



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

SÍNTESIS DE MICROPARTÍCULAS MULTIRRAMIFICADAS DE ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN

WANDY MILENA RAMIREZ GOMEZ

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C., Colombia
2019

SÍNTESIS DE MICROPARTÍCULAS MULTIRRAMIFICADAS DE ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN

WANDY MILENA RAMIREZ GOMEZ

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el título de:

Magister en ciencias-Química

Director:
José G. Carriazo, Dr. Sc

Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES, 125)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C., Colombia
2019

*A mis padres y a mi hermana por su amor y
apoyo incondicional*

Agradecimientos

A mi director de tesis, José G. Carriazo, quien con su experiencia y conocimiento me apoyó en el desarrollo de este trabajo; por sus recomendaciones, por su paciencia, dedicación y cariño, cualidades que motivaron el desarrollo y la finalización oportuna de este trabajo.

A los profesores del grupo de investigación Estado sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), de la Universidad Nacional de Colombia: Sonia Moreno, Rafael Molina, Carlos Daza, Gina Hincapié, León Mauricio Velásquez y Nelson Castellanos, por sus sugerencias a mi trabajo durante las sesiones de seminarios de investigación.

A la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, institución que me dio la oportunidad de utilizar sus equipos para el desarrollo de la parte experimental de este trabajo y me permitió crecer académica e intelectualmente.

Agradezco a mis compañeros, Juan Alberto Torres Luna, Cesar Rodríguez, Valentina Garzón, Jhon Cañón, Juan Carlos Cortés, Laura Camila Paredes, William García, Zulied Martínez, por su motivación en la realización y finalización de este trabajo de grado, por todas esas consultas académicas con las que pudieron colaborarme y por su amistad.

A mis padres, mi hermana y a mi novio, quienes son el motor de mi vida y la motivación más fuerte en la realización de mis proyectos

Resumen

El control de la morfología, durante la síntesis de estructuras sólidas, se ha convertido en uno de los objetivos de estudio más importantes en el campo del diseño de nuevos materiales. Al modificar la forma y tamaño de las partículas de un sólido en polvo, sus propiedades fisicoquímicas pueden variar y obtenerse comportamientos excepcionales que conllevan a nuevas vías de aplicación tecnológica. Por tal motivo, en el presente trabajo se realizó una revisión documental sistemática y profunda acerca de los conceptos y principios que orientan la síntesis de óxidos de metales de transición con morfología multirramificada. Dichos principios permiten la comprensión del crecimiento controlado de dichas partículas. Inicialmente, a manera de estado del arte, se describen las generalidades de los óxidos de metales de transición, su importancia y aplicaciones, los tipos de morfologías y diferentes métodos de síntesis; luego se explican los mecanismos generales de formación de partículas cristalinas, según los parámetros termodinámicos y cinéticos que rigen la nucleación y su crecimiento. De igual manera, se discuten los factores químicos y físicos que influyen en la formación de partículas multirramificadas (*multibranches*), y finalmente se desarrolla la síntesis de micropartículas de óxido de hierro a diferentes condiciones de temperatura, tiempo y concentración, con el fin de estudiar la influencia de dichos parámetros en la síntesis hidrotérmica convencional de estas partículas. Las caracterizaciones básicas realizadas, SEM (microscopía electrónica de barrido), EDX (energía dispersiva de rayos X) y difracción de rayos X, demostraron la formación exitosa de partículas multirramificadas (con morfología de “hojas en forma de helecho”) de óxido de hierro con estructura hematítica ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A partir de estos resultados, se demuestra también el control en el tamaño de dichas partículas.

Palabras clave: Óxido de metal de transición, partícula multirramificada, síntesis inorgánica, crecimiento de partícula, óxido de hierro, hematita.

Abstract

The control of morphology of solid structures, through the synthesis processes, has become one of the most important study objectives in the field of new material design. Modifying the shape and size of powder particles, their physical and chemical properties may be changed and exceptional performances with new technological applications can be obtained. Due to this perspective, in this work a deep and systematic review about the principles and concepts related to the synthesis of transition metal oxides with multibranched morphology was carried out. Said principles allow the understanding of controlled growth of the particles. First, as a state of the art, the basic concepts and generalities on the transition metal oxides, their applications and potential uses, the types of morphology and the different methods of synthesis are described. Afterward the general procedures for crystalline particle formation are explained, according to the thermodynamic and kinetic parameters which regulate both the nucleation and growth. In the same way, the chemical and physical factors influencing the formation of multibranched particles were discussed. Finally, the synthesis of iron oxide microparticles was carried out under different conditions of temperature, solution concentration and time. These variations were performed with the aim of studying the influence of such parameters on the conventional hydrothermal synthesis of the particles. The characterizations performed for the solids, SEM (scanning electron microscopy), EDX (energy dispersive X-ray analysis) and X-ray diffraction, confirmed the successful formation of multibranched particles (with morphology of “fern leaves”) of iron oxide having hematite structure (α -Fe₂O₃).

Key words: transition metal oxide, multibranched particle, inorganic synthesis, particle growth, iron oxide, hematite.

Contenido

Resumen	V
Lista de tablas	IX
Lista de figuras	X
Introducción	1
Capítulo I.....	2
1. Óxidos de metales de transición y sus aplicaciones.....	2
1.1. Importancia del control de la morfología en los óxidos de metales de transición.	2
1.2. Tipos de morfologías.....	3
1.3. Métodos de síntesis de estructuras 3d de óxidos de metales de transición.....	3
1.4. Óxidos de metales de transición que pueden formar estructuras 3d y sus aplicaciones.....	5
1.4.1. Óxidos de Titanio	5
1.4.2. Óxidos de Vanadio.....	6
1.4.3. Óxidos de Manganeso.....	6
1.4.4. Óxidos de Hierro	6
1.4.5. Óxidos de Cobalto	7
1.4.6. Óxidos de Níquel	7
1.4.7. Óxidos de Cobre	7
1.4.8. Óxidos de Zinc	8
1.4.9. Óxidos de Itrio	8
1.4.10. Óxidos de Circonio.....	8
1.4.11. Óxidos de Molibdeno	8
1.4.12. Óxidos de Rodio	8
1.4.13. Óxidos de Cadmio	9
1.4.14. Óxidos de Tungsteno.....	9
1.4.15. Óxidos de Iridio	9
1.4.16. Resumen aplicaciones óxidos de metales de transición	9
Capítulo II.....	12

2. Crecimiento de óxidos de metales de transición	12
2.1. Crecimiento de estructuras cristalinas de óxidos de metales de transición.	12
2.1.1. Nucleación y crecimiento.....	12
2.1.2. Propiedades termodinámicas superficiales y su dependencia con el tamaño y la forma	14
2.2. Crecimiento de cristales de óxidos de metales de transición multirramificados	14
2.2.1. Crecimiento anisotrópico	14
2.2.2. Crecimiento por agregación o por difusión limitada.....	15
2.2.3. Grabado selectivo	16
2.2.4. Crecimiento con uso de plantillas.....	17
Capítulo III.....	21
3. Parámetros fisicoquímicos de la síntesis de óxidos de metales de transición	21
3.1. Óxidos de metales de transición multirramificados	21
3.1.1. Morfologías multirramificadas.....	21
3.1.2. Factores químicos que inciden en la forma cristalina de los óxidos multirramificados de metales de transición	22
Capítulo IV	33
4. Parte experimental	33
4.1. Los óxidos de hierro y la hematita	33
4.2. Justificación de la síntesis de óxidos de hierro multirramificados.....	34
4.3. Diseño experimental	34
4.3.1. Procedimiento de síntesis.....	35
4.3.2. Caracterización	35
4.4. Resultados y discusión	35
4.4.1. Descripción de los sólidos sintetizados.....	35
4.4.2. Caracterización morfológica y estructural de los sólidos.....	36
4.4.3. Pruebas de resistencia física (en suspensión acuosa y térmica).....	56
5. Conclusiones y recomendaciones	58
5.1. Conclusiones.....	58
5.2. Recomendaciones	59
Bibliografía	61

Lista de tablas

Tabla 1: Parámetros de reacción de los métodos de síntesis en solución líquida.	4
Tabla 2: Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis en solución líquida.	4
Tabla 3: Aplicaciones comunes de los óxidos de metales de transición multiramificados	10
Tabla 4: Parámetros de síntesis a evaluar en la obtención de micropartículas de hematita con morfología multiramificada.	35
Tabla 5: Descripción de las muestras a las cuales se realizaron caracterización morfológica por las técnicas SEM, EDX y DRX	35
Tabla 6: Indexación de las señales de difracción de rayos X resultantes para los sólidos sintetizados. Se indican ángulos (2θ), valores de espaciado interplanar (d) y planos cristalográficos (hkl).	37
Tabla 7: Correlación (esquemática) de la morfología de las dendritas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ frente a los parámetros de concentración y temperatura de reacción.	43
Tabla 8: Correlación de resultados de pruebas de resistencia térmica y mecánica en medio acuoso.....	57

Lista de figuras

Figura 1: Clasificación de morfologías de los materiales nano y micro estructurados.	2
Figura 2: Clasificación de los métodos de síntesis de materiales nano y microestructurados.....	3
Figura 3: Metales de transición que forman óxidos 3D multiramificados.....	5
Figura 4: Diagrama del comportamiento de la energía libre de Gibbs en la nucleación..	13
Figura 5: Representación del tipo de crecimiento anisotrópico.	14
Figura 6: Representación del crecimiento por agregación.	15
Figura 7: Diagrama esquemático que muestra el proceso de formación de estructuras de NiO a diferentes condiciones de basicidad.....	15
Figura 8: Mecanismo de formación jerárquica de nanoestructuras de Co_3O_4 durante el proceso de electrodeposición con efecto de campo magnético.....	16
Figura 9: Representación del crecimiento mediante grabado selectivo.	16
Figura 10: Imágenes SEM de nanoestructuras tipo erizo de $\alpha\text{-MnO}_2$	17
Figura 11: Representación del mecanismo de crecimiento con uso de plantillas.....	17
Figura 12: Imágenes SEM de partículas de Fe_3O_4 obtenidas a partir de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de 0.008M a 160°C , variando la concentración de tensoactivo CTAB.....	18
Figura 13: Imágenes SEM de Fe_3O_4 sintetizado a 160°C con tensoactivos diferentes a CTAB.....	18
Figura 14: Estructuras de los líquidos iónicos.....	19
Figura 15: Imágenes SEM que muestran la evolución morfológica de las muestras de Y_2O_3 con diferentes concentraciones de IL1.....	19
Figura 16: Imágenes SEM que muestran la evolución morfológica de las muestras de Y_2O_3 con diferentes catión y anión de líquidos iónicos (IL) [concentraciones de IL = 0,027 M].....	20
Figura 17: Ilustración de la síntesis de Rh_2O_3	20
Figura 18: Ejemplos de geometrías fractales.....	21
Figura 19: Imágenes SEM que muestran la evolución de la morfología de microcables de TiO_2 a diferentes temperaturas.	22
Figura 20: Imágenes SEM de óxidos de manganeso (MnO) a diferentes temperaturas, durante el mismo tiempo de reacción (30 min).	23
Figura 21: Mecanismo de reacción de la síntesis de nanopartículas de ZrO_2	23
Figura 22: Micrografía TEM de los óxidos de circonio sintetizados a temperatura de 270°C	24
Figura 23: Micrografía TEM de los óxidos de circonio sintetizados a temperatura de 240°C	24

Figura 24: Imágenes SEM de nanoárboles de TiO_2 creciendo a diferentes tiempos de reacción.	25
Figura 25: Imágenes SEM de la transformación morfológica (en función del tiempo de reacción) de nanoláminas helicoidales a nanoflores en forma de cruz y luego a nanocintas, de óxido de molibdeno.	25
Figura 26: Imágenes SEM que muestran las morfologías de los cristales de Cu_2O obtenidos con variación en el tiempo de reacción.	26
Figura 27: Imágenes SEM de diferentes morfologías de $\beta\text{-MnO}_2$, obtenidas con diferentes concentraciones del precursor $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	26
Figura 28: Imágenes SEM de morfologías de $\beta\text{-MnO}_2$ sintetizado con diferentes concentraciones del precursor $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	27
Figura 29: Imágenes TEM, HRTEM y SEM de diversas morfologías de Fe_3O_4 obtenidas variando la concentración de los precursores.	27
Figura 30: Ilustración de la evolución de la morfología de las nanoestructuras de CoO con el cambio de la concentración de los disolventes.	28
Figura 31: Imágenes TEM de fibras de rutilo bajo diferentes condiciones ácidas.	29
Figura 32: Crecimiento de nanopartículas de MnO en función de la acidez (relación agua/precursor $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$).	29
Figura 33: Imágenes SEM de óxidos de cadmio a diferentes pH de la solución del electrolito.	30
Figura 34: Imágenes FESEM y TEM de nanoplacas de WO_3 acidificando la solución precursora.	30
Figura 35: Imágenes SEM de nanoestructuras dendríticas de TiO_2 sintetizadas a partir de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) con valores de viscosidad modificados mediante adición de etilenglicol (EG).	31
Figura 36: Imágenes FESEM de microestructuras de CuO obtenidas con 1mmol de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ en diferentes relaciones de volumen de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$	32
Figura 37: Imágenes FESEM de microestructuras de CuO obtenidas con 1 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en diferentes relaciones de volumen de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$	32
Figura 38: Estructura cristalina de la hematita.	33
Figura 39: Perfil de difracción de rayos X del óxido de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).	37
Figura 40: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas para el sólido sintetizado MR 0,015M 160°C 48H.	38
Figura 41: Espectro EDX obtenido para el sólido MR 0,015M 160°C 48H.	38

Introducción-motivación

Las micro y nanopartículas de óxidos de metales de transición han tomado gran importancia en el campo de la investigación científica, esto se debe a que dichas estructuras exhiben comportamientos únicos gracias a sus propiedades físicas y químicas dependientes del tamaño y la forma, lo que puede permitir nuevas aplicaciones en el campo industrial, ambiental y social. Los óxidos de metales de transición generalmente son materiales cristalinos, con propiedades estructurales modificables, de fácil recuperación y reciclaje, lo que los convierte en candidatos eficientes para diferentes aplicaciones, dependiendo de sus características químicas particulares, por ejemplo en catálisis, ingeniería biomédica, detección de gases, conversión y almacenamiento de energía (Qiao y Swihart, 2017)

Dentro de la síntesis de óxidos de metales de transición, el control morfológico y de tamaño de las partículas tienen mayor interés. La eficiencia de estos materiales en diversas aplicaciones es dependiente de la morfología y el tamaño, además de su estructura constituyente. En particular, las micro y nanopartículas multiramificadas han atraído el interés en diferentes campos de la ciencia debido a que conducen a mayor número de sitios de contacto (mayor área de contacto), mayor reactividad, mayor capacidad de adsorción y a la propagación de ciertas propiedades en dirección preferencial, por ejemplo propiedades magnéticas. Por ello, es pertinente consolidar una revisión detallada que permita establecer los principios generales sobre la formación de microestructuras de óxidos de metales de transición con morfologías multiramificadas, basándose en la comprensión de los conceptos de reactividad inorgánica, periodicidad, en las formas de crecimiento de partículas, y en la influencia de diversos parámetros termodinámicos, cinéticos y de transporte que permitan controlar la morfología y el tamaño de las especies químicas formadas.

Existen varios métodos de síntesis para la obtención de estructuras multiramificadas; los más conocidos y ampliamente publicados son los métodos en solución, dentro de los que se cuenta el método sol-gel, hidrotérmico, solvotérmico y de descomposición térmica, no obstante, la lista continúa creciendo a medida que se desarrollan nuevas técnicas de procesamiento, además de la modificación o combinación de técnicas ya existentes, con el fin de optimizar la producción a mayor escala (Qiao y Swihart, 2017). La síntesis de partículas multiramificadas de óxidos de metales de transición requiere el control de parámetros experimentales como la temperatura, el tiempo de reacción, el pH, la solubilidad, la viscosidad, la concentración de los precursores y los aditivos utilizados, los cuales conducen a numerosas variaciones en la morfología y el tamaño de éstos sólidos (Flint, 1960)

Finalmente, es fundamental conocer las formas de crecimiento cristalino de estos óxidos, para explicar completamente las características del desarrollo de la morfología, la nucleación y la eficiencia de los procesos de síntesis. Todo esto ayudará a comprender el proceso de formación de los óxidos multiramificados (o dendríticos), para obtener control de ello y conseguir las condiciones óptimas de síntesis que permitan llegar a las partículas con morfología y tamaño deseado.

Capítulo I

1. Óxidos de metales de transición y sus aplicaciones

1.1. Importancia del control de la morfología en los óxidos de metales de transición.

Los metales de transición, en general, son estables en la naturaleza. Sin embargo, usualmente forman óxidos en diversas fases cristalinas debido a sus múltiples estados de oxidación. Dichos óxidos también pueden ser sintetizados y procesados fácilmente en el laboratorio, además pueden ser recuperados mediante operaciones de reciclaje económicas, lo que los hace materiales útiles y de bajo costo (Qiao y Swihart, 2017).

En la ciencia de materiales, la síntesis de estructuras de óxidos de metales de transición ha recibido gran atención, debido a que estos materiales son susceptibles de cambiar sus propiedades físicas y químicas, el tamaño, la morfología, la funcionalidad de la superficie y la cristalinidad (Watt et al., 2013). Esto les favorece en su aplicación en diversos campos como la administración de medicamentos (Chen et al., 2014), el diseño de sensores de gas (Dhayal Raj et al., 2010), la conversión y almacenamiento de energía (Wu et al., 2013), el tratamiento de aguas residuales (Fominykh et al., 2015), la biomedicina (Han et al., 2015) y la catálisis heterogénea (Polshettiwar et al., 2009).

El desarrollo de una síntesis controlada permite producir una amplia gama de morfologías; en la Figura 1 se hace una clasificación de las formas que pueden tomar los materiales nano y microestructurados.

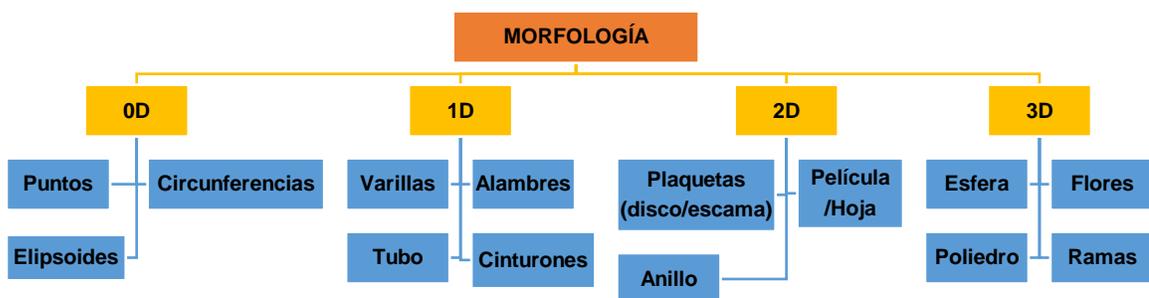


Figura 1: Clasificación de morfologías de los materiales nano y micro estructurados.

Fuente: modificada de Qiao y Swihart, 2017

Actualmente, ha aumentado el interés por el uso de catalizadores de óxidos de metales de transición con diversas formas y tamaños de partícula, debido a que estos materiales tienen alta actividad y selectividad en reacciones de transformación orgánica (Gross, 2017), lo que conlleva a favorecer el rendimiento y a evitar la formación de productos no deseados (Akbari et al., 2018). A escala micro y nanométrica estos materiales poseen propiedades físicas y químicas relacionadas con alta estabilidad (térmica y mecánica), diversidad magnética (paramagnetismo, superparamagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo), desempeño eléctrico y óptico, las cuales son dependientes de las diferentes estructuras, morfologías (Qiao y Swihart, 2017), tamaño de partículas y de la presencia de defectos cristalinos como bordes, esquinas y defectos puntuales (Awol y Awol, 2017).

El estudio de óxidos de metales de transición con morfologías variadas ha sido ampliamente estudiado, incluso dichas morfologías han llamado mucho la atención, especialmente las 3D con diversidad estructural. Dichas morfologías y estructuras hacen que estos sólidos sean candidatos potenciales para el diseño y la invención de nuevos materiales funcionales (Polshettiwar et al., 2009).

1.2. Tipos de morfologías

La clasificación más actual de los materiales nanoestructurados fue dada por Pokropivny y Skorokhod (2007), quienes tuvieron en cuenta el número de dimensiones del material a nanoescala (<100 nm), las cuales se resumen así (Tiwari et al., 2012):

- Los nanomateriales de dimensión cero (0D), todas las dimensiones se miden dentro de la nanoescala (ninguna dimensión es mayor que 100 nm).
- Los nanomateriales unidimensionales (1D), una dimensión está fuera de la nanoescala.
- Los nanomateriales bidimensionales (2D), dos dimensiones están fuera de la nanoescala.
- Los nanomateriales tridimensionales (3D) son materiales que no se limitan a la nanoescala en ninguna dimensión.

1.3. Métodos de síntesis de estructuras 3D de óxidos de metales de transición

Se han desarrollado y modificado muchas técnicas para sintetizar materiales 0D, 1D, 2D y 3D con tamaño, forma, dimensionalidad y estructura controlados. La síntesis de dichos materiales es posible por métodos físicos y químicos. En la Figura 2 se clasifican algunos métodos:

MÉTODOS FÍSICOS	MÉTODOS QUÍMICOS
<ul style="list-style-type: none"> •Evaporación •Sputtering •Litografía •Pirólisis en spray •Técnica de condensación en fase gaseosa inerte. •Ablación por láser pulsado •Reducción sonoquímica •Técnica de deposición física de vapor 	<ul style="list-style-type: none"> •Deposición electroquímica •Deposición electrolítica •Técnicas hidrotérmicas y solvotérmicas. <ul style="list-style-type: none"> •Técnica sol – gel. •Deposición química de vapor •Técnica de deposición química de vapor por láser <ul style="list-style-type: none"> •Pirólisis laser

Figura 2: Clasificación de los métodos de síntesis de materiales nano y microestructurados.

Fuente: autor

Para la síntesis de materiales con dimensiones 3D, se han utilizado principalmente métodos químicos, específicamente el método sol-gel, método hidrotérmico, método solvotérmico y el método por descomposición térmica. Cada método tiene una operatividad diferente, por ejemplo, el método sol-gel se basa en las reacciones de polimerización,

donde el sol (hidróxido o alcóxido) es termodinámicamente estable y los geles por su parte son matrices de átomos interconectados de metal-oxígeno-metal, los cuales se mezclan en un solvente que luego es evaporado. El método hidrotérmico, hace uso de un autoclave con el fin de aumentar la presión y la temperatura a las que se someten las soluciones acuosas precursoras. El método solvotérmico también usa un autoclave, pero en este caso el solvente es no acuoso y se involucra en la reacción de interés. Finalmente, la descomposición térmica se basa en la degradación de sales con periodos de reacción relativamente cortos (Qiao y Swihart, 2017).

Cada uno de estos métodos sintéticos tiene distintas condiciones de reacción, las cuales generan partículas con diversas propiedades. En la Tabla 1 se resumen los parámetros de los métodos en solución líquida.

Tabla 1: Parámetros de reacción de los métodos de síntesis en solución líquida. Modificada de: Qiao y Swihart, 2017

Categoría	Método de síntesis	Precursor	Solvente	Temperatura de reacción °C	Duración síntesis	Uso de autoclave	Post-procesamiento	Morfología obtenida
Sol gel		Sal inorgánica	Agua, alcohol	<100	días incluso semanas	No	Lavado, deshidratación, calcinación	Usualmente 2D o 3D
Hidrotérmico		Sal inorgánica	Agua	80-200	Horas a días	Si	Lavado, deshidratación, calcinación	Usualmente 2D o 3D
Solvotérmico		Sal inorgánica u organometálica	Alcohol, principalmente polioles	80-200	Horas a días	Si	Lavado, deshidratación, calcinación	Usualmente 1D, 2D o 3D
Descomposición térmica		Sal organometálica	Solventes de alto punto de ebullición	>250	Horas o minutos	No	Lavado	Usualmente 0D

La tabla anterior muestra que los métodos de síntesis en solución son apropiados para la obtención de estructuras con diversas morfologías 0D, 1D, 2D y 3D; sin embargo, la Tabla 2 muestra algunas ventajas y desventajas de cada uno de estos métodos.

Tabla 2: Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis en solución líquida. Modificada de Ling et al., 2016

Método	Ventajas	Desventajas
Descomposición térmica	Se pueden preparar partículas con gran rapidez y de alta calidad.	Requieren temperaturas altas, procedimientos complicados donde se utilizan reactivos tóxicos y costosos. Emisión de gases tóxicos.
Solvotérmico	No se requiere agente reductor o tensoactivos, a excepción de los polioles líquidos.	Cinética lenta debido a las bajas temperaturas utilizadas, muy sensible a la concentración de agua y alcalinidad.
Hidrotérmico	No se usan reactivos orgánicos, es económico y tiene un alto	Cinética lenta debido a las temperaturas bajas.

rendimiento de los productos,
excelente cristalinidad de las
partículas obtenidas

1.4. Óxidos de metales de transición que forman estructuras 3D multiramificadas y sus aplicaciones

Un material multiramificado (o dendrítico) es aquel cuyas partículas, a escala micro o nanométrica, poseen morfología con múltiples derivaciones o extensiones en diferentes direcciones. A continuación, en la Figura 3, se resaltan los metales de transición reportados en la literatura que forman óxidos 3D multiramificados; seguidamente se hace una contextualización de dichos óxidos según sus características, propiedades, importancia y aplicaciones relevantes.

La imagen muestra una tabla periódica de elementos químicos. Los metales de transición que forman óxidos 3D multiramificados están resaltados en color rojo. Estos incluyen los elementos de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12, así como algunos elementos de los grupos 13, 14, 15, 16, 17 y 18. Los elementos resaltados en rojo son: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, Lw, y Og.

Figura 3: Metales de transición que forman óxidos 3D multiramificados.

*Los elementos resaltados en color rojo forman óxidos multiramificados, según lo hallado en literatura. **Fuente:** Autor

1.4.1. Óxidos de Titanio

El óxido de titanio (TiO_2) ha sido reconocido como uno de los materiales semiconductores más prometedores para aplicaciones fotovoltaicas, como celdas solares sensibilizadas con pigmentos para convertir la luz en electricidad. También para aplicaciones fotocatalíticas y de detección (sensores de gas) debido a su amplio rango de banda prohibida o energía de *band gap*, su capacidad oxidante de huecos fotogenerados, estabilidad química y física (Kumar et al., 2010); sin embargo, el rendimiento en dichos dispositivos depende de la estructura electrónica, la forma y el tamaño de las partículas (Sun et al., 2011). Otras aplicaciones incluyen catalizadores, autolimpieza (humectabilidad) (Yang et al., 2009); pigmentos blancos, protectores solares (absorbente de rayos UV); pinturas, pomadas y recubrimientos protectores (Ding et al., 2010).

El TiO_2 tiene tres estructuras polimorfas, la fase anatasa, rutilo y brookita; la fase anatasa es relativamente estable, incluso con un tamaño alrededor de 14 nm, y es usada

ampliamente en aplicaciones de fotocatalisis (Yang et al., 2009). Las partículas con fase rutilo de gran tamaño (30-70 nm) también son muy estables y también pueden llegar a tener cierta actividad fotocatalítica (Ding et al., 2010). El rutilo 3D en fase tetragonal posee alta área de superficie con transporte rápido de carga, lo cual es esencial para la fotosíntesis artificial, y dispositivos de almacenamiento de energía (Sheng et al., 2014).

1.4.2. Óxidos de Vanadio

Existen varias formas estructurales de los óxidos de vanadio; por ejemplo, el VO_2 con estructura "tipo rutilo", el óxido de vanadio monoclinico, la karelianita tetragonal (V_2O_3) y la shcherbinaita ortorrómbica (V_2O_5), la cual es el producto más común de la síntesis en solución líquida.

El VO_2 con estructura tipo rutilo, dopado con W es un material prometedor para interruptores ópticos de infrarrojo cercano, recubrimientos de ventanas inteligentes, sensores de calor, imágenes IR y para almacenamiento de datos, debido a que su temperatura de transición metal-semiconductor se puede reducir hasta la temperatura ambiente (Cao et al., 2008).

El pentóxido de vanadio (V_2O_5), shcherbinaita, posee un alto estado de oxidación que lo hace útil como óxido anfótero y agente oxidante (Parida et al., 2011), se considera un material de cátodo prometedor para las baterías avanzadas de iones de litio debido a su alta capacidad específica, bajo costo y fácil preparación (Wu et al., 2017). Las partículas de óxidos de vanadio tienen aplicaciones en la detección de gas, en la fabricación de nanodispositivos transistores de efecto de campo (FET) y supercapacitores (Parida et al., 2011).

1.4.3. Óxidos de Manganeso

Existen varios óxidos de manganeso, los que se obtienen en mayor proporción por medio de la síntesis en solución líquida son la pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) y el $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, y en menor proporción la manganosita (MnO) y la hausmannita (Mn_3O_4). Las fases más estables se han utilizado en la administración de medicamentos (Chen et al., 2014), intercambio iónico, absorción molecular y almacenamiento de energía en baterías secundarias (Zhang et al., 2007). Cheng et al. (2006), realizó ensayos para la transformación de fases $\alpha\text{-MnO}_2$ a $\gamma\text{-MnO}_2$, con el fin de evaluar su rendimiento como tamices moleculares y en la absorción de microondas, ya que estos materiales poseen una adecuada adaptación de impedancia electromagnética (Zhou et al., 2011). También se han usado en catálisis (Jiao y Frei, 2010), en reacciones de reducción de oxígeno en medios alcalinos donde su actividad superior se atribuyó a los sitios activos formados por los enlaces cortos entre los átomos de manganeso y oxígeno y que actúan como "puente" para el oxígeno adsorbido favoreciendo la reducción (Selvakumar et al., 2015). Algunos polimorfos como el $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ se usan para eliminar el monóxido de carbono y el óxido de nitrógeno de gases residuales (W.-N. Li et al., 2007).

1.4.4. Óxidos de Hierro

Existen varias estructuras (polimorfos) para el óxido de hierro. La wüstita (FeO) posee estructura cúbica tipo cloruro de sodio. Las fases magnetita (Fe_3O_4) y maghemita (Fe_2O_3) poseen un sistema cristalino cúbico de espinela inversa, mientras que la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tiene estructura tipo corindón (hexagonal compacta) y es la fase más estable de los

polimorfos. Este tipo de materiales, por su variedad de estructuras, ha despertado gran interés debido a que son semiconductores de tipo n ($E_g = 2.1$ eV), con bajo costo de procesamiento (Hu et al., 2007), estables a temperatura ambiente, resistentes a la corrosión (Green et al., 2017), no tóxicos y biocompatibles (Gavilán et al., 2017). A escala nanométrica las partículas con dimensiones reducidas suelen mostrar diversos ordenamientos magnéticos, lo que los hace útiles en aplicaciones de almacenamiento magnético (Zhou et al., 2015). Estos óxidos también son potencialmente útiles como catalizadores para tratamiento de aguas residuales (Fominykh et al., 2015), electrocatálisis (Burke et al., 2015), fotocatálisis (Wu y Wang, 2014), en biomedicina (Han et al., 2015), como pigmentos, sensores, materiales de impresión (Zou et al., 2005), reveladores electrofotográficos, adsorbentes y en la fabricación de baterías de litio recargables (Lin et al., 2013).

1.4.5. Óxidos de Cobalto

Dentro de los óxidos de cobalto Co_3O_4 y CoO , el más común es Co_3O_4 con estructura tipo espinela (cúbica). Estos óxidos tienen variadas características, son semiconductores tipo p (Chen et al., 2010), tienen alta conductividad, variados estados de oxidación (Aboelazm et al., 2018), excelente desempeño redox, buena estabilidad a la corrosión (Kong et al., 2017) y bajo costo. Dentro de las aplicaciones más comunes de los óxidos de cobalto esta la catálisis para la oxidación de etileno (Ma et al., 2010), la detección de glucosa (Dong et al., 2012), como material de electrodo para supercapacitores (Aboelazm et al., 2018), detección de gases, material de ánodo de alta capacidad para baterías de litio (Chen et al., 2010).

1.4.6. Óxidos de Níquel

El óxido de Níquel o bunsenita (NiO) tiene aplicaciones en celdas solares (Xu et al., 2015), adsorbente para la eliminación de colorantes orgánicos en soluciones acuosas (Ai y Zeng, 2013), la fabricación de ventanas inteligentes (electrocromismo) (Niklasson y Granqvist, 2007) y como material de electrodo. Los materiales de óxidos de níquel con morfología de alta área superficial pueden obtener una muy buena capacidad teórica específica, debido a que entre más área superficial, mayor cantidad de sitios activos farádicos que aumentan su capacitancia (Kim et al., 2013).

1.4.7. Óxidos de Cobre

Dentro de los óxidos de cobre, la estructura más inestable es la tenorita (CuO), mientras que la cuprita (Cu_2O) se ha utilizado como semiconductor tipo p debido a la presencia de vacantes de cobre, lo cual lo hace un material útil para la investigación de los excitones tridimensionales para la condensación de Bose-Einstein (BEC) (Zhao et al., 2008). Este óxido tiene un ancho de banda de 2.17 eV, no obstante ambas fases han sido ampliamente estudiadas porque tienen estados de oxidación multivalentes (Mishra et al., 2018); por ejemplo, ambos óxidos se consideran como alternativas para supercapacitores debido a que tienen alta capacidad específica, buena ciclabilidad, alta densidad de energía y de densidad de potencia (Qiu et al., 2012). Los óxidos de cobre también poseen propiedades antimicrobianas, presentan actividad catalítica en reacciones de oxidación, son abundantes y fácilmente disponibles en la naturaleza (Bhanjana et al., 2017). Debido a dichas propiedades, estas estructuras se usan en optoelectrónica (Sinha et al., 2014), en recubrimientos antibacterianos (Pang et al., 2009), detección de gases, conversión de energía solar en energía química o eléctrica (Self y Zhou, 2016), catálisis para reacciones

orgánicas, material de electrodo para baterías de litio, dispositivos de almacenamiento magnético, fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos y en la elaboración de electrodos (Qiu et al., 2012).

1.4.8. Óxidos de Zinc

La fase obtenida por métodos sintéticos en solución líquida es mayoritariamente la estructura cincita (ZnO), la cual es un semiconductor tipo n con estructura cristalina hexagonal, que tiene un ancho de banda de 3,37 eV (Wen et al., 2008). Por sus buenas propiedades de absorción y emisión óptica (Kozhummal et al., 2012), muy buena estabilidad química, térmica y con alta capacidad eléctrica (G. R. Li et al., 2007). Se ha utilizado en tecnologías laser (Viswanatha et al., 2006), en magnetismo (Chang et al., 2014), en sensores de gas y UV, dispositivos piezoeléctricos, celdas solares sensibilizadas con colorantes (Desai y Sartale, 2015), almacenamiento de hidrógeno, almacenamiento óptico (Kozhummal et al., 2012), como pigmentos y aditivos del caucho (Sun et al., 2002).

