

# Síntesis de CeO<sub>2</sub>: propiedades del sol-gel y caracterización de las nanopartículas obtenidas

Synthesis of CeO<sub>2</sub>: sol-gel properties and characterization of the obtained nanoparticles

Víctor Vega-Garita<sup>1</sup>  
Josué Matamoros-Quesada<sup>2</sup>  
José Vega-Baudrit<sup>3</sup>

Fecha de recepción: 29 de enero del 2014  
Fecha de aprobación: 7 de mayo del 2014

Vega-Garita, V; Matamoros-Quesada, J; Vega-Baudrit, J. Síntesis de CeO<sub>2</sub>: propiedades del sol-gel y caracterización de las nanopartículas obtenidas. *Tecnología en Marcha*. Vol. 27, N° 3, Julio-Setiembre 2014. Pág 62-69.

- 1 Ingeniero en Materiales. Universidad de Costa Rica, Escuela de Ingeniería Eléctrica. Teléfono: (506)2511 3880. Correo electrónico: vvega@eie.ucrac.cr
- 2 Estudiante de Ingeniería Eléctrica e Investigador: Centro Nacional de Alta Tecnología, Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Costa Rica. Teléfono: (506)2519 5700. Correo electrónico: jmatamoros@cenat.ac.cr
- 3 Director del Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Costa Rica. Correo electrónico: jvegab@hotmail.com

## Palabras clave

CeO<sub>2</sub>; sol-gel; viscosidad; ángulo de contacto; nanopartículas.

## Resumen

En este estudio se propone un método sol-gel eficiente para la síntesis de óxido de cerio (IV) nanoparticulado y se comprueba con imágenes AFM. La disolución no presenta impurezas, según revelan los análisis por TGA, FT-IR y XRD. Aplicando la ley de Scherrer, el tamaño promedio del cristalito corresponde a 11 nm, mientras que por DLS muestra un diámetro promedio de 9,55 nm. La viscosidad y concentración de las nanopartículas son directamente proporcionales. Significativamente, resulta más fácil recubrir un sustrato de silicio (110) que uno de aluminio puro, según mediciones de ángulo de contacto. A concentraciones de nanopartículas superiores a 13,74 mg/cm<sup>3</sup> la disolución filtra completamente las radiaciones ultravioleta.

## Key words

CeO<sub>2</sub>; sol-gel; viscosity; contact angle; nanoparticles.

## Abstract

We propose an efficient sol-gel synthesis of a nanoparticled cerium oxide (IV) method. AFM micrographs confirm the presence of nanoparticles. Furthermore, TGA, FTIR and XRD measurements validate the absence of impurities. Scherrer's law reveals a particle size of 11 nm, whereas DLS analysis shows an average diameter of 9.55 nm. Notably, viscosity and concentration behave proportionally. Contact angle measurements show that is more feasible to coat silicon (110) substrate than pure aluminum. Moreover, a filter for ultraviolet radiation is obtained when particle concentrations are larger than 13.74 mg/cm<sup>3</sup>.

---

## Introducción

Las nanopartículas de óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) han atraído el interés por sus propiedades ópticas (Debnath, Islam y Khan, 2007) y eléctricas (Park, Sakai, Tokumitsu y Ishiwara, 1997), así como su alta capacidad de adsorción y almacenamiento de oxígeno (Zhan et al., 2003). Además son capaces de adsorber proteínas e incorporarse en células, lo cual indica que se pueden utilizar en aplicaciones médicas (Patil, Sandberg, Heckert, Self y Seal, 2007).

Este material se ha utilizado en aplicaciones como: biosensores (Solanki, Dhand, Kaushik y Ansari, 2009), inhibidores de corrosión en aluminio (Salazar, Moraes, Motheo y Machado, 2009) y hierro (Mendoza y García, 2007), agentes en tratamiento de aguas residuales (Lin y Chowdhury, 2010), filtros de radiación ultravioleta en celdas solares (Rahman, Saleh, Jin, Ahn y Lee, 2010) y dispositivos electrocrómicos (Štangar, Opara y Orel, 1997).

