaño de partícula se presentarán más adelante en el documento).

#### 5.2.2. Determinación del tamaño de partícula

Mediante los patrones de difracción de rayos X de cada una de las muestras, es posible calcular un estimado del tamaño de partícula promedio, D, utilizando la ecuación de Scherrer [69, 70].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta Cos\theta}$$

Donde:

D = tamaño de la partícula promedio.

K = constante instrumental = 0.89 (coeficiente de forma) (constante de proporcionalidad)

 $\lambda$  = longitud de onda del haz incidente (radiación incidente) (Cu = 0.154 nm).

 $\beta$  = ancho medio del pico de difracción (pico más intenso)

 $\theta$  = Angulo de difracción

"K" es una constante cercana a la unidad. Los valores para el coeficiente K dependen de factores tales como la geometría (forma) de los cristales. La difracción de rayos-X para polvos es sensitiva al tamaño de dominios de dispersión coherente lo cual puede significativamente diferir del tamaño de partícula en el caso de eventualmente presentar defectos o imperfecciones en la red (dislocaciones, vacancias) o capas superficiales amorfas [70].

En la Tabla 4 se presentan los resultados del cálculo del tamaño de partícula promedio para cada una de las muestras estudiadas. Se puede observar de manera general un incremento en el tamaño de partícula en las muestras obtenidas a 500 y 700 °C al incrementar el tiempo de 1 a 2 h. Respecto a la temperatura las muestras obtenidas a 700 °C presentan un tamaño de partícula mayor a las obtenidas a 500 °C. Este incremento en el tamaño de partícula está asociado a los procesos de crecimiento de los materiales a consecuencia de la temperatura <sup>[67, 68]</sup>. Los tamaños de partícula van desde los 6.6 hasta 9.9 nm en las muestras obtenidas a 500 °C, para las muestras obtenidas a 700 °C, los tamaños se incrementan y están en el rango de 11.3 a 15.8 nm. Nota: en la muestra Hf<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> obtenida a 500 °C, no fue posible calcular el tamaño de partícula, debido a que el patrón de difracción no está bien definido (amorfo).

	D (nm)			
Muestra	500 °C		700 °C	
	1 h	2 h	1 h	2 h
HfO <sub>2</sub>	7.3	7.5	11.3	11.5
Hf <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>			15.3	15.7
Hf0.5Zr0.5O2	6.6	7.2	12.9	15.2
Hf0.3Zr0.7O2	7.2	8.5	15.3	15.4
ZrO <sub>2</sub>	8.9	9.9	14.3	15.8

**Tabla 4.** Determinación del tamaño de partícula.

# 5.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó la modificación superficial de las nanopartículas, para mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica en la cual estarán embebidas. Para este fin se utilizó como agente de acoplamiento el ácido oleico (AO) ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), este agente ha sido utilizado en diferentes sistemas <sup>[61, 71]</sup>. Se sometieron a un tratamiento superficial una cantidad constante de nanopartículas y se varió la concentración del agente modificante en valores de 0.3, 0.65 y 1% en peso, con respecto al peso de las nanopartículas.

Los diferentes grupos presentes sobre la superficie de las nanopartículas sin y modificadas con ácido oleico (AO) se estudiaron mediante FTIR. La Figura 12 muestra la comparación de los espectros de FTIR para las nanopartículas de HfO<sub>2</sub> sin y con modificación con ácido oleico. El espectro correspondiente al HfO2 muestra dos bandas localizadas a 517 y 770 cm<sup>-1</sup>, atribuidas al estiramiento metal-oxígeno del HfO<sub>2</sub> tipo monoclínico <sup>[72, 73]</sup>. A 3426 cm<sup>-1</sup> se presenta una banda asignada a la vibración de estiramiento de los grupos OH<sup>[74, 75]</sup>, los cuales se generan sobre la superficie de las nanopartículas debido a la reducción de las dimensiones físicas de estas estructuras y estabilización superficial con especies moleculares de su entorno, especialmente moléculas de agua [76]. Una vez que se llevo a cabo la modificación superficial de las nanopartículas, se generan grupos en su superficie correspondientes al ácido oleico. Los espectros etiquetados como b, c y d corresponden a las muestras de HfO<sub>2</sub> modificadas con 0.3, 0.65 y 1% en peso de ácido oleico, respectivamente. Se puede observar en estos la aparición de bandas localizadas a ~2920 y ~2851 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo alifático – CH2-, respectivamente [77-79], esto significa que la cadena alquílica del ácido oleico está presente sobre la superficie de las nanopartículas de HfO<sub>2</sub> modificadas. Si consideramos solamente el espectro del ácido oleico (espectro e), se tiene una banda situada ~1720 cm<sup>-1</sup> la cual se atribuye a la vibración del estiramiento asimétrico del grupo carbonilo C=O del AO<sup>[61,</sup> <sup>78]</sup>, esta banda desaparece en las muestras modificadas (espectros b-d) y surge una nueva señal a ~1541 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo carboxilato (COO<sup>-</sup>) <sup>[61, 75]</sup>. La aparición de esta nueva señal implica que el grupo carboxílico terminal COOH característico del AO reacciona químicamente con el grupo hidroxilo OH presente en la superficie de las nanopartículas de HfO<sub>2</sub>, llevándose a cabo la modificación superficial de



las nanopartículas por el agente utilizado. También estas muestras modificadas presentan bandas localizadas a ~1420 cm<sup>-1</sup> asignadas a la vibración de flexión de la unión HC=CH correspondiente al AO <sup>[80]</sup>. Adicionalmente se observa que en las muestras modificadas, la intensidad de los picos localizados a 2920, 2851, 1541 y 1433 cm<sup>-1</sup>, se incrementa relativamente al aumentar la cantidad de AO utilizado para la modificación superficial de las nanopartículas.

Como se observa en la Figura 12, el espectro (a) correspondiente a las nanopartículas de HfO<sub>2</sub> sin modificar muestra una banda ancha e intensa posicionada a 3426 cm<sup>-1</sup> asignada a la vibración de estiramiento del grupo OH. En los espectros (b-d) se aprecia que esta banda disminuye debido a la modificación superficial de las nanopartículas.



**Figura 12**. Espectros de FTIR de nanopartículas de (a) HfO<sub>2</sub> sin modificar, (b, c y d) modificadas con 0.3, 0.65 y 1% en peso de AO y (e) AO.