1.4.9. Óxidos de Itrio

El óxido de itrio (Y_2O_3) multirramificado es un material con propiedades únicas debido a sus altas relaciones de superficie a volumen y excelentes propiedades de superficie (Wang et al., 2014). Cuando dicho material es dopado con Eu^{3+} permite la conversión de energía de fotones comportándose como emisor rojo con alta eficiencia cuántica de luminiscencia, lo que lo hace ampliamente utilizado en la fabricación de lámparas y pantallas, en la conversión de energía solar, en cerámicos avanzados, en superconductores y sensores de humedad (Kowsari y Faraghi, 2010).

1.4.10. Óxidos de Circonio

El óxido de circonio o Baddeleandita (ZrO_2), se obtiene por métodos sintéticos en solución, en fase monoclinica o tetragonal, es un material cerámico con resistencia mecánica importante, con alta conductividad iónica, resistente a altas temperaturas y buena durabilidad. De acuerdo a sus ventajas, este tipo de material es usado como sensores de gas, en dispositivos médicos y en la elaboración de catalizadores (Stolzenburg et al., 2016).

1.4.11. Óxidos de Molibdeno

La molibdita u óxido de molibdeno (MoO_3), se encuentra en la naturaleza en fase monoclinica u ortorrómbica, siendo esta última fase la más obtenida en síntesis en solución. Dicho material es un semiconductor de tipo n, forma estructuras cristalinas en capas, por lo que tienen aplicaciones en polvos lubricantes, sensores, baterías recargables de iones de litio y nanodispositivos de emisión de campo (Li et al., 2006).

1.4.12. Óxidos de Rodio

El óxido de rodio (Rh_2O_3) actúa como centro activo para la oxidación fotocatalítica del metanol, la producción de hidrógeno, la oxidación catalítica del NO y como excelente electrocatalizador en reacciones de evolución de oxígeno por su alta durabilidad y actividad catalítica (Bai et al., 2017).

1.4.13. Óxidos de Cadmio

El óxido de cadmio (CdO) es un semiconductor que muestra una emisión estable y fuerte de quimioluminiscencia electrogenerada en solución con $K_2S_2O_8$, convirtiéndolo en candidato potencial para aplicaciones de detección de sondas de ADN, sensores basados en quimioluminiscencia electrogenerada y aplicaciones de imágenes remotas (Wang et al., 2008).

1.4.14. Óxidos de Tungsteno

El óxido de tungsteno (WO_3) se obtiene en fase monoclinica y tetragonal, es un semiconductor tipo n con ancho de banda de 2.6 eV (Zhang et al., 2012), que posee una alta capacidad específica teórica, buena estabilidad electroquímica, alta conductividad y puede ser fácilmente procesado en el laboratorio (Qiu et al., 2016). Dichas propiedades lo hacen un material útil en aplicaciones de dispositivos electrocromáticos, sensores de gas y catalizadores (Zhang et al., 2012).

1.4.15. Óxidos de Iridio

El óxido de iridio en fase rutilo (IrO_2) es un material que opera en reacciones redox. Posee eficiencia como catalizador en reacciones electrocatalíticas, por ello se ha empleado en la oxidación del agua y en la reacción de formación de oxígeno a partir de ácidos y bases (Zhao et al., 2012).

1.4.16. Resumen de las aplicaciones de óxidos de metales de transición

En la Tabla 3 se consolida un resumen de las aplicaciones de los óxidos de metales de transición con estructura 3D (multiramificados), las filas resaltadas indican las aplicaciones para las que, con mayor frecuencia, se utilizan los distintos óxidos de metales de transición.

Tabla 3: Aplicaciones comunes de los óxidos de metales de transición multiramificados.

APLICACIÓN	ÓXIDO	TiO ₂	VO ₂ V ₂ O ₅	MnO ₂ Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	CoO Co ₃ O ₄	NiO	CuO ₂	ZnO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	MoO ₃	Rh ₂ O ₃	CdO	WO ₃	IrO ₂
Semiconductor		X			X	X		X	X			X		X	X	
Fotovoltaicas (células solares)		X					X	X	X	X						
Fotocatalíticas		X			X			X					X			
Detección (sensores)		X	X	X	X	X		X	X	X	X	X		X	X	
Catalizador		X		X		X		X			X				X	X
Autolimpieza (humectabilidad)		X														
Pigmento		X			X				X							
Protectores solares (absorbente de rayos UV)		X														
Pinturas		X														
Pomadas		X														
Recubrimiento protector (aislantes)		X								X						
Interruptores ópticos de infrarrojo cercano			X													
Recubrimientos de ventanas inteligentes (electrocromismo)			X				X								X	
Imágenes IR no refrigeradas			X													
Almacenamiento de datos			X													
Material de cátodo/ánodo para las baterías de iones de litio			X		X	X	X	X				X				
Fabricación de nanodispositivos transistores de efecto de campo (FET)			X									X				
Supercapacitores			X			X		X		X					X	
Intercambio iónico				X												
Almacenamiento de energía en baterías secundarias				X												
Tamices moleculares				X												
Materiales de absorción de microondas				X												
Electrocatalisis				X									X			X
Tratamiento de aguas					X		X	X								
Biomedicina					X						X			X		

Capítulo II

2. Tipos de crecimiento de óxidos de metales de transición

2.1. Crecimiento de estructuras cristalinas de óxidos de metales de transición.

La formación de estructuras cristalinas es el resultado de la condensación de especies atómicas, iónicas o moleculares desde un líquido puro o la disolución de dichas especies. Las especies se condensan, formando estructuras geoméricamente ordenadas y luego crecen bajo ciertos patrones morfológicos. Para que el tamaño de las partículas aumente (crecimiento del cristal), las condiciones de reacción deben permitir que el sistema se sitúe fuera del equilibrio. Frecuentemente el descenso de la temperatura, el aumento de la concentración y la reducción de la viscosidad permiten agilizar el crecimiento de partículas cristalinas desde un medio líquido. Sin embargo, existen casos donde ciertos líquidos pueden enfriarse por debajo de su punto de congelación sin cristalizar, y que algunas sustancias puedan cristalizar cuando se calientan (Moura Ramos y Diogo, 2009).

La mayor parte de los sistemas que se encuentran en la naturaleza no están en equilibrio, sin embargo, para estudiar dichos sistemas se necesita de la comprensión profunda de lo que es un sistema en equilibrio. El equilibrio termodinámico de un sistema cerrado está definido por la función de Gibbs, la energía libre de Gibbs determina la espontaneidad de un proceso a presión constante, la cual está definida por la ecuación 1 (Nishinaga, 2016):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Si ΔG es igual a cero, el sistema está en equilibrio, pero como el proceso de cristalización se da en condiciones de no equilibrio, entonces se tiene que cuando $\Delta G < 0$, el proceso es exergónico y ocurrirá espontáneamente en sentido directo en la formación de productos. El proceso de cristalización no es favorable entrópicamente, $\Delta S < 0$, ya que la estructura cristalina que debe formarse posee menor entropía que las especies líquidas o en solución. En estas condiciones, es claro que el cambio entálpico involucrado en el proceso debe permitir la cristalización, es decir $\Delta H < 0$. Esto indica que el proceso típicamente es exotérmico y por tanto es frecuentemente favorecido mediante operaciones de descenso de temperatura. Sin embargo, la temperatura tiene otros efectos cinéticos y sobre la viscosidad del medio, la cual afecta el transporte molecular.

A continuación, se explican las etapas de cristalización (nucleación y crecimiento) para la comprensión del comportamiento de los sistemas y de la morfología de las estructuras cristalinas.

2.1.1. Nucleación y crecimiento

La nucleación es la formación de pequeños cristales llamados núcleos, es decir es el paso inicial de la cristalización. En dicha etapa se deben tener en cuenta tres temperaturas, la de la interfase sólido-líquido, que debe ser inferior a la de fusión del sólido y la del líquido que debe ser más alta que la de la interfase (Askeland et al., 2012). El cambio de energía libre de Gibbs en la formación de un núcleo esférico (una condición de no equilibrio) está definido por la ecuación 2:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi R^3 G_v + 4\pi R^2 \sigma \quad (2)$$

$\frac{4}{3} \pi R^3$ será el volumen del núcleo esférico de radio r , G_v , será el cambio de la energía por unidad de volumen, $4\pi R^2$ define la superficie del núcleo esférico y σ es la energía libre superficial (tensión superficial) del líquido en la interfase sólido-líquido o lo que también se conoce como tensión interfacial. La tensión interfacial es la energía que impide que las partículas (núcleos) crezcan, es por ello que dicho término (positivo) no favorece a ΔG (Askeland et al., 2012).

El cambio de la energía libre de Gibbs, al cambiar el tamaño de un núcleo, se representa en la Figura 4:

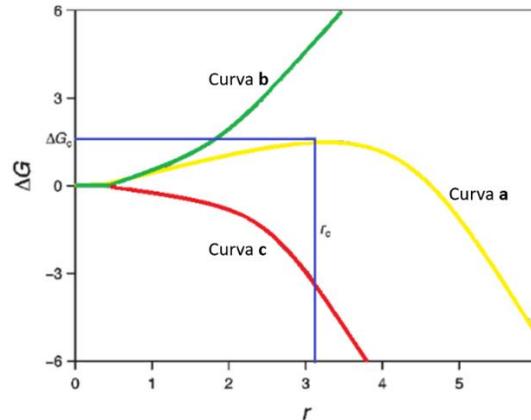


Figura 4: Diagrama del comportamiento de la energía libre de Gibbs en la nucleación. Curva amarilla (a) barrera termodinámica de nucleación, curva verde (b) energía libre de superficie, curva roja (c) energía libre de volumen. **Fuente:** modificada de Askeland et al., 2012

En el diagrama, el punto más alto de la curva amarilla (a), donde cortan las dos líneas azules, se denomina barrera termodinámica de nucleación e indica el punto de radio crítico (r_c) o tamaño mínimo que debe tener un núcleo para empezar el crecimiento cristalino, es decir hay que superar este valor para que el núcleo se aproxime a una condición estable. Más allá de este punto la energía de Gibbs disminuye con el aumento de r y por lo tanto el crecimiento es termodinámicamente favorable. Por el contrario, si un núcleo no supera la barrera de energía libre, su crecimiento es desfavorable y por lo tanto puede disolverse. La curva verde (b) muestra el cambio de energía libre de superficie y la roja (c) el cambio de energía de volumen (Nishinaga, 2016).

Desde el punto de vista cinético, la tasa de nucleación (J_{nucl}) representa el número de núcleos formados por unidad de tiempo y por unidad de volumen, lo cual puede expresarse según la ecuación 3a (Moura Ramos y Diogo, 2009). Sin embargo, la tasa de crecimiento (J_{gr}) del cristal está descrita por la ecuación 3b (Moura Ramos y Diogo, 2009):

$$J_{nucl} = \frac{N_v k_B T}{3\pi\eta\lambda^3} \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (3a)$$

$$J_{gr} = a \frac{\Delta_m S}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta_m S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \Delta T \quad (3b)$$

Donde N_v representa la densidad de moléculas en el núcleo, T la temperatura absoluta, K_B la constante de Boltzman, η el coeficiente de viscosidad y λ el recorrido libre medio (aproximado al diámetro molecular). De acuerdo con las ecuaciones 3a y 3b, para hacer posible el crecimiento cristalino es importante que las moléculas o especies químicas se

difundan y choquen con los núcleos críticos (Moura Ramos y Diogo, 2009). Por eso, si en un sistema se aumenta la temperatura, disminuye la viscosidad del líquido y por tanto las especies químicas pueden difundirse más rápidamente favoreciendo el tanto la formación de los núcleos como el crecimiento del cristal. Todo lo anterior indica que para formar un cristal es necesario ajustar las condiciones termodinámicas y cinéticas apropiadas.

2.1.2. Propiedades termodinámicas superficiales y su dependencia con el tamaño y la forma

En el capítulo anterior, se mencionaron las aplicaciones más frecuentes de los óxidos de metales de transición gracias a sus propiedades físicas y químicas, no obstante, su funcionalidad también depende en gran medida del tamaño y la forma de los cristales. Se ha encontrado que estas dos características de superficie pueden llegar a variar las propiedades termodinámicas de los mismos; por ejemplo, para nanocristales con diferente forma pero con un diámetro equivalente, cuanto más se desvía de la forma esférica, mayores son las propiedades termodinámicas de la superficie (energía de Gibbs, entalpía, entropía y el valor absoluto de la capacidad calorífica) (Fu et al., 2018). Para el caso del tamaño de los cristales (propiedad que está directamente relacionada con la tensión superficial y el radio crítico), cuando los cristales son grandes, las propiedades termodinámicas de la superficie disminuyen, mientras que para cristales pequeños, la superficie específica aumenta y por tanto las propiedades termodinámicas de superficie también lo hacen (Fu et al., 2018).

2.2. Procesos de crecimiento de cristales de óxidos de metales de transición multirramificados

2.2.1. Crecimiento anisotrópico

Un nanocristal con una morfología altamente ramificada tiene área de superficie mayor y por lo tanto, una energía de superficie más alta. Debido a esto, una estructura ramificada no es favorecida termodinámicamente (véase la incidencia del término de energía de superficie en la ecuación 2) y puede producirse un sobrecrecimiento anisotrópico debido a una tasa de adición de partículas más rápida. Esto genera que algunas caras de alta energía crezcan más rápidamente que aquellas que tienen baja energía de superficie (Figura 5); este tipo de mecanismo de crecimiento se da mediante control de parámetros cinéticos (Bauzá et al., 2000).



Figura 5: Representación del tipo de crecimiento anisotrópico.

Fuente: modificada de Lim y Xia, 2011.

En literatura se encuentran ejemplos de síntesis que explican la formación de óxidos de metales de transición multirramificados mediante el crecimiento anisotrópico de sus partículas. Un ejemplo es el caso de la obtención de estructuras multipuntas de TiO_2 cristalino con fase rutilo. Donde la síntesis hidrotérmica en medio ácido, conduce a la hidrólisis rápida de los iones Ti(IV) , sin embargo la presencia de una cantidad abundante de iones H^+ restringe el crecimiento en algunas caras de los núcleos y como consecuencia la cara (110) del TiO_2 que posee la tasa más alta de crecimiento genera cristales anisotrópicos alargados (Kumar et al., 2010).

De igual manera, la síntesis de estructuras multipuntas con morfología de “copo de nieve”, de dióxido de vanadio VO_2 en fase monoclinica, confirma el crecimiento a lo largo de 6 planos con alta energía de superficie (Cao et al., 2008). Otro ejemplo de este tipo de crecimiento se plantea para el MnO , donde la descomposición térmica del oleato de manganeso conduce a estructuras multirramificadas con punta en forma de flecha (Zitoun et al., 2005).

2.2.2. Crecimiento por agregación o por difusión limitada

Cuando hay alta concentración de cristales, los más pequeños (semillas) poseen gran energía debido a que tienen mayor área superficial y movilidad, lo que provoca una agregación de las partículas por la difusión (Figura 6) (Lim y Xia, 2011).



Figura 6: Representación del crecimiento por agregación.

Fuente: modificada de Lim y Xia, 2011.

Dentro de la bibliografía analizada, se encontró que los óxidos de metales de transición de la primera serie del bloque d, usualmente adoptan este tipo de crecimiento, tal es el caso de la síntesis solvotérmica de estructuras multipuntas de TiO_2 en condiciones ácidas (Jordan et al., 2018). Otro ejemplo claro de síntesis mediada por el pH para la agregación de núcleos, es la hidrólisis de $\text{Na}_{0.33}\text{MnO}_2 \cdot 0.76\text{H}_2\text{O}$, donde también se usó ácido clorhídrico y el precursor proporcionó los iones de sodio que impulsaron el proceso de formación de microesferas multirramificadas tipo ramsdellita, MnO_2 , (Zhang et al., 2007).

Sin embargo, no solo los ácidos pueden generar este efecto de agregación, también las bases pueden conllevar a ello. Por ejemplo, en la síntesis sol-gel de estructuras ramificadas de óxidos de níquel (NiO) (Figura 7), se utilizaron los precursores $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que aportaron los iones de Ni^{2+} para la reacción de intercambio iónico con los iones OH^- , los cuales fueron generados por hidróxidos que se utilizaron para cambiar las condiciones de basicidad el medio (Kim et al., 2013).

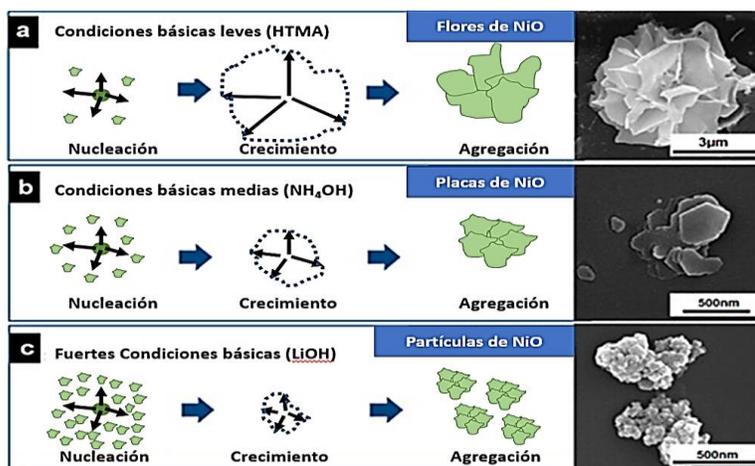


Figura 7: Diagrama esquemático que muestra el proceso de formación de estructuras de NiO a diferentes condiciones de basicidad

a) Flores de NiO , **b)** Placas de NiO , **c)** Partículas de NiO . **Fuente:** Modificado de Kim et al., 2013

Dentro de esta misma línea de reacciones, se han obtenido óxidos de Co_3O_4 con una estructura jerárquica (hojas autoensambladas) bien definida (Figura 8), pero bajo la aplicación de un campo magnético (Aboelazm et al., 2018).

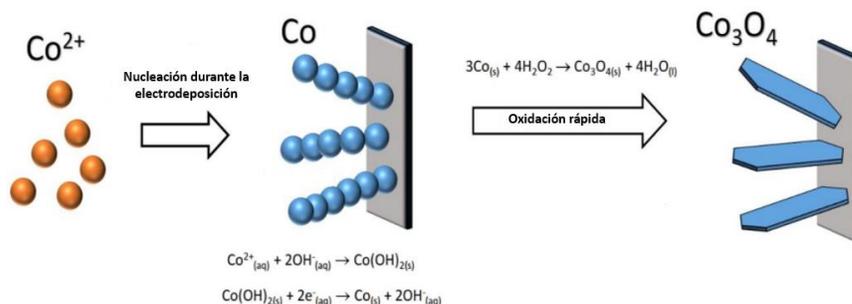
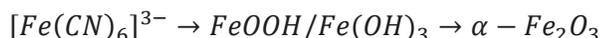


Figura 8: Mecanismo de formación jerárquica de nanoestructuras de Co_3O_4 durante el proceso de electrodeposición con efecto de campo magnético.

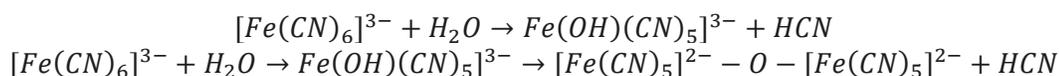
Fuente: Modificado de Aboelazm et al., 2018

Finalmente, la síntesis de shcherbinaita ortorrómbica V_2O_5 mediante un proceso de sol-gel, usando metavanadato de amonio (NH_4VO_3), ácido clorhídrico y metanol, conduce a estructuras multirramificadas autoensambladas de nanoflores (Parida et al., 2011).

Por otra parte, se sabe que la formación de estructuras dendríticas de óxido de hierro tipo hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se produce tras la hidrólisis del ión ferricianuro del precursor $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, generando el óxido por medio de la siguiente reacción:



Sin embargo, este mecanismo de reacción se ha puesto en duda ya que no determina ningún detalle sobre la nucleación, el crecimiento del cristal y la formación de las ramas. Por consiguiente, se ha planteado que la síntesis se produce mediante la hidrólisis parcial del ion, seguida de reacciones de polimerización y autoensamblaje como las que siguen:



Así, se generan dímeros, trímeros y polímeros grandes que luego empiezan a nuclearse gracias a la interacción de las cargas entre la superficie de los núcleos recién formados y los aniones de ferrocianuro disponibles. Finalmente los núcleos crecen hasta un tamaño crítico y posteriormente se autoensamblan para formar ramas fractales (Green et al., 2017).

2.2.3. Grabado selectivo

Este tipo de crecimiento genera la transformación morfológica de una estructura geoméricamente definida a una multirramificada (Figura 9). Dicho cambio es provocado por sustancias que generan una especie de grabado selectivo en las caras y bordes generando un sobrecrecimiento (Ould-ely et al., 2006).



Figura 9: Representación del crecimiento mediante grabado selectivo.

Fuente: modificada de Lim and Xia, 2011

Varias sustancias se han indicado como grabadores de óxidos de metales de transición. El HCl se ha utilizado como agente grabador de superficies, ya que éste es un reactivo corrosivo. Mediante este proceso se han obtenido nanoárboles de TiO_2 con vapores de HCl (X. Yang et al., 2009). Otro ejemplo del empleo de este procedimiento, con HCl, es la obtención de nanoestructuras tipo erizo de $\alpha\text{-MnO}_2$ (Figura 10) (Zhou et al., 2011).

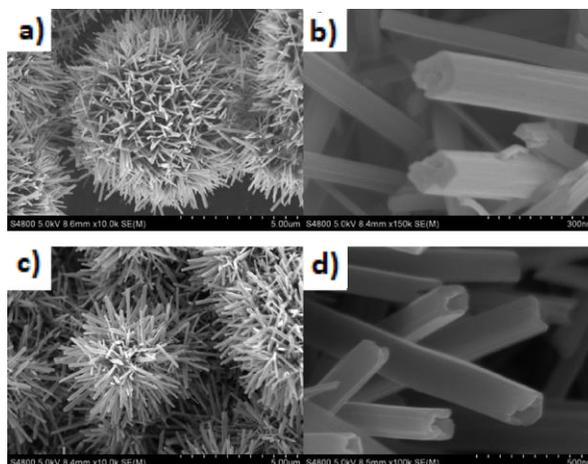


Figura 10: Imágenes SEM de nanoestructuras tipo erizo de $\alpha\text{-MnO}_2$. (a y b) sintetizadas con 10 mL de HCl 1M, (c y d) sintetizadas con 3mL de HCl
Fuente: Tomado de Zhou et al., 2011

Otro grabador comúnmente utilizado son las aminas orgánicas; por ejemplo, para la formación de estructuras multipuntas de óxidos de itrio Y_2O_3 (Wang et al., 2014).

Hasta aquí se han presentado dos ejemplos de grabadores, el HCl y las aminas orgánicas, sin embargo, una variación en los disolventes también puede actuar como grabador de diferentes morfologías de un mismo óxido. Por ejemplo, para convertir estructuras de tetraedros a nanoflores de CoO , se varían los disolventes dodecanol (DDL)-reactivo activador y ácido oléico (OA)-reactivo inhibidor de la síntesis (Zhang et al., 2008).

2.2.4. Crecimiento mediante el uso de plantillas

El empleo de compuestos plantilla (*templates*) ha permitido dar forma a estructuras multirramificadas (Sun et al., 2011; Kowsari y Faraghi, 2010; Hu et al., 2008). La Figura 11 ilustra una representación esquemática de este proceso.



Figura 11: Representación del mecanismo de crecimiento con uso de plantillas.
Fuente: modificada de Lim y Xia, 2011

El tensoactivo catiónico denominado bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se ha utilizado como plantilla para la síntesis hidrotérmica de estructuras esféricas multirramificadas de TiO_2 , a partir de isopropóxido de titanio (Sun et al., 2011). Asimismo, se utilizó la misma plantilla para sintetizar dendritas de magnetita (Fe_3O_4) (Figura 12) y se evaluó el efecto de la concentración CTAB encontrándose que, a bajas concentraciones de dicho reactivo se favorece la formación de morfologías multirramificadas (Hu et al., 2008).

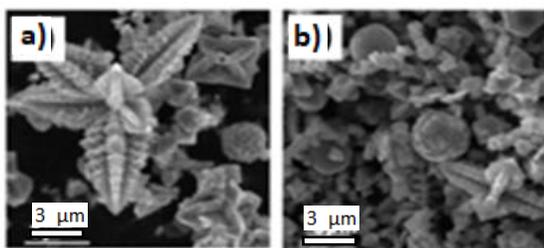


Figura 12: Imágenes SEM de partículas de Fe_3O_4 obtenidas a partir de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de 0.008M a 160°C , variando la concentración de tensoactivo CTAB.

a) 0.02 M de CTAB y b) 0.04 M de CTAB. **Fuente:** Modificado de [Hu et al., 2008](#)

Para confirmar el control de la morfología ejercido por la plantilla, se ha reemplazado el tensoactivo CTAB por uno aniónico, dodecil sulfato de sodio (SDS) y un tensoactivo no iónico, conocido como F127, obteniéndose en ambos casos estructuras irregulares de Fe_3O_4 , diferentes a las dendritas (Figura 13) ([Hu et al., 2008](#)).

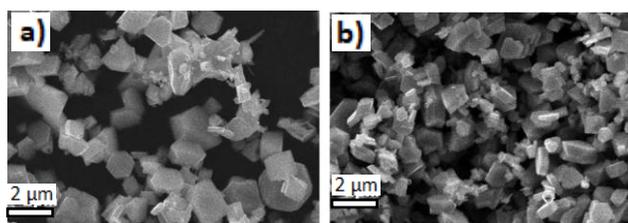


Figura 13: Imágenes SEM de Fe_3O_4 sintetizado a 160°C con tensoactivos diferentes a CTAB.

a) tensoactivo aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS), b) tensoactivo no iónico F127. **Fuente:** Tomado de [Hu et al., 2008](#)

Una plantilla también puede ser un reactivo de recubrimiento, el cual se une a las caras del núcleo cristalino para controlar la velocidad de crecimiento. Por ejemplo, la polivinilpirrolidona (PVP) se mezcla con el precursor MnSO_4 , en la síntesis hidrotérmica para la obtención de estructuras multipuntas de $\beta\text{-MnO}_2$. El reactivo PVP se adsorbe en diferentes planos cristalográficos con el fin de favorecer el crecimiento epitaxial anisotrópico ([Zheng et al., 2006](#)). Otro ejemplo de plantilla que controla la velocidad de crecimiento es el polietilenglicol (PEG-20000), en la síntesis de fractales de Fe_3O_4 , mediante síntesis hidrotérmica a partir de ferroceno $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ e hidrato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). El reactivo PEG-20000 evita la agregación de nanopartículas de magnetita en la etapa inicial y controla cinéticamente las tasas de crecimiento anisotrópico de varias caras cristalográficas del óxido ([Zou et al., 2005](#)).

Los líquidos iónicos (IL) (Figura 14) también se han empleado como plantilla para el control morfológico de óxidos de metales de transición. La variación del tipo y la concentración de IL ha demostrado su efecto en la formación de óxidos de itrio Y_2O_3 ([Kowsari y Faraghi, 2010](#)).

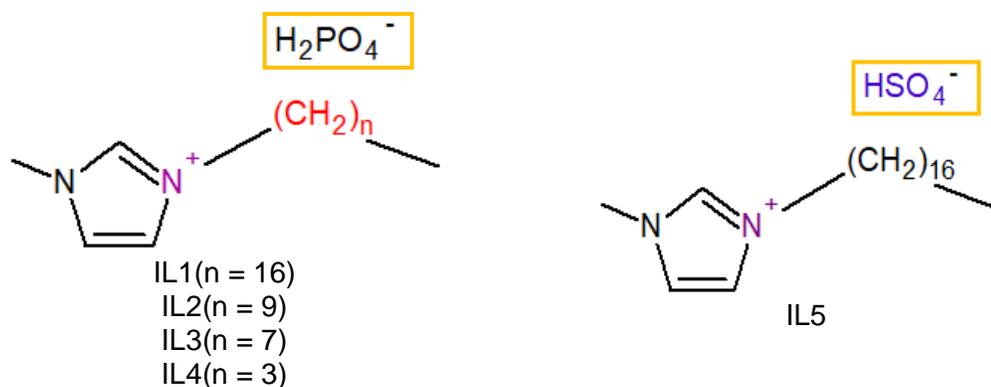


Figura 14: Estructuras de los líquidos iónicos.

*Note que IL1, IL2, IL3 y IL4, tienen diferente catión, mientras que el IL5 tiene diferente anión. **Fuente:** Modificado de [Kowsari y Faraghi, 2010](#)

Las Figuras 15 y 16 muestran los cambios en la morfología de las partículas de Y_2O_3 , como respuesta a la variación de la concentración del tipo de catión y anión constituyentes de los líquidos iónicos empleados como aditivos en el proceso de síntesis ([Kowsari y Faraghi, 2010](#)).

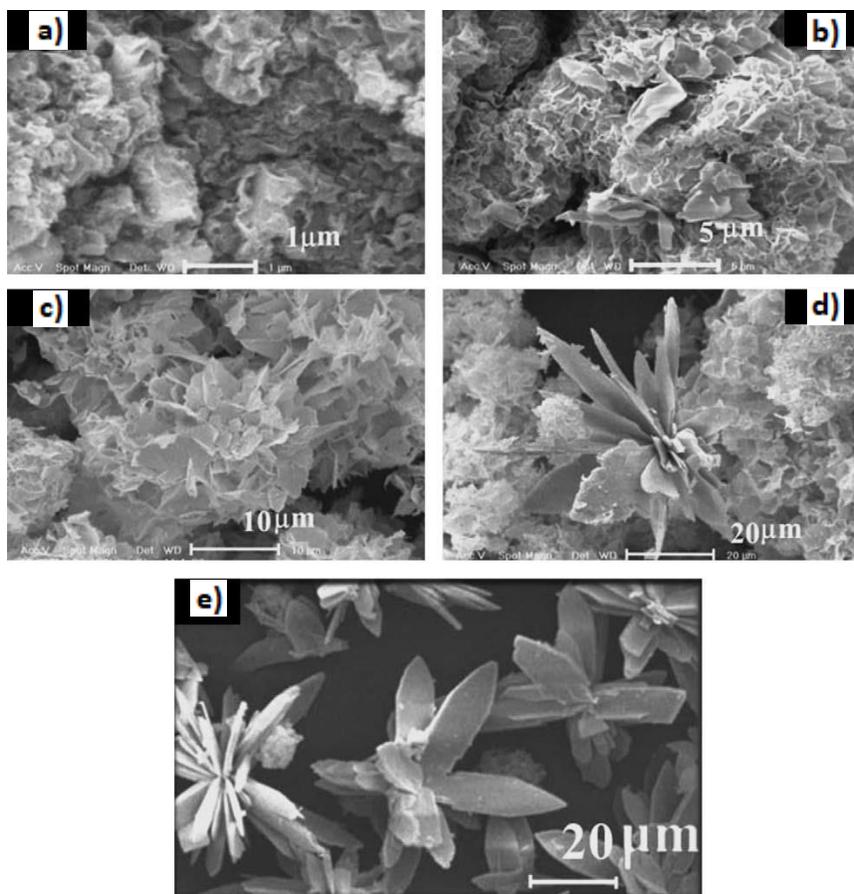


Figura 15: Imágenes SEM que muestran la evolución morfológica de las muestras de Y_2O_3 con diferentes concentraciones de IL1.

a) 0.045 M, b) 0.036 M, c) 0.027 M, d) 0.018 M, e) 0.012 M. **Fuente:** Tomado de [Kowsari y Faraghi, 2010](#)

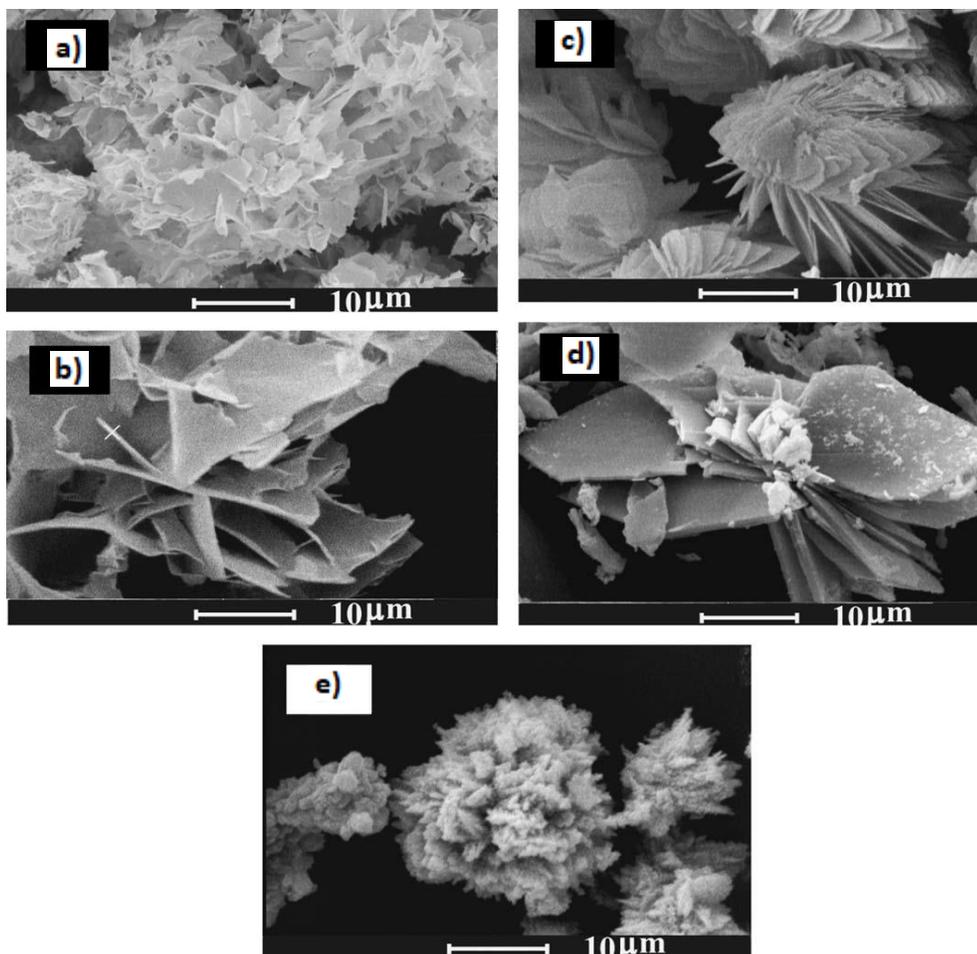


Figura 16: Imágenes SEM que muestran la evolución morfológica de las muestras de Y_2O_3 con diferentes catión y anión de líquidos iónicos (IL) [concentraciones de IL = 0,027 M].

a) IL1, b) IL2, c) IL3, d) IL4, e) IL5. **Fuente:** Tomado de [Kowsari y Faraghi, 2010](#)

Finalmente, la Figura 17 muestra el empleo de policlorhidrato de alilamida como plantilla, para permitir la oxidación dirigida de nanoláminas de Rh con HClO , lo cual conduce a la obtención de nanoflores de Rh_2O_3 ([Bai et al., 2017](#)).