Las propiedades, específicas para cada aplicación, dependen de su método de síntesis. De esta manera

surgen distintas técnicas, tales como: atomización por pirolisis (Elidrissi et al., 2000), por microemulsión (Masui et al., 1997) y técnicas de *electrospinning* (Cao et al., 2010). Con el fin de establecer un procedimiento más eficiente, en este estudio empleamos un método sol-gel basado en el trabajo de Ansari (2010).

Para entender la relación entre diferentes polímeros y nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, se han llevado a cabo mediciones de las propiedades ópticas resultantes de los procesos de dispersión de la luz por efecto de las nanopartículas (Parlak y Demir, 2011) y se ha utilizado el polivinilpirrolidona como agente estabilizante (Si, Zhang, You y Yan, 2006). De igual manera, existen otros estudios que muestran que los procesos de degradación de los polímeros pueden verse afectados por la presencia de dichas nanopartículas (Pearman et al., 2013).

Las propiedades reológicas revelan rasgos relevantes de las disoluciones obtenidas por sol-gel (Nikumbh y Adhyapak, 2010). Por esta razón, reportamos

la viscosidad en función de la concentración de nanopartículas. Además, determinamos el ángulo de contacto entre la disolución y sustratos de aluminio puro y silicio (100). Finalmente, las nanopartículas se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis), análisis termogravimétrico (TGA) y dispersión dinámica de la luz (DLS).

## Parte experimental

### Reactivos

Como precursor, se utilizó el nitrato de amonio de cerio (CAN) de la marca Sigma Aldrich. Adicionalmente, se emplea en la síntesis  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28-30%) y  $\text{HNO}_3$  (69-70%) de grado analítico de la marca J.T Baker. Asimismo, el agua de las disoluciones se purificó con un destilador-desionizador Milli Q Academics.

### Proceso de síntesis

Una masa inicial de 12 g de CAN se disuelve en 100 ml de agua desionizada y posteriormente se agregan 20 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A continuación, se agita durante una hora a 80 °C. Después, se deja precipitar y se lava varias veces hasta que el pH disminuya a un valor cercano a 7, y después se añade  $\text{HNO}_3$  hasta llegar a un pH de 1. Por último, se agita a una temperatura de 80 °C por tres horas, hasta que la disolución se torna de color amarillo translúcido. Para escalar el proceso es necesario comprender las reacciones químicas en la síntesis (Ansari, 2010).

### Equipos utilizados

Para la medición de las propiedades de la disolución y de las nanopartículas se utilizaron equipos de distinta naturaleza. Para la caracterización de la disolución por dispersión dinámica de luz se utilizó un Zetasizer Nano ZSP y en la obtención de espectros ultravioleta-visible, el equipo Shimadzu UV-1800. Para el intervalo de radiación infrarroja se contó con el espectrómetro ThermoScientific Nicolet 6700 y la caracterización por difracción de rayos X, el equipo Bruker D8 Advance. En el análisis de termogravimetría se usó un TA Q500 y en el de viscosidad el Brookfield LVDV-II+Pro. Finalmente,

para las imágenes por microscopía de fuerza atómica se empleó el equipo Asylum Research MFP 3D y las mediciones de goniometría se realizaron con el Ramé-hart 250-FI.

## Resultados y discusión

### Difracción de rayos X (XRD)

Con el fin de determinar si se lograron obtener nanoestructuras, se realizó una imagen por medio de AFM de la topografía de un sustrato de mica sin nanopartículas, así como del sustrato una vez que una gota del sol-gel se secó sobre éste. Al comparar ambas imágenes se corrobora la presencia de nanoestructuras en la disolución (figura 1).