Los espectros de FTIR para las nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> y Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> modificadas superficialmente con ácido oleico (AO) en sus tres diferentes concentraciones en peso (1, 0.3 y 0.65%) no se muestran, ya que presentan la misma tendencia o comportamiento que los espectros de FTIR correspondientes a las nanopartículas de HfO<sub>2</sub> modificadas, ya discutidas anteriormente.

#### 5.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 13 se muestran las micrografías de TEM de las nanopartículas de HfO<sub>2</sub>, Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub> y ZrO<sub>2</sub> sintetizadas a 700 °C sin modificar (a, c y e), respectivamente y modificadas con AO (b, d y f), respectivamente. Se observa de manera general en las micrografías de las tres muestras que las nanopartículas tienen formas semiesféricas y elipsoidales. También se puede apreciar que el tamaño de las partículas para cada óxido es menor a los 20 nm, esto se puede corroborar al comparar cada barra insertada en la figura como referencia de tamaño. Estos valores en los tamaños de partículas concuerdan con los calculados a partir ecuación de Scherrer usando los patrones de difracción de rayos-X mostrados anteriormente (Ver Tabla 5). Para el caso de las nanopartículas modificadas con AO, se observa en cada una de las muestras la presencia de una capa amorfa que las está recubriendo con un espesor de aproximadamente 1 a 1.5 nm (delimitada por líneas rojas), esta capa es consecuencia de la reacción química que se lleva a cabo entre los grupos hidroxílicos presentes en la superficie de las nanopartículas y grupos carboxílicos del ácido oleico, y que es consistente con otros estudios realizados en <sup>[80, 81]</sup>. Este hecho demuestra que efectivamente las nanopartículas de CuO y Cu nanopartículas están modificadas superficialmente con AO y por lo tanto tendrán una mejor dispersión en la matriz polimérica. Una manera de corroborar y comprobar que las nanopartículas de los tres sistemas obtenidos por el método de Pechini (explicado anteriormente) son coherentes con sus similares existentes en las bases de datos, es realizando un estudio comparativo entre los datos teóricos y experimentales referentes a los espaciamientos interplanares de cada una de las muestras. Para el caso del HfO<sub>2</sub> el espaciamiento interplanar teórico (d) es de 2.480 Å<sup>[65]</sup> y mediante el análisis experimental se obtuvo un espaciamiento interplanar de 2.393 Å. Estos datos sugieren que el material de HfO<sub>2</sub> sintetizado es el mismo que el encontrado en la base de datos de la referencia ya mencionada.





**Figura 13**. *Micrografías de TEM de nanopartículas de HfO*<sub>2</sub>, *Hf*<sub>0.5</sub>*Zr*<sub>0.5</sub> *y ZrO*<sub>2</sub> *sin modificar* (*a*, *c y e*), *respectivamente y modificadas con AO* (*b*, *d y f*), *respectivamente*.



Por su parte, el ZrO<sub>2</sub> reporta un espaciamiento interplanar teórico de 2.952 Å <sup>[66]</sup>, muy similar al obtenido experimentalmente y que corresponde a 2.921 Å, lo que significa que ambos resultados son iguales y por lo tanto también los materiales. En lo que respecta al sistema ternario de Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> el espaciamiento interplanar obtenido del estudio experimental es 2.707 Å, observándose que este dato se encuentra entre los espaciamientos registrados de HfO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, lo que explica que ambos materiales se mezclan para formar una solución sólida de Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Las micrografías b, d y f muestran los resultados obtenidos. Algunos trabajos de sistemas ternarios han hecho determinaciones similares <sup>[82-84]</sup>.

### 5.3. Nanocompósitos de PMMA/Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

En la obtención de estos nanocompósitos se varió la concentración de nanopartículas en un 5, 10 y 20% en peso dentro de la matriz polimérica. Los resultados de la caracterización de los mismos se muestran a continuación.

#### 5.3.1. Difracción de rayos-X (XRD)



**Figura 14**. Patrones de XRD de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA-HfO<sub>2</sub> con 5, 10 y 20% en carga obtenidos por moldeo en solución.

En la Figura 14 se presentan los patrones de difracción de rayos-X para el PMMA puro y de los nanocompósitos de PMMA-HfO<sub>2</sub> obtenidos por el método de moldeo en solución.

Se puede observar que el PMMA puro presenta tres señales amorfas localizadas a 15, 30 y 42°. Para el caso del compósito de PMMA con un contenido del 5% en carga se visualiza la presencia de tres señales de poca intensidad localizadas a 28, 32 y 35° correspondientes a los picos principales de HfO<sub>2</sub> con una estructura cristalina de tipo monoclínico. Al incrementar el contenido de nanopartículas en un 10%, los picos principales del HfO<sub>2</sub> se definen mejor y son más intensos, adicionalmente aparecen otros picos del mismo material situados entre 40 y 60°. Por su parte el compósito de PMMA con un 20% en carga presenta las mismas señales ya mencionadas anteriormente para el HfO<sub>2</sub>, los picos están más definidos y son de mayor intensidad.

Los patrones de difracción de rayos-X correspondientes al PMMA puro y nanocompósitos de PMMA con un porcentaje en carga de 5, 10 y 20% de nanopartículas de  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  se muestran en la Figura 15.



**Figura 15**. Patrones de XRD de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA-Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> con 5, 10 y 20% en carga obtenidos por moldeo en solución.



El PMMA exhibe las tres señales amorfas ya mencionadas anteriormente. El patrón correspondiente al nanocompósito con un 5% de nanopartículas presenta características muy similares al PMMA puro, no se observan picos provenientes del Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Al incrementar en un 10% el contenido de nanopartículas en la matriz polimérica, se puede observar la aparición de los picos característicos principales localizadas a 28 y 32°, los cuales corresponden al HfO<sub>2</sub> con una estructura cristalina de tipo monoclínico, también se presentan picos a 30, 51 y 60° característicos a la fase cristalina tetragonal de ZrO<sub>2</sub>. Por su parte, el nanocompósito con carga del 20% de nanopartículas muestra los mismos picos ya mencionados anteriormente para el HfO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, para este caso la intensidad de los picos es mayor debido al contenido de carga y estos también están mejor definidos.

La Figura 16 presenta los difractogramas de rayos-X de PMMA puro y de nanocompósitos de PMMA con 5, 10 y 20% en carga de nanopartículas inorgánicas de ZrO<sub>2</sub>.



**Figura 16**. Patrones de XRD de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA-ZrO<sub>2</sub> con 5, 10 y 20% en carga obtenidos por moldeo en solución.