Figura 17: Ilustración de la síntesis de Rh_2O_3 .

Fuente: Modificado de [Bai et al., 2017](#)

Capítulo III

3. Parámetros fisicoquímicos que controlan la formación de óxidos multirramificados.

3.1. Óxidos de metales de transición multirramificados

3.1.1. Morfologías multirramificada

Una estructura con morfología multirramificada o dendrítica es una estructura 3D, que posee ramificaciones primarias y/o secundarias que exhibe una geometría fractal, es decir, una geometría de morfología fragmentada e irregular (discontinua) que muestra formas con “autosimilaridad” y susceptibles de ser reconstruidas por iteración (Rubiano, 2000). Por otra parte, en Ciencia de Materiales se define una dendrita como una morfología jerárquica que consta de un tallo principal y múltiples ramas laterales frecuentemente perpendiculares al vástago.

En general, un objeto fractal lineal posee las siguientes características (Rubiano, 2000):

- Es demasiado irregular como para ser descrito en términos geométricos tradicionales.
- Posee detalle a cualquier escala de observación.
- La autosimilitud es perfecta, es decir, cada porción de un objeto tiene exactamente las mismas características del objeto completo.
- Su dimensión se puede calcular mediante una razón de semejanza.
- Se define mediante un generador o algoritmo de repetición.

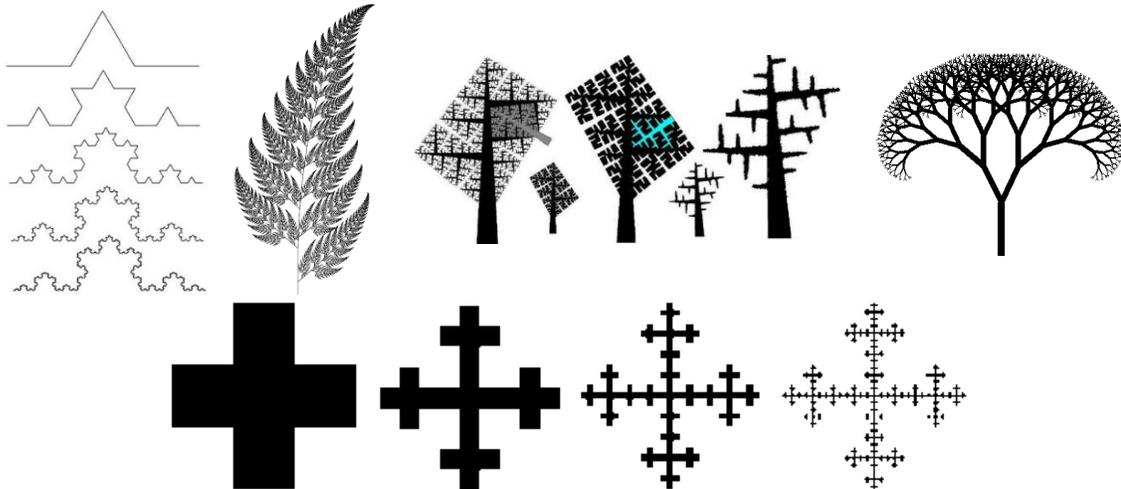


Figura 18: Ejemplos de geometrías fractales.
Fuente: Tomado de Rubiano, 2000

3.1.2. Factores químicos que inciden en la morfología de los óxidos de metales de transición

- **Variaciones de la temperatura**

La temperatura es un factor que influye directamente en la solubilidad de la mayoría de las sustancias y por lo tanto en la forma del cristal (Flint, 1960). A continuación, se explicitan algunas síntesis de óxidos de metales de transición multirramificados que evidencian los efectos de la variación de la temperatura.

Para el caso de la síntesis de nanoárboles de TiO_2 , con variación de la temperatura, los tipos de precursores y la influencia de la concentración de los mismos, se ha evidenciado que al aumentar la temperatura y la concentración de los precursores se forman microestructuras multirramificadas, desde cables a estructuras multipuntas, que finalmente se transforman en dendritas (Figura 19) (Kumar et al., 2010).

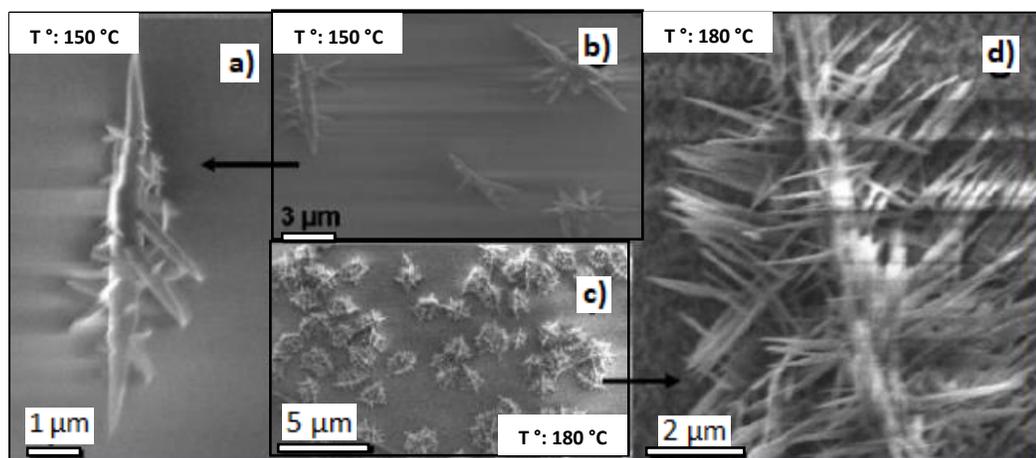


Figura 19: Imágenes SEM que muestran la evolución de la morfología de microcables de TiO_2 a diferentes temperaturas.

- a) Estructura de dendrita obtenida de TiCl_4 a $150\text{ }^\circ\text{C}$. b) Imagen del conjunto de estructuras dendríticas. c) Imagen del conjunto de estructuras en forma de árbol. d) Estructura ramificada en forma de árbol obtenida de TiCl_4 a $180\text{ }^\circ\text{C}$. **Fuente:** modificado de Kumar et al., 2010

Por otro lado, para la obtención de estructuras ramificadas de MnO , se ha empleado el método de descomposición térmica de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con n-octilamina y ácido oléico (OA), y se ha evaluado la variación de la temperatura para observar los cambios del grabado. El cambio de temperatura, desde 320 a $380\text{ }^\circ\text{C}$, permitió obtener estructuras octaédricas con superficies rugosas (Figura 20). Dichas estructuras se hacen más lisas a medida que se disminuye la temperatura de reacción (Xi-Guang et al., 2009), lo cual es obvio puesto que el potencial químico del agente corrosivo aumenta con la temperatura.

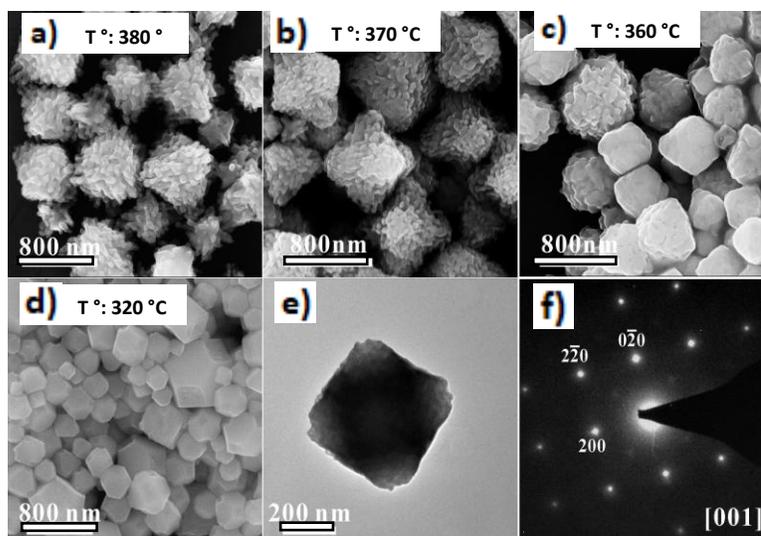


Figura 20: Imágenes SEM de óxidos de manganeso (MnO) a diferentes temperaturas, durante el mismo tiempo de reacción (30 min). a) 380°C, b) 370°C, c) 360°C, d) 320°C, e) imagen TEM de un octaedro f) patrón SAED (área seleccionada de difracción de electrones) correspondiente de un octaedro de MnO. **Fuente:** tomado de [Xi-Guang et al., 2009](#)

Otro ejemplo de esta modificación en el sistema es, la síntesis solvotérmica de óxidos de circonio ZrO_2 , la cual se lleva a cabo mediante la reacción que se ilustra en la Figura 21 ([Stolzenburg et al., 2016](#)). En dicha síntesis, el tetrapropóxido de circonio (IV) reacciona con el alcohol bencílico a través del intercambio de ligandos para formar un producto intermedio (I), que luego en una reacción de condensación del éter forma las nanopartículas de ZrO_2 (II).



Figura 21: Mecanismo de reacción de la síntesis de nanopartículas de ZrO_2 . **Fuente:** modificado de [Stolzenburg et al., 2016](#)

Para evaluar la dependencia de la morfología del óxido de circonio con la temperatura de síntesis, se realizó un ensayo donde se obtuvieron nanopartículas a dos temperaturas distintas 270°C y 240°C (Figuras 22 y 23). A la temperatura de 270 °C las nanopartículas fueron casi redondas, mientras que, a la temperatura menor, mostraron morfología dendrítica. El origen del cambio en la morfología se atribuye al menor número de ligandos superficiales a la temperatura de 240 °C, lo cual tiene un efecto desestabilizador en la

interfase sólido-líquido, cambiando la energía superficial de las partículas, pues los sitios de superficie insaturados inducen al crecimiento epitaxial (Stolzenburg et al., 2016).

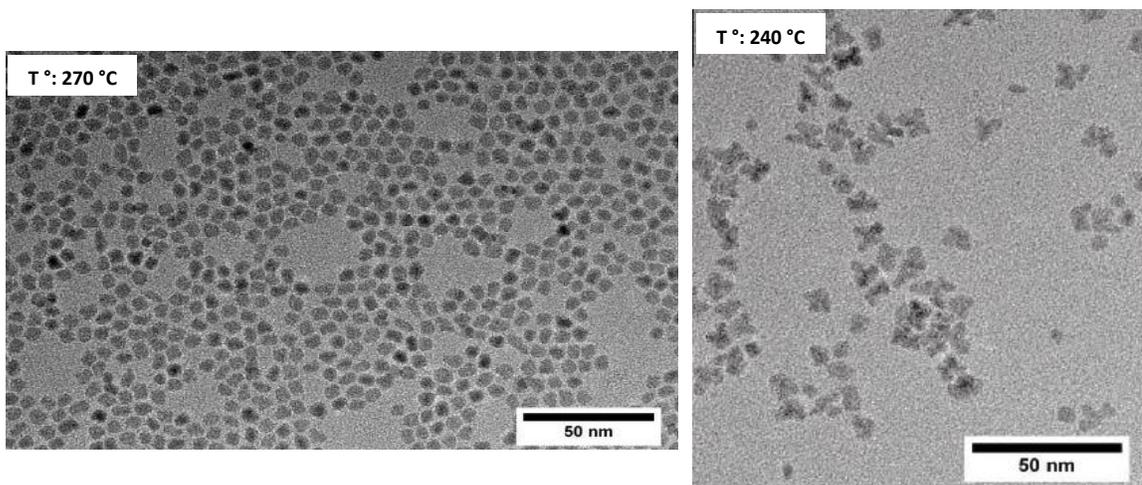


Figura 22: Micrografía TEM de los óxidos de circonio sintetizados a temperatura de 270 °C.
Fuente: Tomado de Stolzenburg et al., 2016.

Figura 23: Micrografía TEM de los óxidos de circonio sintetizados a temperatura de 240°C.
Fuente: modificado de Stolzenburg et al., 2016.

- **Variación del tiempo de reacción**

El tiempo de reacción es un parámetro frecuentemente analizado para la obtención de óxidos multiramificados, dado que en muchos casos a mayores tiempos de reacción se evidencia una morfología mejor estructurada (Flint, 1960; Self y Zhou, 2016). Es obvio que, por razones cinéticas es de esperarse mayor tamaño de partículas a mayores tiempos de reacción. Sin embargo, en la práctica experimental no hay una correlación directa generalizada entre el tiempo y una determinada morfología. Por lo tanto, el estudio y control de los tiempos de reacción es necesario para establecer las condiciones óptimas de la morfología y el tamaño deseado.

En la síntesis de nanoárboles de TiO_2 mediante oxidación con vapor de ácido (OVA), se ha analizado el crecimiento de partículas en diferentes periodos de reacción (Figura 24). A las 4 horas de síntesis se generan pequeños brotes de nanovarillas con superficie rugosa sobre la película de titanio utilizada como sustrato; cuando se aumenta el tiempo a 8 horas, se generan nanoárboles densos y cortos, y al cabo de 12 horas de reacción se obtienen nanoárboles de gran tamaño con ramificaciones más grandes (Yang et al., 2009).

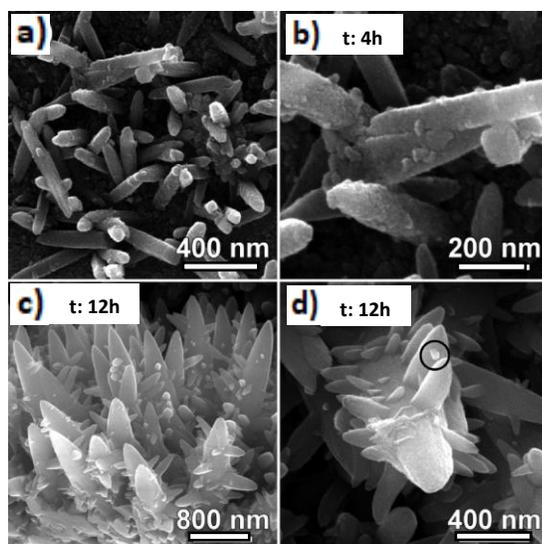


Figura 24: Imágenes SEM de nanoárboles de TiO_2 creciendo a diferentes tiempos de reacción.

(a, b) 4 h, (c, d) 12 h. **Fuente:** tomado de [Yang et al., 2009](#).

La síntesis de óxidos de molibdeno (MoO_3) en forma de nanoláminas helicoidales, que luego son transformadas en nanoflores en forma de cruz y finalmente en nanocintas (Figura 25), son otro ejemplo de la influencia del tiempo de reacción en los cambios morfológicos. Esto se logró, mediante síntesis hidrotérmica a 180°C , usando polvo de molibdeno metálico como precursor y peróxido de hidrógeno ([Li et al., 2006](#)).

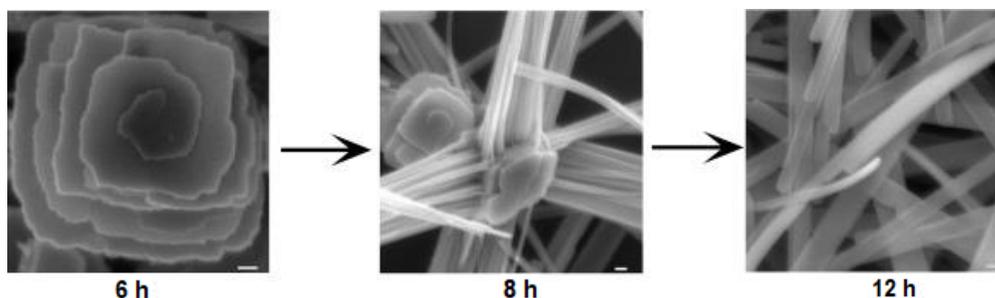


Figura 25: Imágenes SEM de la transformación morfológica (en función del tiempo de reacción) de nanoláminas helicoidales a nanoflores en forma de cruz y luego a nanocintas, de óxido de molibdeno.

Fuente: tomado de [Li et al., 2006](#).

Por otra parte, el control de la morfología de óxidos multiramificados mediante la variación del tiempo, es evidente a través de la síntesis hidrotérmica de micropartículas de Cu_2O (Figura 26). El empleo del precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la adición del tensoactivo polivinilpirrolidona (PVP), permite obtener morfologías multiramificadas de Cu_2O . El incremento en el tiempo de reacción de 1,5 a 13 horas, modifica la morfología de las partículas obtenidas, de una morfología de ocho ramas a figuras en forma de diamante y finalmente a microcubos ([Self y Zhou, 2016](#)). Dado que la morfología cúbica es termodinámicamente favorecida (de mayor estabilidad), es claro que el resultado morfológico obtenido es consecuencia de la disminución de la energía libre superficial del sistema.

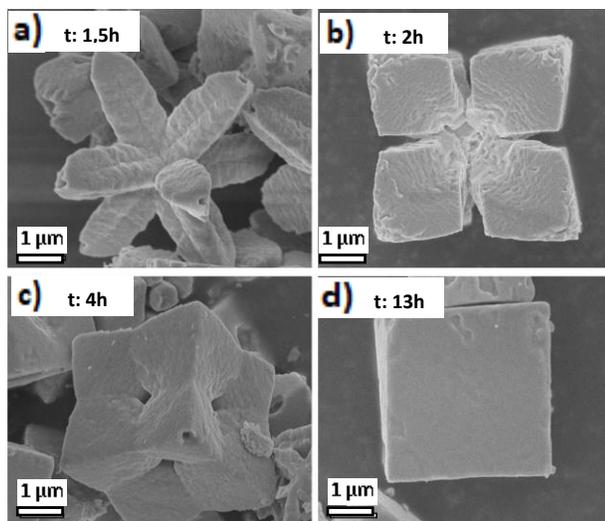


Figura 26: Imágenes SEM que muestran las morfologías de los cristales de Cu_2O obtenidos con variación en el tiempo de reacción.

a) 1.5 h b) 2 h c) 4 h d) 13 h. **Fuente:** tomado de [Self y Zhou, 2016](#).

- **Variación de la concentración de los reactivos (sobresaturación)**

La concentración de reactivos precursores tiene influencia termodinámica y cinética. Las velocidades de nucleación y crecimiento de los cristales se incrementan con el aumento de dicha concentración. Asimismo, los crecimientos epitaxiales y anisotrópicos de los cristales son fuertemente dependientes de la concentración de los precursores. Por tanto, la morfología de óxidos multirramificados se ve afectada por esta concentración.

Se ha estudiado la síntesis de óxidos de manganeso ($\beta\text{-MnO}_2$), con diferente morfología, a partir de la variación de la concentración del precursor $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ en síntesis hidrotérmica, a 170°C y durante 6 horas de reacción (Figuras 27 y 28). La variación en la concentración del precursor permite la obtención de micropartículas en forma de cables, multipunta o en forma de estrellas. A concentraciones mayores de 1 M, se obtienen morfologías de estrellas con diámetros y longitudes más grandes y uniformes ([Cheng et al., 2006](#)).

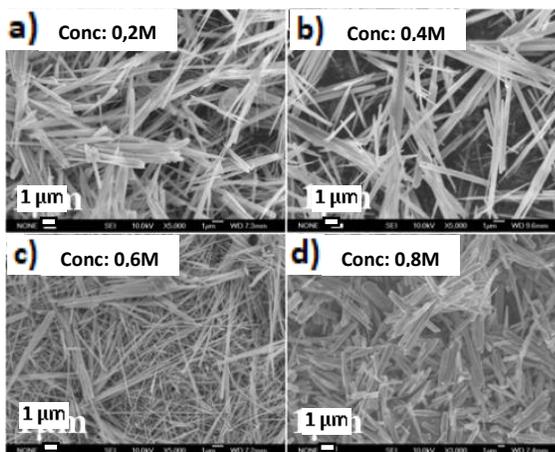


Figura 27: Imágenes SEM de diferentes morfologías de $\beta\text{-MnO}_2$, obtenidas con diferentes concentraciones del precursor $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

a) 0,2 M, b) 0,4 M, c) 0,6 M, y d) 0,8 M. **Fuente:** tomado de [Cheng et al., 2006](#).

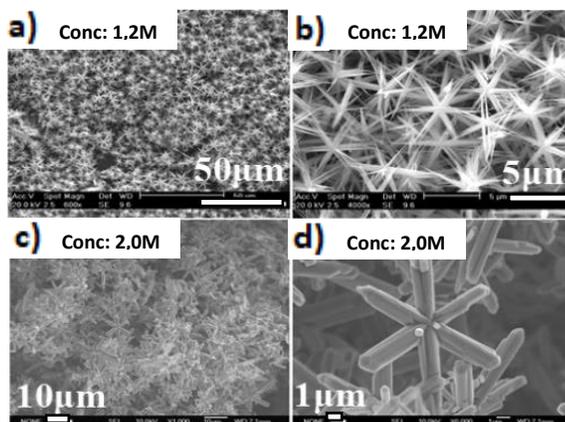


Figura 28: Imágenes SEM de morfologías de β - MnO_2 sintetizado con diferentes concentraciones del precursor $Mn(NO_3)_2$.
(a, b) 1,2 M y (c, d) 2,0 M
Fuente: tomado de Cheng et al., 2006.

De otro lado, la variación de la relación molar de oleato de hierro y oleato de sodio, en el disolvente tri-n-octilamina (TOA), conduce mediante síntesis por descomposición térmica a la formación de distintas morfologías de Fe_3O_4 (Figura 29), desde nanocubos hasta nanopartículas con forma de erizo (Zhou et al., 2015).

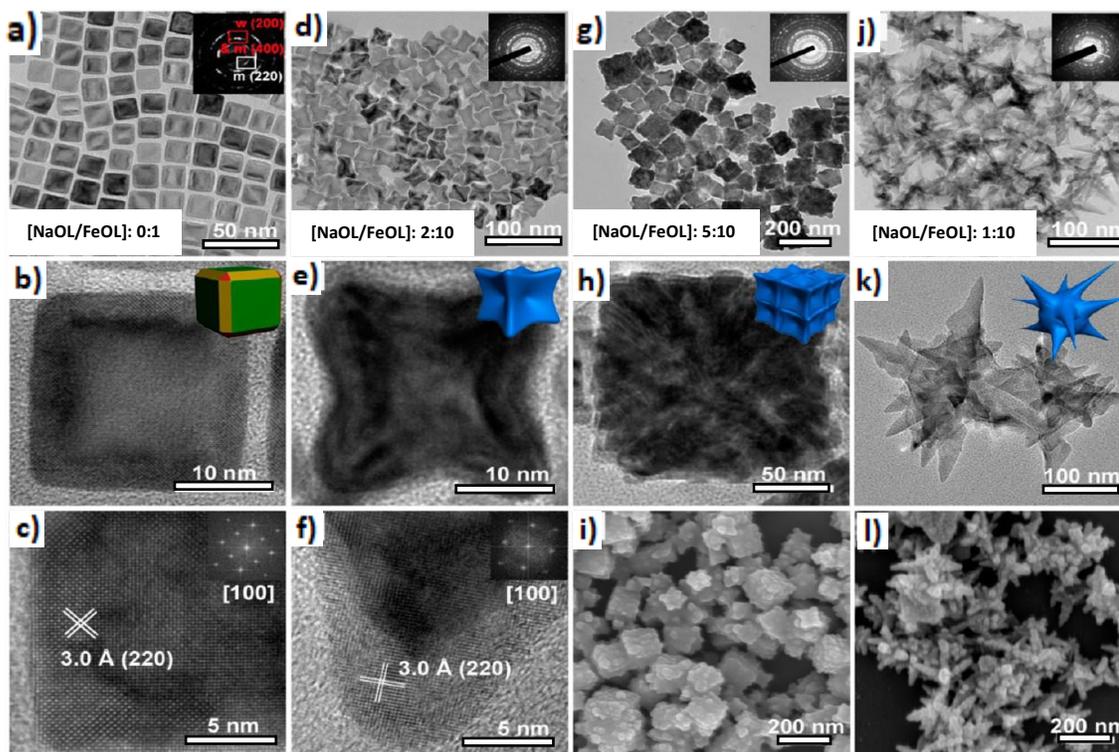


Figura 29: Imágenes TEM, HRTEM y SEM de diversas morfologías de Fe_3O_4 obtenidas variando la concentración de los precursores.
a–c) cubos de Fe_3O_4 , d–f) cubos cóncavos de Fe_3O_4 g–i) cubos cóncavos de mayor tamaño j–l) partículas multirramificadas de Fe_3O_4 . **Fuente:** tomado de Zhou et al., 2015.

En el caso anterior se varió la concentración de los precursores, sin embargo, existen otros ensayos en los que se varía la concentración de los disolventes con el fin de controlar las morfologías de las partículas. En la síntesis de nanopartículas de CoO (mediante descomposición del complejo oleato de cobalto (II)), variando la concentración de los disolventes ácido oléico (OA) y dodecanol (DDL), se observó que el aumento en la concentración de OA conduce a la deformación de tetraedros hasta formar nanoflores (Figura 30) (Zhang et al., 2008). Además, la variación de DDL permitió moldear la forma de las partículas desde nanoflores a esferas bien definidas. En general, para la formación de estructuras dendríticas de este óxido, a medida que la velocidad de reacción es lenta, el crecimiento en ciertos planos del cristal de CoO aumenta, obteniéndose estructuras multirramificadas (Zhang et al., 2008).

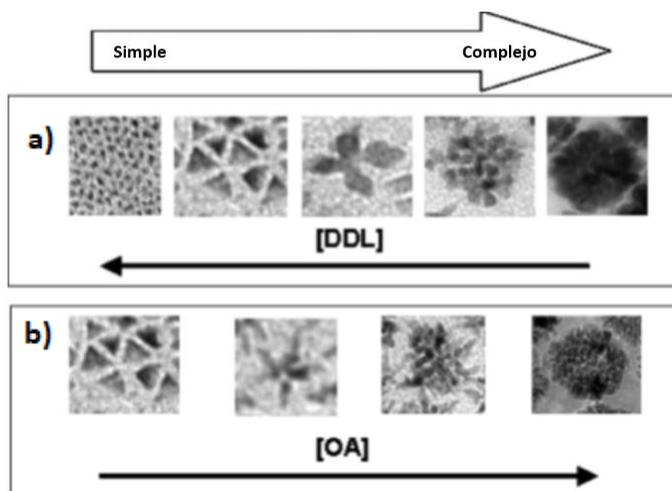


Figura 30: Ilustración de la evolución de la morfología de las nanoestructuras de CoO con el cambio de la concentración de los disolventes.

a) Cambio de la morfología desde una forma de flor a una esfera, con cantidades crecientes de ácido oléico (DDL), b) Cambio de la morfología de tetraedro simple a complejo 3D en forma de flor, con cantidades crecientes de dodecanol (OA). **Fuente:** modificado de Zhang et al., 2008.

- **Variación del pH**

En el capítulo anterior se mencionó que el pH es un factor fundamental en el tipo de crecimiento de las partículas. El ejercicio de muchas síntesis ha demostrado que, en general, la variación de la acidez o de la basicidad del medio de reacción puede tener influencia en la morfología de las partículas de óxidos de metales de transición sintetizados.

Mediante la síntesis solvotérmica de partículas multirramificadas de TiO_2 , a partir de butóxido de Ti (IV), se ha evidenciado que la acidez desempeña un papel clave para controlar la hidrólisis del alcóxido y las reacciones de condensación. En el caso de condiciones extremadamente ácidas se promueve el proceso de olación y se suprime la oxolación, produciendo nanopartículas de TiO_2 fibroso (Figura 31); mientras que en condiciones levemente ácidas se promueve la oxolación y se obtienen nanocristales más prismáticos y cortos (Jordan et al., 2018).

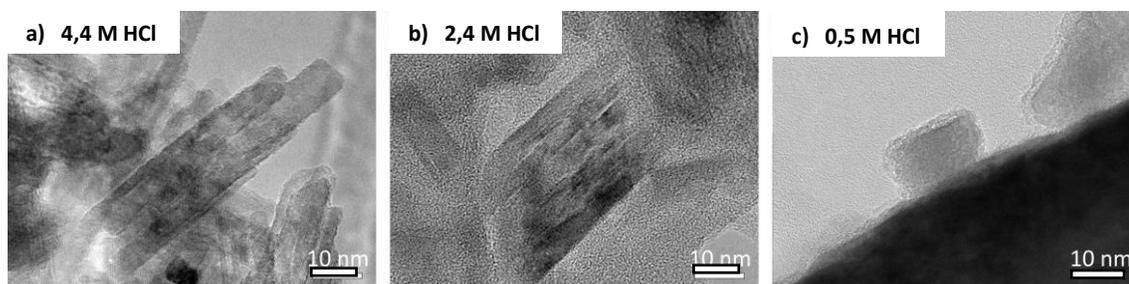


Figura 31: Imágenes TEM de fibras de rutilo bajo diferentes condiciones ácidas.

a) 4,4 M de HCl, b) 2,4M de HCl, c) 0,5 M de HCl. **Fuente:** tomado de [Jordan et al., 2018](#).

De otro lado, la variación de la acidez en la síntesis de MnO, a partir de Mn(HCOO)₂ en presencia de tri-n-octilamina (TOA) y ácido oléico (OA), permite obtener partículas con morfologías variadas (Figura 32). En este caso, el aumento en la concentración de agua (menor acidez) favorece la extensión de ramificaciones y el incremento en el tamaño de las nanopartículas ([Ould-ely et al., 2006](#)).

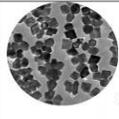
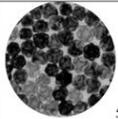
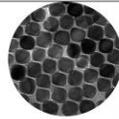
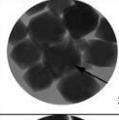
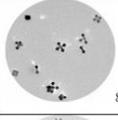
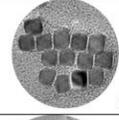
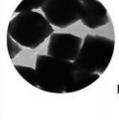
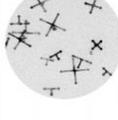
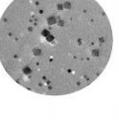
	TOA:OA ~ 4:1	TOA:OA ~2:1	TOA:OA~1:1
H ₂ O :Mn(HCOO) ₂ = ~ 0	 80-130nm	 56 nm	 35-40 nm
H ₂ O :Mn(HCOO) ₂ = ~4:1	 80-150 nm	 80-130 nm	 35-40 nm
H ₂ O :Mn(HCOO) ₂ = ~8:1	 150-300 nm	 150-300 nm	 150-300 nm

Figura 32: Crecimiento de nanopartículas de MnO en función de la acidez (relación agua/precursor Mn(HCOO)₂).

Fuente: tomado de [Ould-ely et al., 2006](#).

Asimismo, el efecto del pH se ha estudiado en la síntesis de dendritas de CdO, obtenidas por depositación electroquímica. En dicho procedimiento, se usó una solución electrolítica de CdCl₂·2.5H₂O y ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) en relación molar de 1:2,4. El control de la morfología se realizó ajustando el pH de la solución del electrolito. El valor del pH es un parámetro importante ya que afecta la polarización de la nube electrónica del grupo sulfhidrido del MPA y la complejación de los iones Cd²⁺ con el MPA ([Wang et al., 2008](#)). A pH 4,45 el grupo carboxilo del MPA se disocia y forma una estructura cíclica con el ión cadmio, formando el complejo “monotiol” de Cd²⁺; mediante dicho proceso es posible que se formen nanopartículas que se depositan aleatoriamente (mecanismo de agregación por difusión limitada) y mediante interacción atractiva entre partículas se adhieran a la estructura en crecimiento formando morfologías multiramificadas (Figura 33). A pH 6,73 o mayor, la polarización del grupo sulfhidrido aumenta generando otro complejo (“ditiol”) de mayores interacciones, esta alta complejación limita el crecimiento de partículas ramificadas ([Wang et al., 2008](#)).

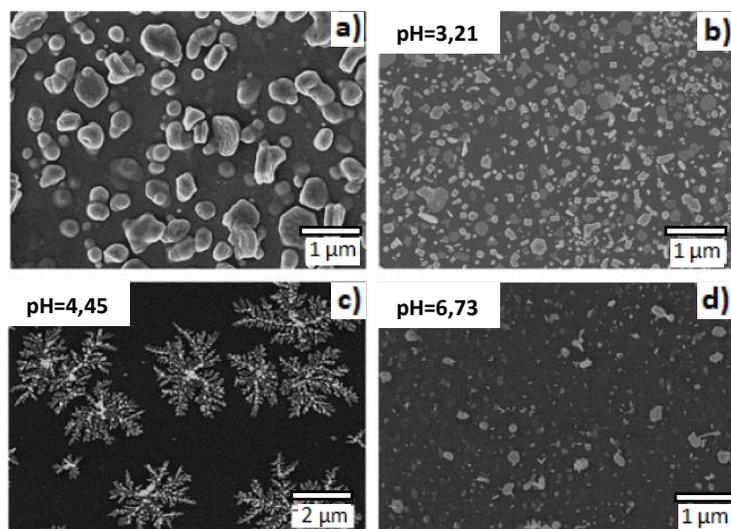


Figura 33: Imágenes SEM de óxidos de cadmio a diferentes pH de la solución del electrolito.

a) Solución 2.0 mM Cd^{2+} sin MPA, b) solución 2.0 mM Cd^{2+} y MPA con pH = 3.21, c) solución 2.0 mM Cd^{2+} y MPA con pH = 4.45, d) Solución 2.0 mM Cd^{2+} y MPA con pH = 6.73. **Fuente:** tomado de Wang et al., 2008.

Finalmente, la Figura 34 muestra la variación morfológica de partículas de WO_3 obtenidas mediante ablación láser pulsado en medio líquido (LAL). Variaciones estrechas de pH permitieron la obtención de nanoflores autoensambladas o de nano y micropelículas (Zhang et al., 2012).

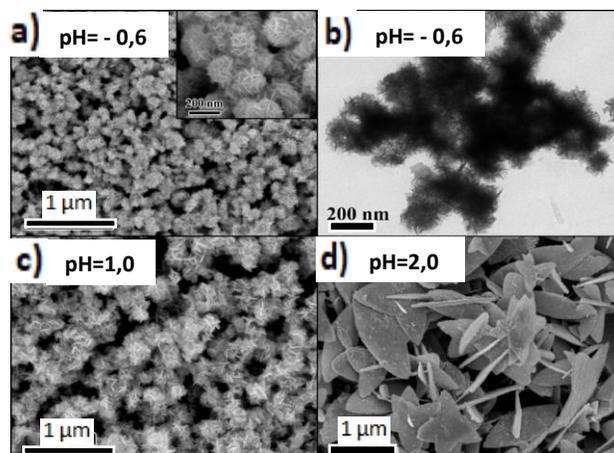


Figura 34: Imágenes FESEM y TEM de nanopelículas de WO_3 acidificando la solución precursora.

a-b) pH = -0.6 c) pH= 1.0 d) pH= 2.0. **Fuente:** tomado de Zhang et al., 2012.