Ahora bien, para el análisis de difracción de rayos X se secó una disolución sobre un sustrato de vidrio, desde el cual se extrajo la muestra. Una fuente de cobre irradia la muestra con una longitud de onda incidente de 0,15406 nm. Así, se determinó que el tamaño promedio del cristalito es de 11 nm con una desviación estándar de 1 nm al aplicar la ley de Scherrer en los picos correspondientes a los índices de Miller: (111), (200), (220) y (311). El ensanchamiento en la forma de los picos de la figura 2 evidencia la formación de un óxido nanoestructurado, con estructura de fluorita y parámetro de red de 0,5411 nm, según la base de datos de la JCPDS para el óxido de cerio (IV). En cambio, no hay picos que indiquen la presencia de impurezas.

### Espectro infrarrojo (FTIR)

La figura 3 muestra el espectro FTIR de la disolución. Los picos en 3270, 1618 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  manifiestan la presencia de agua o enlaces entre oxígeno e hidrógeno. Asimismo, la presencia del enlace entre el cerio y el oxígeno produce el pico en 544  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde con lo publicado por Orel y Orel (1995).

### Dispersión dinámica de la luz (DLS)

La figura 4 presenta la distribución monodispersa del tamaño de nanopartículas en el sol-gel. Se utilizó el valor de viscosidad del agua desionizada a 25 °C para calcular el diámetro de las nanopartículas. De ahí que, suponiendo partículas esféricas, el valor promedio del diámetro hidrodinámico corresponde a 9,55 nm.

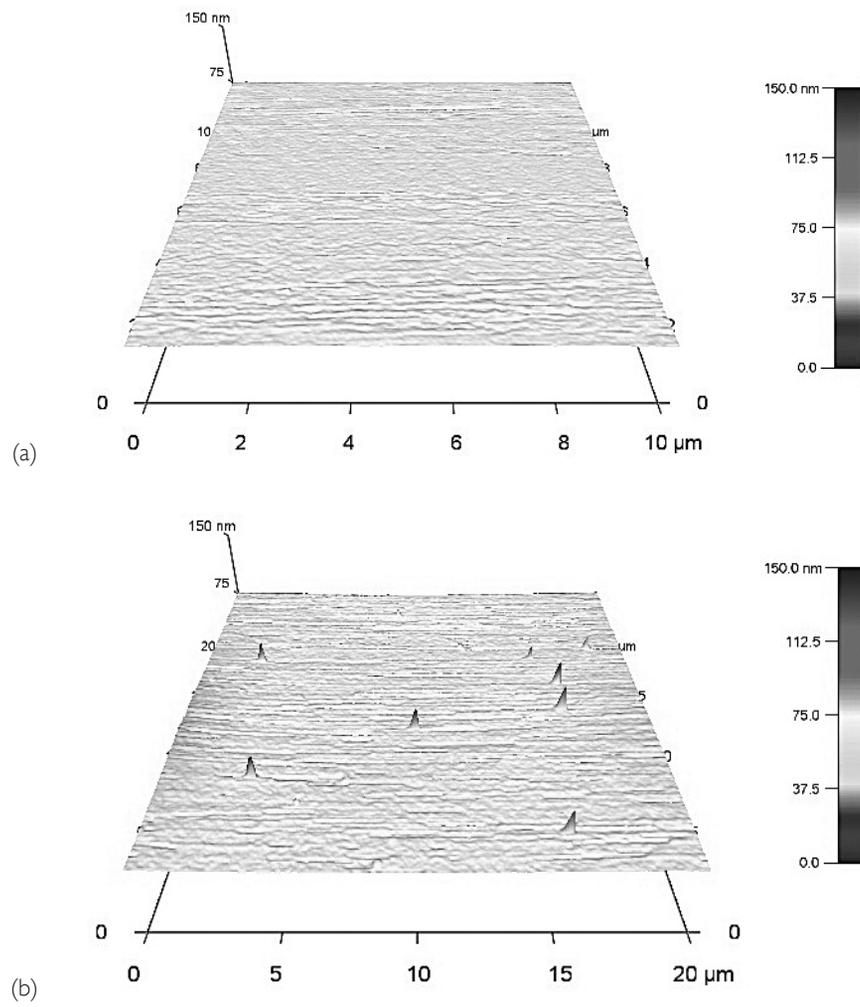


Figura 1. Imagen obtenida por AFM de: a) un sustrato de mica sin nanopartículas y b) nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  sobre un sustrato de mica.