Como ya se menciono anteriormente el PMMA exhibe tres señales amorfas características a 15, 30 y 42°. Como se puede observar en cada uno de los patrones de difracción se presentan los picos característicos al ZrO<sub>2</sub> localizados a 30, 51 y 60° correspondientes a una estructura cristalina de tipo tetragonal.

#### 5.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 17 se presentan los termogramas de PMMA y de los compósitos de PMMA/nanopartículas modificadas de HfO<sub>2</sub> con diferentes concentraciones de carga y obtenidos por moldeo en solución. Esta técnica se utilizó para estudiar el comportamiento en la estabilidad térmica de los diferentes compósitos en función de la temperatura y sus pérdidas de peso para conocer el aumento en la temperatura de inicio de degradación térmica del PMMA al incrementarse el contenido de carga.Se puede apreciar que existen diferentes etapas de pérdida de peso.

El primer evento de pérdida se presenta a una temperatura ~130 °C, en el cual está relacionado a la pérdida de peso debida a la evaporación del solvente remanente dentro de cada material.

El siguiente evento de pérdida de peso se presenta a una temperatura de ~230 °C, en este punto empieza la degradación del PMMA debido al rompimiento del grupo terminal vinilideno en la cadena de polímero <sup>[85]</sup>. Para el caso del PMMA y PMMA-5% HfO<sub>2</sub>, esta temperatura es similar, cuando se incrementa la carga a 10 y 20%, el inicio de la temperatura de degradación se desplaza a ~265 y ~280 °C respectivamente. Al incrementarse la temperatura, la cadena principal del polímero se rompe y esto provoca la descomposición del mismo.

Los porcentajes en peso de las muestras al final del análisis termogravimétrico fueron de 4.4, 8.9 y 11.14%, estos valores son muy cercanos al valor teórico al menos para los 2 primeros porcentajes de 5 y 10%, para el caso de la muestra con 20%, la diferencia en el porcentaje final se debe a que para esta carga no es tan sencillo lograr una buena dispersión y quedan aglomerados, lo cual al momento de tomar la muestra para el análisis pueden contener un mayor porcentaje de polímero.



Figura 17. Termogramas de TGA de los compósitos de PMMA/nanopartículas modificadas de HfO2 con 5, 10 y 20% de carga.

Estos cambios en las propiedades térmicas del PMMA con carga, se deben principalmente a los *efectos de barrera* en los cuales las nanopartículas retardan el transporte de calor y masa en el proceso de degradación, así como a la *restricción de la movilidad de la cadena de polímero* provocándose una fuerte interacción entre las cadenas del mismo y las nanopartículas inorgánicas, de tal manera que se incrementa su estabilidad térmica y consecuentemente la temperatura de descomposición del PMMA aumenta <sup>[86]</sup>. Este hecho demuestra que estos nanocompósitos mejoran su estabilidad térmica como función del contenido de material inorgánico <sup>[87]</sup>.

La Figura 18 muestra los termogramas correspondientes a los nanocompósitos de PMMA/nanopartículas modificadas de  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  con diferentes concentraciones de carga. En la figura se pueden observar varios eventos de pérdida de peso. El primero de ellos se



localiza a una temperatura de ~130 °C, el cual es asignado a la volatilización del exceso de solvente así como a posible humedad absorbida físicamente en el nanocompósito. El segundo evento de pérdida de peso para el PMMA empieza a una temperatura de ~230 °C, esta pérdida en peso se debe a la degradación de grupos terminales insaturados en la cadena del polímero <sup>[85, 88]</sup>. Para el compósito de PMMA con un 5% de nanopartículas de Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> la temperatura de inicio de la degradación térmica es igual ~256 °C. Para los nanocompósitos de PMMA con un 10 y 20% de carga esta temperatura se incrementa a ~263 y ~274 °C, respectivamente.

Para este caso el porciento en peso final de cada una de las muestras fue de 2.8, 10 y 15.8%, para los compósitos con 5, 10 y 20% en peso respectivamente.



**Figura 18**. Termogramas de TGA de compósitos de PMMA/nanopartículas modificadas de Hf0.5Zr0.5O2 con 5, 10 y 20% de carga.

Los termogramas para PMMA puro y nanocompósitos de PMMA con diferentes concentraciones de nanopartículas modificadas de ZrO<sub>2</sub> se presentan en la Figura 19. Se observan diferentes eventos de pérdida de masa en los termogramas. Se puede observar que existe una primera variación en el peso a una temperatura de ~130 °C, debida a la eliminación de solvente o agua remanentes en la estructura de los nanocompósitos.

Un segundo evento de pérdida de peso se presenta a una temperatura de ~230 °C para el PMMA puro y para el nanocompósito de PMMA con un 5% en nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>, esto debido a la descomposición del grupo insaturado vinilideno localizado en el extremo de la cadena polimérica de PMMA <sup>[85, 88]</sup>, por su parte los nanocompósitos con 10 y 20% en carga exponen respectivamente temperaturas de descomposición térmica de ~250 y ~265 °C.

El porciento en peso final de cada muestra después de la descomposición total del material orgánico, fue de 7.04, 7.91 y 15.05% para las muestras con una carga de 5, 10 y 20 %, respectivamente.

De manera general. la estabilidad térmica de los nanocompósitos se incrementó a medida que se incorporó más cantidad de nanopartículas inorgánicas dentro de la fase orgánica <sup>[86]</sup>. Esto permite deducir que tanto la fase orgánica como la fase inorgánica tienen fuertes interacciones y de esta manera se ve favorecida la temperatura de degradación térmica del polímero desplazándose a valores más altos.



**Figura 19**. Termogramas de TGA de compósitos de PMMA/nanopartículas modificadas de ZrO<sub>2</sub> con 5, 10 y 20% en carga.

Del análisis térmico del PMMA puro y de los materiales nanocompósitos mostrados anteriormente, en términos generales se observó que a medida que se incrementó el porcentaje en peso de nanopartículas dentro de la matriz de PMMA, la temperatura de descomposición térmica del nanocompósito aumentó. Para cuantificar el mejoramiento de la estabilidad térmica de los nanocompósitos, se tomó como base la temperatura de descomposición inicial (T<sub>onset</sub>) mostrada en la Tabla 5. Este parámetro ha sido utilizado en sistemas similares para estudiar el comportamiento térmico de materiales compósitos de matriz polimérica con óxidos metálicos <sup>[89]</sup>.