- **Viscosidad de la solución**

En principio, la viscosidad del medio de reacción tiene influencia en la cinética de crecimiento de los cristales. La viscosidad alta hace más difícil la movilidad de las especies, limitando el transporte de éstas y retrasando el crecimiento de las especies sólidas formadas. Desde este punto de vista, los fenómenos de transporte de masa (cinética física) entran a influir fuertemente en la cinética de crecimiento de las partículas. Adicionalmente,

la viscosidad alta obstaculiza la formación de corrientes de concentración y como consecuencia el cristal crece sólo gracias a la difusión por gradiente de sobresaturación (Flint, 1960). Estos fenómenos influyen tanto en el tamaño como en la forma de las partículas sólidas obtenidas. El efecto de la viscosidad se ha estudiado en muchos casos de síntesis de micro y nanopartículas multiramificadas.

Se ha empleado etilenglicol (EG) en la síntesis hidrotérmica de microesferas de TiO_2 multiramificadas (Figura 35), usando como precursor tetraisopropóxido de titanio, mezclado con ácido clorhídrico y el tensoactivo bromuro de cetilmetilamonio. El etilenglicol se emplea con el objetivo de retardar la reacción de hidrólisis del alcóxido de titanio y de reducir el tamaño y el número de micelas del tensoactivo. Este fenómeno ocasiona que pequeñas micelas se integren a la superficie de nanocristales semillas de TiO_2 , originando morfologías dendríticas (Sun et al., 2011).

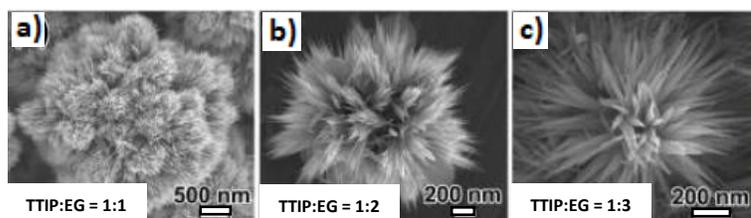
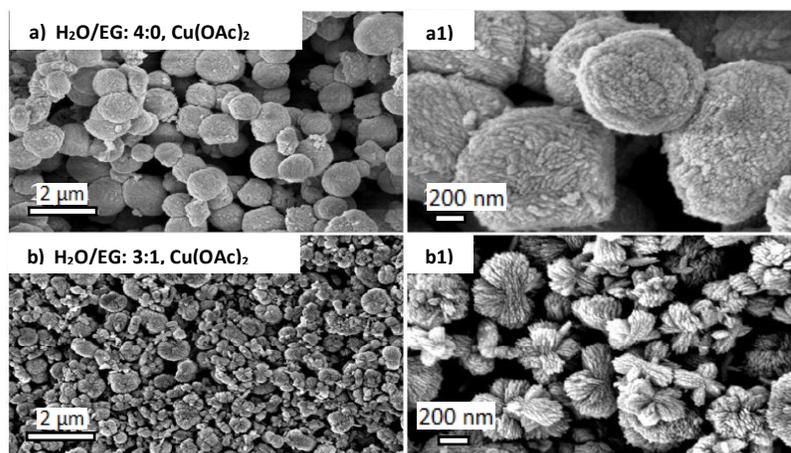


Figura 35: Imágenes SEM de nanoestructuras dendríticas de TiO_2 sintetizadas a partir de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) con valores de viscosidad modificados mediante adición de etilenglicol (EG).

a) relación TTIP: EG = 1: 1, **b)** relación TTIP: EG = 1: 2, **c)** relación TTIP: EG = 1: 3

Fuente: modificado de Sun et al., 2011.

La síntesis solvotérmica (asistida por microondas) de óxido de cobre multiramificado, a partir de dos sales precursoras distintas, acetato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, y nitrato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, con diferentes dosificaciones de etilenglicol (EG), es otro caso en el que se evidencia el efecto de la viscosidad (Figuras 36 y 37). Se emplearon diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ para estudiar el cambio de morfología en diferentes ambientes de viscosidad (Mishra et al., 2018). Los resultados mostraron que las relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ con menor cantidad de EG condujeron a partículas no ramificadas o escasamente ramificadas, mientras que el disolvente con mayor cantidad de EG permitió la formación de morfologías muy ramificadas.



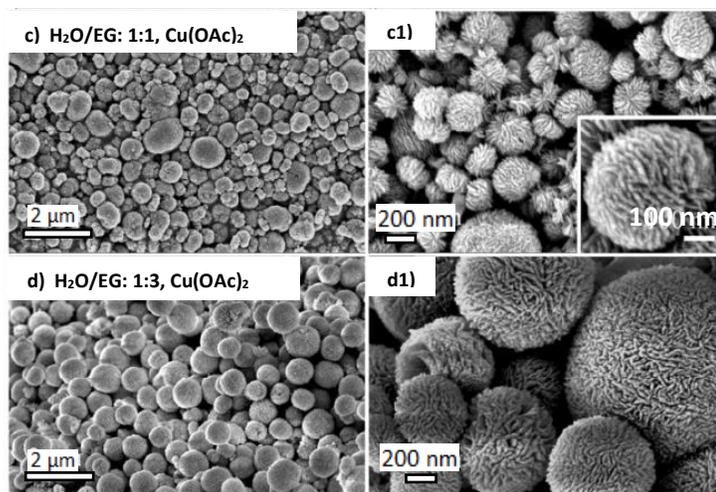


Figura 36: Imágenes FESEM de microestructuras de CuO obtenidas con 1 mmol de Cu(OAc)_2 en diferentes relaciones de volumen de $\text{H}_2\text{O/EG}$. (a, a1) $\text{H}_2\text{O/EG} = 4: 0$, (b, b1) $\text{H}_2\text{O/EG} = 3: 1$, (c, c1) $\text{H}_2\text{O/EG} = 1: 1$, y (d, d1) $\text{H}_2\text{O/EG} = 1: 3$. **Fuente:** tomado de [Mishra et al., 2018](#)

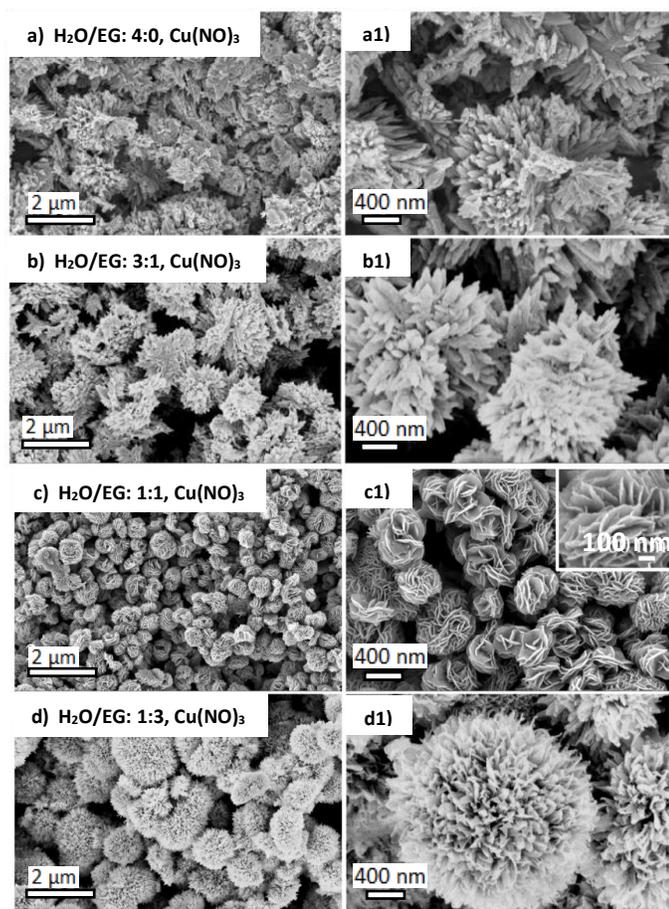


Figura 37: Imágenes FESEM de microestructuras de CuO obtenidas con 1 mmol de $\text{Cu(NO}_3)_2$ en diferentes relaciones de volumen de $\text{H}_2\text{O/EG}$. a, a1) $\text{H}_2\text{O/EG} = 4: 0$, b, b1) $\text{H}_2\text{O/EG} = 3: 1$, c, c1) $\text{H}_2\text{O/EG} = 1: 1$, d, d1) $\text{H}_2\text{O/EG} = 1: 3$. **Fuente:** tomado de [Mishra et al., 2018](#)

Capítulo IV

4. Parte experimental

4.1. Los óxidos de hierro y la hematita

Existen alrededor de 16 tipos de compuestos de hierro y oxígeno en la naturaleza, dentro de los cuales se cuentan óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos. Sus transformaciones químicas y estructurales permiten la conversión entre ellos; por ejemplo, la deshidroxilación de los hidróxidos puede generar óxidos. Es por esto que existen cinco polimorfos de $\text{FeO}(\text{OH})$ y cuatro de Fe_2O_3 . Los cuatro polimorfos de Fe_2O_3 son las fases α - Fe_2O_3 (hematita), β - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 (Maghemita) y ϵ - Fe_2O_3 ; de éstos los más importantes debido a su abundancia y aplicaciones son la α - Fe_2O_3 (hematita) y la γ - Fe_2O_3 (Maghemita) (Cornell y Schwertmann, 2003). La magnetita (Fe_3O_4) es otro óxido emparentado con los anteriores, pero su fórmula difiere de éstos debido a que el hierro se encuentra en dos estados de oxidación (II y III) en la estructura (Figura 38).

Los óxidos de hierro tienen alta estabilidad química, acidez moderada o baja, baja o nula toxicidad, poseen propiedades oxidorreductoras, tienen capacidad de almacenamiento de oxígeno y son fáciles de procesar industrialmente. Además, se consideran materiales de bajo costo y gracias a estas características tienen amplias aplicaciones en la industria y en la sociedad, que van desde los pigmentos, colorantes, fabricación de sensores y materiales magnéticos, hasta adsorbentes y catalizadores (Teja y Koh, 2009).

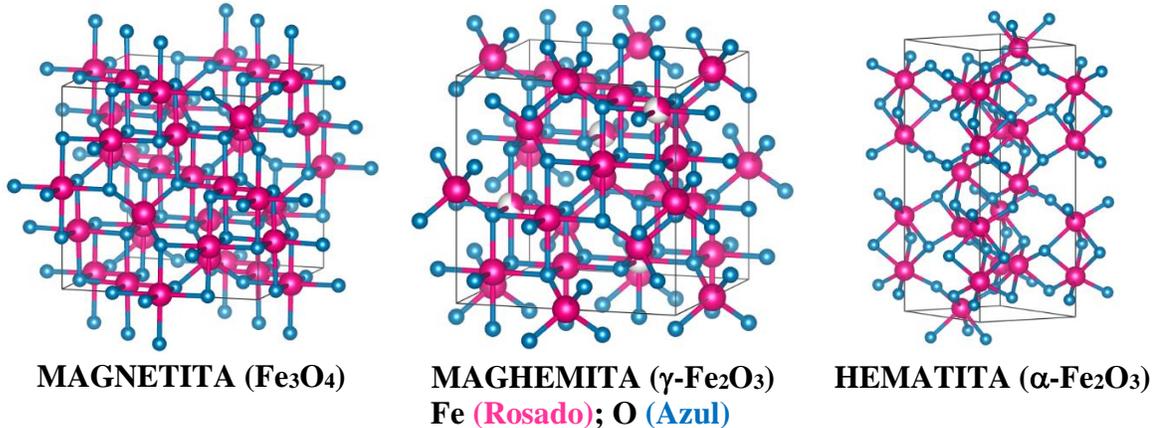


Figura 38: Estructura cristalina de la hematita.

Fuente: modificado de Qiao y Swihart, 2017.

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), también conocida como óxido férrico ó sesquióxido de hierro, es el mineral de óxido más común, de color rojo oscuro, cristaliza en el sistema hexagonal y adopta una estructura tipo corindón (Parkinson, 2016). Este óxido se puede sintetizar en diversas morfologías que van desde la dimensión 1D (Chen et al., 2011) hasta la 3D (Cao et al., 2005).

4.2. Motivación para la síntesis de óxidos de hierro multirramificados

El control de la morfología de partículas es uno de los objetivos claves en el campo del diseño y la síntesis de materiales en estado sólido, esto se atribuye a que las propiedades magnéticas, eléctricas y fisicoquímicas de dichos materiales pueden ajustarse para su aprovechamiento en diversas aplicaciones tecnológicas, industriales o ambientales. Las morfologías frecuentes de los óxidos de hierro ofrecen áreas superficiales muy bajas, sin embargo en la literatura se ha reportado la síntesis de dichos óxidos con morfología multirramificada que poseen superficies altamente rugosas, con gran cantidad de defectos superficiales, lo que conduce al aumento del área superficial, del área de contacto, de la porosidad y del transporte molecular. Adicional a ello, la cantidad de defectos y rugosidades sobre la superficie de micropartículas multirramificadas abre la posibilidad de fijar nanopartículas de otros metales como fases activas en el diseño de nuevos catalizadores bifuncionales. Ello mejoraría los rendimientos de catalizadores bifuncionales, debido a que tanto el soporte como las nanopartículas ancladas y bien dispersas aumentarán la actividad y la selectividad en las reacciones para las que sean diseñados.

La hematita, por su capacidad oxidorreductora y por su estabilidad térmica y mecánica, es el óxido de hierro más empleado como catalizador en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas, por ejemplo en reacciones tipo Fenton, en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles y en la oxidación de CO. También es usada como catalizador en síntesis Fischer–Tropsch, en la deshidrogenación de etilbenzeno, en la descomposición fotoelectrolítica de agua y en el diseño de baterías de litio, entre muchas otras aplicaciones (Parkinson, 2016). De acuerdo al panorama anterior, es atractivo e importante estudiar experimentalmente la síntesis que conlleva a morfologías multirramificadas de hematita (α -Fe₂O₃) con dimensión fractal. Desde el punto de vista científico y tecnológico, es deseable conocer las formas de control del tamaño y morfología de micropartículas multirramificadas de óxidos de hierro hematíticos. Las diferentes propiedades de la hematita y sus aplicaciones en catálisis heterogénea son motivación suficiente para explorar los parámetros de control hacia la optimización de partículas de hematita con morfología dendrítica y alta fractalidad (muy ramificadas).

4.3. Diseño experimental

Se realizó la síntesis de micropartículas multirramificadas de óxido de hierro (α -Fe₂O₃), mediante el método hidrotérmico, usando el precursor K₃[Fe(CN)₆] modificando los parámetros de reacción enunciados en la Tabla 4, con el fin de evaluar la morfología de dichos óxidos y establecer las condiciones favorables que conduzcan a la formación de micropartículas en forma de hojas de helecho, con menor tamaño y mayor número de ramificaciones. Se estableció un diseño multifactorial de tres factores (concentración, temperatura y tiempo de reacción) con diferentes niveles. En el diseño experimental, la variable dependiente a evaluar (morfología) se estudió en respuesta a tres niveles de temperatura (140 °C, 160 °C y 180 °C), cuatro niveles de concentración (0,015 M, 0,03 M, 0,05 M y 0,1 M) y dos de tiempo (24 y 48 horas). En total se obtuvieron 24 muestras como resultado de las diferentes combinaciones de las variables independientes.

Tabla 4: Parámetros de síntesis a evaluar en la obtención de micropartículas de hematita con morfología multirramificada.

Temperatura	Concentración	Tiempo de reacción
140°C	0,015M	24h
160°C	0,03M	48h
180°C	0,05M	
	0,1M	

4.3.1. Procedimiento de síntesis

La síntesis de micropartículas multirramificadas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se realizó por el método hidrotérmico convencional. Inicialmente, se prepararon disoluciones del precursor hexacianoferrato (III) de potasio, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ del 99% de pureza, marca PanReac AppliChem, a diferentes concentraciones (0,015M; 0,03M; 0,05M; 0,1M) en agua destilada. Las disoluciones se colocaron en autoclaves de acero con tubos internos de teflón, sellados. Se llevaron a una estufa con control térmico, se variaron los parámetros de temperatura (140°C, 160°C y 180°C) y el tiempo de reacción (24h, 48h). Antes de iniciar el proceso de síntesis, se registró para cada disolución el pH espontáneo (autogenerado) a temperatura ambiente. Dichos valores de pH se mantuvieron entre 6 y 8. Al final de cada reacción, el producto obtenido se recuperó por centrifugación, se purificó mediante lavados (3 veces) con agua destilada y con etanol anhidro (3 veces). Posteriormente, cada sólido se secó a 60°C en aire, en un baño de arena, durante 24 horas.

4.3.2. Caracterización

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD, con radiación $\text{Cu-K}\alpha$, en el intervalo de $2\theta = 5^\circ$ a 90° . Mediante esta técnica se determinó la estructura cristalina del óxido. Los estudios de morfología se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Tescan Vega 3 SB, sin previa metalización de las muestras. Para cada muestra analizada se tomaron más de diez fotografías en sitios aleatorios diferentes. Los análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) permitieron evaluar la composición de las partículas. El conteo y distribución de tamaños de partículas se llevó a cabo con el software *ImageJ*.

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Descripción de muestras

Se sintetizaron 24 sólidos. De este conjunto de materiales, se realizó análisis de caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de difracción de rayos X (DRX) a 20 muestras. Los análisis de EDX (energía dispersiva de rayos X) se hicieron sobre a 12 muestras, como se indica en la Tabla 5:

Tabla 5: Descripción de las muestras a las cuales se realizaron caracterización morfológica por las técnicas SEM, EDX y DRX

No	Concentración	Temperatura	Tiempo de reacción	Nombre de la muestra	SEM	DRX	EDX
----	---------------	-------------	--------------------	----------------------	-----	-----	-----

1	0,015M	140°C	24h	MR 0,015M 140°C 24H	Si	Si	Si
2	0,015M	140°C	48h	MR 0,015M 140°C 48H	Si	Si	Si
3	0,015M	160°C	24h	MR 0,015M 160°C 24H	Si	Si	Si
4	0,015M	160°C	48h	MR 0,015M 160°C 48H	Si	Si	Si
5	0,015M	180°C	24h	MR 0,015M 180°C 24H	Si	Si	No
6	0,015M	180°C	48h	MR 0,015M 180°C 48H	Si	Si	No
7	0,03M	140°C	24h	MR 0,03M 140°C 24H	Si	Si	Si
8	0,03M	140°C	48h	MR 0,03M 140°C 48H	Si	Si	Si
9	0,03M	160°C	24h	MR 0,03M 160°C 24H	Si	Si	Si
10	0,03M	160°C	48h	MR 0,03M 160°C 48H	Si	Si	Si
11	0,03M	180°C	24h	MR 0,03M 180°C 24H	Si	Si	No
12	0,03M	180°C	48h	MR 0,03M 180°C 48H	Si	Si	No
13	0,05M	140°C	24h	MR 0,05M 140°C 24H	Si	Si	No
14	0,05M	140°C	48h	MR 0,05M 140°C 48H	Si	Si	No
15	0,05M	160°C	24h	MR 0,05M 160°C 24H	Si	Si	Si
16	0,05M	160°C	48h	MR 0,05M 160°C 48H	Si	Si	Si
17	0,05M	180°C	24h	MR 0,05M 180°C 24H	Si	Si	Si
18	0,05M	180°C	48h	MR 0,05M 180°C 48H	Si	Si	Si
19	0,1M	140°C	24h	MR 0,1M 140°C 24H	Si	Si	No
20	0,1M	140°C	48h	MR 0,1M 140°C 48H	No	No	No
21	0,1M	160°C	24h	MR 0,1M 160°C 24H	No	No	No
22	0,1M	160°C	48h	MR 0,1M 160°C 48H	No	No	No
23	0,1M	180°C	24h	MR 0,1M 180°C 24H	Si	Si	No
24	0,1M	180°C	48h	MR 0,1M 180°C 48H	No	No	No

4.4.2. Caracterización estructural y morfológica de las muestras

Los diferentes difractogramas obtenidos para los sólidos sintetizados, demostraron claramente que los óxidos de hierro obtenidos corresponden a la estructura de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En la Figura 39 se indica, a manera de ilustración, el difractograma de una de las muestras sintetizadas. El perfil de difracción, en todos los casos, demostró la síntesis exitosa del óxido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Las diferentes señales (picos) de cada difractograma fueron identificadas y los planos correspondientes asignados a cada posición. La Tabla 6 muestra los diferentes ángulos (2θ), planos (hkl) y espaciados interlaminares (d_{hkl}) identificados en los sólidos hematíticos.

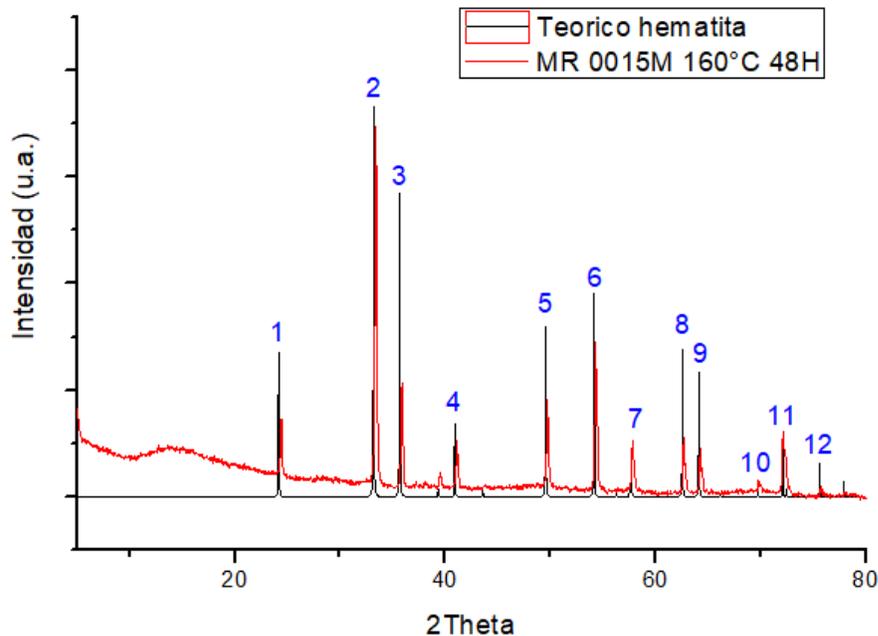


Figura 39: Perfil de difracción de rayos X del óxido de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
Fuente: modificado de [Cornell y Schwertmann, 2003](#); [Pauling y Hendricks, 1925](#)

Tabla 6: Indexación de las señales de difracción de rayos X resultantes para los sólidos sintetizados. Se indican ángulos (2θ), valores de espaciado interplanar (d) y planos cristalográficos (hkl).

Pico	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Fase cristalina
1	24,14	3,684	(012)	Hematita
2	33,15	2,700	(104)	
3	35,61	2,519	(110)	
4	40,85	2,207	(113)	
5	49,48	1,841	(024)	
6	54,09	1,694	(116)	
7	57,59	1,599	(018)	
8	62,45	1,486	(214)	
9	63,99	1,454	(300)	
10	69,60	1,350	(208)	
11	71,94	1,311	(1010)	
12	75,43	1,259	(220)	

Por otra parte, los diferentes análisis morfológicos demostraron la síntesis exitosa, en la mayoría de los casos, de micropartículas multirramificadas de hematita con forma de hojas de helecho. Los tamaños de partículas (medidos a través de la longitud central) demostraron la variación poblacional, en general entre 1 y 6 micrómetros. La Figura 40 revela, a manera de ilustración, la morfología típica de las partículas multirramificadas bien formadas. Sin embargo, dicha morfología y tamaño se ven afectados en respuesta a los cambios de las variables estudiadas (concentración, temperatura, tiempo).

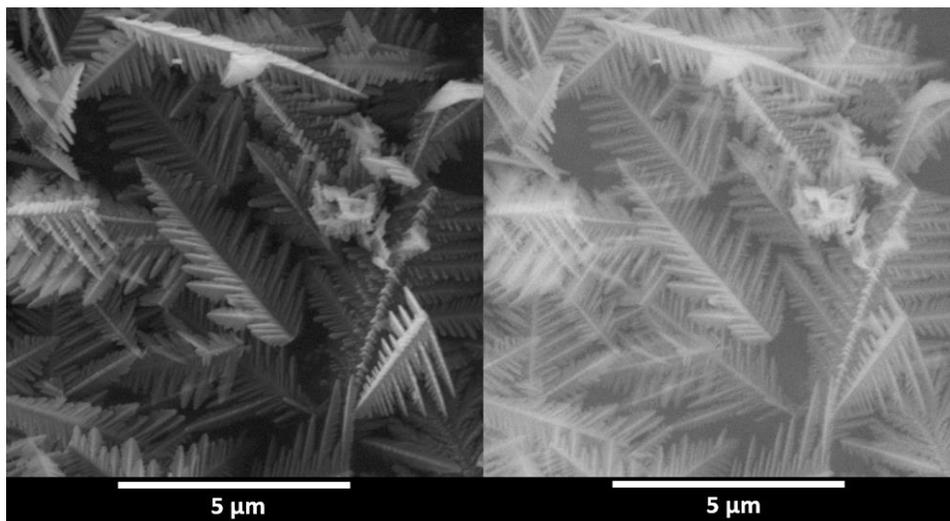


Figura 40: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas para el sólido sintetizado MR 0,015M 160°C 48H.

A la izquierda, imágenes de electrones secundarios. A la derecha, imágenes de electrones retrodispersados. **Fuente:** Autor

La Figura 41 revela los resultados de EDX del sólido MR 0,015M 160°C 48H (morfología mostrada en la Figura 40). El perfil de EDX indica claramente los constituyentes elementales de la hematita (hierro y oxígeno) en relaciones semicuantitativas correspondientes a la proporción de elementos en el material.

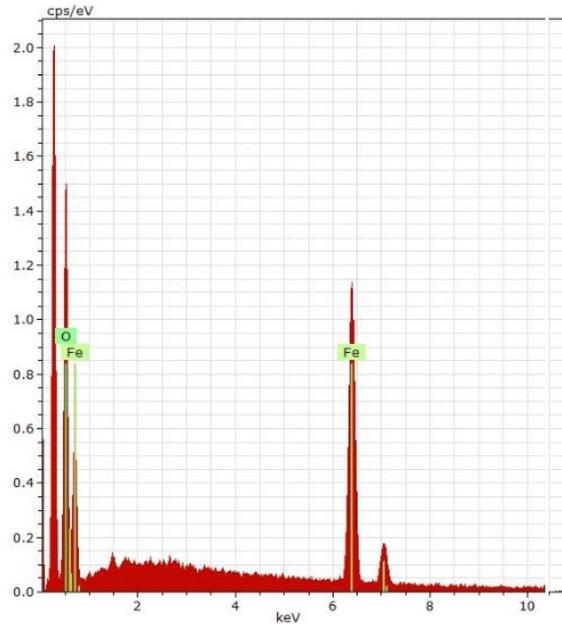
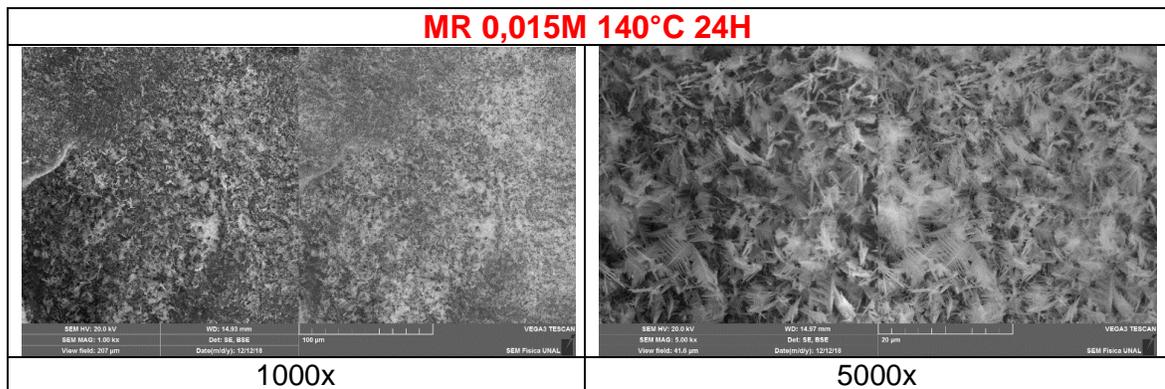
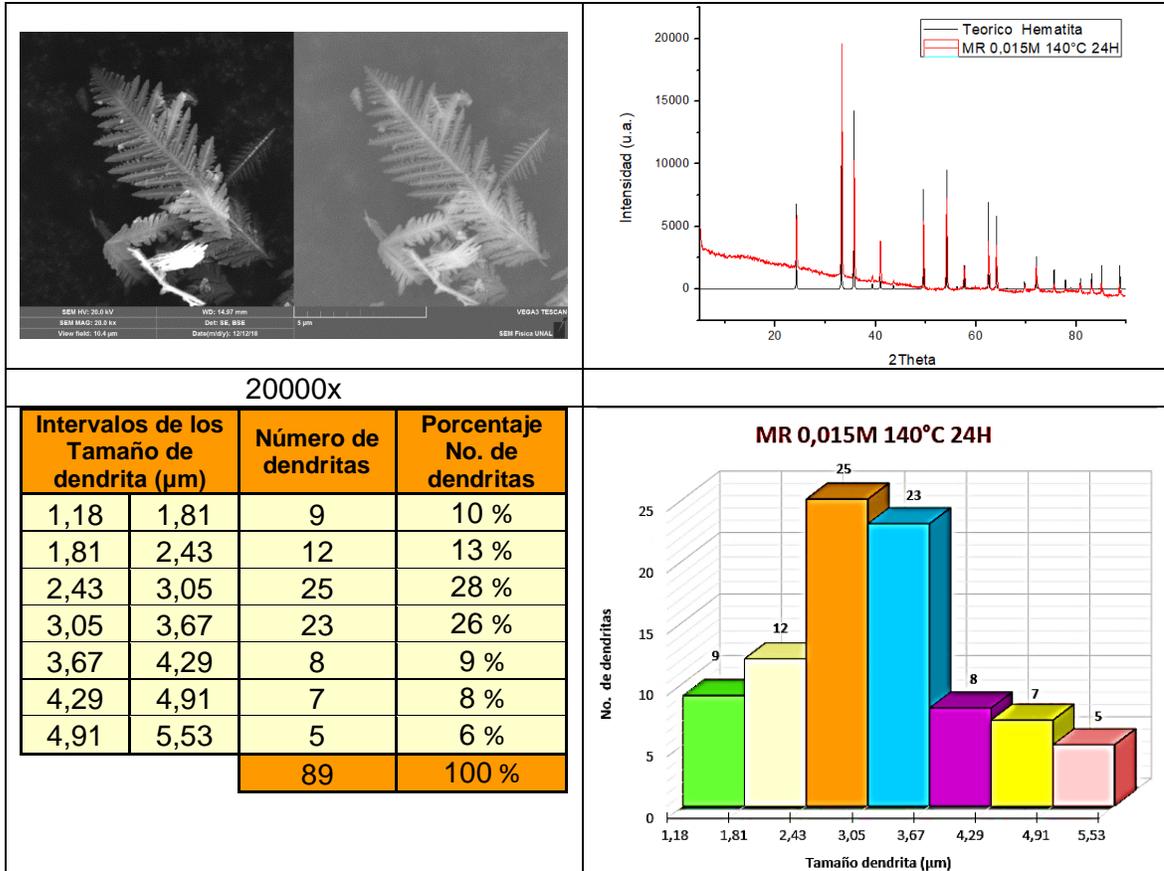


Figura 41: Espectro EDX obtenido para el sólido MR 0,015M 160°C 48H.

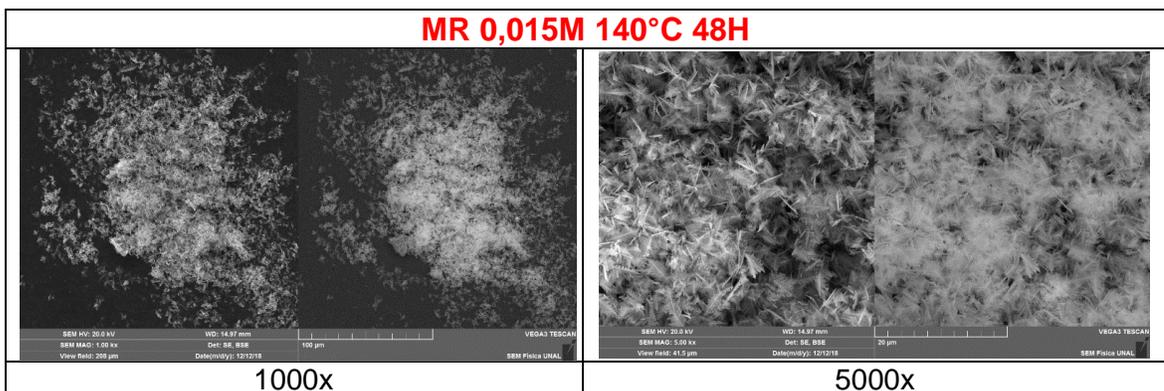
Con la intención de resumir los diferentes resultados obtenidos, a continuación se relacionan las diferentes imágenes (SEM) de las muestras, incluyendo fotografías obtenidas mediante electrones secundarios (SE) y mediante electrones retrodispersados (BSE). Adicionalmente, para cada caso se indica su respectivo difractograma que evidencia la estructura de hematita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) y la distribución de tamaños de partículas elaboradas con el software *ImageJ*. Los resultados de muestran en cuadros comparativos.