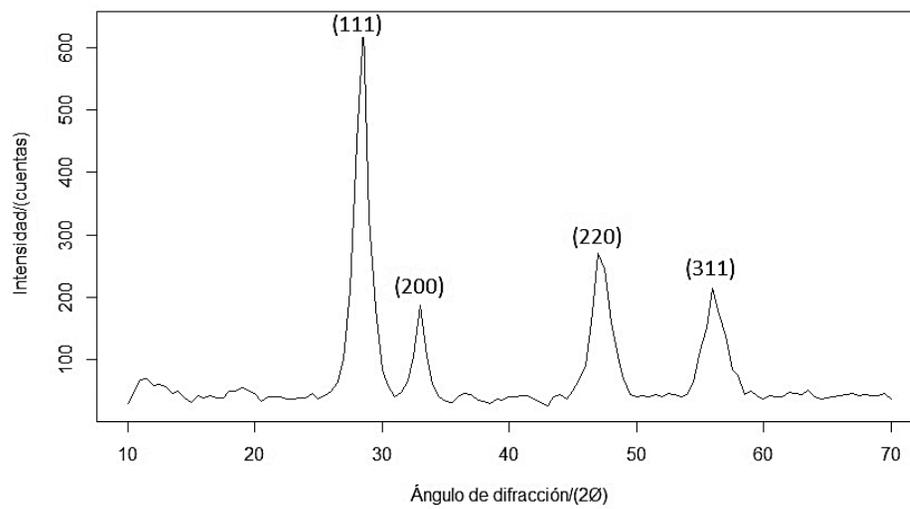


Figura 2. Patrón de difracción de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  obtenidas por el método sol-gel.

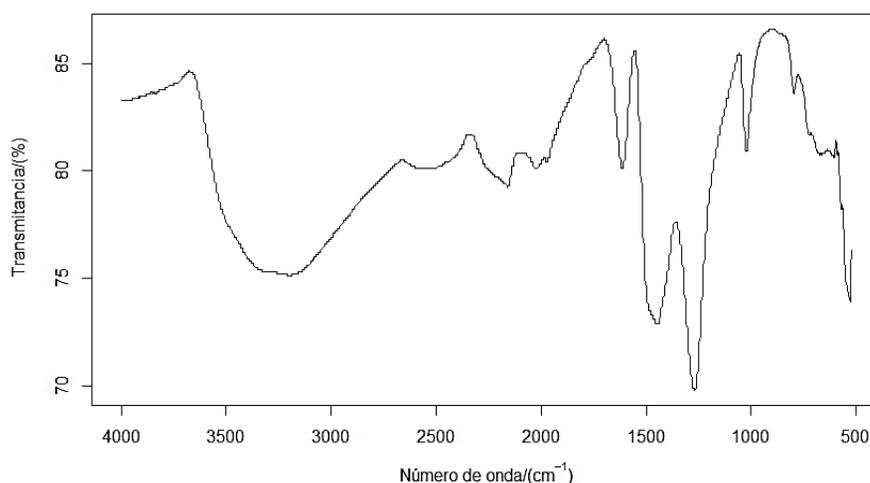


Figura 3. Espectro infrarrojo para el sol-gel resultante.