De acuerdo a la literatura, usualmente, las propiedades de los compósitos a base de polímeros conteniendo partículas inorgánicas dependen de factores, tales como el tamaño, forma y dispersión de las partículas, la interacción entre las partículas y las cadenas poliméricas, así como de las propiedades de la matriz polimérica y las partículas <sup>[89]</sup>. Estos resultados sugieren que la introducción de nanopartículas de Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> dentro de la matriz de PMMA, retardan su degradación térmica.

Materiales nanocompósitos	Temperatura de inicio de descomposición (T <sub>onset</sub> ) °C
PMMA puro	230
PMMA/HfO <sub>2</sub> 5% en peso	230
PMMA/HfO <sub>2</sub> 10% en peso	265
PMMA/HfO <sub>2</sub> 20% en peso	280
PMMA/Hf <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> 5% en peso	256
PMMA/Hf <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> 10% en peso	263
$PMMA/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2 20\% en peso$	274
PMMA/ZrO <sub>2</sub> 5% en peso	230
PMMA/ZrO <sub>2</sub> 10% en peso	250
PMMA/ZrO <sub>2</sub> 20% en peso	265

**Tabla 5**. Parámetro de estabilidad térmica de PMMA puro y nanocompósitos de<br/>PMMA/HfxZr1-xO2.



# 5.3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante la técnica de DSC se evaluó el efecto de las nanopartículas de  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ en la temperatura de transición vítrea (Tg) de los nanocompósitos preparados mediante moldeo en solución.

En la Figura 20 se pueden observar los termogramas de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA con nanopartículas de óxido de hafnio modificadas y sin modificar. La temperatura de transición vítrea (Tg) para el PMMA puro es de aproximadamente 93.65 °C. Para el nanocompósito de PMMA con un10% en carga de nanopartículas de HfO<sub>2</sub> sin modificación superficial, el valor de la Tg disminuye ligeramente a 92.93 °C. Analizando el compósito de PMMA con nanopartículas de HfO<sub>2</sub> modificadas superficialmente con AO, es posible observar el desplazamiento de la Tg a un valor de 95.70 °C, este valor de Tg es ligeramente mayor a la del PMMA puro, hecho que explica de acuerdo a la literatura la existencia de una mejoría en la interacción interfacial polímero-nanopartícula, aumentando la rigidez del PMMA en el nanocompósito <sup>[90]</sup>.



Figura 20. Termogramas de DSC de (a) PMMA puro y (b) nanocompósitos de PMMA con 10% en carga de nanopartículas de HfO<sub>2</sub> sin modificar y (c) modificadas supercialmente con AO.



## 5.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante la técnica de SEM se realizó un análisis superficial y morfológico de una zona de fractura de los nanocompósitos de PMMA con un 10% en carga de nanopartículas de HfO<sub>2</sub> sin modificar (a) y modificadas superficialmente con AO (b), micrografías mostradas en la figura 21.

Se puede observar que en la micrografía del compósito de PMMA con nanopartículas de óxido de hafnio sin modificar, la presencia de aglomerados con un tamaño de aproximadamente 1 micra, lo que indica una pobre dispersión de las nanopartículas en la matriz.

Por su parte, el compósito de PMMA con nanopartículas de HfO<sub>2</sub> modificadas superficialmente con AO (b), presenta aglomerados de partículas con un tamaño menor a 0.5 micras (500 nm), lo cual sugiere una mejor dispersión de las partículas, lo que significa que la modificación superficial provoca una mejor interacción interfacial entre las nanopartículas y el polímero.



**Figura 21.** *Micrografías de SEM de nanocompósitos de (a) PMMA con 10% en carga de nanopartículas de HfO*<sup>2</sup> *sin modificar y (b) modificadas superficialmente con AO.* 



## 5.3.5. Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta técnica fue utilizada para determinar el grado de transparencia óptica en los nanocompósitos preparados con nanopartículas de HfO<sub>2</sub>, Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> embebidas en una matriz polimérica de polimetilmetacrilato (PMMA).

La Figura 22 presenta los espectros comparativos de UV-Vis del PMMA puro y nanocompósitos de PMMA con nanopartículas de HfO<sub>2</sub> modificadas con ácido oleico (AO) en una relación en peso de (1:1) con diferentes porcentajes de carga.



Figura 22. Espectros de Transmitancia UV-Vis de compósitos de(a) PMMA puro y (b-d) PMMA/ HfO<sub>2</sub>- AO conteniendo 5, 10 y 20% de nanopartículas de HfO<sub>2</sub>, respectivamente.

En la región 200 - 400 nm del espectro de UV, se observa que las muestras estudiadas empiezan a transmitir luz a ~270 nm.

En la región del espectro de UV-Vis de 400 - 800 nm, los espectros de las muestras estudiadas presentan un comportamiento lineal a medida que la longitud de onda aumenta.



Para el caso del PMMA puro, la transmitancia es aproximadamente 90% a partir de una longitud de onda de 350 nm <sup>[12, 91]</sup>. Este valor de transmitancia para el caso de los nanocompósitos disminuye con la adición de nanopartículas de HfO<sub>2</sub>, a medida que se incrementa el porcentaje de carga de 5 al 20% en peso, la transparencia óptica se reduce.

Este fenómeno físico se debe a factores tales como la dispersión de Rayleigh, así como al tamaño de partícula o la presencia de aglomerados como función del incremento del contenido de nanopartículas en el nanocompósito <sup>[92]</sup>.

Este mismo comportamiento también se presentó para los nanocompósitos de PMMA/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-AO y PMMA/ZrO<sub>2</sub>-AO con 5, 10 y 20% en carga de nanopartículas.

A manera de resumen, la tabla 6 muestra las variaciones en transmitancia para cada uno de los tres sistemas de nanocompósitos, como función del contenido de nanopartículas inorgánicas, y tomando como base una longitud de onda de 350 nm a la cual el PMMA puro exhibe una transmitancia de ~ 90%.

λ ( <b>nm</b> )	Sistema	Composición (%)	Transmitancia (%)
	PMMA puro		~ 90
350	HfO2	5	~ 57
		10	~ 34
		20	~ 13
	Hf0.5Zr0.5O2	5	~50
		10	~37
		20	~30
	ZrO <sub>2</sub>	5	~43
		10	~39
		20	~15

**Tabla 6**.*Variación de la transmitancia de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA/Hf<sub>x</sub>Zr*<sub>1-</sub> xO<sub>2</sub> como función del contenido de nanopartículas inorgánicas a 350 nm.