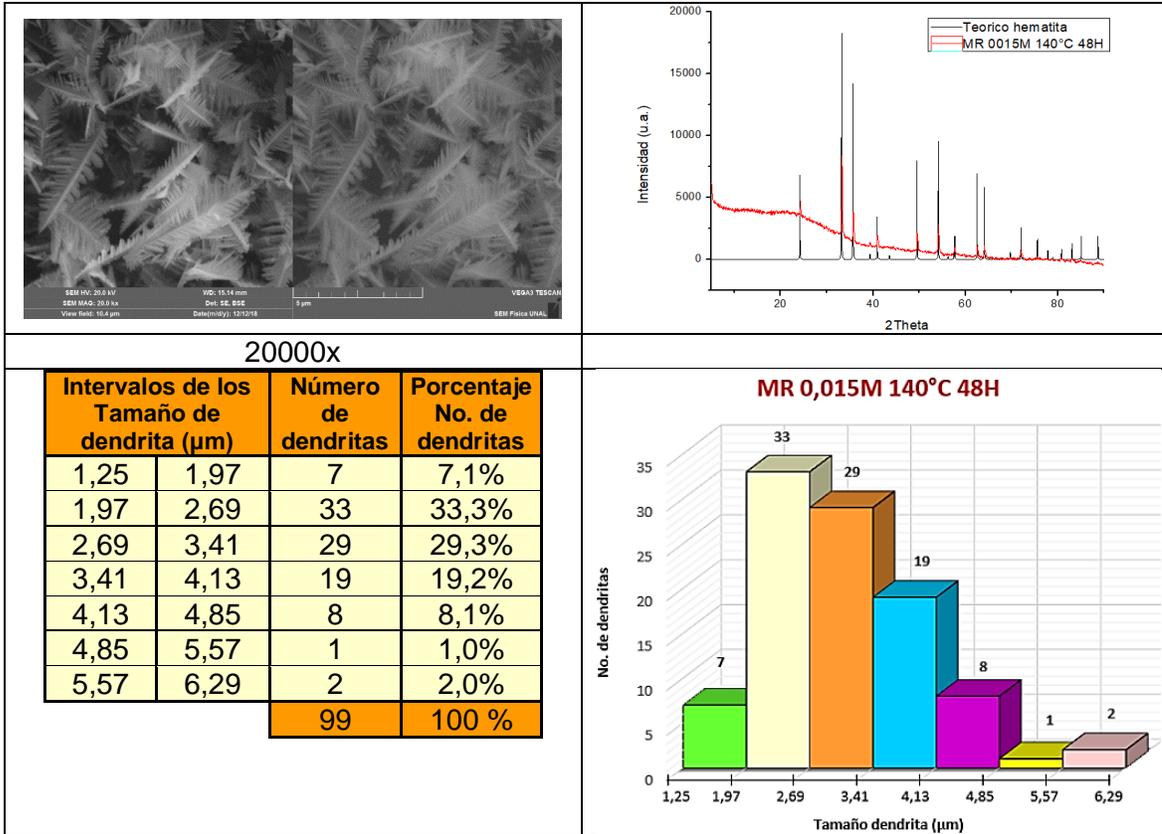
MR 0,015 M



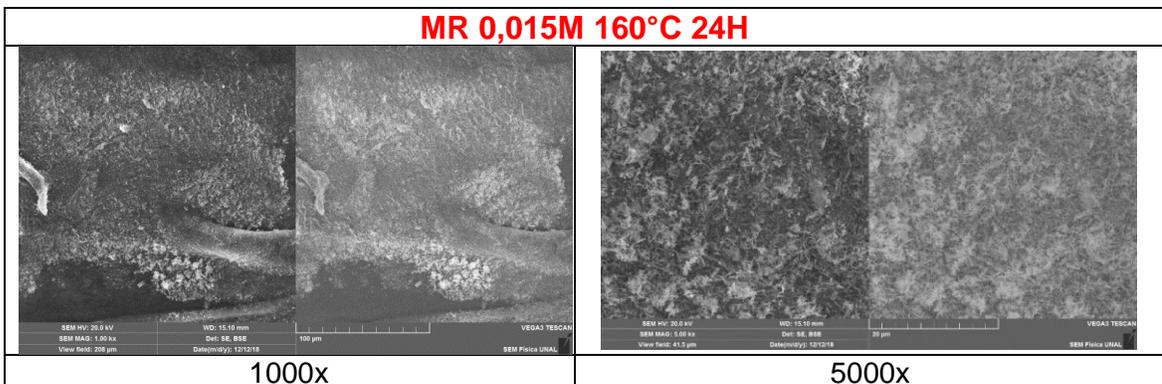


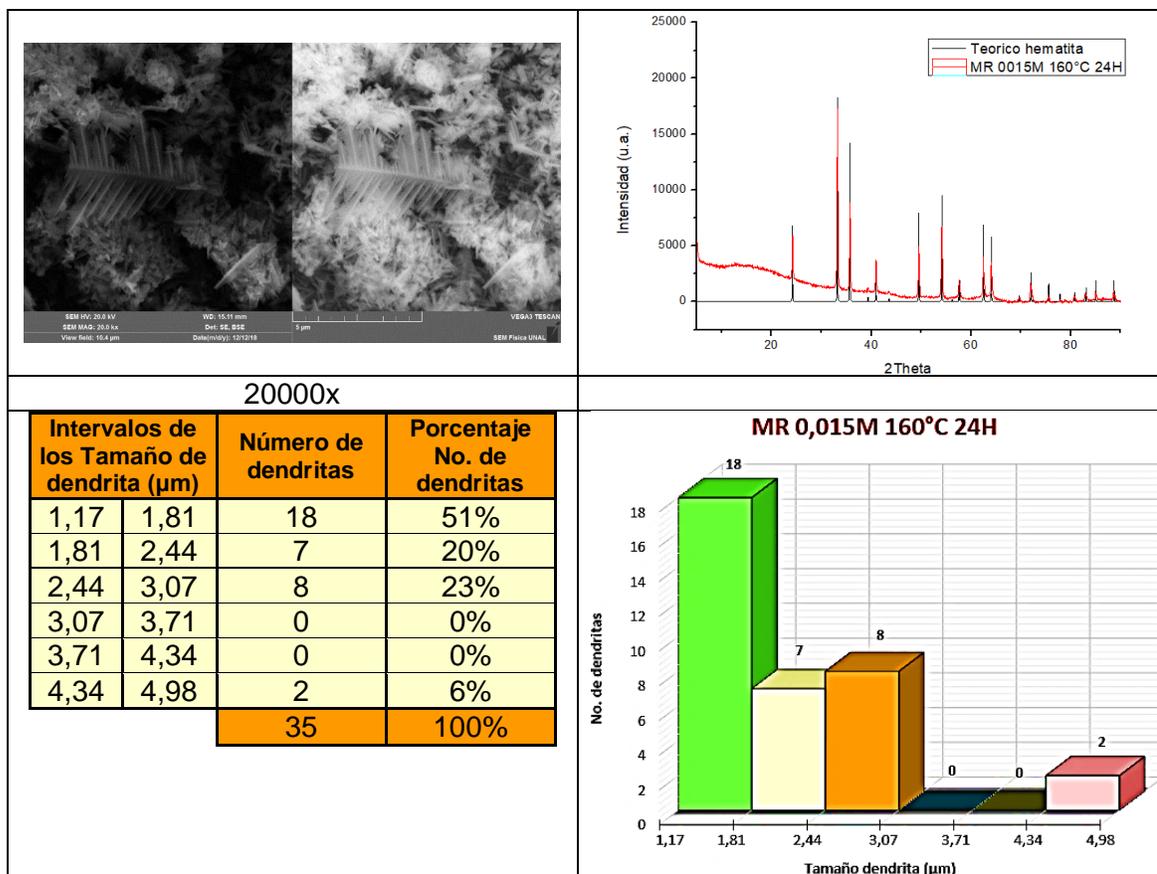
Todos los picos observados por DRX para el sólido MR 0,015M 140°C 24H corresponden a hematita. Las partículas de esta muestra tienen en promedio 48 ramificaciones. La mayor población, el 54% de las partículas, tuvo tamaños entre 2,43 µm y 3,67 µm, como se observa en la distribución de tamaños (histograma). Sin embargo, el intervalo total de tamaños observado varió de 1,18 µm a 5,53 µm.





Para la muestra MR 0,015M 140°C 48H, nuevamente las señales observadas por DRX son coincidentes con los de la Hematita. En dicha muestra, las partículas tienen en promedio 62 ramificaciones. La distribución de tamaños (histograma) revela la mayor población de partículas entre los 1,97 µm y los 3,41 µm, lo que representa el 63% de la muestra analizada.





En el caso de la muestra MR 0,015M 160°C 24H, el análisis por DRX confirmó la formación de hematita. En promedio las partículas de esta muestra tienen 18 ramificaciones, lo cual indica una fractalidad baja en comparación con las anteriores. La distribución de tamaños de partículas reveló el 51% de éstas entre 1,17 µm y los 1,81 µm, indicando que poseen menor tamaño que las partículas descritas en las síntesis anteriores. Las imágenes SEM también pusieron en evidencia que parte de la muestra se encuentra formando aglomerados, lo cual no es favorable si se quieren obtener micropartículas bien formadas y con mayor dimensión fractal.

Discusiones similares a las realizadas para las tres muestras anteriores, sobre la morfología de las partículas, pueden extenderse a los resultados de cada ensayo. Sin embargo, para facilitar la comprensión de dichos resultados, los hallazgos se pueden condensar de la siguiente manera:

El control de la temperatura es fundamental en la síntesis de óxidos de hierro con fase hematita y morfologías dendríticas. Los resultados mostraron que al aumentar la temperatura y la concentración del precursor, la morfología de las partículas cambió desde la formación de dendritas altamente ramificadas hasta la formación de agregados y poliedros.

Las imágenes obtenidas por SEM muestran que a medida que aumenta la concentración del precursor, se deteriora la morfología de los sólidos multiramificados, obteniéndose dendritas no ramificadas o solo partículas en forma de astillas, agregados y poliedros. Por ello, las mejores concentraciones de síntesis para la formación de dendritas son las

menores, es decir, las de 0,015 M y 0,03 M. Los sólidos multiramificados obtenidos con la concentración de 0,015 M muestran morfología en forma de dendrita con ramificaciones secundarias. En este caso, con la menor temperatura (140 °C) se forman agregados y pocas morfologías en forma de hoja de helecho; a 160 °C se obtienen dendritas uniformes, muy bien ramificadas y a 180 °C se obtiene una combinación de morfologías (dendritas muy ramificadas y otras sin ramificaciones secundarias). Con la concentración 0,03 M, las dendritas obtenidas a menor temperatura, es decir a 140 °C, tienen mayor cantidad de ramificaciones secundarias y a medida que se aumenta la temperatura, dichas ramificaciones se destruyen y forman astillas (palillos pequeños, delgados y sin ramificaciones secundarias).

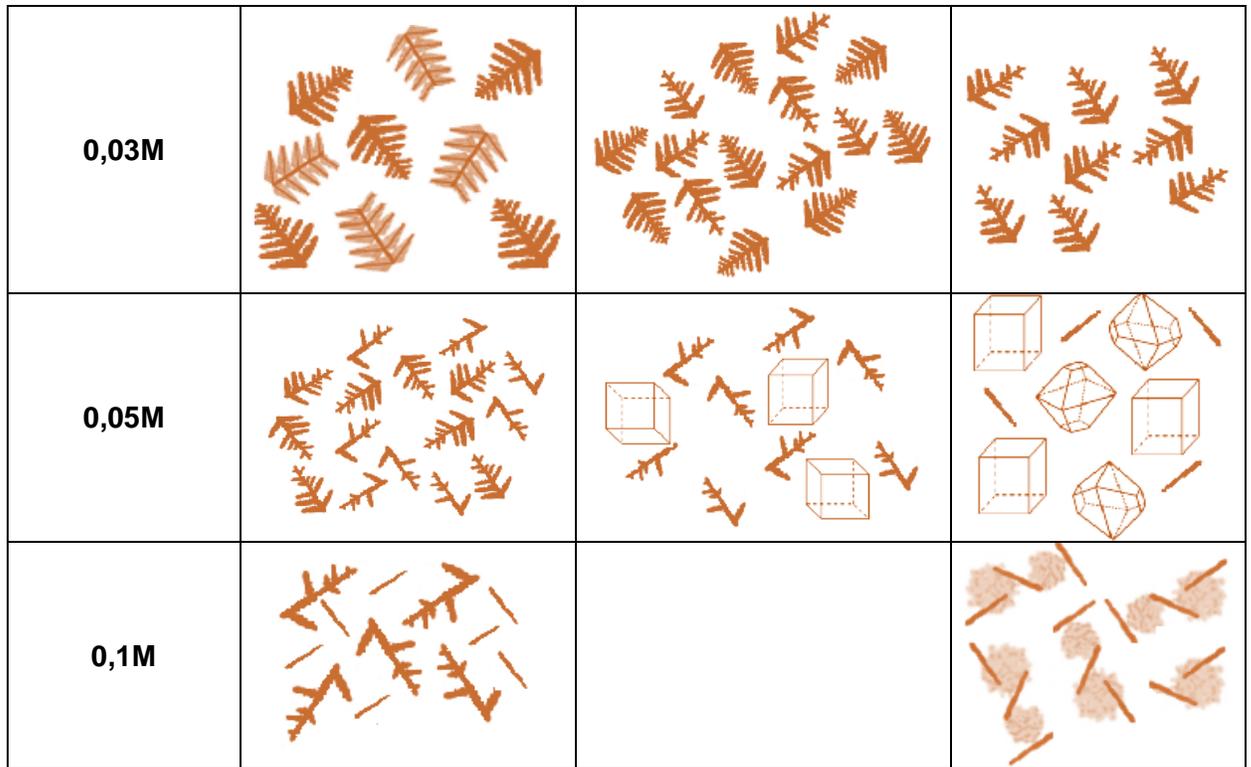
Según las distribuciones de tamaños de partículas de las dendritas, se observó que para las dos concentraciones escogidas (0,015 M y 0,03 M), la que conduce a menor tamaño es la concentración 0,015 M, con una medida entre 1,45 µm y 2,65 µm; mientras que las de concentración de 0,03M conduce a una medida mayor con valores entre 3,46 µm y 4,77 µm. Los mejores valores de temperatura y tiempo para la generación de dendritas bien formadas y con alto número de ramificaciones son 160 °C y 48 horas, respectivamente.

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) demostraron, en todos los casos, las estructuras sintetizadas corresponden al mineral hematita, concluyéndose que las variaciones de los parámetros de síntesis escogidos no cambiaron la fase cristalina obtenida.

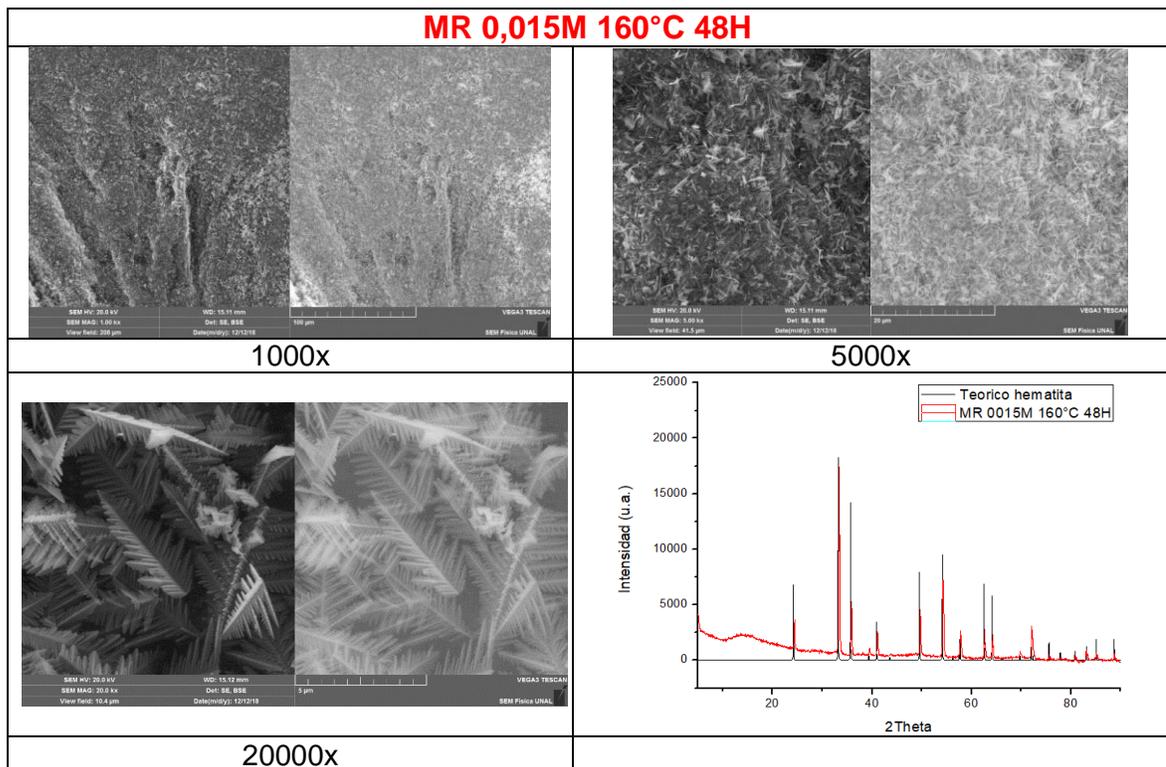
Para mejorar la comprensión del panorama de los resultados obtenidos, la Tabla 7 muestra de manera esquemática la evolución de las morfologías de acuerdo al cambio de las de las variables concentración y temperatura.

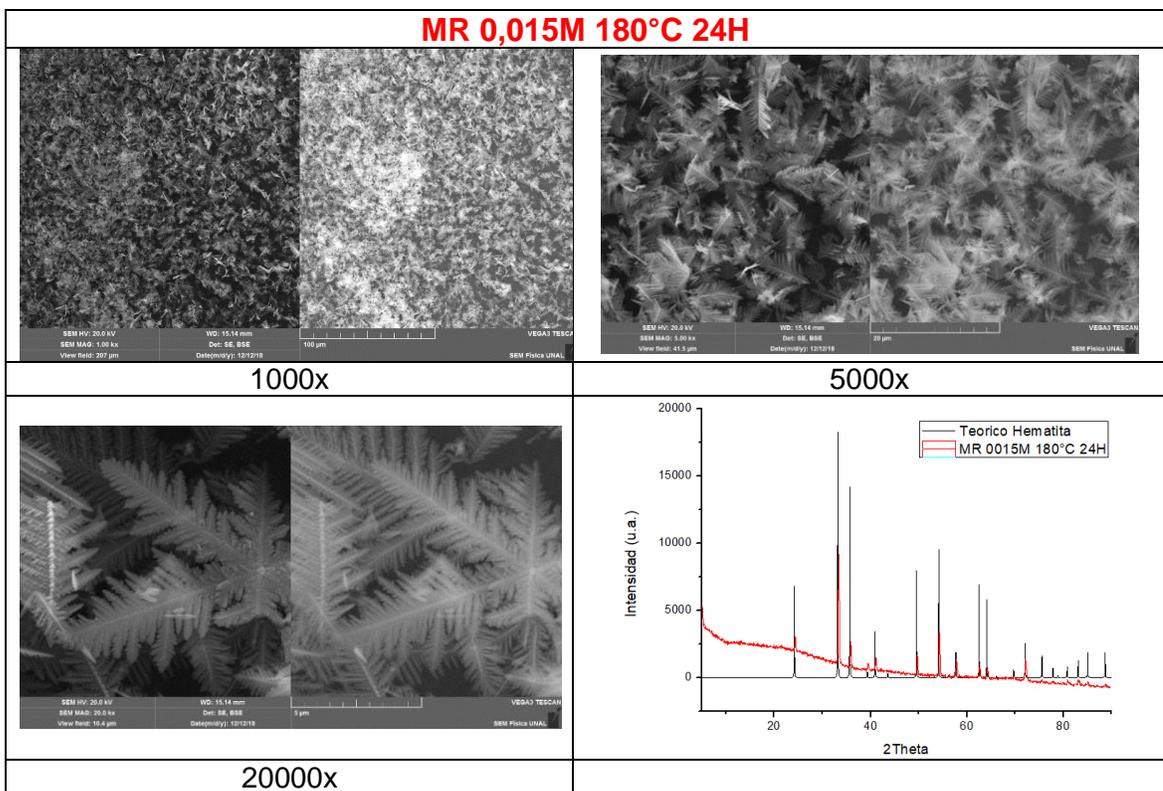
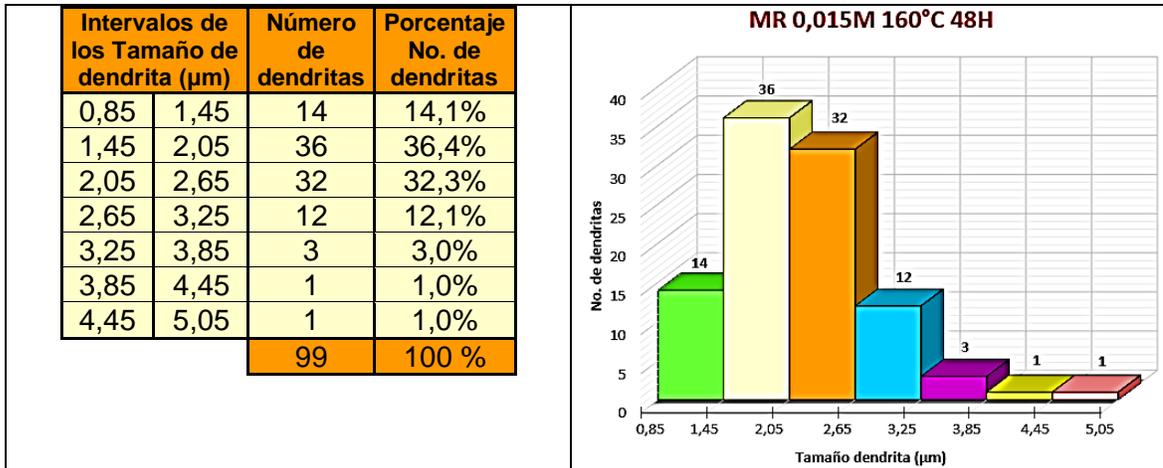
Tabla 7: Correlación (esquemática) de la morfología de las dendritas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ frente a los parámetros de concentración y temperatura de reacción.

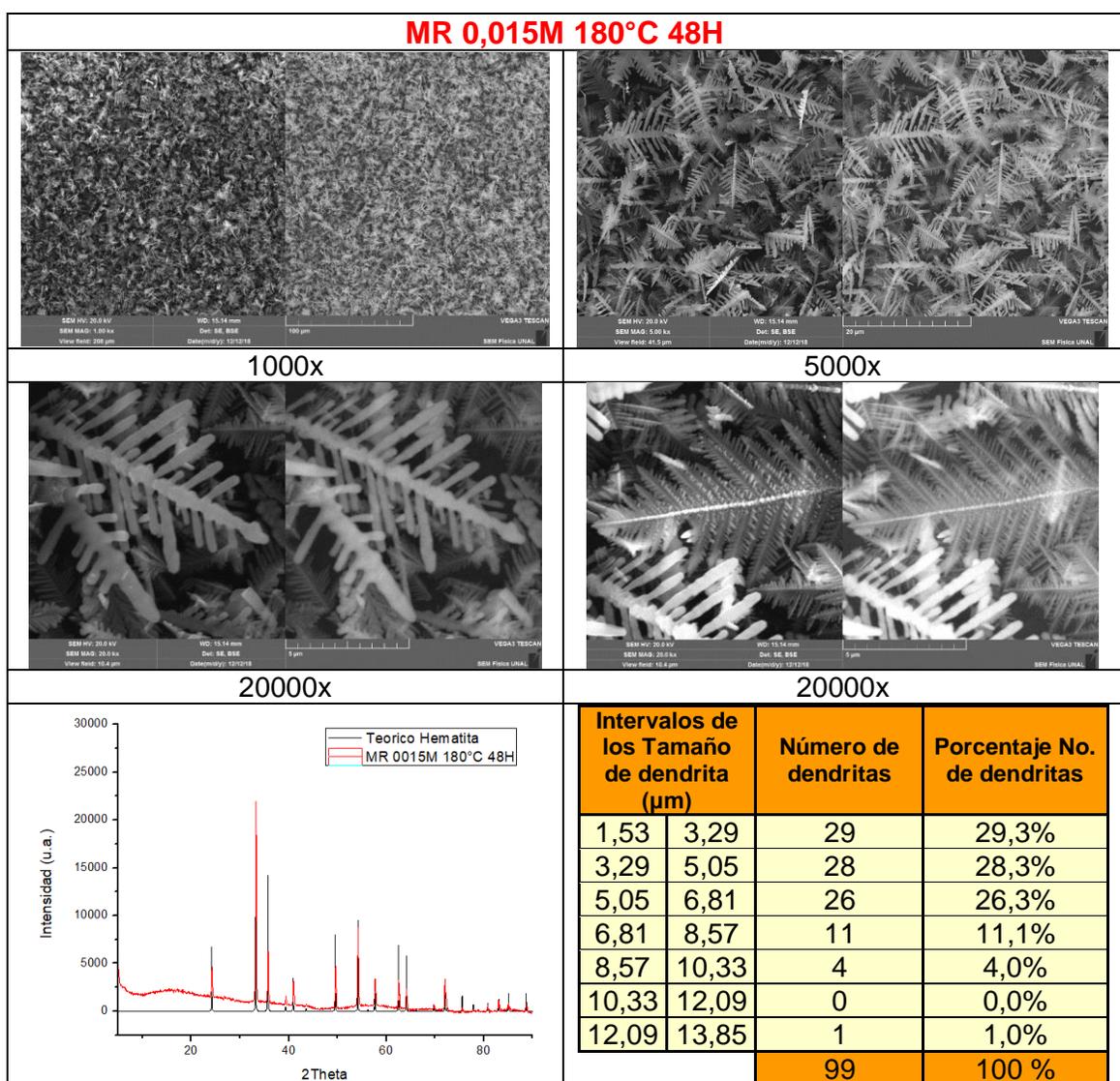
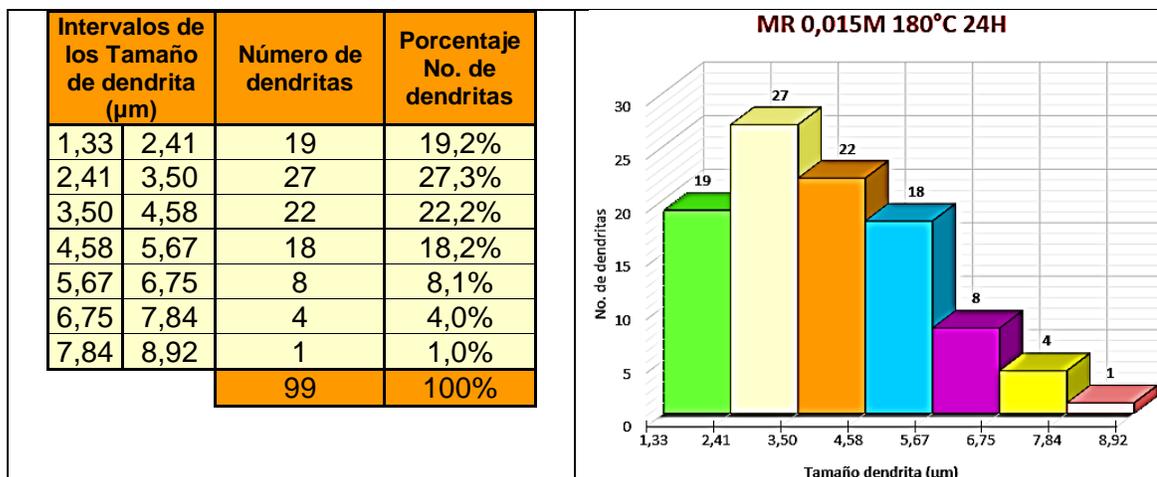
Temperatura- Concentración	140°C	160°C	180°C
0,015M			

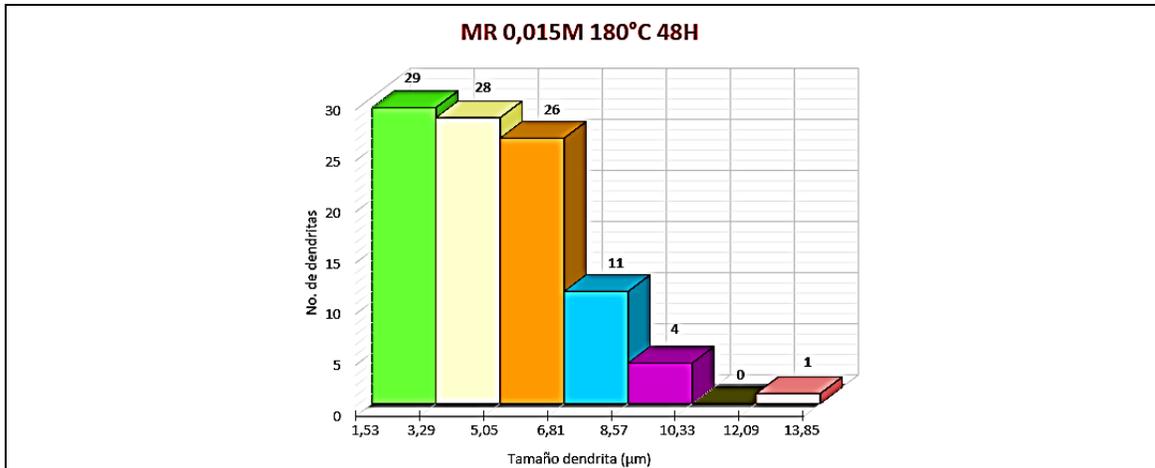


A continuación, se pueden observar los resultados de morfología (imágenes de SEM), distribuciones de tamaños de partículas y difractogramas para cada una de las muestras sintetizadas restantes.

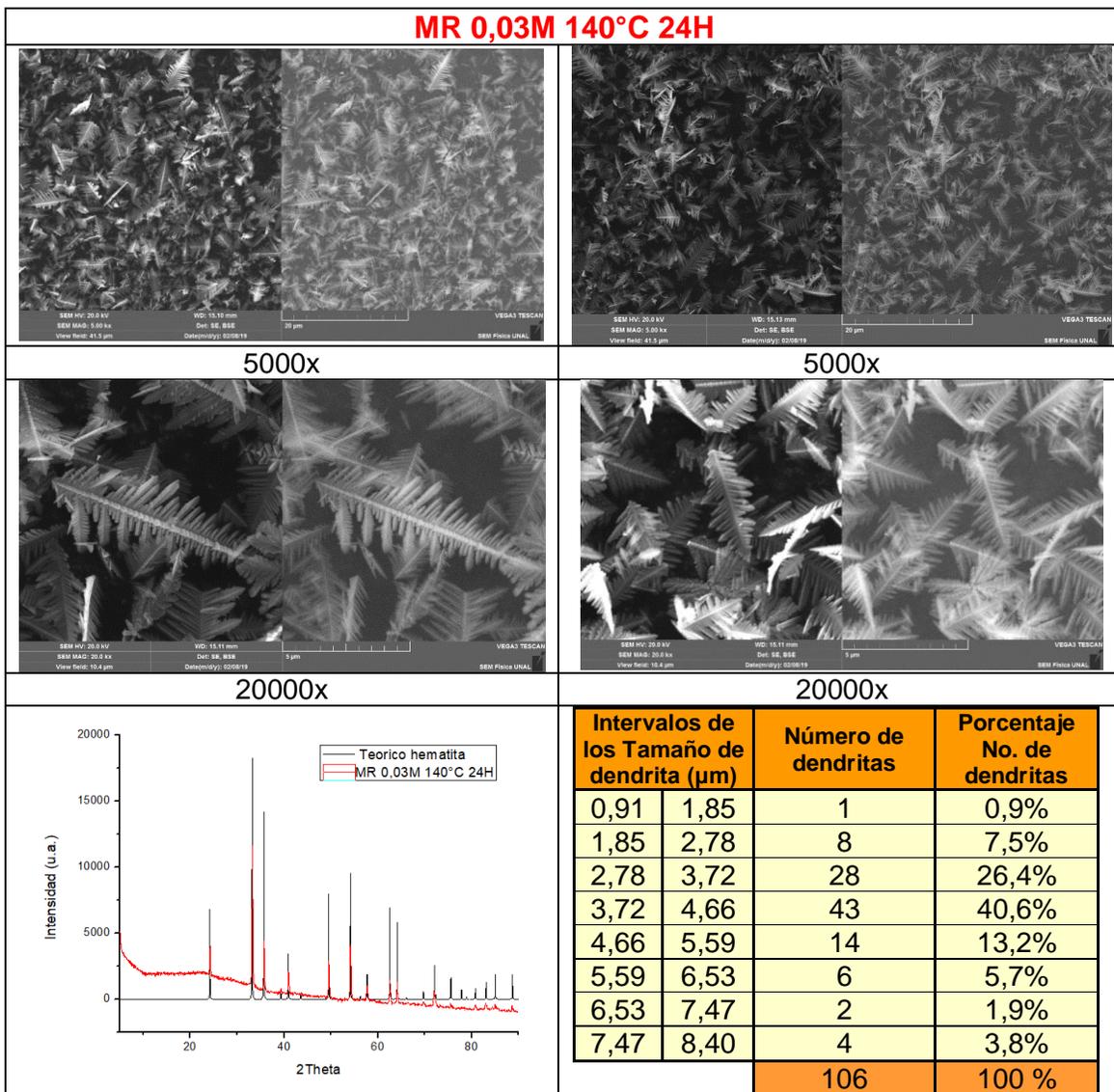


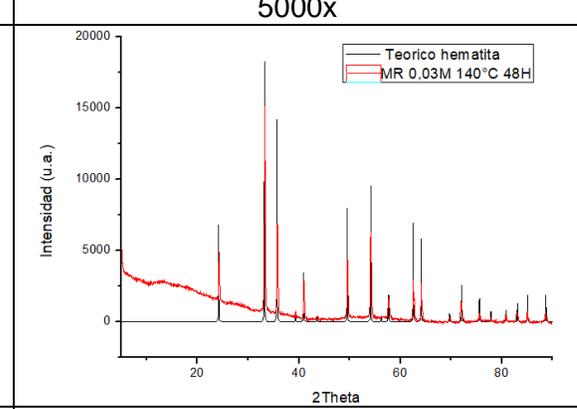
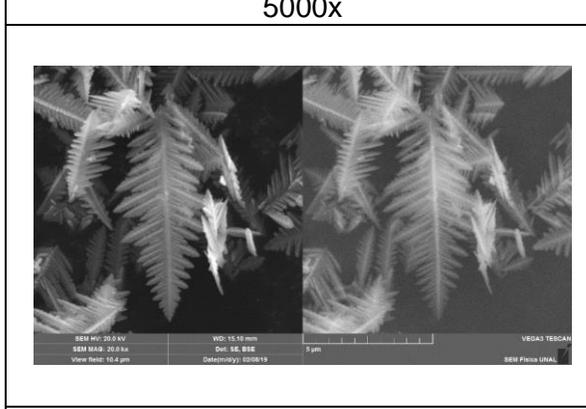
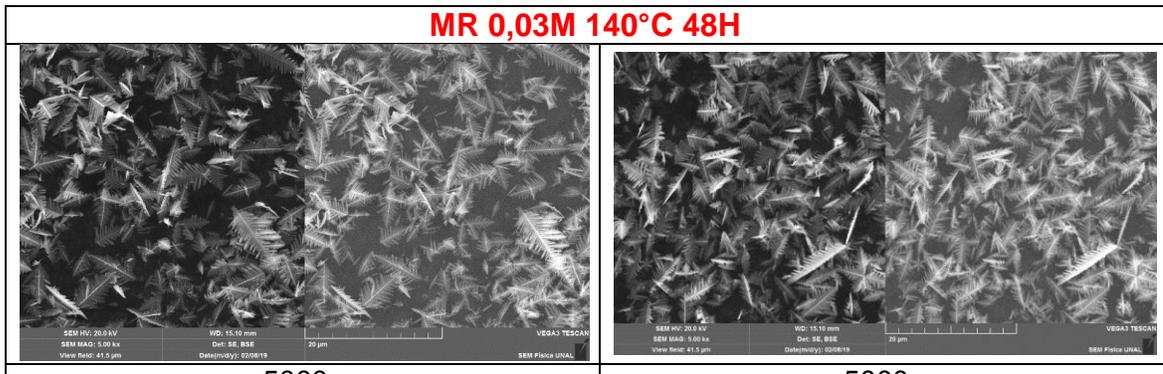
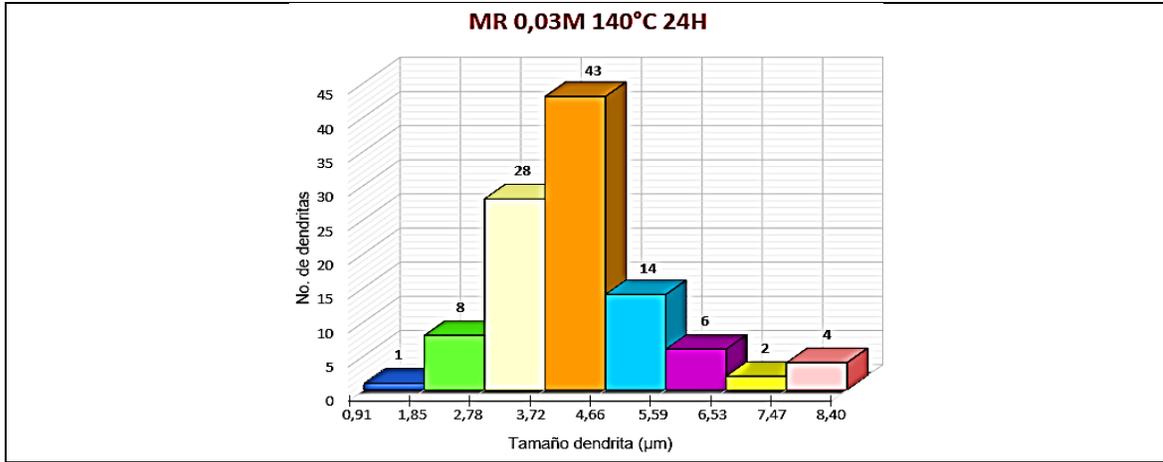