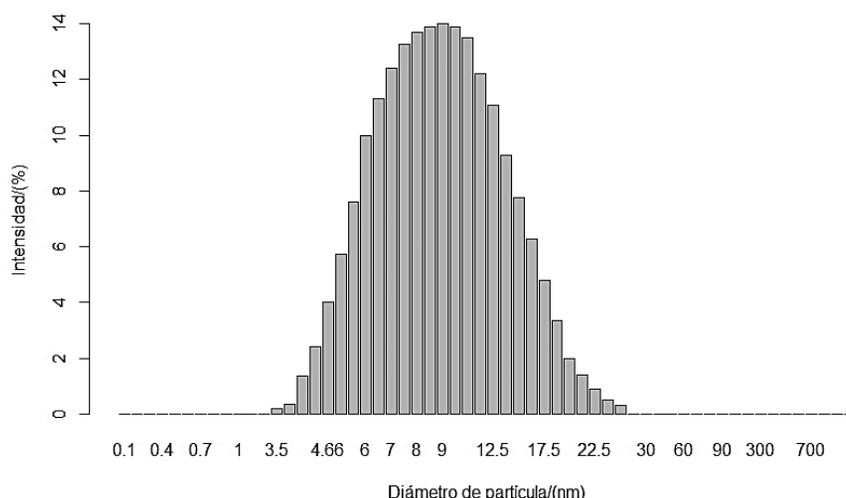


Figura 4. Distribución del diámetro hidrodinámico para el sol-gel resultante del proceso de síntesis.

### Análisis termogravimétrico (TGA)

La figura 5 revela una sola temperatura de cambio de fase en 93,73 °C. En otras palabras, la disolución está compuesta solamente por agua desionizada y nanopartículas de óxido de cerio (IV). Esto evidentemente se relaciona con la ausencia de impurezas que sugiere la gráfica obtenida por XRD, debido a que el oxígeno y el óxido de nitrógeno (IV) se han liberado completamente en la última etapa de la síntesis (Ansari, 2010). De esta manera se logra determinar el valor de concentración a partir de la masa remanente luego del calentamiento.

### Viscosidad

A concentraciones muy bajas, la viscosidad es igual a la del agua, pero aumenta según se incrementa la concentración de nanopartículas en la solución. Esto se debe a un incremento en las interacciones presentes entre las nanopartículas y el agua, como resultado de un aumento en la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de solvatación. En la figura 6, el punto donde se alcanza la viscosidad relativa de 1 se obtiene la viscosidad máxima medible, pues la disolución se torna sobresaturada a partir de ese punto. Las mediciones se llevaron a cabo a 80 rpm y 25 °C.

### Ángulo de contacto

Propiedades como la viscosidad y ángulo de contacto (AC) son fundamentales cuando se desea generar capas delgadas sobre diferentes tipos de sustratos, ya sea por la técnica de fundición de gota, recubrimiento por centrifugado o recubrimiento por inmersión. Por lo tanto, en este estudio se utilizará aluminio puro y silicio (110) para observar la capacidad como recubrimiento del sol-gel resultante. El efecto inducido (cuadro 1) por la presencia de las nanopartículas es responsable del aumento en el ángulo de contacto, al compararlo con el obtenido para agua desionizada. Por último, se puede afirmar

que es más sencillo recubrir silicio en comparación con el aluminio.

### Ultravioleta visible (UV-Vis)

Para el intervalo UV-Vis obtenemos que para valores de concentración iguales o superiores a 13,74 mg/mL se logra observar un filtro, siendo solo el intervalo visible la región permitida. Para las que se nota que hay absorción entre 250 y 400 nm, debido a la transferencia de carga del  $O^{2-}$  del orbital 2p al  $Ce^{4+}$  en el orbital 4f (Kaushik, Solanki, Ansari, Ahmad y Malhotra, 2009), para el óxido de cerio (IV) { #133}.