De acuerdo con los objetivos planteados en este trabajo de investigación y al análisis de los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

- ✓ Mediante el método de Pechini se obtuvieron nanopartículas del tipo Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> y de acuerdo a la caracterización de estos materiales se determinó que las concentraciones de las fuentes inorgánicas y la temperatura de tratamiento térmico son elementales para obtener nanopartículas con una determinada estructura cristalina. Para el caso del HfO<sub>2</sub> la estructura cristalina presente fue del tipo monoclínica, para el ZrO<sub>2</sub> fue tetragonal y para Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> fue una mezcla de ambas fases. Las condiciones bajo las cuales se lograron estas características fue a una temperatura de 700 °C y un tiempo de 2 h. De manera general las nanopartículas se obtuvieron con forma semiesférica con un tamaño menor a 20 nm.
- ✓ Se llevó a cabo una modificación superficial de las nanopartículas utilizando ácido oleico. De los resultados de FTIR, se identificaron los grupos funcionales provenientes del ácido oleico que sugiere la formación de una capa del mismo en las nanopartículas, lo cual fue confirmado por análisis en TEM.
- A través del método de moldeo en solución se prepararon nanocompósitos de PMMA/ HfO<sub>2</sub>, PMMA/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> y PMMA/ZrO<sub>2</sub>. Debido a la presencia y concentración de nanopartículas en los nanocompósitos resultantes, se notó que su transparencia óptica disminuyó. Así mismo, se observó que la temperatura de descomposición térmica de los nanocompósitos se desplazó a temperaturas más altas respecto al PMMA puro a causa de la restricción de movilidad de la cadena del polímero como consecuencia de la existencia de nanopartículas.



- I. Preparar capas dieléctricas de matriz polimérica en sustratos de vidrio o plástico.
- II. Caracterización de las propiedades dieléctricas del sistema anterior.



## 7. Referencias bibliográficas

- [1] Armelao L, Gross S, Muller K, Pace G, Tondello E, Tsetsgee O, et al. Structural Evolution upon Thermal Heating of Nanostructured Inorganic-Organic Hybrid Materials to Binary Oxides MO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (M = Hf, Zr) as Evaluated by Solid-State NMR and FTIR Spectroscopy. Chem Mater. 2006; 18 (25): 6019-30.
- [2] Mittal V. Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension Polymerization. 1a Ed. 317 pags. Udwigshafen, Germany: RSC Publishing 2010.
- [3] Max S, Jonathan M, Jay BB, Stephen RF. *Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors*. Applied Physics Letters. 2002; 81 (2): 268-70.
- [4] Sheraw CD, Zhou L, Huang JR, Gundlach DJ, Jackson TN, Kane MG, et al. Organic thinfilm transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates. Applied Physics Letters. 2002; 80 (6): 1088-90.
- [5] Kelley TW, Baude PF, Gerlach C, Ender DE, Muyres D, Haase MA, et al. *Recent Progress in Organic Electronics:Materials, Devices, and Processes.* Chem Mater. 2004; 16 (23): 4413-22.
- [6] Facchetti A, Yoon MH, Marks TJ. *Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors:* New Opportunities for Organic Electronics. Advanced Materials. 2005; 17 (14): 1705-25.
- [7] Sirringhaus H. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. Advanced Materials. 2005; 17 (20): 2411-25.
- [8] Fian A, Haase A, Stadlober B, Jakopic G, Matsko N, Grogger W, et al. *AFM*, *ellipsometry*, *XPS and TEM on ultra-thin oxide/polymer nanocomposite layers in organic thin film transistors*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2008; 390 (6): 1455-61.
- [9] Cyril A, Denis B, Ralf T, Rolf Mülhaupt. *Poly(Methyl methacrylate)/Palladium Nanocomposites: Synthesis and Characterization of the Morphological, Thermomechanical, and Thermal Properties.* Chem Mater. 2003; 15: 4874-78.
- [10] William GE, Aldo BA, Jinwen Z. Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a review. Maderas Ciencia y tecnología. 2005; 7 (3): 159-78.
- [11] Wypych G. Handbook of Fillers. 3 ed . 774 Pags. ChemTec Publishing 2010.
- [12] Gross S, Camozzo -D, Di Noto V, Armelao L, Tondello E. *PMMA: A key macromolecular component for dielectric low-k hybrid inorganic-organic polymer films.* European Polymer Journal. 2007; 43 (3): 673-96.



- [13] José AR, Marcos FG. Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials. 1 Ed. 715 pags. New Jersey, EUA: WILEY 2007.
- [14] Rozenberg BA, Tenne R. *Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites*. Prog Polym Sci. 2008; 33: 40-112.
- [15] Zou H, Wu S, Shen J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. Chemical Reviews. 2008; 108 (9): 3893-957.
- [16] Glushkova V, Panova T, Podzorova L. *Ceramics based on monoclinic hafnia*. Glass Physics and Chemistry. 2006; 32 (2): 238-42.
- [17] Gupta RK, Kennel E, Kim KJ. *Polymer nanocomposites handbook*. 1 ed. 566 pags. Ohio, USA. CRC Press.
- [18] Yang F, Nelson GL. *Polymer/silica nanocomposites prepared via extrusion*. Polymers for Advanced Technologies. 2006; 17 (4): 320-6.
- [19] Moncada E, Quijada R, Retuert J. Nanoparticles prepared by the sol-gel method and their use in the formation of nanocomposites with polypropylene. Nanotechnology. 2007; 18 (33): 335606.
- [20] Kontou E, Niaounakis M. Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO2 nanocomposites. Polymer. 2006; 47 (4): 1267-80.
- [21] Tanahashi M, Hirose M, Lee JC, Takeda K. *Organic/inorganic nanocomposites prepared* by mechanical smashing of agglomerated silica ultrafine particles in molten thermoplastic resin. Polymers for Advanced Technologies. 2006; 17 (11-12): 981-90.
- [22] Kontou E, Anthoulis G. *The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene*. Journal of Applied Polymer Science. 2007; 105 (4): 1723-31.
- [23] Chung SC, Hahm WG, Im SS, Oh SG. *Poly(ethylene terephthalate)(PET) nanocomposites filled with fumed silicas by melt compounding*. Macromolecular Research. 2002; 10 (4): 221-9.
- [24] Laachachi A, Leroy E, Cochez M, Ferriol M, Lopez JM. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate). Polymer Degradation and Stability. 2005; 89 (2): 344-52.
- [25] Gupta RK. Bhattacharya S. *Polymer-clay Nanocomposites: Current and Challenges*. Indian Chemical Engineer. 2008; 50 (3): 242-67.
- [26] Pan W, Zou H. Characterization of PAN/ATO nanocomposites prepared by solution blending. Bulletin of Materials Science. 2008; 31 (5): 807-11.