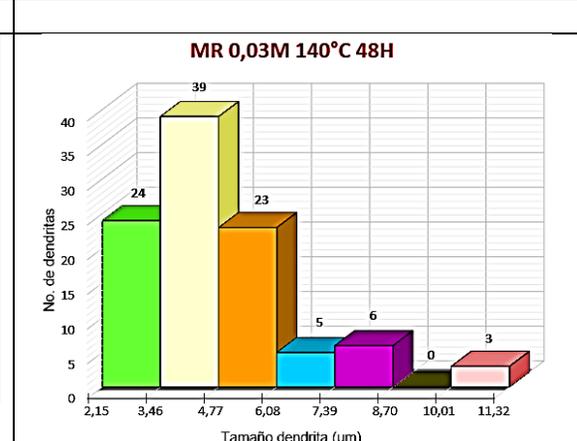
MR 0,03 M

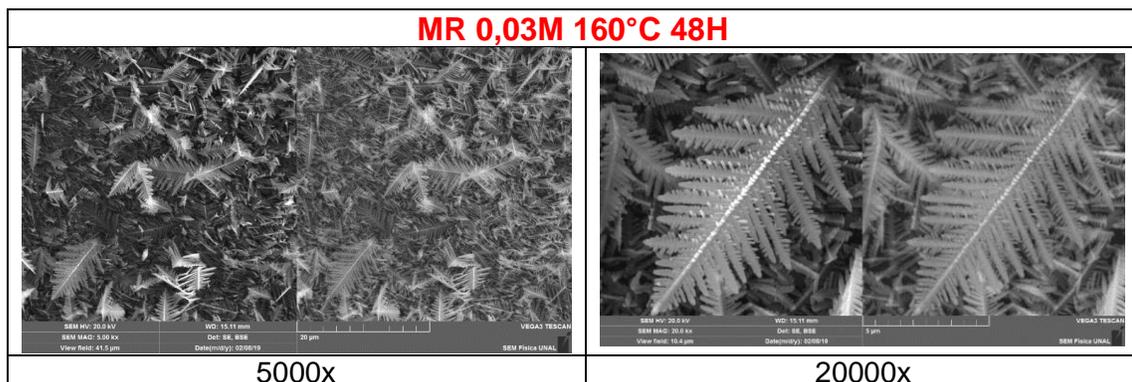
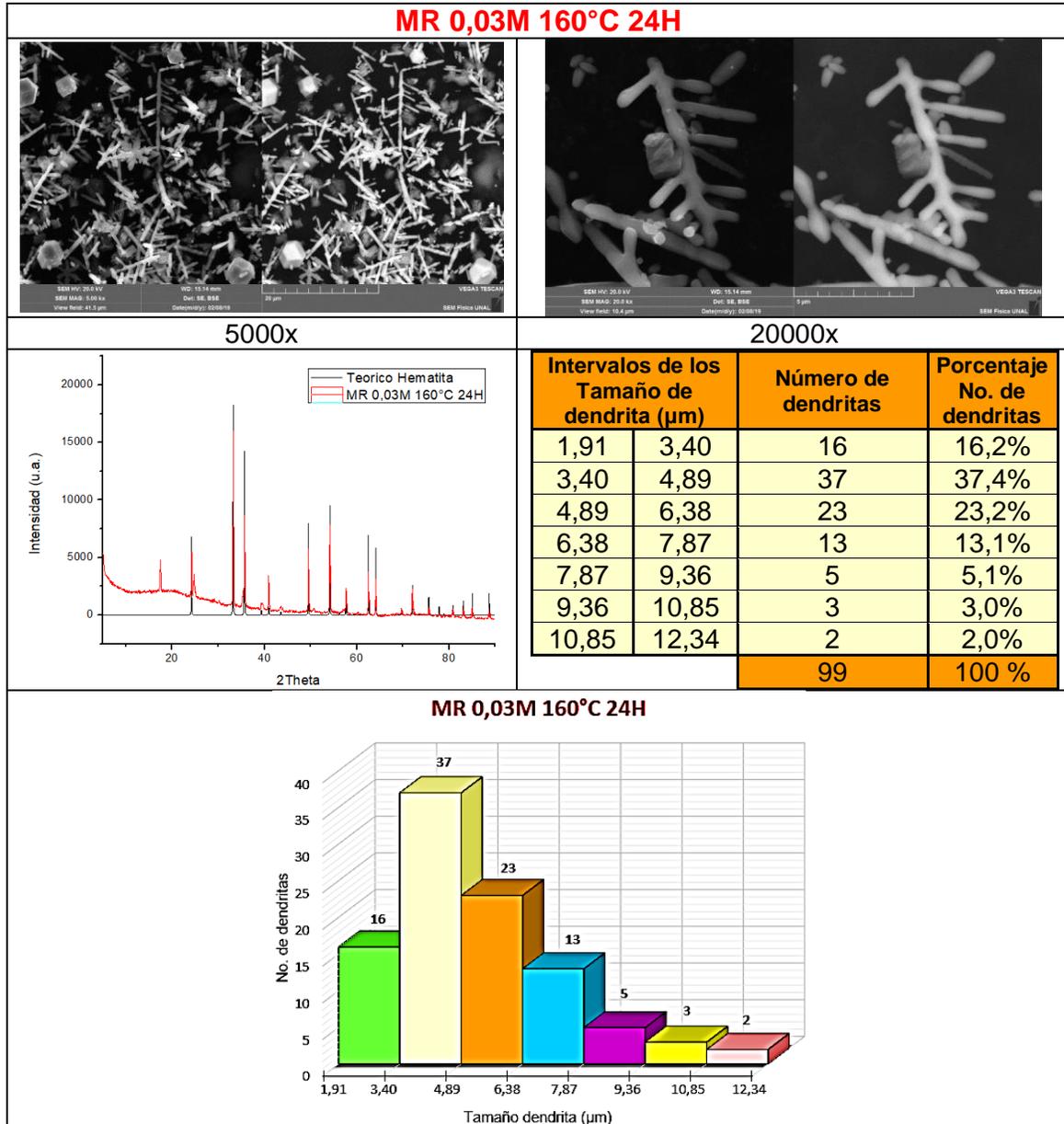


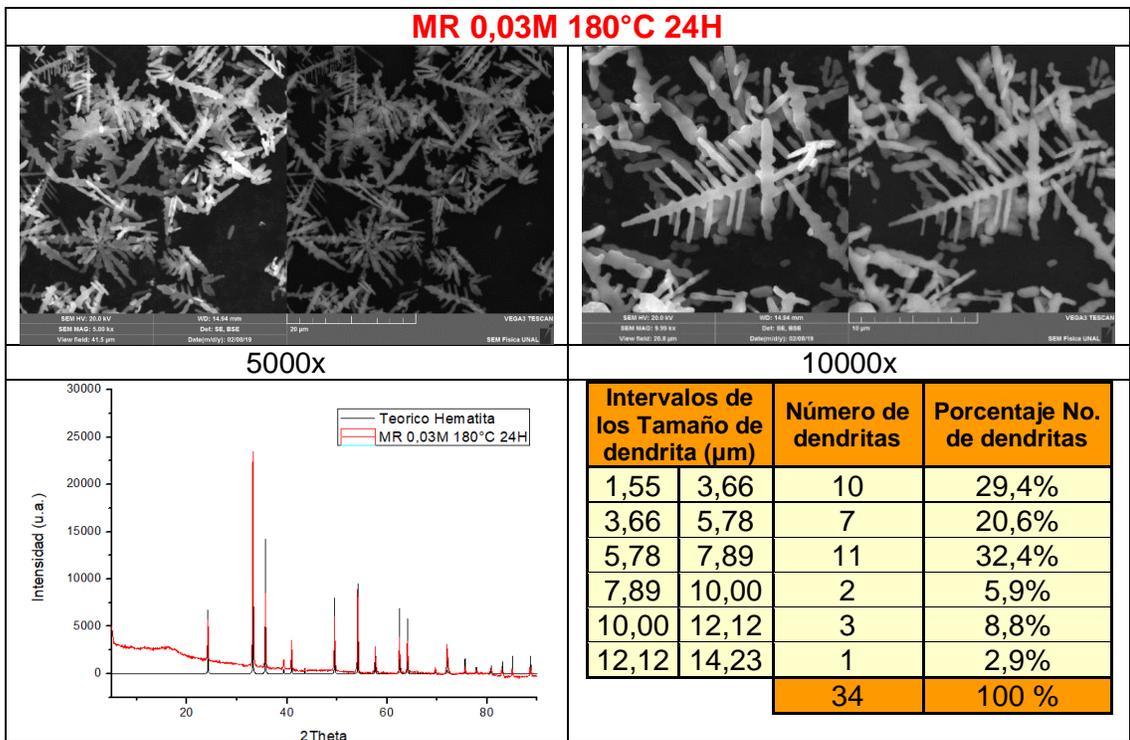
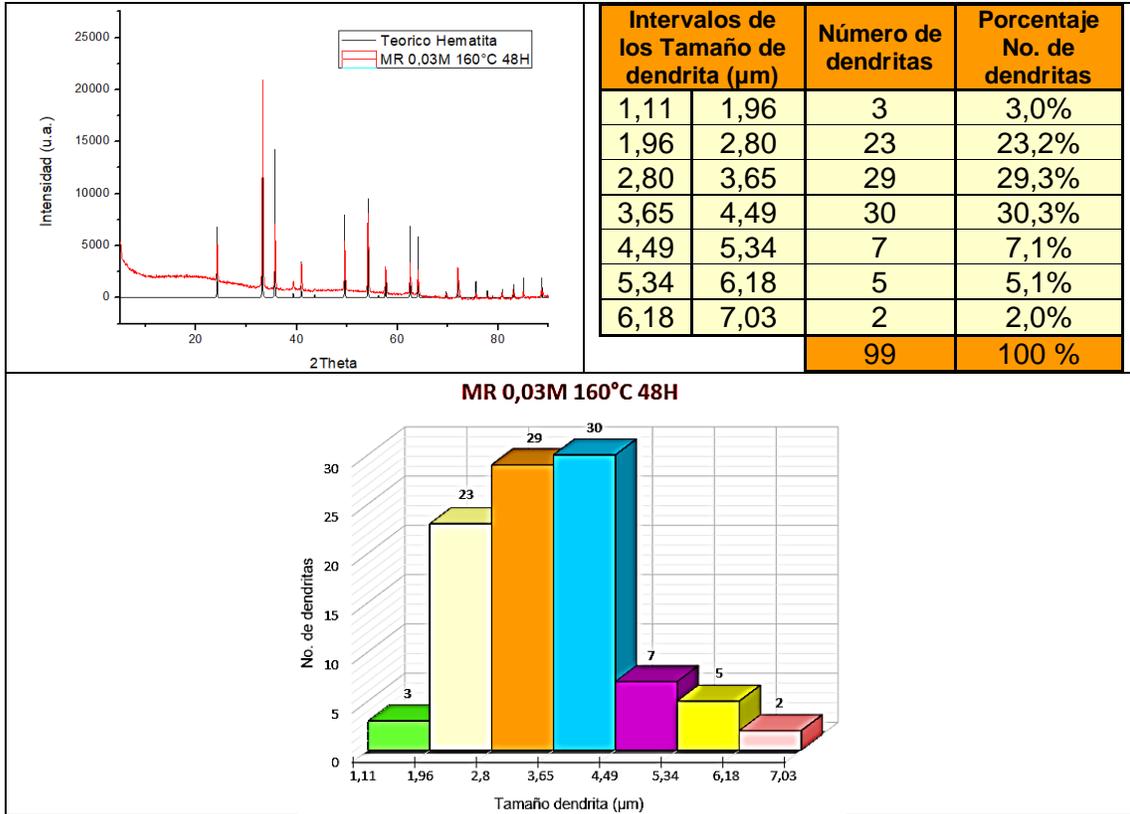


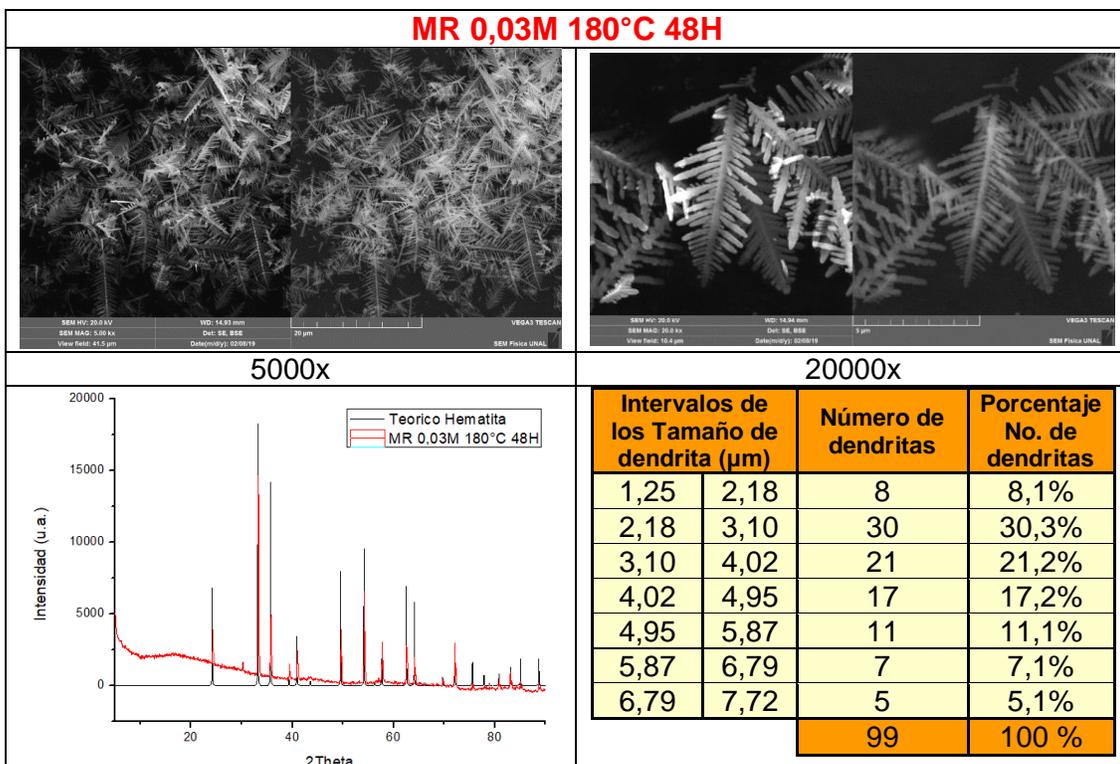
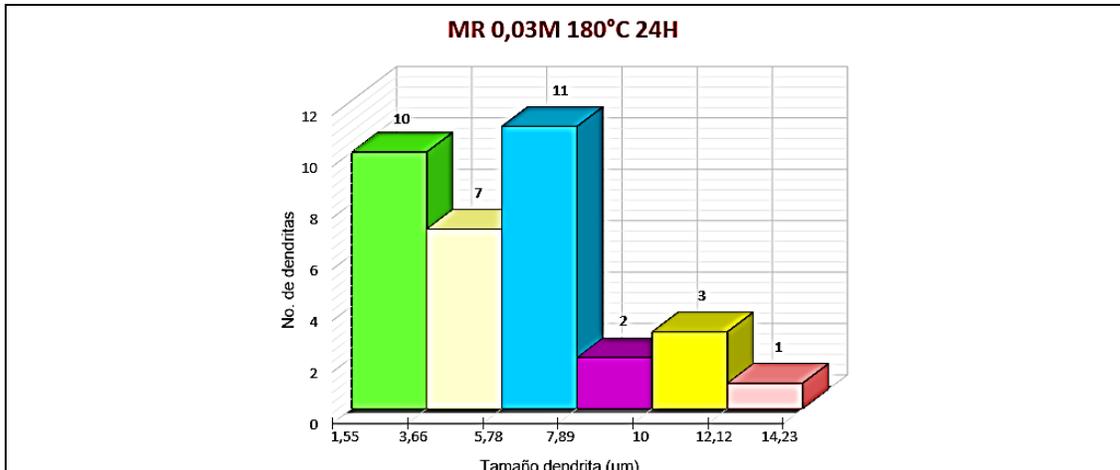
20000x

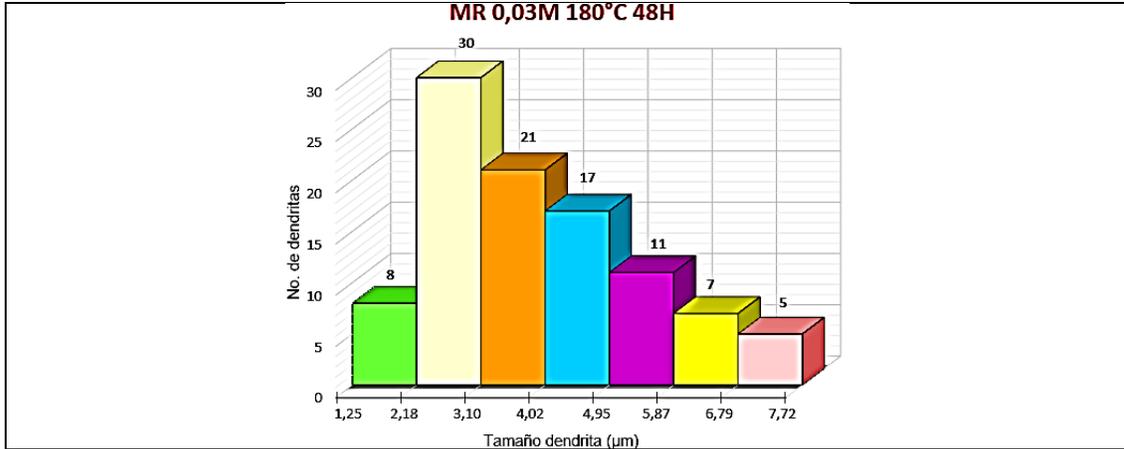
Intervalos de los Tamaño de dendrita (µm)		Número de dendritas	Porcentaje No. de dendritas
2,15	3,46	24	24%
3,46	4,77	39	39%
4,77	6,08	23	23%
6,08	7,39	5	5%
7,39	8,70	6	6%
8,70	10,01	0	0%
10,01	11,32	3	3%
		100	100 %





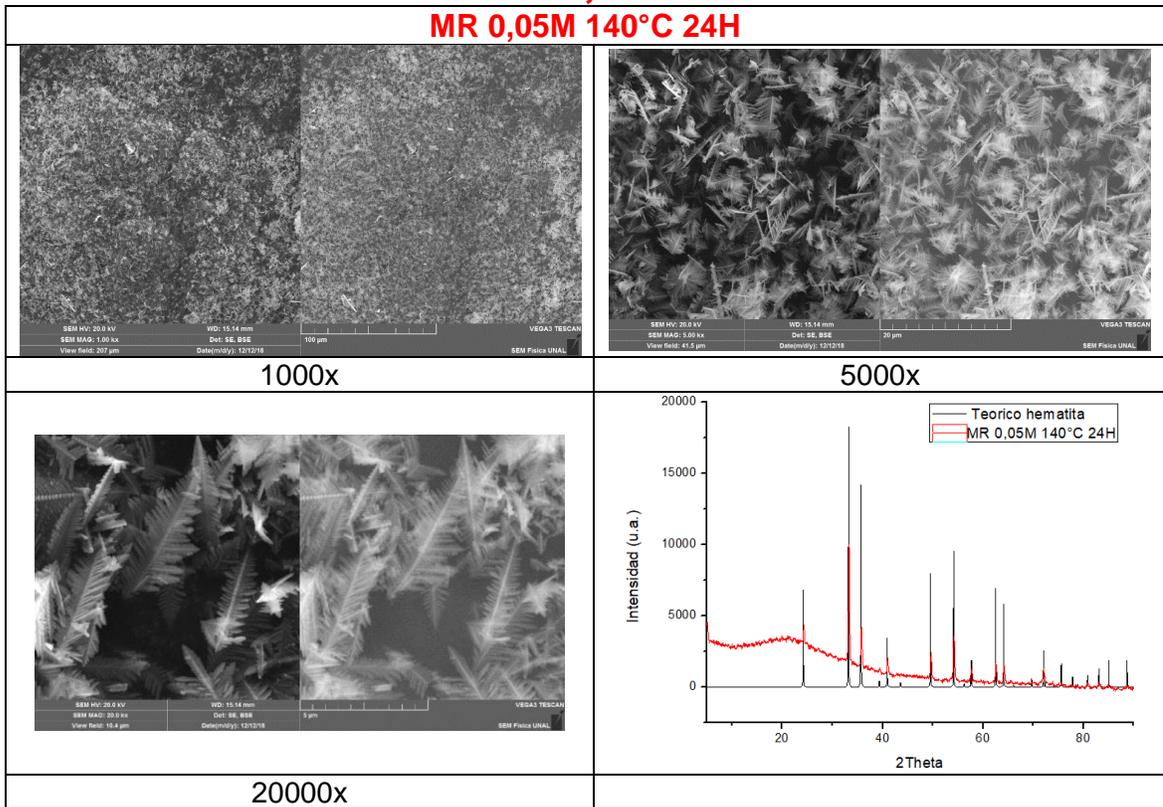




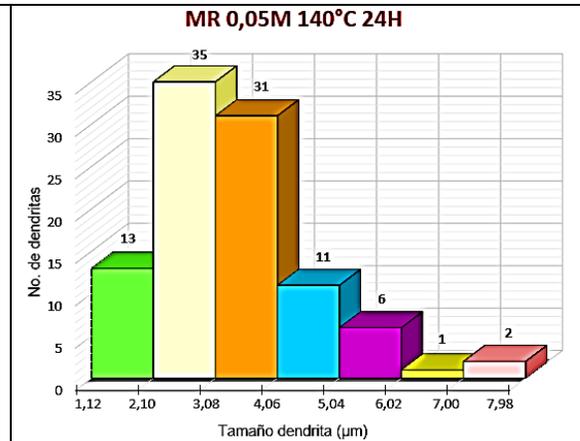


MR 0,05 M

MR 0,05M 140°C 24H



Intervalos de los Tamaño de dendrita (μm)		Número de dendritas	Porcentaje No. de dendritas
1,12	2,10	13	13,1%
2,10	3,08	35	35,4%
3,08	4,06	31	31,3%
4,06	5,04	11	11,1%
5,04	6,02	6	6,1%
6,02	7,00	1	1,0%
7,00	7,98	2	2,0%
		99	100 %



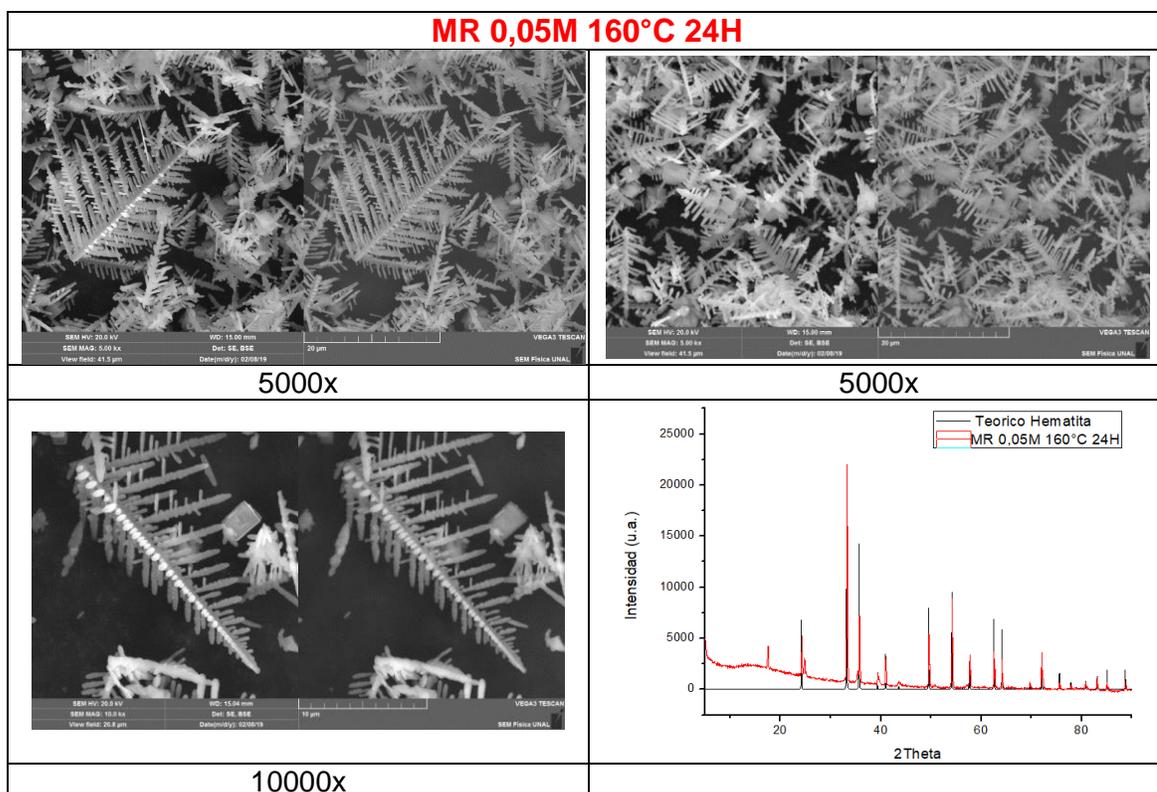
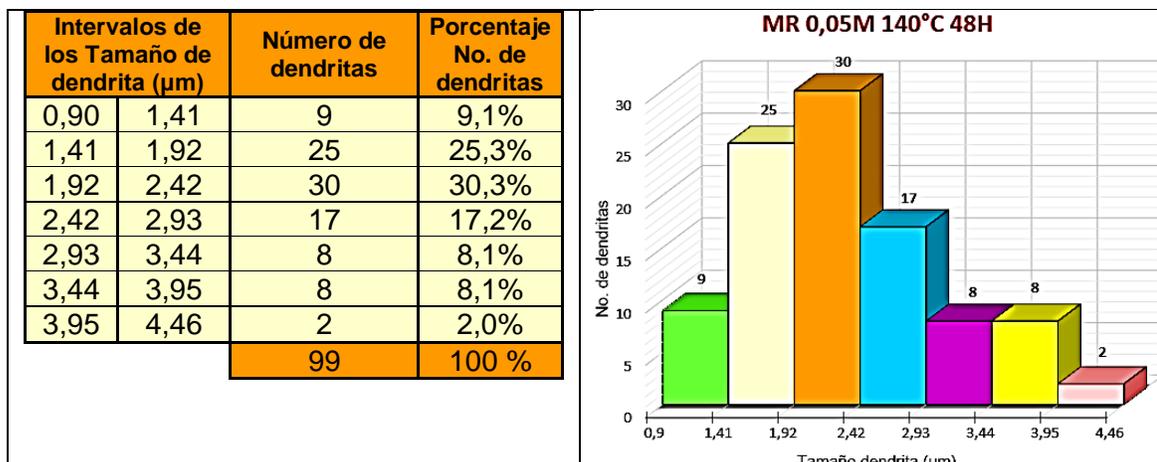
MR 0,05M 140°C 48H

1000x

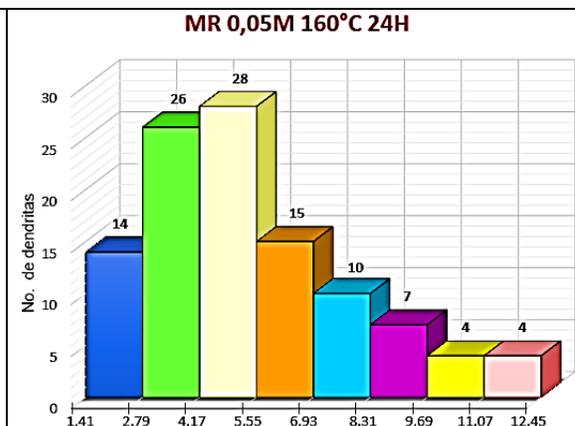
5000x

20000x

2Theta



Intervalos de los Tamaño de dendrita (µm)		Número de dendritas	Porcentaje No. de dendritas
1,41	2,79	14	13,0%
2,79	4,17	26	24,1%
4,17	5,55	28	25,9%
5,55	6,93	15	13,9%
6,93	8,31	10	9,3%
8,31	9,69	7	6,5%
9,69	11,07	4	3,7%
11,07	12,45	4	3,7%
		108	100 %



MR 0,05M 160°C 48H

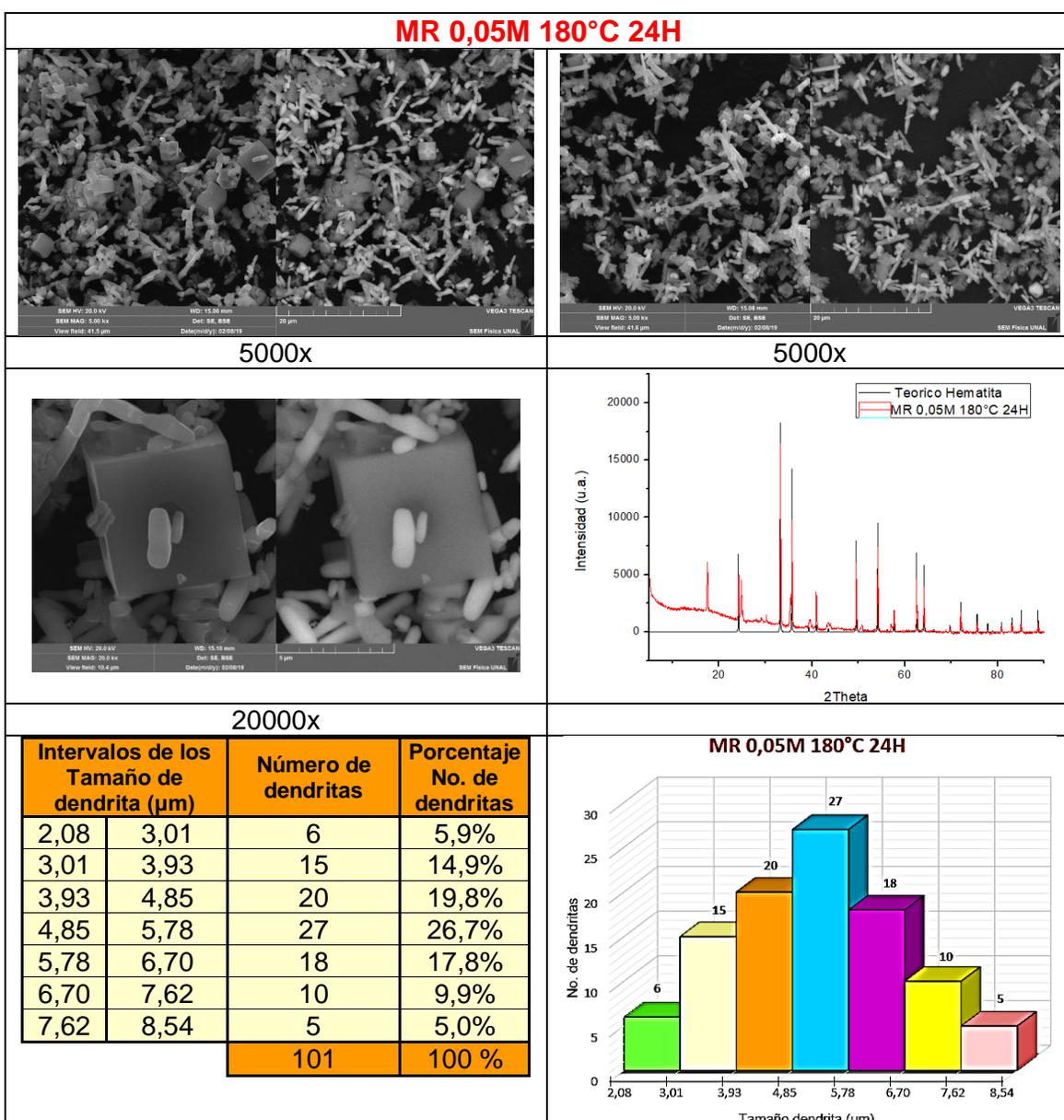
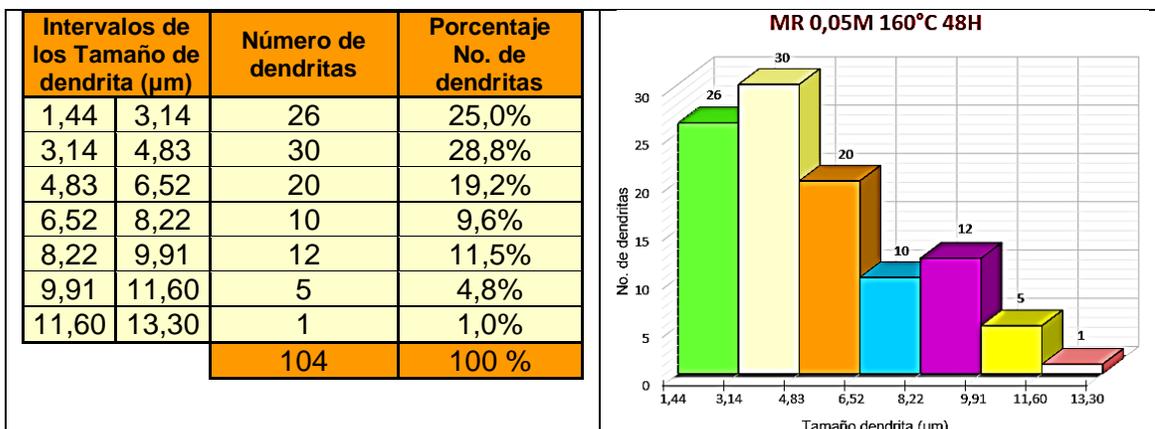
5000x