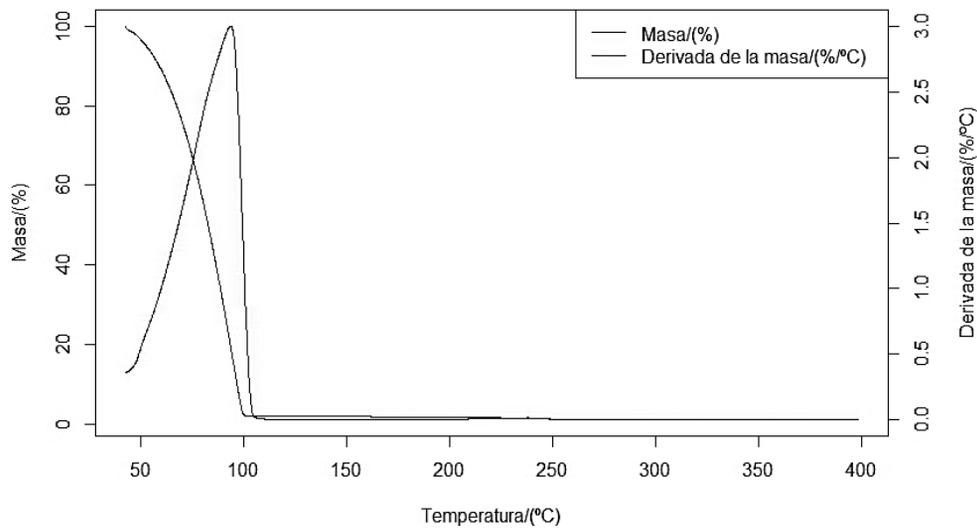


Figura 5. Termograma realizado al sol-gel obtenido.

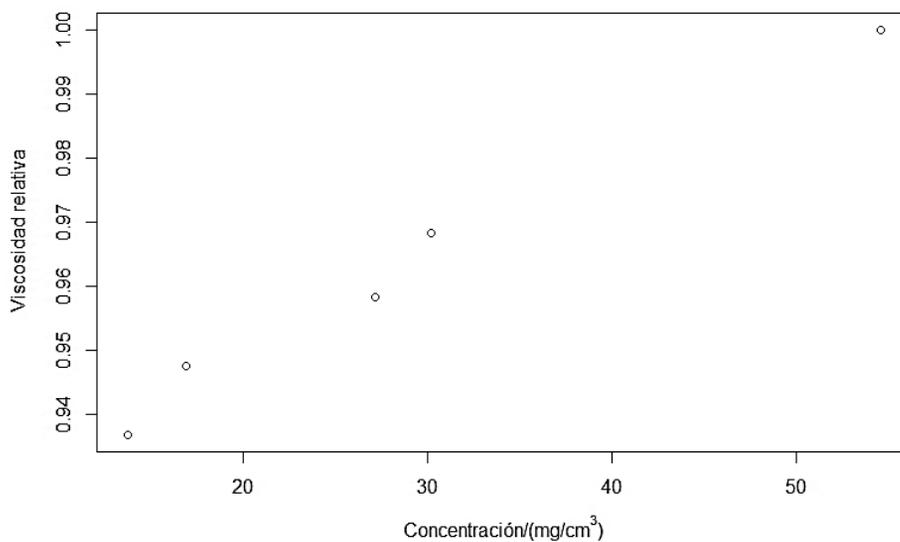


Figura 6. Viscosidad en función de la concentración de nanopartículas.

Cuadro 1. Ángulo de contacto entre aluminio y silicio con el sol-gel resultante y agua desionizada.

Material	AC sol-gel (°)	AC agua desionizada
Silicio (110)	68,20 ± 4,51	54,75 ± 5,83°
Aluminio (tipo de aluminio)	88,00 ± 2,39	81,99 ± 5,07°