- [27] Castrillo PD, Olmos D, Amador DR, González BJ. *Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling*. Journal of Colloid and Interface Science. 2007; 308 (2): 318-24.
- [28] Demir M, Wegner G. Macromol Rapid Commun. 2006; 27 (10): 763.
- [29] Rong Q, Zhu A, Zhong T. Poly (styrene-n-butyl acrylate-methyl methacrylate)/silica nanocomposites prepared by emulsion polymerization. Journal of Applied Polymer Science. 2011; 120 (6): 3654-61.
- [30] Percy MJ, Michailidou V, Armes SP, Perruchot C, Watts JF, Greaves SJ. Synthesis of Vinyl Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites via Aqueous Dispersion Polymerization. Langmuir. 2003; 19 (6): 2072-9.
- [31] Ash BJ, Rogers DF, Wiegand CJ, Schadler LS, Siegel RW, Benicewicz BC, et al. *Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymethylmethacrylate nanocomposites*. Polymer Composites. 2002; 23 (6): 1014-25.
- [32] Daĉanin L, Lukić SR, Petrović DM, Antić Ž, Krsmanović R, Marinović CM, et al. *PMMA/Zn2SiO4:Eu<sup>3+</sup>Mn<sup>2+</sup>) Composites: Preparation, Optical, and Thermal Properties.* Journal of Materials Engineering and Performance. 2011: 1-5.
- [33] Ayesh AS. Electrical and optical characterization of PMMA doped with  $Y_{0.0025}Si_{0.025}Ba_{0.9725}$  ( $Ti_{(0.9)}Sn_{0.1}$ )O<sub>3</sub> ceramic. Chinese Journal of Polymer Science.2010: 28 (4): 537-46.
- [34] Tanaka T, Montanari GC, Mulhaupt R. Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2004; 11 (5): 763-84.
- [35] Peng L, Zhixing S. Preparation and characterization of PMMA/ZnO nanocomposites via in-situ polymerization method. Journal of macromolecular science Physics. 2006; 45 (1): 131-8.
- [36] Tang J, Zhang F, Zoogman P, Fabbri J, Chan SW, Zhu Y, et al. *Martensitic Phase Transformation of Isolated HfO*<sub>2</sub>, *ZrO*<sub>2</sub>, *and Hf*<sub>x</sub>*Zr*<sub>1-x</sub>*O*<sub>2</sub> (0 < x < 1) *Nanocrystals*. Advanced Functional Materials. 2005; 15 (10): 1595-602.
- [37] Supplit R, Hüsing N, Gross S, Bernstorff S, Puchberger M. Hafnium Oxide Doped Mesostructured Silica Films. European Journal of Inorganic Chemistry.2007; (18): 2797-802.
- [38] Nahar R, Singh V, Sharma A. *Study of electrical and microstructure properties of high dielectric hafnium oxide thin film for MOS devices*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2007; 18 (6): 615-9.

- [39] Tang J, Fabbri J, Robinson RD, Zhu Y, Herman IP, Steigerwald ML, et al. Solid-Solution Nanoparticles: Use of a Nonhydrolytic Sol-Gel Synthesis To Prepare HfO<sub>2</sub> and Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-xO2</sub> Nanocrystals. Chemistry of Materials. 2004; 16 (7): 1336-42.
- [40] Depner SW, Kort KR, Banerjee S. Precursor control of crystal structure and stoichiometry in twin metal oxide nanocrystals. CrystEngComm. 2009; 11 (5): 841-6.
- [41] Egger P, Diré S, Ischia M, Campostrini R. *Pyrolysis study of sol-gel derived zirconia by TG-GC-MS*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2005; 81 (2): 407-15.
- [42] Lopato L, Shevchenko A, Red'ko V, Pasichnyi V. *Features of solid solution formation with a fluorite type structure in the system* ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different synthesis methods. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2006; 45 (1): 1-7.
- [43] Shaposhnikov A, Gritsenko D, Petrenko I, Pchelyakov O, Gritsenko VÈ, SBausk N, et al. *The atomic and electron structure of ZrO<sub>2</sub>*. Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2006; 102 (5): 799-809.
- [44] García LA, Puente BA, Quevedo MA, Gnade BE., Baldenegro LA, Husam N. Alshareef, Hernández MA. *Structural and morphological properties of*  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  *thin films prepared by Pechini route*. Materials Science Forum. 2010; 644: 113-6.
- [45] Robinson RD, Tang J, Steigerwald ML, Brus LE, Herman IP. *Raman scattering in Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles*. Physical Review B. 2005; 71 (11): 115408.
- [46] Triyoso DH. Characteristics of atomic-layer-deposited thin Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> gate dielectrics. J Vac Sci Technol B. 2007; 25 (3): 845.
- [47] Dina HT, Greg S, Rama IH, Rich G, Xiang DW. Laser annealed Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> high-k dielectric: Impact on morphology, microstructure, and electrical properties. Applied Phisycs Letters.2008; 92 (11): 113501-113503.
- [48] Jiang H, Gomez RI, Rinke P, Scheffler M. *Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the GW perspective*. Physical Review B. 2010; 81 (8): 085119-0851117.
- [49] Pechini MP. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States. Patent No 3330697 1967.
- [50] Lin C, Zhang C, Lin J. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> Powders Prepared via the Pechini-type Sol-Gel Process. The Journal of Physical Chemistry C. 2007; 111 (8): 3300-7.
- [51] Kakihana M. *Preparation of high temperature superconducting oxides*. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1996; 6 (1): 7-55.