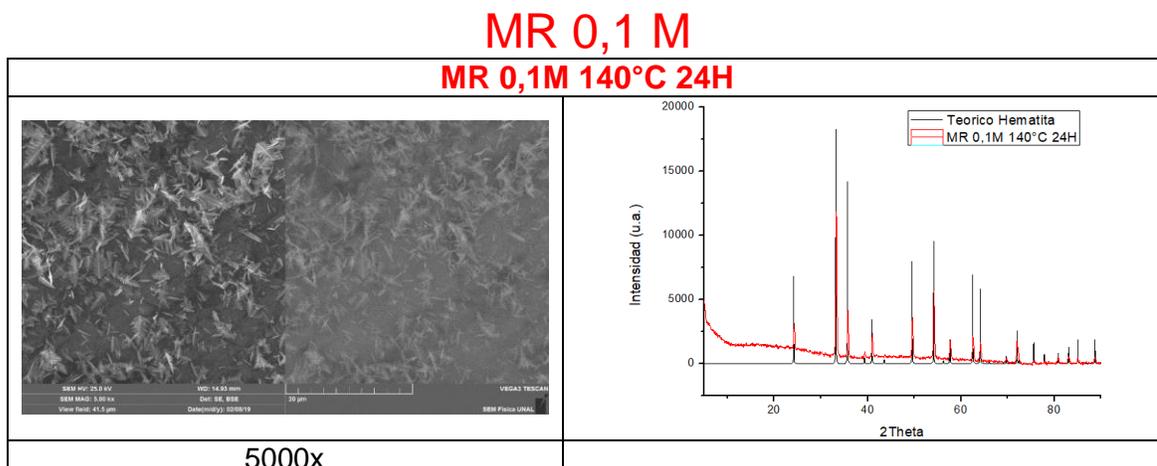
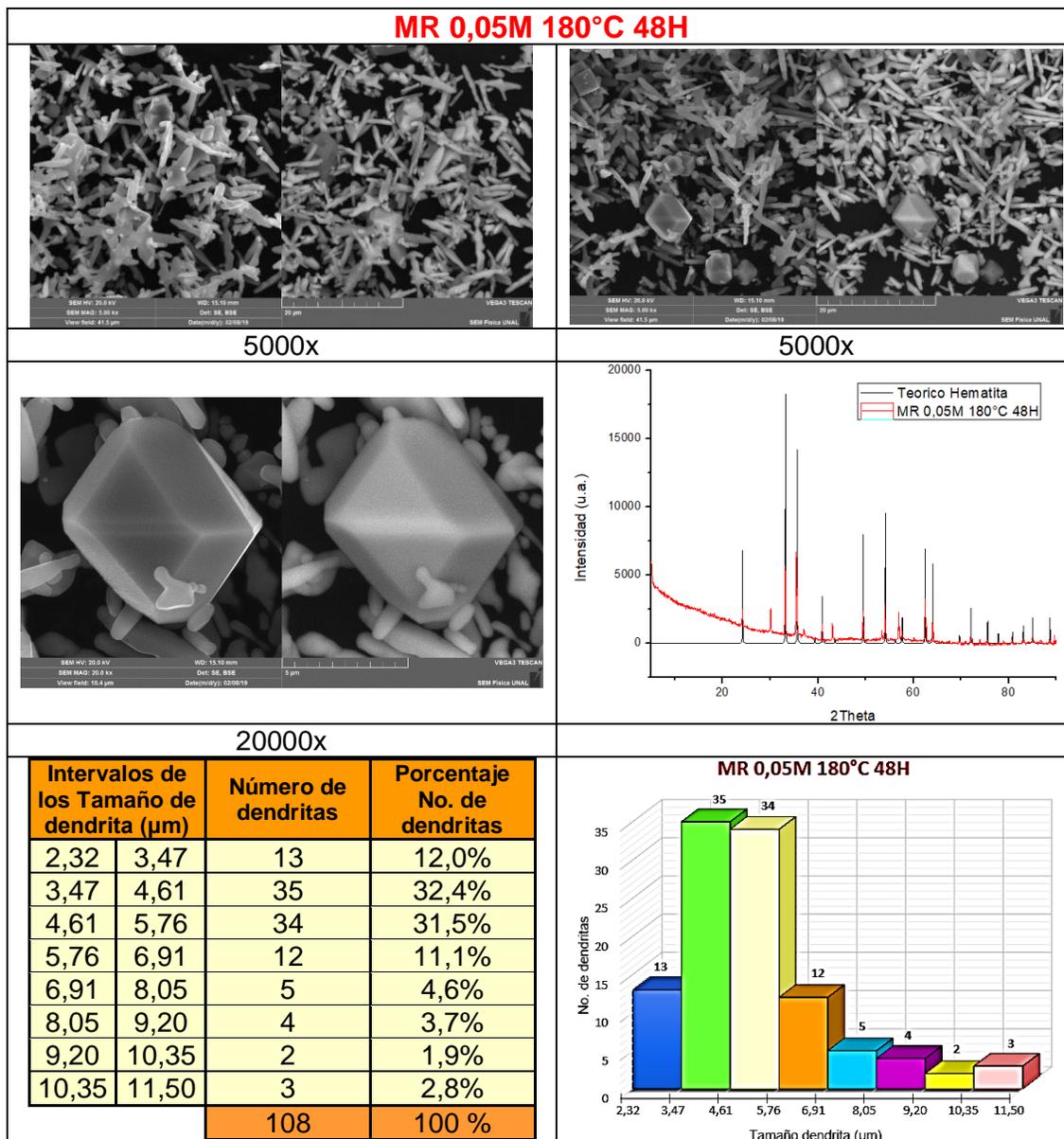
5000x

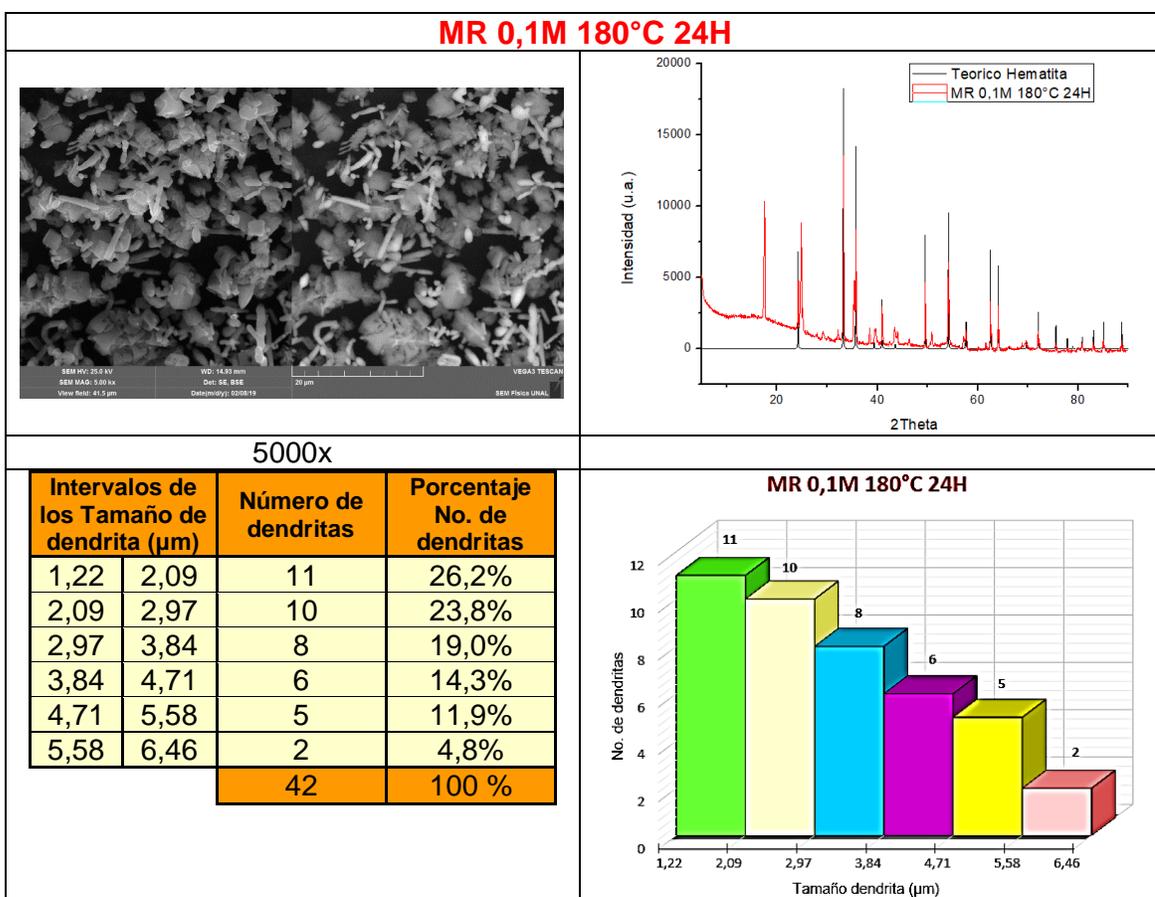
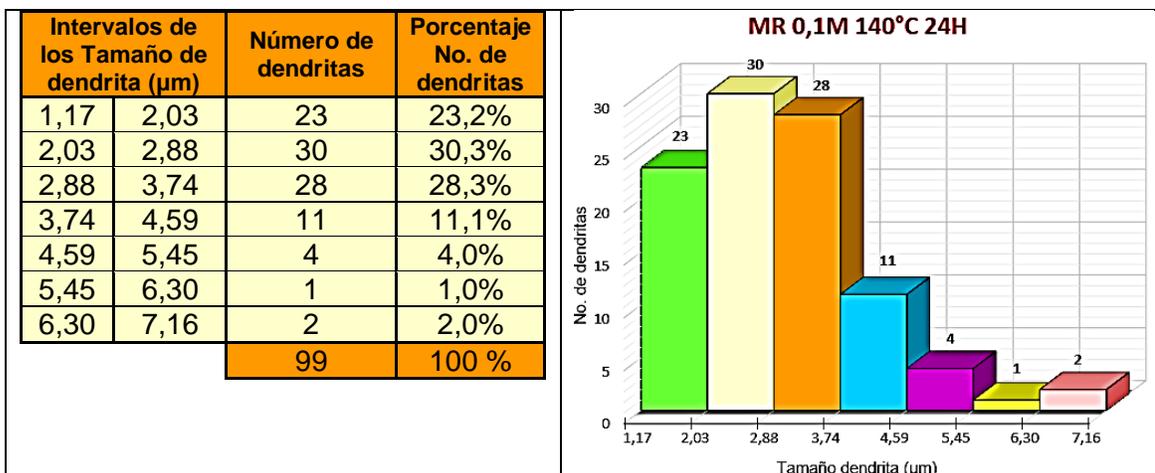
10000x

Intensidad (u.a.)

2Theta





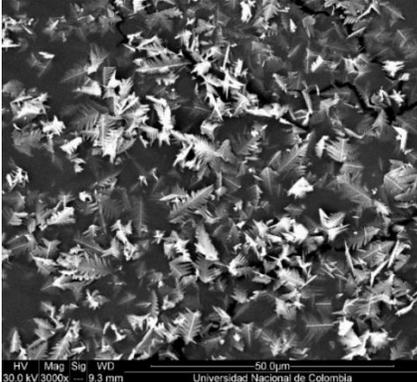
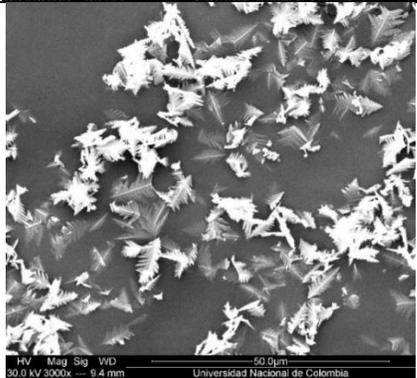
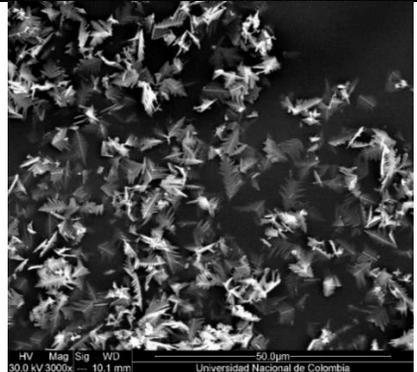


4.4.3. Pruebas de resistencia térmica y mecánica en medio acuoso

La preparación de catalizadores heterogéneos requiere la resistencia de las partículas del soporte a diferentes operaciones mecánicas (agitación) en medio de disolventes y al tratamiento térmico a temperaturas relativamente elevadas. Con el objetivo de explorar estas propiedades, se tomó la muestra MR 0,015M 160°C 48H (la de mejor formación de ramificaciones) para realizar pruebas de resistencia física por medio de agitación y de

calcinación, con el fin de evaluar la permanencia (o el deterioro) de la morfología multirramificada de las partículas. Los resultados se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8: Correlación de resultados de pruebas de resistencia térmica y mecánica en medio acuoso.

DESCRIPCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA PRUEBA	MORFOLOGÍA (Imágenes obtenidas por SEM)
<p>Muestra sometida a agitación en suspensión acuosa durante 2 horas, a 25°C y posterior secado.</p>	 <p>SEM image showing multibranched hematite particles. Technical data: HV 30.0 kV, Mag 3000x, Sig, WD 9.3 mm, 50.0µm scale bar. Universidad Nacional de Colombia.</p>
<p>Muestra sometida a calcinación (a 400 °C) durante 2 horas. Tasa de calentamiento: 10°C/min hasta 400°C</p>	 <p>SEM image showing multibranched hematite particles. Technical data: HV 30.0 kV, Mag 3000x, Sig, WD 9.4 mm, 50.0µm scale bar. Universidad Nacional de Colombia.</p>
<p>Muestra sometida a agitación, en suspensión acuosa, durante 2 horas a 25°C y posterior secado. Seguidamente, la muestra fue sometida a calcinación durante 2 horas (a 400°C). Tasa de calentamiento: 10°C/min hasta 400°C</p>	 <p>SEM image showing multibranched hematite particles. Technical data: HV 30.0 kV, Mag 3000x, Sig, WD 10.1 mm, 50.0µm scale bar. Universidad Nacional de Colombia.</p>

Finalmente, luego de las pruebas de resistencia mecánica y térmica, las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran claramente que las partículas no son deterioradas por los procedimientos adicionales realizados. Las morfología multirramificada y el tamaño de partícula se mantienen. Se hicieron comparaciones de las distribuciones de tamaños de partículas y del número de ramificaciones promedio en las muestras, antes y después de los tratamientos. Por tanto, se concluye que las partículas multirramificadas de hematita pueden ser útiles para el diseño y preparación de catalizadores heterogéneos.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

Los óxidos de metales de transición multiramificados, según sus propiedades fisicoquímicas, morfológicas y estructurales son materiales potencialmente útiles en diversas aplicaciones, como sensores de gas y calor, semiconductores, catalizadores, materiales de cátodo/ánodo para baterías de iones de litio y supercapacitores

De acuerdo con la información científica consultada, no es posible determinar un método de síntesis universal para la obtención de óxidos multiramificados de metales de transición; en los capítulos 2 y 3 se plantearon las principales estrategias de síntesis reportadas en literatura. Cada método de síntesis posee sus particularidades que conllevan a morfologías favorables de ciertos tipos de óxidos. Es posible concluir que, los métodos solvotérmicos son suficientemente adecuados para la obtención de ciertos tipos de óxidos multiramificados a escala de laboratorio, ya que las altas presiones que pueden alcanzarse internamente en autoclave favorecen, en muchos casos, la formación de morfologías particulares.

En la literatura no se encuentra una clasificación precisa de las morfologías de crecimiento de partículas multiramificadas, por lo cual los ejemplos encontrados se agruparon según las características de las formas y los procedimientos de síntesis reportados. El esquema que se presenta más adelante concluye la clasificación, los procesos de crecimiento (mecanismos) y los tipos de óxidos asociados a dichos métodos de crecimiento. Como se puede observar, las formas que mayormente se reportan en literatura son aquellas de crecimiento por agregación y crecimiento mediante uso de plantillas. El mecanismo por agregación también se reporta en la literatura como crecimiento de unión orientada o de agregación por difusión limitada (DLA). El crecimiento por esta vía se da como respuesta a la capacidad de movilidad de las partículas más pequeñas, que tienen energía para difundirse en un medio donde hay baja concentración de sales precursoras. La unión de dichas partículas a las caras con menor energía superficial conlleva al crecimiento en ciertas direcciones y por tanto a la formación de partículas multiramificadas. Por otra parte, el crecimiento mediante el uso de plantillas, presupone el empleo de moléculas de tamaño regular o mayor, con grupos funcionales que permiten su adhesión a ciertas caras del núcleo cristalino orientando el crecimiento en ciertas direcciones.

Cuadro comparativo de los óxidos de metales de transición con morfología multiramificada:



Los parámetros de control, que permiten modificar la morfología de los óxidos de metales de transición son:



El diseño experimental de este trabajo permitió sintetizar micropartículas de óxidos dendríticos (multirramificados) de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), mediante el método hidrotérmico convencional, variando los parámetros de concentración del precursor ($K_3[Fe(CN)_6]$), temperatura y tiempo de reacción. La modificación de dichas condiciones generó un cambio en la morfología, produciendo dendritas muy ramificadas, dendritas sin ramificación, astillas y poliedros, dependiendo de las condiciones de reacción. Se demostró, mediante pruebas físicas, la resistencia de las dendritas a procesos de agitación en medio acuoso y calcinación a 400 °C. Los resultados del presente trabajo permitieron avanzar en el control morfológico de los óxidos hematíticos sintetizados. Hasta el momento, no se encontró en literatura algún trabajo científico que detallara el estudio de los parámetros de control para la síntesis de micropartículas multirramificadas (en forma de hojas de helecho) de hematita, mediante el método hidrotérmico convencional.

5.2. Recomendaciones

Es necesario realizar la caracterización, mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, de los óxidos hematíticos multirramificados sintetizados., Esto permitirá explorar las propiedades texturales (área superficial y la porosidad), que podrán correlacionarse con la dimensión fractal de la topografía de las partículas. Además, el conocimiento de la

porosidad permitirá obtener mayores detalles sobre la potencialidad de estos óxidos para ser utilizados como posibles soportes catalíticos. Ello permitirá consolidar la idea del anclaje de nanopartículas metálicas a las micropartículas dendríticas, con el fin de diseñar nuevos catalizadores. También es deseable el uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para colectar mayores detalles sobre los bordes de las partículas y su fractalidad.

Por último, es necesario hacer un diseño experimental muchísimo más detallado para poder comprender completamente el mecanismo de nucleación y crecimiento de las microdendritas de óxidos de hierro.

Bibliografía

1. Aboelazm, E.A.A., Ali, G.A.M., Algarni, H., Yin, H., Zhong, Y.L., Chong, K.F., 2018. Magnetic Electrodeposition of the Hierarchical Cobalt Oxide Nanostructure from Spent Lithium-Ion Batteries: Its Application as a Supercapacitor Electrode. *J. Phys. Chem. C*. 122, 12200–12206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03306>
2. Abu-Much, R., Meridor, U., Frydman, A., Gedanken, A., 2006. Formation of a three-dimensional microstructure of Fe₃O₄-Poly(vinyl alcohol) composite by evaporating the hydrosol under a magnetic field. *J. Phys. Chem. B*. 110, 8194–8203. <https://doi.org/10.1021/jp057123w>
3. Ai, L., Zeng, Y., 2013. Hierarchical porous NiO architectures as highly recyclable adsorbents for effective removal of organic dye from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 215–216, 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.059>
4. Akbari, A., Amini, M., Tarassoli, A., Eftekhari-Sis, B., Ghasemian, N., Jabbari, E., 2018. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions. *Nano-Structures and Nano-Objects* 14, 19–48. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2018.01.006>
5. Ashoka, S., Chithaiah, P., Tharamani, C.N., Chandrappa, G.T., 2010. Synthesis and characterisation of microstructural α -Mn₂O₃ materials. *J. Exp. Nanosci.* 5, 285–293. <https://doi.org/10.1080/17458080903495003>
6. Askeland, D.R., Fulay, P.P., Wright, W.J., 2012. *Ciencia e ingeniería de materiales*.
7. Awol, A., Awol, A., 2017. Transition metal oxides nanoparticles catalysis for sustainable organic synthesis under solvent free conditions. *Saudi J. Biomed. Res.* 2, 10–18. <https://doi.org/10.21276/sjbr.2017.2.1.3>
8. Baby, R., Subbiah, D.K., Shankar, P., Mani, G.K., Babu, K.J., Rayappan, J.B.B., Kulandaisamy, A.J., 2018. Role of Thermal Energy Sources in Chemical Solution Process to Synthesize V₂O₅ Nanostructures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18, 7923–7926. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15560>
9. Bai, J., Han, S.H., Peng, R.L., Zeng, J.H., Jiang, J.X., Chen, Y., 2017. Ultrathin Rhodium Oxide Nanosheet Nanoassemblies: Synthesis, Morphological Stability, and Electrocatalytic Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9, 17195–17200. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04874>
10. Bao, Z., Yuan, Y., Leng, C., Li, L., Zhao, K., Sun, Z., 2017. One-Pot Synthesis of Noble Metal/Zinc Oxide Composites with Controllable Morphology and High Catalytic Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9, 16417–16425. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02667>
11. Bauzá, A.C., Freixedas, F.G., Söhnel, O., 2000. *cristalización en disolución-conceptos básicos*, Reverte. ed.
12. Benbow, E.M., Kelly, S.P., Zhao, L., Reutenauer, J.W., Suib, S.L., 2011. Oxygen reduction properties of bifunctional α -manganese oxide electrocatalysts in aqueous and organic electrolytes. *J. Phys. Chem. C*. 115, 22009–22017. <https://doi.org/10.1021/jp2055443>
13. Bergerud, A., Buonsanti, R., Jordan-Sweet, J.L., Milliron, D.J., 2013. Synthesis and Phase Stability of Metastable Bixbyite V₂O₃ Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* 25, 3172–3179. <https://doi.org/10.1021/cm401530t>
14. Bhanjana, G., Dilbaghi, N., Kim, K.H., Kumar, S., 2017. Low temperature synthesis of copper oxide nanoflowers for lead removal using sonochemical route. *J. Mol. Liq.* 244, 506–511. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.034>
15. Bhowmik, B., Manjuladevi, V., Gupta, R.K., Bhattacharyya, P., 2016. Highly Selective Low-Temperature Acetone Sensor Based on Hierarchical 3-D TiO₂

- Nanoflowers. *IEEE Sens. J.* 16, 3488–3495. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2530827>
16. Bhuvaneshwari, S., Gopalakrishnan, N., 2016. Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing. *J. Colloid Interface Sci.* 480, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.004>
 17. Bora, D.K., Braun, A., Erni, R., Fortunato, G., Graule, T., Constable, E.C., 2011. Hydrothermal treatment of a hematite film leads to highly oriented faceted nanostructures with enhanced photocurrents. *Chem. Mater.* 23, 2051–2061. <https://doi.org/10.1021/cm102826n>
 18. Burke, M.S., Kast, M.G., Trotochaud, L., Smith, A.M., Boettcher, S.W., 2015. Cobalt-Iron (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts: The Role of Structure and Composition on Activity, Stability, and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 3638–3648. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00281>
 19. Cai, Q., Gao, Y., Gao, T., Lan, S., Simalou, O., Zhou, X., Zhang, Y., Harnood, C., Gao, G., Dong, A., 2016. Insight into Biological Effects of Zinc Oxide Nanoflowers on Bacteria: Why Morphology Matters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 10109–10120. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11573>
 20. Cao, C., Gao, Y., Luo, H., 2008. Pure Single-Crystal rutile vanadium dioxide powders: synthesis, mechanism and phase-transformation Property. *J. Phys. Chem. C.* 112, 18810–18814. <https://doi.org/10.1021/jp8073688>
 21. Cao, F., Liu, Y., Hu, W., Chen, Q., 2008. Morphogenesis of branched coaxial nanorods formed in supercritical carbon dioxide. *J. Phys. Chem. C.* 112, 2337–2342. <https://doi.org/10.1021/jp0755342>
 22. Cao, M.-S., Hou, Z.-L., Song, W.-L., Yuan, J., Wen, B., 2009. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites. *Carbon* 48, 788–796. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.10.028>
 23. Chang, L. Te, Wang, C.Y., Tang, J., Nie, T., Jiang, W., Chu, C.P., Arafin, S., He, L., Afsal, M., Chen, L.J., Wang, K.L., 2014. Electric-field control of ferromagnetism in Mn-doped ZnO nanowires. *Nano Lett.* 14, 1823–1829. <https://doi.org/10.1021/nl404464q>
 24. Chang, Y., Zeng, H.C., 2004. Manipulative synthesis of multipod frameworks for self-organization and self-amplification of Cu₂O microcrystals. *Cryst. Growth Des.* 4, 273–278. <https://doi.org/10.1021/cg034146w>
 25. Chen, C., Lan, Y.T., Chou, M.M.C., Hang, D.R., Yan, T., Feng, H., Lee, C.Y., Chang, S.Y., Li, C.A., 2012. Growth and characterization of vertically aligned nonpolar [1100] orientation ZnO nanostructures on (100) γ -LiAlO₂ substrate. *Cryst. Growth Des.* 12, 6208–6214. <https://doi.org/10.1021/cg301394x>
 26. Chen, D., Xiong, S., Ran, S., Liu, B., Wang, L., Shen, G., 2011. One-dimensional iron oxides nanostructures. *Sci. China Physics, Mech. Astron.* 54, 1190–1199. <https://doi.org/10.1007/s11433-011-4372-3>
 27. Cheng, F., Zhao, J., Song, W., Li, C., Ma, H., Chen, J., Shen, P., 2006. Facile controlled synthesis of MnO₂ nanostructures of novel shapes and their application in batteries. *Inorg. Chem.* 45, 2038–2044. <https://doi.org/10.1021/ic051715b>
 28. Chen, J.S., Zhu, T., Hu, Q.H., Gao, J., Su, F., Qiao, S.Z., Lou, X.W., 2010. Shape-controlled synthesis of cobalt-based nanocubes, nanodiscs, and nanoflowers and their comparative lithium-storage properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2, 3628–3635. <https://doi.org/10.1021/am100787w>
 29. Chen, Y., Ye, D., Wu, M., Chen, H., Zhang, L., Shi, J., Wang, L., 2014. Break-up of two-dimensional MnO₂ nanosheets promotes ultrasensitive pH-triggered

- theranostics of cancer. *Adv. Mater.* 26, 7019–7026. <https://doi.org/10.1002/adma.201402572>
30. Cho, S., Kim, S., Kim, H.J., Lee, B.R., Lee, K.H., 2009. Facile and fast synthesis of single-crystalline fractal zinc structures through a solution phase reaction and their conversion to zinc oxide. *Langmuir*. 25, 10223–10229. <https://doi.org/10.1021/la901006z>
31. Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. Also of interest Iron Oxides in the Laboratory.
32. Das, A., Malakar, P., Nair, R.G., 2018. Engineering of ZnO nanostructures for efficient solar photocatalysis. *Mater. Lett.* 219, 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.057>
33. Datta, K.J., Rathi, A.K., Kumar, P., Kaslik, J., Medrik, I., Ranc, V., Varma, R.S., Zboril, R., Gawande, M.B., 2017. Synthesis of flower-like magnetite nanoassembly: Application in the efficient reduction of nitroarenes. *Sci. Rep.* 7, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09477-7>
34. Deng, S., Tjoa, V., Fan, H.M., Tan, H.R., Sayle, D.C., Olivo, M., Mhaisalkar, S., Wei, J., Sow, C.H., 2012. Reduced graphene oxide conjugated Cu₂O nanowire mesocrystals for high-performance NO₂ gas sensor. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 4905–4917. <https://doi.org/10.1021/ja211683m>
35. Desai, M.A., Sartale, S.D., 2015. Facile soft solution route to engineer hierarchical morphologies of ZnO nanostructures. *Cryst. Growth Des.* 15, 4813–4820. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00561>
36. Dhayal Raj, A., Pazhanivel, T., Suresh Kumar, P., Mangalaraj, D., Nataraj, D., Ponpandian, N., 2010. Self assembled V₂O₅ nanorods for gas sensors. *Curr. Appl. Phys.* 10, 531–537. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.07.015>
37. Ding, K., Miao, Z., Hu, B., An, G., Sun, Z., Han, B., Liu, Z., 2010. Study on the anatase to rutile phase transformation and controlled synthesis of rutile nanocrystals with the assistance of ionic liquid. *Langmuir*. 26, 10294–10302. <https://doi.org/10.1021/la100468e>
38. Dong, X.C., Xu, H., Wang, X.W., Huang, Y.X., Chan-Park, M.B., Zhang, H., Wang, L.H., Huang, W., Chen, P., 2012. 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection. *ACS Nano*. 6, 3206–3213. <https://doi.org/10.1021/nn300097q>
39. Duan, X., Yang, J., Gao, H., Ma, J., Jiao, L., Zheng, W., 2012. Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures: Shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties. *CrystEngComm*. 14, 4196–4204. <https://doi.org/10.1039/c2ce06587h>
40. El-Nagar, G.A., Mohammad, A.M., El-Deab, M.S., El-Anadouli, B.E., 2017. Propitious Dendritic Cu₂O-Pt Nanostructured Anodes for Direct Formic Acid Fuel Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9, 19766–19772. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01565>
41. Fageria, P., Gangopadhyay, S., Pande, S., 2014. Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light. *RSC Adv.* 4, 24962–24972. <https://doi.org/10.1039/c4ra03158j>
42. Flint, E.E., 1960. *Principios de cristalografía*, Editorial. ed.
43. Fominykh, K., Chernev, P., Zaharieva, I., Sicklinger, J., Stefanic, G., Döblinger, M., Müller, A., Pokharel, A., Böcklein, S., Scheu, C., Bein, T., Fattakhova-Rohlfing, D., 2015. Iron-doped nickel oxide nanocrystals as highly efficient electrocatalysts for alkaline water splitting. *ACS Nano*. 9, 5180–5188. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b00520>
44. Fu, Q., Xue, Y., Cui, Z., 2018. Size- and shape-dependent surface thermodynamic

- properties of nanocrystals. *J. Phys. Chem. Solids.* 116, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.018>
45. Gao, T., Huang, Y., Wang, T., 2004. The synthesis and photoluminescence of multipod-like zinc oxide whiskers. *J. Phys. Condens. Matter.* 16, 1115–1121. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/7/011>
46. Garcia, G., Ventosa, E., Schuhmann, W., 2017. Complete Prevention of Dendrite Formation in Zn Metal Anodes by Means of Pulsed Charging Protocols. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9, 18691–18698. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01705>
47. Gavilán, H., Sánchez, E.H., Brollo, M.E.F., Asín, L., Moerner, K.K., Frandsen, C., Lázaro, F.J., Serna, C.J., Veintemillas-Verdaguer, S., Morales, M.P., Gutiérrez, L., 2017. Formation Mechanism of Maghemite Nanoflowers Synthesized by a Polyol-Mediated Process. *ACS Omega.* 2, 7172–7184. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00975>
48. Green, A.E., Chiang, C.Y., Greer, H.F., Waller, A., Ruszin, A., Webster, J., Niu, Z., Self, K., Zhou, W., 2017. Growth mechanism of dendritic hematite via hydrolysis of ferricyanide. *Cryst. Growth Des.* 17, 800–808. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01655>
49. Gross, E., 2017. Tuning Product Selectivity by Changing the Size of Catalytically Active Metallic Nanoparticles. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 177, 57–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805090-3.00002->
50. Han, J., Kim, B., Shin, J.Y., Ryu, S., Noh, M., Woo, J., Park, J.S., Lee, Y., Lee, N., Hyeon, T., Choi, D., Kim, B.S., 2015. Iron oxide nanoparticle-mediated development of cellular gap junction crosstalk to improve mesenchymal stem cells' therapeutic efficacy for myocardial infarction. *ACS Nano.* 9, 2805–2819. <https://doi.org/10.1021/nn506732n>
51. Hu, J., Zou, C., Su, Y., Li, M., Han, Y., Kong, E.S.W., Yang, Z., Zhang, Y., 2018. An ultrasensitive NO₂ gas sensor based on a hierarchical Cu₂O/CuO mesocrystal nanoflower. *J. Mater. Chem. A.* 6, 17120–17131. <https://doi.org/10.1039/c8ta04404j>
52. Hu, M., Jiang, J.-S., Li, X., 2008. Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Dendritic Magnetite Microcrystals. *Cryst. Growth Des.* 9, 820–824. <https://doi.org/10.1021/cg8003933>
53. Hu, X., Yu, J.C., Gong, J., 2007. Fast production of self-assembled hierarchical α -Fe₂O₃ nanoarchitectures. *J. Phys. Chem. C.* 111, 11180–11185. <https://doi.org/10.1021/jp073073e>
54. Huan, T.N., Rousse, G., Zanna, S., Lucas, I.T., Xu, X., Menguy, N., Mougél, V., Fontecave, M., 2017. A Dendritic Nanostructured Copper Oxide Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56, 4792–4796. <https://doi.org/10.1002/anie.201700388>
55. Hugounenq, P., Levy, M., Alloyeau, D., Lartigue, L., Dubois, E., Cabuil, V., Ricolleau, C., Roux, S., Wilhelm, C., Gazeau, F., Bazzi, R., 2012. Iron oxide monocrystalline nanoflowers for highly efficient magnetic hyperthermia. *J. Phys. Chem. C* 116, 15702–15712. <https://doi.org/10.1021/jp3025478>
56. Jain, S., Mishra, S., Sarma, T.K., 2018. Zn²⁺ Induced Self-Assembled Growth of Octapodal Cu_xO-ZnO Microcrystals: Multifunctional Applications in Reductive Degradation of Organic Pollutants and Nonenzymatic Electrochemical Sensing of Glucose. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 9771–9783. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00838>
57. Jiang, Y., Liu, X., Cai, F., Liu, H., 2017. Direct Growth of Feather-Like ZnO Structures by a Facile Solution Technique for Photo-Detecting Application. *Nanoscale Res. Lett.* 12, 1-6. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2252-0>
58. Jiao, F., Frei, H., 2010. Nanostructured cobalt and manganese oxide clusters as