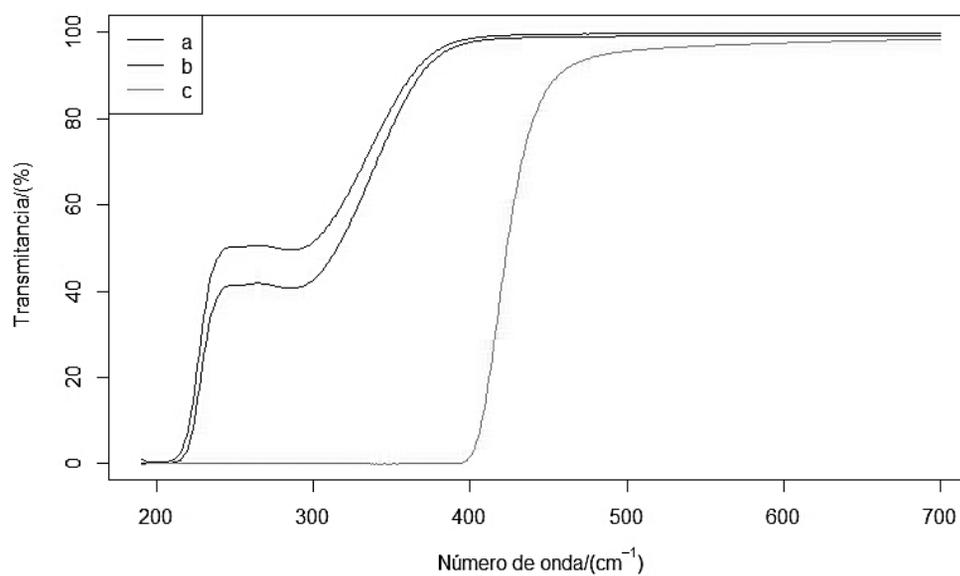


Figura 7. Transmitancia y longitud de onda para diferentes concentraciones en el sol-gel: a) ( $2,06 \times 10^{-5}$  mg/cm<sup>3</sup>), b) ( $2,06 \times 10^{-4}$  mg/cm<sup>3</sup>) y c) (13,74 mg/cm<sup>3</sup>).

Al medir el efecto de la transmitancia en función de la concentración volumétrica (figura 7), podemos intuir que hay un efecto de absorción en el rango UV, lo que lleva a concluir que sería importante, a partir de las concentraciones reportadas, observar los efectos principalmente en el proceso de degradación natural de diferentes matrices poliméricas, pues se sabe que la radiaciones ultravioleta tienden a favorecer procesos de despolimerización.

### Conclusiones

Se obtuvieron partículas de óxido de cerio (IV) nanoestructurado, con tamaños que, dependiendo de la técnica de caracterización, oscilan entre 11 nm (XRD) y 9,55 nm (DLS). Respecto al método de síntesis propuesto, demuestra ser de alta pureza. En el caso del sol-gel resultante, solo se tiene agua con nanopartículas disueltas. En cuanto al ángulo de contacto, este aumenta debido a la presencia de las nanopartículas presentes en el sol-gel, cuando se

compara con agua desionizada. De igual manera, la viscosidad aumenta en función de la concentración de las nanopartículas presentes, hasta que la disolución se vuelve sobresaturada. El espectro UV-Vis muestra que para concentraciones del orden de 13,74 mg/cm<sup>3</sup> se puede tener una barrera ante radiaciones en el intervalo ultravioleta. Esto ofrece la posibilidad de utilizar las nanopartículas obtenidas por el método propuesto en diferentes tipos de matrices poliméricas y ver los cambios en las propiedades ópticas y mecánicas del polímero; en especial, la influencia de las partículas en el proceso de degradación natural del polímero.

### Agradecimientos

Al Centro de Investigación de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA), al Laboratorio de Polímeros (POLIUNA) de la Universidad Nacional, al Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LANAMME) y a la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica.