- [52] Romo LE. CIQA. Tésis de Maestría. Síntesis de Nanopartículas de NiO y su incorporación en una matriz de PMMA. 2008. pag. 11.
- [53] Neouze MA, Schubert U. Surface Modification and Functionalization of Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. Monatsh Chem. 2008; 139: 183-195.
- [54] Ruckenstein E, Li ZF. Surface Modification and functionalization through the selfassembled monolayer and graft polymerization. Adv Colloid Interface Sci. Monatsh Chem. 2005; 113(1): 43-63.
- [55] Pukánszky B, Fekete E. Adhesion and Surface Modification. Advances in Polymer Science.1999; 139:109-153.
- [56] Doty RC, Tshikhudo TR, Brust M, Fernig DG. *Extremely Stable Water-Soluble Ag* Nanoparticles. Chem. Mater. 2005; 17(18): 4630-4635.
- [57] Kickelbick G, Schubert U. *Organic Functionalizatión of metal Oxide nanoparticles*. In: Baraton MI (ed) Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles. Stevenson Ranch (2003), pp. 91.
- [58] Kang JH, Guo YP, Chen Y, Wang Z C. Preparation and UV-light Absorption Property of Oleic Acid Surface Modified ZnO Nanoparticles. CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES. 2011; 27(3): 500-502.
- [59] Montemayor SM, García LA, Torres JR. *Preparation and characterization of cobalt ferrite by the polymerized complex method*. Materials Letters. 2005; 59 (8-9): 1056-60.
- [60] Garcia LA, Romo LE, Quevedo MA. Synthesis and characterization of NiO nanoparticles and their PMMA nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization. Journal of Materials Science. 2009; 44 (17): 4553-6.
- [61] Li Z, Zhu Y. Surface modification of SiO<sub>2</sub> nanoparticles with oleic acid. Applied Surface Science. 2003; 211 (1-4): 315-20.
- [62] Czichos H, Saito T, Smith L. Springer Handbook of Materials Measurement Methods. XXVI. Vol 978. 1208 pags. 2006.
- [63] Wu Y, He Y, Wu T, Chen T, Weng W, Wan H. Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol-gel method. Materials Letters. 2007; 61 (14-15): 3174-8.
- [64] Shen X, Zhou J, Jing M, Shen Y. *Nanosized nickel oxides derived from the citrate gel process and performances for electrochemical capacitors*. Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science. 2007; 22 (2): 179-82.
- [65] JCPDS, *International Center for Powder Difraction Data*: Swarthmore, PA, 1989. Card. No. 06-0318.



- [66] JCPDS, *International Center for Powder Difraction Data*: Swarthmore, PA, 1989. Card. No. 80-0965.
- [67] Askeland DR. *CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES*. Tercera Edición. 649 pags. Editorial Rolla, EUA. 1998.
- [68] Park K, Jeong H. Effect of temperature on particle size for vapor-phase synthesis of ultrafine iron particles. Korean Journal of Chemical Engineering. 1999; 16 (1): 64-8.
- [69] Lin C, Zhang C, Lin J. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> Powders Prepared via the Pechini-type Sol-Gel Process. The Journal of Physical Chemistry C. 2007; 111 (8): 3300-7.
- [70] Borchert H, Shevchenko EV, Robert A, Mekis I, Kornowski A, Grübel G, et al. Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt<sub>3</sub> Particles. Langmuir. 2005; 21 (5): 1931-6.
- [71] Liu P, Su ZX. J Macromol Sci Phys. 2006; 45 (1): 131-8.
- [72] Zheng W, Bowen KH, Li J, Dabkowska I, Gutowski M. *Electronic Structure Differences in ZrO*<sub>2</sub> *vs HfO*<sub>2</sub>. The Journal of Physical Chemistry A. 2005; 109 (50): 11521-5.
- [73] Martínez FL, Toledano M, Gandía JJ, Cárabe J, Bohne W, Rôhrich J, Strub E, Mártil I. *Optical properties and structure of HfO2 thin films grown by high pressure reactive sputtering*. J Phys D: Appl Phys. 2007; 40: 5256-65.
- [74] Hong R, Pan T, Qian J, Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. Chemical Engineering Journal. 2006; 119 (2-3): 71-81.
- [75] Wang CY, Hong JM, Chen G, Zhang Y, Gu N. Facile method to synthesize oleic acidcapped magnetite nanoparticles. Chinese Chemical Letters. 2010; 21 (2): 179-82.
- [76] Li G, Li L, Zheng J. Understanding the defect chemistry of oxide nanoparticles for creating new functionalities. SCIENCE CHINA Chemistry. 2011; 54 (6): 876-86.
- [77] Yan H, Zhang XH, Wei LQ, Liu XG, Xu BS. Hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles via oleica cid and poly(methyl metacrylate)-grafting surface modification. Powder Technology. 2009; 193: 125-129.



- [78] Lee SY, Harris MT. Surface modification of magnetic nanoparticles capped by oleic acids: Characterization and colloidal stability in polar solvents. Journal of Colloid and Interface Science. 2006; 293 (2): 401-8.
- [79] Wen J, Li J, Liu S, Chen Q. *Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011; 373 (1-3): 29-35.
- [80] Jeng JY, Liu JC, Jean JH. Dispersion of Oleate-Modified CuO Nanoparticles in a Nonpolar Solvent. Journal of the American Ceramic Society. 2007; 90 (11): 3676-9.
- [81] Wen J, Li J, Liu S, Chen Q. *Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011; 373 (1-3): 29-35.
- [82] Singhal S, Chawla A, Nagar S, Gupta H, Chandra R. Photoluminescence measurements in the phase transition region of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S films. Journal of Nanoparticle Research. 2010; 12 (4): 1415-21.
- [83] Wang W, Zhu W, Xu H. Monodisperse, Mesoporous Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Nanoparticles as Stable Visible-Light-Driven Photocatalysts. The Journal of Physical Chemistry C. 2008; 112 (43): 16754-8.
- [84] Li W, Li D, Chen Z, Huang H, Sun M, He Y, et al. *High-efficient Degradation of Dyes by Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Solid Solutions under Visible Light Irradiation*. The Journal of Physical Chemistry C. 2008; 112 (38): 14943-7.
- [85] Viratyaporn W, Lehman R. *Effect of nanoparticles on the thermal stability of PMMA nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011; 103 (1): 267-73.
- [86] Wang H, Xu P, Meng S, Zhong W, Du W, Du Q. *Poly(methyl methacrylate)/silica/titania ternary nanocomposites with greatly improved thermal and ultraviolet-shielding properties.* Polymer Degradation and Stability. 2006; 91 (7): 1455-61.
- [87] Park HS, Gong MS. Preparation of silver/poly(methyl methacrylate) nanocomposites by in-situ radical polymerization using silver carbamate complex. Macromolecular Research. 2010; 18 (9): 897-903.
- [88] Mansoori Y, Atghia S, Sanaei S, Zamanloo M, Imanzadeh G. *PMMA-clay nanocomposite materials: Free-radically grafting of PMMA onto organophilic montmorillonite (20A)*. Macromolecular Research. 2010; 18 (12): 1174-81.
- [89] Dazhi S, Nobuo M, Hung J. Transparent PMMA/ZnO nanocomposite films based on colloidal ZnO quantum dots. Nanotechnology. 2007; 18: 215606-11.