- efficient water oxidation catalysts. *Energy Environ. Sci.* 3, 1018. <https://doi.org/10.1039/c002074e>
59. Jiao, S., Xu, L., Hu, K., Li, J., Gao, S., Xu, D., 2010. Morphological control of α -FeOOH nanostructures by electrodeposition. *J. Phys. Chem. C.* 114, 269–273. <https://doi.org/10.1021/jp909072m>
60. Jordan, V., Dasireddy, V.D.B.C., Likozar, B., Podgornik, A., Rečnik, A., 2018. Material's Design beyond Lateral Attachment: Twin-Controlled Spatial Branching of Rutile TiO₂. *Cryst. Growth Des.* 18, 4484–4494. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00479>
61. Jung, S.H., Oh, E., Lee, K.H., Yang, Y., Park, C.G., Park, W., Jeong, S.H., 2008. Sonochemical preparation of shape-selective ZnO nanostructures. *Cryst. Growth Des.* 8, 265–269. <https://doi.org/10.1021/cg070296l>
62. Kavosh, M., Moallemian, H., Salmi, S., Dehdashti, M.E., Mehraniya, H., 2013. Synthesis and characterization of cluster flower-like ZnO nanostructure by hydrothermal method. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 43, 519–523. <https://doi.org/10.1080/15533174.2012.740734>
63. Kay, A., Cesar, I., Grätzel, M., 2006. New benchmark for water photooxidation by nanostructured α -Fe₂O₃ films. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 15714–15721. <https://doi.org/10.1021/ja064380l>
64. Khedir, K.R., Saifaldeen, Z.S., Demirkan, T., Abdulrahman, R.B., Karabacak, T., 2017. Growth of Zinc Oxide Nanorod and Nanoflower Structures by Facile Treatment of Zinc Thin Films in Boiling De-Ionized Water. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17, 4842–4850. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13432>
65. Khusaimi, Z., Ghani, N.A., Noor, F.W.M., Amizam, S., Rafaie, H.A., Mamat, M.H., Sahdan, M.Z., Abdullah, N., Abdullah, S., Rusop, M., 2009. Surface morphology study on effect of deposition temperature on nanostructured zinc oxide by chemical vapour deposition method. *Mater. Res. Innov.* 13, 196–198. <https://doi.org/10.1179/143307509x437608>
66. Kibis, L.S., Stadnichenko, A.I., Koscheev, S. V., Zaikovskii, V.I., Boronin, A.I., 2016. XPS Study of Nanostructured Rhodium Oxide Film Comprising Rh⁴⁺ Species. *J. Phys. Chem. C* 120, 19142–19150. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05219>
67. Kim, S.I., Lee, J.S., Ahn, H.J., Song, H.K., Jang, J.H., 2013. Facile route to an efficient NiO supercapacitor with a three-dimensional nanonetwork morphology. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5, 1596–1603. <https://doi.org/10.1021/am3021894>
68. Kong, S., Yang, F., Cheng, K., Ouyang, T., Ye, K., Wang, G., Cao, D., 2017. In-situ growth of cobalt oxide nanoflakes from cobalt nanosheet on nickel foam for battery-type supercapacitors with high specific capacity. *J. Electroanal. Chem.* 785, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.002>
69. Kowsari, E., Faraghi, G., 2010. Synthesis by an ionic liquid-assisted method and optical properties of nanoflower Y₂O₃. *Mater. Res. Bull.* 45, 939–945. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.04.015>
70. Kozhummal, R., Yang, Y., Güder, F., Hartel, A., Lu, X., Küçükbayrak, U.M., Mateo-Alonso, A., Elwenspoek, M., Zacharias, M., 2012. Homoepitaxial branching: An unusual polymorph of zinc oxide derived from seeded solution growth. *ACS Nano.* 6, 7133–7141. <https://doi.org/10.1021/nn302188q>
71. Kumar, A., Madaria, A.R., Zhou, C., 2010. Growth of Aligned Single-Crystalline Rutile TiO₂ nanowires on Arbitrary Substrates and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C.* 114, 7787–7792. <https://doi.org/10.1021/jp100491h>
72. Kumar, N., Mittal, H., Reddy, L., Nair, P., Ngila, J.C., Parashar, V., 2015. Morphogenesis of ZnO nanostructures: Role of acetate (COO⁻) and nitrate (NO₃⁻)

- ligand donors from zinc salt precursors in synthesis and morphology dependent photocatalytic properties. *RSC Adv.* 5, 38801–38809. <https://doi.org/10.1039/c5ra04162g>
73. Kusano, Y., Fujii, T., Takada, J., Fukuhara, M., Doi, A., Ikeda, Y., Takano, M., 2008. Epitaxial growth of ϵ - Fe_2O_3 on mullite found through studies on a traditional Japanese stoneware. *Chem. Mater.* 20, 151–156. <https://doi.org/10.1021/cm7023247>
74. Lan, S., Sheng, X., Lu, Y., Li, C., Zhao, S., Liu, N., 2018. Modification of Antibacterial ZnO Nanorods with CeO_2 Nanoparticles: Role of CeO_2 in Impacting Morphology and Antibacterial Activity. *Colloids Interface Sci. Commun.* 26, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.08.002>
75. Lee, W.W., Yi, J., Kim, S.B., Kim, Y.H., Park, H.G., Park, W. II, 2011. Morphology-controlled three-dimensional nanoarchitectures produced by exploiting vertical and in-plane crystallographic orientations in hydrothermal ZnO crystals. *Cryst. Growth Des.* 11, 4927–4932. <https://doi.org/10.1021/cg200806a>
76. Li, G., Jiang, L., Pang, S., Peng, H., Zhang, Z., 2006. Molybdenum trioxide nanostructures: The evolution from helical nanosheets to crosslike nanoflowers to nanobelts. *J. Phys. Chem. B.* 110, 24472–24475. <https://doi.org/10.1021/jp064855v>
77. Li, G.R., Lu, X.H., Qu, D.L., Yao, C.Z., Zheng, F.L., Bu, Q., Dawa, C.R., Tong, Y.X., 2007. Electrochemical growth and control of ZnO dendritic structures. *J. Phys. Chem. C.* 111, 6678–6683. <https://doi.org/10.1021/jp068401+>
78. Li, S.S., Li, W.J., Jiang, T.J., Liu, Z.G., Chen, X., Cong, H.P., Liu, J.H., Huang, Y.Y., Li, L.N., Huang, X.J., 2015. Iron Oxide with Different Crystal Phases (α - and γ - Fe_2O_3) in Electroanalysis and Ultrasensitive and Selective Detection of Lead(II): An Advancing Approach Using XPS and EXAFS, *Analytical Chemistry.* 88, 906–914. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03570>
79. Li, W., Bu, Y., Jin, H., Wang, Jian, Zhang, W., Wang, S., Wang, Jichang, 2013. The preparation of hierarchical flowerlike NiO/reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitor applications. *Energy and Fuels.* 27, 6304–6310. <https://doi.org/10.1021/ef401190b>
80. Li, Y., Tan, H., Lebedev, O., Verbeeck, J., Biermans, E., Van Tendeloo, G., Su, B.L., 2010. Insight into the growth of multiple branched MnOOH nanorods. *Cryst. Growth Des.* 10, 2969–2976. <https://doi.org/10.1021/cg100009k>
81. Li, Z., Xu, F., Sun, X., Zhang, W., 2008. Oriented attachment in vapor: Formation of ZnO three-dimensional structures by intergrowth of ZnO microcrystals. *Cryst. Growth Des.* 8, 805–807. <https://doi.org/10.1021/cg060830+>
82. Lim, B., Xia, Y., 2011. Metal nanocrystals with highly branched morphologies. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50, 76–85. <https://doi.org/10.1002/anie.201002024>
83. Lin, C.K., Lin, P.C., Shih, S.J., Chang, C.J., Shi, J.B., Chen, C.Y., 2017. Pseudocapacitive performance of manganese oxide coated hierarchical cobalt oxide structure prepared by hydrothermal process. *Ceram. Int.* 43, S739–S746. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.288>
84. Lin, M., Tan, H.R., Tan, J.P.Y., Bai, S., 2013. Understanding the Growth Mechanism of α - Fe_2O_3 Nanoparticles through a Controlled Shape Transformation. *J. Phys. Chem. C.* 117, 11242–11250. <https://doi.org/10.1142/s1793292011002846>
85. Ling, Y., Lim, S., Chyuan, H., Tong, W., 2016. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. *Ceram. Int.* 42, 9–34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.144>
86. Liu, H., Shi, L., Li, D., Yu, J., Zhang, H.M., Ullah, S., Yang, B., Li, C., Zhu, C., Xu, J., 2018. Rational design of hierarchical ZnO/Carbon nanoflower for high performance lithium ion battery anodes. *J. Power Sources.* 387, 64–71.

- <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.047>
87. Liu, J., Wu, Z., Tian, Q., Wu, W., Xiao, X., 2016. Shape-controlled iron oxide nanocrystals: Synthesis, magnetic properties and energy conversion applications. *CrystEngComm*. 18, 6303–6326. <https://doi.org/10.1039/c6ce01307d>
 88. Liu, N., Tao, P., Jing, C., Huang, W., Zhang, X., Wu, M., Lei, J., Tang, L., 2018. A facile fabrication of nanoflower-like Co_3O_4 catalysts derived from ZIF-67 and their catalytic performance for CO oxidation. *J. Mater. Sci.* 53, 15051–15063. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2696-3>
 89. Liu, R., Zhao, Yuzhen, Huang, R., Zhao, Yongjie, Zhou, H., 2011. Phase transformation and shape evolution of iron oxide nanocrystals synthesized in the ethylene glycol-water system. *Sci. China Physics, Mech. Astron.* 54, 1271–1276. <https://doi.org/10.1007/s11433-011-4369-y>
 90. Lu, G., Li, C., Shi, G., 2007, Synthesis and characterization of 3D dendritic Gold Nanostructures and their use as substrates for surface-enhanced Raman scattering. *Chem. Mater.* 19, 3433–3440. <https://doi.org/10.1021/cm0706393>
 91. Luo, Y., Li, S., Ren, Q., Liu, J., Xing, L., Wang, Y., Yu, Y., Jia, Z., Li, J., 2007. Facile synthesis of flowerlike Cu_2O nanoarchitectures by a solution phase route. *Cryst. Growth Des.* 7, 87–92. <https://doi.org/10.1021/cg060491k>
 92. Ma, C.Y., Mu, Z., Li, J.J., Jin, Y.G., Cheng, J., Lu, G.Q., Hao, Z.P., Qiao, S.Z., 2010. Mesoporous Co_3O_4 and $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Catalysts for Low-Temperature Oxidation of Trace Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 2608–2613. <https://doi.org/10.1021/ja906274t>
 93. Ma, Q.L., Huang, J., 2015. Fractal growth of fern-like ZnO nanoleaves and their photocatalytic activities. *Mater. Res. Innov.* 19, s2–s6. <https://doi.org/10.1179/1432891715z.0000000002042>
 94. Mahajan, H., Bae, J., Yun, K., 2018. Facile synthesis of ZnO-Au nanocomposites for high-performance supercapacitors. *J. Alloys Compd.* 758, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.238>
 95. McShane, C.M., Choi, K.S., 2009. Photocurrent enhancement of n-type Cu_2O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2561–2569. <https://doi.org/10.1021/ja806370s>
 96. Milošević, S., Stojković, I., Kurko, S., Novaković, J.G., Cvjetičanin, N., 2012. The simple one-step solvothermal synthesis of nanostructured $\text{VO}_2(\text{B})$. *Ceram. Int.* 38, 2313–2317. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.001>
 97. Mishra, A.K., Nayak, A.K., Das, A.K., Pradhan, D., 2018. Microwave-assisted solvothermal synthesis of cupric oxide nanostructures for high-performance supercapacitor. *J. Phys. Chem. C* 122, 11249–11261. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02210>
 98. Mo, M., Wang, D., Du, X., Qian, X., Chen, D., Qian, Y., 2009. Engineering of Nanotips in ZnO Submicrorods and Patterned arrays. *Cryst. Growth Des.* 9, 797–802. <https://doi.org/10.1021/cg800362z>
 99. Moura Ramos, J.J., Diogo, H.P., 2009. Are Crystallization and Melting the Reverse Transformation of Each Other? *J. Chem. Educ.* 83, 1389. <https://doi.org/10.1021/ed083p1389>
 100. Navaladian, S., Viswanathan, B., 2012. Synthesis of Different Architectures Like Stars, Multipods, Ellipsoids and Spikes of Zinc Oxide by Surfactantless Precipitation. *J. Nanosci. Nanotechnology.* 11, 10219–10226. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4997>
 101. Navrotsky, A., Mazeina, L., Majzlan, J., 2008. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science*. 319, 1635–1638. <https://doi.org/10.1126/science.1148614>

102. Niu, M., Huang, F., Cui, L., Huang, P., Yu, Y., Wang, Y., 2010. Hydriothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalysis of SnO₂/α-Fe₂O₃ semiconductor nanohererostructures. *4*, 681–688. <https://doi.org/10.1021/nn901119a>
103. Niklasson, G.A., Granqvist, C.G., 2007. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J. Mater. Chem.* *17*, 127–156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>
104. Nishinaga, T., 2016. Thermodynamics -for understanding crystal growth-. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* *62*, 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.001>
105. Ould-ely, T., Prieto-centurion, D., Kumar, A., Guo, W., Knowles, W. V, Asokan, S., Wong, M.S., Rusakova, I., Lüttge, A., Whitmire, K.H., 2006. Manganese (II) oxide nanohexapods: Insight into controlling the form of nanocrystals. *Chem. Mater.* *18*, 1821-1829. <https://doi.org/10.1021/cm052492q>
106. Paino, I.M.M., Gonçalves, F.J., Souza, F.L., Zucolotto, V., 2016. Zinc Oxide Flower-Like Nanostructures That Exhibit Enhanced Toxicology Effects in Cancer Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* *8*, 32699–32705. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11950>
107. Pang, H., Gao, F., Lu, Q., 2009. Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide. *Chem. Commun.* *9*, 1076-1078. <https://doi.org/10.1039/b816670f>
108. Parida, M.R., Vijayan, C., Rout, C.S., Suchand Sandeep, C.S., Philip, R., Deshmukh, P.C., 2011. Room Temperature Ferromagnetism and Optical Limiting in V₂O₅ Nanoflowers Synthesized by a Novel Method. *J. Phys. Chem. C.* *115*, 112–117. <https://doi.org/10.1143/jpsj.77.023706>
109. Parkinson, G.S., 2016. Iron oxide surfaces. *Surface Science Reports.* *71*, 272–365. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.02.001>
110. Pauling, L., Hendricks, S.B., 1925. The crystal structures of hematite and corundum. *J. Am. Chem. Soc.* *47*, 781–790. <https://doi.org/10.1021/ja01680a027>
111. Pokropivny, V. V., Skorokhod, V. V., 2007. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Mater. Sci. Eng. C.* *27*, 990–993. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>
112. Polshettiwar, V., Baruwati, B., Varma, R.S., 2009. Self-Assembly of Metal Oxides into Synthesis and Application in Catalysis. *ACS Nano.* *3*, 728–736. <https://doi.org/10.1021/nn800903p>
113. Qiao, L., Swihart, M.T., 2017. Solution-phase synthesis of transition metal oxide nanocrystals: Morphologies, formulae, and mechanisms. *Adv. Colloid Interface Sci.* *244*, 199–266. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.01.005>
114. Qiu, G., Dharmarathna, S., Zhang, Y., Opembe, N., Huang, H., Suib, S.L., 2012. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO nanomaterials and their catalytic and electrochemical properties. *J. Phys. Chem. C.* *116*, 468–477. <https://doi.org/10.1021/jp209911k>
115. Qiu, J., Guo, M., Wang, X., 2011. Electrodeposition of hierarchical ZnO nanorod-nanosheet structures and their applications in dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* *3*, 2358–2367. <https://doi.org/10.1021/am2002789>
116. Qiu, M., Sun, P., Shen, L., Wang, K., Song, S., Yu, X., Tan, S., Zhao, C., Mai, W., 2016. WO₃ nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis. *J. Mater. Chem. A.* *4*, 7266–7273. <https://doi.org/10.1039/c6ta00237d>
117. Qu, X.F., Zhou, G.T., Yao, Q.Z., Fu, S.Q., 2010. A spartic-acid-assisted hydrothermal growth and properties of magnetite octahedrons. *J. Phys. Chem. C*

- 114, 284–289. <https://doi.org/10.1021/jp909175s>
118. Rubiano, G.N., 2000. *Fractales para profanos*, Universidad Nacional de Colombia.ed.
119. Saifullah, M.S.M., Chong, W.T., Ganesan, R., Yong, J.J., Thian, E.S., Dinachali, S.S., Lim, A.H.H., Lim, S.H., Low, H.Y., He, C., 2012. Direct nanoimprint lithography of Al₂O₃ using a chelated monomer-based precursor. *Nanotechnology*. 23, 315304. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/31/315304>
120. Self, K., Zhou, W., 2016. Surface charge driven growth of eight-branched Cu₂O crystals. *Cryst. Growth Des.* 16, 5377–5384. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00883>
121. Selvakumar, K., Senthil Kumar, S.M., Thangamuthu, R., Ganesan, K., Murugan, P., Rajput, P., Jha, S.N., Bhattacharyya, D., 2015. Physicochemical investigation of shape-designed MnO₂ nanostructures and their influence on oxygen reduction reaction activity in alkaline solution. *J. Phys. Chem. C*. 119, 6604–6618. <https://doi.org/10.1021/jp5127915>
122. Sheng, X., He, D., Yang, J., Zhu, K., Feng, X., 2014. Oriented assembled TiO₂ hierarchical nanowire arrays with fast electron transport properties. *Nano Lett.* 14, 1848–1852. <https://doi.org/10.1021/nl4046262>
123. Shi, Z., Walker, A. V., 2015. Chemical bath deposition of ZnO on functionalized self-assembled monolayers: Selective deposition and control of deposit morphology. *Langmuir*. 31, 1421–1428. <https://doi.org/10.1021/la5040239>
124. Sinha, B., Goswami, T., Paul, S., Misra, A., 2014. The impact of surface structure and band gap on the optoelectronic properties of Cu₂O nanoclusters of varying size and symmetry. *RSC Adv.* 4, 5092. <https://doi.org/10.1039/c3ra45387a>
125. Song, B., Wang, Y., Cui, X., Kou, Z., Si, L., Tian, W., Yi, C., Wei, T., Sun, Y., 2016. A Series of Unique Architecture Building of Layered Zinc Hydroxides: Self-Assembling Stepwise Growth of Layered Zinc Hydroxide Carbonate and Conversion into Three-Dimensional ZnO. *Cryst. Growth Des.* 16, 887–894. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01450>
126. Sounart, T.L., Liu, J., Voigt, J.A., Huo, M., Spoerke, E.D., Mckenzie, B., 2007. Secondary Nucleation and Growth of ZnO. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 15786–15793. <https://doi.org/10.1021/ja071209g>
127. Stolzenburg, P., Freytag, A., Bigall, N.C., Garnweitner, G., 2016. Fractal growth of ZrO₂ nanoparticles induced by synthesis conditions. *CrystEngComm*. 18, 8396–8405. <https://doi.org/10.1039/c6ce01916a>
128. Subramani, K., Sathish, M., 2019. Facile synthesis of ZnO nanoflowers/reduced graphene oxide nanocomposite using zinc hexacyanoferrate for supercapacitor applications. *Mater. Lett.* 236, 424–427. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.111>
129. Sun, S., Zhang, X., Sun, Y., Yang, S., Song, X., Yang, Z., 2013. Hierarchical CuO nanoflowers: Water-required synthesis and their application in a nonenzymatic glucose biosensor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 10904–10913. <https://doi.org/10.1039/c3cp50922b>
130. Sun, Y., Fox, N.A., Riley, D.J., Ashfold, M.N.R., 2008. Hydrothermal growth of ZnO nanorods aligned parallel to the substrate surface. *J. Phys. Chem. C*. 112, 9234–9239. <https://doi.org/10.1021/jp8019107>
131. Sun, Yan, Su, Zhang, J., Liao, Yin, 2002. Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route. *Chem. Mater.* 14, 4172–4177. <https://doi.org/10.1021/cm020077h>
132. Sun, Z., Kim, J.H., Zhao, Y., Bijarbooneh, F., Malgras, V., Lee, Y., Kang, Y., Dou, S.X., 2011. Rational Design of 3D Dendritic TiO₂ Nanostructures with

- Favorable architectures. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 19314–19317. <https://doi.org/10.1021/ja208468d>
133. Sunagawa, I., 1999. Growth and morphology of quasicrystals. *Phase Transitions*. 14, 69–79. <https://doi.org/10.1080/01411599308210261>
134. Tao, T., Chen, Y., Chen, Y., Fox, D., Zhang, H., Zhou, M., Raveggi, M., Barlow, A. J., Glushenkov, A.M., 2016. Two-dimensional metal oxide nanoflower-like architectures: a general growth method and their applications in energy storage and as model materials for nanofabrication. *Chempluschem*. 82, 295–302. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600463>
135. Teja, A.S., Koh, P., 2009. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55, 22–45. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>
136. Tian, L., Wang, J., Wang, K., Wo, H., Wang, X., Zhuang, W., Li, T., Du, X., 2019. Carbon-quantum-dots-embedded MnO₂ nanoflower as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution in alkaline media. *Carbon N. Y.* 143, 457–466. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.041>
137. Tiwari, J.N., Tiwari, R.N., Kim, K.S., 2012. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog. Mater. Sci.* 57, 724–803. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>
138. Viswanatha, R., Chakraborty, S., Basu, S., Sarma, D.D., 2006. Blue-emitting copper-doped zinc oxide nanocrystals. *J. Phys. Chem. B.* 110, 22310–22312. <https://doi.org/10.1021/jp065384f>
139. Wang, D., Kang, Y., Ye, X., Murray, C.B., 2014. Mineralizer-assisted shape-control of rare earth oxide nanoplates. *Chem. Mater.* 26, 6328–6332. <https://doi.org/10.1021/cm502301u>
140. Wang, G.-H., Li, W.-C., Jia, K.-M., Lu, A.-H., Feyen, M., Spliethoff, B., Schüth, F., 2011. A facile synthesis of shape- and size-controlled α -Fe₂O₃ nanoparticles through hydrothermal method. *Nano*. 6, 469–479. <https://doi.org/10.1142/s1793292011002846>
141. Wang, T., Costan, J., Centeno, A., Pang, J.S., Darvill, D., Ryan, M.P., Xie, F., 2015. Broadband enhanced fluorescence using zinc-oxide nanoflower arrays. *J. Mater. Chem. C*. 3, 2656–2663. <https://doi.org/10.1039/c4tc02751e>
142. Wang, X.F., Xu, J.J., Chen, H.Y., 2008. Dendritic CdO nanomaterials prepared by electrochemical deposition and their electrogenerated chemiluminescence behaviors in aqueous systems. *J. Phys. Chem. C*. 112, 7151–7157. <https://doi.org/10.1021/jp711093z>
143. Watt, J., Cheong, S., Tilley, R.D., 2013. How to control the shape of metal nanostructures in organic solution phase synthesis for plasmonics and catalysis. *Nano Today*. 8, 198–215. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.03.001>
144. Wen, B., Huang, Y., Boland, J.J., 2008. Controllable growth of ZnO nanostructures by a simple solvothermal process. *J. Phys. Chem. C*. 112, 106–111. <https://doi.org/10.1021/jp076789i>
145. Wisitsoraat, A., Pimtara, I., Phokharatkul, D., Jaruwongrangsee, K., Tuantranont, A., 2010. Zinc Oxide Nanopolypods Synthesized by Thermal Evaporation of Carbon Nanotubes and Zinc Oxide Mixed Powder. *Curr. Nanosci.* 6, 45–53. <https://doi.org/10.2174/157341310790226315>
146. Wu, H. Bin, Pan, A., Hng, H.H., Lou, X.W., 2013. Template-assisted formation of rattle-type V₂O₅ hollow microspheres with enhanced lithium storage properties. *Adv. Funct. Mater.* 23, 5669–5674. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300976>

147. Wu, H., Wang, L., 2014. Applied Surface Science Phase transformation-induced crystal plane effect of iron oxide micropine dendrites on gaseous toluene photocatalytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 288, 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.046>
148. Wu, N., Du, W., Liu, G., Zhou, Z., Fu, H.R., Tang, Q., Liu, X., He, Y.B., 2017. Synthesis of Hierarchical Sisal-Like V_2O_5 with Exposed Stable {001} Facets as Long Life Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9, 43681–43687. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13944>
149. Wu, Y., Xi, Z., Zhang, G., Zhang, J., Guo, D., 2008. Fabrication of Hierarchical Zinc Oxide Nanostructures through multistage gas-phase reaction. *Cryst. Growth Des.* 8, 2646–2651. <https://doi.org/10.1021/cg0702611>
150. Xi-Guang, H., Ming-Shang, J., Qin, K., Xi, Z., Zhao-Xiong, X., Lan-Sun, Z., 2009. Directional etching formation of single-crystalline branched nanostructures: A case of six-horn-like manganese oxide. *J. Phys. Chem. C.* 113, 2867–2872. <https://doi.org/10.1021/jp8092836>
151. Xie, J., Wu, Q., Zhang, D., Ding, Y., 2009. Biomolecular-induced synthesis of self-assembled hierarchical $La(OH)CO_3$ one-dimensional nanostructures and its morphology-held conversion toward La_2O_3 and $La(OH)_3$. *Cryst. Growth Des.* 9, 3889–3897. <https://doi.org/10.1021/cg801053p>
152. Xu, C.X., Sun, X.W., 2005. Multipod zinc oxide nanowhiskers. *J. Cryst. Growth.* 277, 330–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.01.052>
153. Xu, X., Liu, Z., Zuo, Z., Zhang, M., Zhao, Z., Shen, Y., Zhou, H., Chen, Q., Yang, Y., Wang, M., 2015. Hole Selective NiO Contact for Efficient Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode. *Nano Lett.* 15, 2402–2408. <https://doi.org/10.1021/nl504701y>
154. Xue, X.Y., Chen, Z.H., Xing, L.L., Ma, C.H., Chen, Y.J., Wang, T.H., 2010. Enhanced optical and sensing properties of one-step synthesized Pt-ZnO nanoflowers. *J. Phys. Chem. C.* 114, 18607–18611. <https://doi.org/10.1021/jp1070067>
155. Yan, B., Wang, Y., Jiang, T., Wu, X., 2016. Fabrication of snowflake-like CuO nanostructure via electrodeposition method and its properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27, 4035–4042. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4258-7>
156. Yan, C., Xue, D., 2006. General, spontaneous ion replacement reaction for the synthesis of micro- and nanostructured metal oxides. *J. Phys. Chem. B.* 110, 1581–1586. <https://doi.org/10.1021/jp056373+>
157. Yang, D., Liu, H., Zheng, Z., Yuan, Y., Zhao, J., 2009. An Efficient Photocatalyst Structure : TiO_2 (B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 17885–17893. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08842>
158. Yan, F., Huang, L., Zheng, J., Huang, J., Lin, Z., Huang, F., Wei, M., 2010. Effect of surface etching on the efficiency of ZnO-based dye-sensitized solar cells. *Langmuir.* 26, 7153–7156. <https://doi.org/10.1021/la904238n>
159. Yan, X., Li, Z., Zou, C., Li, S., Yang, J., Chen, R., Han, J., Gao, W., 2010. Renucleation and sequential growth of ZnO complex nano/microstructure: From nano/microrod to ball-shaped cluster. *J. Phys. Chem. C.* 114, 1436–1443. <https://doi.org/10.1021/jp908101z>
160. Yang, T., Gordon, Z.D., Chan, C.K., 2013. Synthesis of hyperbranched perovskite nanostructures. *Cryst. Growth Des.* 13, 3901–3907. <https://doi.org/10.1021/cg4005483>
161. Yang, X., Zhuang, J., Li, X., Chen, D., Ouyang, G., Mao, Z., Han, Y., He, Z., Liang, C., Wu, M., Yu, J.C., 2009. Hierarchically nanostructured rutile arrays: Acid vapor oxidation growth and tunable morphologies. *ACS Nano.* 3, 1212–1218.

- <https://doi.org/10.1021/nn900084e>
162. Yang, Y., Tian, C., Wang, J., Sun, L., Shi, K., Zhou, W., Fu, H., 2014. Facile synthesis of novel 3D nanoflower-like Cu_xO/multilayer graphene composites for room temperature NO_x gas sensor application. *Nanoscale*. 6, 7369–7378. <https://doi.org/10.1039/c4nr00196f>
 163. Yao, H., Ma, J., Mu, Y., Chen, Y., Su, S., Lv, P., Zhang, X., Ding, D., Fu, W., Yang, H., 2015. Hierarchical TiO₂ nanoflowers/nanosheets array film: Synthesis, growth mechanism and enhanced photoelectrochemical properties. *RSC Adv.* 5, 6429–6436. <https://doi.org/10.1039/c4ra12245c>
 164. Yuan, J., Li, W., Gomez, S., Suib, S.L., 2005. Shape-Controlled Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Three-Dimensional Nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 14184–14185. <https://doi.org/10.1021/ja053463j>
 165. Zeng, H., Liu, P., Cai, W., Cao, X., Yang, S., 2007. Aging-induced self-assembly of Zn/ZnO treelike nanostructures from nanoparticles and enhanced visible emission. *Cryst. Growth Des.* 7, 1092–1097. <https://doi.org/10.1021/cg0607147>
 166. Zhang, B., Lu, L., Hu, Q., Huang, F., Lin, Z., 2014. ZnO nanoflower-based photoelectrochemical DNAzyme sensor for the detection of Pb²⁺. *Biosens. Bioelectron.* 56, 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.01.026>
 167. Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., Gu, Z., 2008. Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Nano Lett.* 8, 2664–2668. <https://doi.org/10.1021/nl800925j>
 168. Zhang, H., Duan, G., Li, Y., Xu, X., Dai, Z., Cai, W., 2012. Leaf-like tungsten oxide nanoplatelets induced by laser ablation in liquid and subsequent aging. *Cryst. Growth Des.* 12, 2646–2652. <https://doi.org/10.1021/cg300226r>
 169. Zhang, J., Sun, L.D., Jiang, X.C., Liao, C.S., Yan, C.H., 2004. Shape evolution of one-dimensional single-crystalline ZnO nanostructures in a microemulsion system. *Cryst. Growth Des.* 4, 309–313. <https://doi.org/10.1021/cg034142r>
 170. Zhang, L.C., Liu, Z.H., Lv, H., Tang, X., Ooi, K., 2007. Shape-controllable synthesis and electrochemical properties of nanostructured manganese oxides. *J. Phys. Chem. C.* 111, 8418–8423. <https://doi.org/10.1021/jp070982v>
 171. Zhang, X., Sui, C., Gong, J., Su, Z., Qu, L., 2007. Preparation and formation mechanism of different α-Fe₂O₃ morphologies from snowflake to paired microplates, dumbbell, and spindle microstructures. *J. Phys. Chem. C.* 111, 9049–9054. <https://doi.org/10.1021/jp0688310>
 172. Zhang, Y., Zhong, X., Zhu, J., Song, X., 2007. Alcoholysis route to monodisperse CoO nanotetrapods with tunable size. *Nanotechnology.* 18, 1–6. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/19/195605>
 173. Zhang, Y., Zhu, J., Song, X., Zhong, X., 2008. Controlling the synthesis of CoO nanocrystals with various morphologies. *J. Phys. Chem. C.* 112, 5322–5327. <https://doi.org/10.1021/jp709943x>
 174. Zhao, C., E., Y., Fan, L., 2012. Enhanced electrochemical evolution of oxygen by using nanoflowers made from a gold and iridium oxide composite. *Microchim. Acta.* 178, 107–114. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0818-1>
 175. Zhao, H.Y., Wang, Y.F., Zeng, J.H., 2008. Hydrothermal synthesis of uniform cuprous oxide microcrystals with controlled morphology. *Cryst. Growth Des.* 8, 3731–3734. <https://doi.org/10.1021/cg8003678>
 176. Zheng, D., Yin, Z., Zhang, W., Tan, X., Sun, S., 2006. Novel branched γ-MnOOH and β-MnO₂ multiped nanostructures. *Cryst. Growth Des.* 6, 1733–1735.

- <https://doi.org/10.1021/cg060223m>
177. Zhou, M., Zhang, X., Wei, J., Zhao, S., Wang, L., Feng, B., 2011. Morphology-controlled synthesis and novel microwave absorption properties of hollow urchinlike α - MnO_2 nanostructures. *J. Phys. Chem. C.* 115, 1398–1402. <https://doi.org/10.1021/jp106652x>
 178. Zhou, W.Y., Zhang, X.X., Zhao, D., Gao, M., Xie, S.S., 2013. ZnO nanorods: Morphology control, optical properties, and nanodevice applications. *Sci. China Physics, Mech. Astron.* 56, 2243–2265. <https://doi.org/10.1007/s11433-013-5350-8>
 179. Zhou, Z., Zhu, X., Wu, D., Chen, Q., Huang, D., Sun, C., Xin, J., Ni, K., Gao, J., 2015. Anisotropic shaped iron oxide nanostructures: Controlled synthesis and proton relaxation shortening effects. *Chem. Mater.* 27, 3505–3515. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00944>
 180. Zhu, P., Zhang, J., Wu, Z., Zhang, Z., 2008. Microwave-assisted synthesis of various ZnO hierarchical nanostructures: Effects of heating parameters of microwave oven. *Cryst. Growth Des.* 8, 3148–3153. <https://doi.org/10.1021/cg0704504>
 181. Zhu, Z., Li, X., Zeng, Y., Sun, W., Zhu, W., Huang, X., 2011. Application of cobalt oxide nanoflower for direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin with ionic liquid as enhancer. *J. Phys. Chem. C.* 115, 12547–12553. <https://doi.org/10.1021/jp202500n>
 182. Zitoun, D., Pinna, N., Frolet, N., Belin, C., 2005. Single crystal manganese oxide multipods by oriented attachment. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 15034–15035. <https://doi.org/10.1021/ja0555926>
 183. Zou, G., Xiong, K., Jiang, C., Li, H., Li, T., Du, J., Qian, Y., 2005. Fe_3O_4 Nanocrystals with Novel Fractal. *J. Phys. Chem. B.* 109, 18356–18360. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/4/047505>
 184. Zou, J., Song, W., Xie, W., Huang, B., Yang, H., Luo, Z., 2018. A simple way to synthesize large-scale $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ nanoflowers for ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection. *Nanotechnology.* 29, 1–10. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa72b>