## Bibliografía

- Ansari A. (2010). Optical and structural properties of sol-gel derived nanostructured CeO<sub>2</sub> film. *J. Semicond*, 31(5), 53001-53005.
- Cao, T., Li, Y., Wang, C., Wei, L., Shao, C. & Liu, Y. (2010). Three-dimensional hierarchical CeO<sub>2</sub> nanowalls/TiO<sub>2</sub> nanofibers heterostructure and its high photocatalytic performance. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 55(1), 105-110.
- Debnath, S., Islam, M. R. & Khan, M. S. R. (2007). Optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films. *B. Mater. Sci.*, 30(4), 315-319.
- Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Monty, C., Bougrine, A. & Kachouane, A. (2000). *Structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. Thin Solid Films*, 379(1-2), 23-27.
- Kaushik, A., Solanki, P. R., Ansari, A. A., Ahmad, S. & Malhotra, B. D. (2009). A nanostructured cerium oxide film-based immunosensor for mycotoxin detection. *Nanotechnology*, 20(5), 55105-55113.
- Lin, K.-S. & Chowdhury, S. (2010). Synthesis, characterization, and application of 1-d cerium oxide nanomaterials: a review. *Int. J. Mol. Sci.*, 11(9), 3226-3251.
- Masui, T., Fujiwara, K., Machida, K.-I., Adachi, G.-Y., Sakata, T. & Mori, H. (1997). Characterization of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles. *Chem. Mater*, 9(10), 2197-2204.
- Mendoza, E. & García, C. (2007). Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de Acero inoxidable, revisión del estado del arte. *DYNA*, 74, 101-110.
- Nikumbh, A. & Adhyapak, P. (2010). Formation characterization and rheological properties of zirconia and ceria-stabilized zirconia. *Nat. Sci.*, 2(07), 694-706.
- Orel, Z. & Orel, B. (1995). Ion storage properties of CeO<sub>2</sub> and mixed CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> coatings. *J. Mater. Sci.*, 30(9), 2284-2290.
- Park, B.-E., Sakai, I., Tokumitsu, E. & Ishiwara, H. (1997). Hysteresis characteristics of vacuum-evaporated ferroelectric PbZr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> films on Si(111) substrates using CeO<sub>2</sub> buffer layers. *Appl. Surf. Sci.*, 117-118, 423-428.
- Parlak, O. & Demir, M. M. (2011). *Toward Transparent Nanocomposites Based on Polystyrene Matrix and PMMA-Grafted CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. Appl. Mater. Interfaces*, 3(11), 4306-4314.
- Patil, S., Sandberg, A., Heckert, E., Self, W. & Seal, S. (2007). Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential. *Biomaterials*, 28(31), 4600-4607.
- Pearman, B., Mohajeri, N., Brooker, R., Rodgers, M., Slattery, D., Hampton, M., Cullen, D. & Seal, S. (2013). The degradation mitigation effect of cerium oxide in polymer electrolyte membranes in extended fuel cell durability. *J. Pow. Sour.*, 225, 75-83.
- Rahman, M.M., Saleh Ahammad, J., Jin, J.-H., Ahn, S. J. & Lee J.-J. (2010). A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides. *Sensors*, 10(5), 4855-4886.
- Salazar, G.R., Moraes, S.R., Motheo, A. J. & Machado, S. A. S. (2009). Anticorrosive cerium-based coatings prepared by the sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 52(3), 415-423.
- Si, R., Zhang, Y.-W., You, L.-P. & Yan, C.-H. (2006). Self-Organized Monolayer of Nanosized Ceria Colloids Stabilized by Poly(vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B.*, 110(12), 5994 -6000.
- Solanki, P. R., Dhand, C., Kaushik, A., Ansari, A. A., Sood, K. N. & Malhotra, B. D. (2009). Nanostructured cerium oxide film for triglyceride sensor. *Sens. and Act. B: Chem.*, 141(2), 551-556.
- Štangar, U. L., Opara, U. & Orel, B. (1997). Structural and Electrochemical Properties of Sol-Gel Derived Mo: CeO<sub>2</sub>, Si : Mo : CeO<sub>2</sub> and Si : CeO<sub>2</sub> Nanocrystalline Films for Electrochromic Devices. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 8(1-3), 751-758.
- Zhang, Y.-W., Si, R., Liao, C.-S., Yan, C.-H., Xiao, C.-X. & Kou, Y. (2003). Facile Alcohothermal Synthesis, Size Dependent Ultraviolet Absorption, and Enhanced CO Conversion Activity of Ceria Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B.*, 107(37), 10159-10167.