- [90] Khaled SM, Sui R, Charpentier PA, Rizkalla AS. Synthesis of TiO<sub>2</sub> PMMA Nanocomposite: Using Methacrylic Acid as a Coupling Agent. Langmuir. 2007; 23 (7): 3988-95.
- [91] Kobayashi AK, Nagao D, Konno M. Fabrication of Barium Titanate Nanoparticles-Polymethylmetacrylate Composite Films and Their Dielectric Properties. Polymer Engineering and Science. 2009; 49: 1069-75.
- [92] Schlabach S, Ochs R, Hanemann T, Szabó DV. Nanoparticles in polymer-matrix composites. Microsystem Technologies. 2011; 17 (2): 183-93.



# Índice de Figuras

# Página

Figura 1.	Representación esquemática de dos clases de materiales híbridos.	3
Figura 2.	Morfología ilustrada de polímero alrededor de óxido metálico.	10
Figura 3.	Estructuras cristalinas de los óxidos de hafnio y zirconio.	13
Figura 4.	Representación esquemática del método de Pechini o del complejo polimerizable.	15
Figura 5.	Modificación superficial de nanopartículas inorgánicas	17
Figura 6.	Diagrama de flujo para la obtención de nanopartículas de $Hf_xZr_{1-x}O_2$ .	23
Figura 7.	Termogramas de TGA para diferentes muestras de polvos precursores.	29
Figura 8.	Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas obtenidas a 500 °C por (a)1h y (b) 2h.	30
Figura 9.	Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas obtenidas a 700 °C por (a) 1h y (b) 2h.	32
Figura 10.	Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas obtenidas a 500 °C y 700 °C por 2 h.	33
Figura 11.	Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas obtenidas a 700 °C por 1 y 2 horas.	34
Figura 12.	Espectros de FTIR de nanopartículas de (a) $HfO_2$ sin modificar, (b, c y d) modificadas con 0.3, 0.65 y 1% en peso de AO y (e) AO.	38
Figura 13	Micrografías de TEM de nanopartículas de $HfO_2$ , $Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ y $ZrO_2$ sin modificar (a, c y e), respectivamente y modificadas con AO (b, d y f), respectivamente.	40
Figura 14.	Patrones de XRD de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA- HfO <sub>2</sub> con 5, 10 y 20% en carga obtenidos por moldeo en solución.	41
Figura 15.	Patrones de XRD de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA- Hf <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> con 5, 10 y 20% en carga obtenidos por moldeo en	42



solución.

Figura 16.	Patrones de XRD de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA- ZrO <sub>2</sub> con 5, 10 y 20% en carga obtenidos por moldeo en solución.	43
Figura 17.	Termogramas de TGA de los compósitos de PMMA/nanopartículas modificadas de HfO <sub>2</sub> con 5, 10 y 20% de carga.	45
Figura 18.	Termogramas de TGA de compósitos de PMMA/nanopartículas modificadas de $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ con 5, 10 y 20% de carga.	46
Figura 19.	Termogramas de TGA de compósitos de PMMA/nanopartículas modificadas de ZrO <sub>2</sub> con 5, 10 y 20% en carga.	47
Figura 20.	Termogramas de DSC de (a) PMMA puro y (b) nanocompósitos de PMMA con 10% en carga de nanopartículas de $HfO_2$ sin modificar y (c) modificadas supercialmente con AO.	49
Figura 21.	Micrografías de SEM de nanocompósitos de (a) PMMA con 10% en carga de nanopartículas de HfO <sub>2</sub> sin modificar y (b) modificadas superficialmente con AO.	50
Figura 22.	Espectros de Transmitancia UV-Vis de compósitos de (a) PMMA puro y (b $-$ d) PMMA/ HfO <sub>2</sub> - AO conteniendo 5, 10 y 20% de nanopartículas de HfO <sub>2</sub> , respectivamente.	51



# Índice de Tablas

# Página

Tabla 1.	Características físicas de ZrO <sub>2</sub> y HfO <sub>2</sub> .	12
Tabla 2.	Reactivos utilizados para la preparación de nanopartículas de $Hf_xZr_{1-x}O_2$ .	20
Tabla 3.	Composiciones utilizadas para la preparación del material precursor.	21
Tabla 4.	Determinación del tamaño de partícula.	36
Tabla 5.	Parámetro de estabilidad térmica de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA/Hf <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> .	48
Tabla 6.	Variación de la transmitancia de PMMA puro y nanocompósitos de PMMA/Hf <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> como función del contenido de nanopartículas inorgánicas a 350 nm.	52


## Acrónimos

- SiO<sub>2</sub> Oxido de silicio (sílice).
- HfO<sub>2</sub> Óxido de hafnio.
- ZrO<sub>2</sub> Óxido de zirconio.
- ZnO Óxido de zinc
- HfCl<sub>4</sub> Cloruro de hafnio
- AO Ácido oleico
- KBr Bromuro de potasio
  - *k* Constante dieléctrica (permitividad).
  - n Índice de refracción
- *X* Fracción mol del HfO<sub>2</sub>
- MMA Monómero de Metilmetacrilato
- PMMA Polimetilmetacrilato
  - PP Polipropileno
  - PE Polietileno
  - PS Poliestireno
  - PC Policarbonato
  - PET Polietilentereftalato
  - iPP Polipropileno isotáctico
  - PEO Óxido de polietileno
- PVOH Polivinil alcohol
  - PI Poliimida
  - PU Poliuretano
  - PA Poliamida
- HDPE Polietileno de alta densidad



PAN	Poliacrilonitrilo
PSBM	Copolímero (estireno- <i>n</i> -butil acrilato-metil metacrilato)
PC	Complejo Polimerizable
CA	Ácido cítrico
EG	Etilenglicol
ATO	Óxido de Antimonio dopado con Estaño
CNT	Nanotubo de carbono
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_{\text{onset}}$	Temperatura de inicio
RFID	Tarjeta de Identificación por Radiofrecuencia
XRD	Difracción de rayos X
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta-visible
JCPDS	Centro internacional de Datos de Difracción de Polvos: Swarthmore