CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

"Estudio del sistema CuO-NiO-ZnO para la aplicación como recubrimiento multifuncional para acero"

T E S I S

JAVIER COVARRUBIAS GARCIA

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

Directores de tesis:

VELUMANI SUBRAMANIAM

HONGBO LIU

Ciudad de México NOVIEMBRE, 2022

A mi madre,

A la memoria de mi padre.

A mis hermanos: Joseph y Fernanda.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca nacional otorgada con número de CVU 1076470.

Y a las personas que me apoyaron en la realización de este proyecto de tesis:

- M. en C. Alejandra García Sotelo
- Dra. Araceli Ezeta Mejía
- Dr. Arturo Maldonado Álvarez
- Dr. Ashok Adhikari
- Dra. Atzin Celic Ferrel Álvarez
- Dr. Benjamín Tamayo Arredondo
- Ing. Delfino Godínez Vargas
- M. en C. Francisco Javier Cano
- M. en C. Georgina Ramírez Cruz
- Dr. Hongbo Liu
- Dr. Iouri Koudriavtsev
- Dr. José Jorge Chanona Pérez
- Dra. María de la Luz Olvera Amador
- Dra. Mireya de la Garza Amaya
- Dr. Odín Reyes Vallejo
- Dr. Velumani Subramaniam

Índice

Resumen.....1

Abstract.....2

Capítulo 1. Introducción.....3

1.1 Objetivos de la investigación.....5
1.1.1 Objetivo general.....5
1.1.2 Objetivos específicos.....5

1.2 Justificación de la investigación.....6

Capítulo 2. Marco teórico.....7

2.1 Superficies antibacteriales.....7

2.2 Superficies anticorrosivas.....8

2.3 Superficies autolimpiantes.....9

2.4 Visión general de óxidos precursores: CuO, NiO y ZnO.....10
2.4.1 Óxido de cobre (II).....11
2.4.2 Óxido de níquel (II).....11
2.4.3 Óxido de zinc.....12
2.4.4 Sistema de óxido de cobre (II) y óxido de zinc.....12
2.4.5 Sistema de óxido de cobre (II) y óxido de níquel (II).....13
2.4.6 sistema de óxido de níquel (II) y óxido de zinc.....13

2.5 Visión general de la síntesis y caracterización de los óxidos precursores.....15

2.6 Pulverización catódica.....19

2.7 Técnicas de caracterización.....19
2.7.1 Difracción de rayos X.....20
2.7.2 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía.....21
2.7.3 Espectroscopía ultravioleta-visible.....22
2.7.4 Microscopia de fuerza atómica.....23
2.7.5 Perfilometría.....24
2.7.6 Evaluación de la mojabilidad de superficies.....25
2.7.8 Evaluación de inhibición antibacterial.....26
2.7.9 Evaluación de resistencia a la corrosión.....28
2.7.10 Evaluación de la capacidad de fotodegradación.....31

2.8 Técnicas de simulación.....33
2.8.1 Dinámica molecular (DM).....33
2.8.2 Teoría del funcional de la densidad (TFD).....33

Capítulo 3. Antecedentes.....34

3.1 Antecedentes sobre trabajos experimentales.....34

3.2 Antecedentes sobre trabajos de simulación.....40

Capítulo 4. Desarrollo experimental.....43

4.1 Recubrimientos multifuncionales.....43
4.1.1 Síntesis de óxidos.....44
4.1.2 Elaboración de blancos.....44
4.1.3 Limpieza de sustratos.....45
4.1.3.1 Limpieza de sustratos de vidrio.....45
4.1.3.2 Limpieza de sustratos metálicos.....45

4.1.4 Fabricación de recubrimientos por pulverización catódica 46
4.1.5 Evaluaciones funcionales 46
4.1.5.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión 46
4.1.5.2 Evaluación de la inhibición bacteriana 47
4.1.5.3 Evaluación de mojabilidad 48
4.1.5.4 Evaluación de capacidad fotocatalítica 49

4.2 Estudio del sistema de óxidos mediante simulación 50

Capítulo 5. Resultados y discusión 54

5.1 Caracterizaciones 54
5.1.1 Difracción de rayos x 54
5.1.2 Microscopia electrónica de barrido 57
5.1.2.1 Análisis de la morfología y tamaño de grano de las mezclas de óxidos 57
5.1.2.2 Análisis de la composición 59
5.1.2.3 Análisis de la superficie 60
5.1.3 Microscopia de fuerza atómica 61
5.1.4 Perfilometría 63
5.1.5 Espectroscopia ultravioleta-visible 65

5.2 Pruebas funcionales 67
5.2.1 Función anticorrosiva 67
5.2.2 Función antibacterial 72
5.2.3 Función autolimpiante 75
5.2.3.1 Pruebas de Fotodegradación 75
5.2.3.2 Mojabilidad 79

5.3 Resultados de simulación 82
5.3.1 Simulación de compuestos presentes en el sistema CuO-NiO-ZnO 82
5.3.2 Determinación de compuestos estables del sistema CuO-NiO-ZnO 83
5.3.3 Simulación de reacciones interfaciales 85
5.3.4 Diagrama de bandas de los compuestos estables 85
5.3.5 Determinación del ancho de banda prohibida de los compuestos estables 88
5.3.6 Simulación de los espectros de difracción 90
5.3.7 Simulación de las propiedades mecánicas 93

Capítulo 6. Conclusiones 96

Capítulo 7. Trabajos futuros 98

Capítulo 8. Referencias 99

Capítulo 9. Anexos 112

A) Parámetros cristalinos establecidos de los compuestos simulados 112

B) Parámetros generales de todos los posibles compuestos del sistema CuO-NiO-ZnO 118

C) Mediciones para la determinación de distribución de tamaños de partículas para las muestras . 124

D) Espectros de transmitancia obtenidos por espectroscopia Uv-Vis de los recubrimientos 127

E) Espectros de absorbancia obtenidos por espectroscopia Uv-Vis de los recubrimientos 128

F) Gráficas de Tauc para la determinación del ancho de banda prohibida 129

G) Gráficas para la determinación de la energía de Urbach 130

H) Composiciones de materiales de referencia para pruebas de mojabilidad 131

Índice de figuras

Figura 1 Remoción de partículas de polvo mediante gotas de agua en una superficie de silicio sin tratar y en una superficie de silicio nanotexturizada [23]. 9
Figura 2 Diagrama esquemático del proceso de pulverización catódica [90]. 19
Figura 3 Esquema de difracción de rayos X [94]. 20
Figura 4 Diagrama esquemático de un equipo de espectroscopia Uv-Vis [97]. 22
Figura 5 Esquema de la técnica de MFA [100]. 23
Figura 6 Ejemplo de resultados de perfilometría [101]. 24
Figura 7 Ángulo de contacto entre sólido-líquido-gas [103]. 25
Figura 8 Prueba de Kirby-Bauer [105]. 26
Figura 9 Medición del halo de inhibición [105]. 27
Figura 10 Análisis típico de una gráfica de Tafel [106]. 29
Figura 11 Proceso de fotodegradación [108]. 31
Figura 12 Curva típica de calibración [108]. 32
Figura 13 Patrones de difracción de la mezcla de CuO, NiO y ZnO después de recocido a 200°C y 500°C [113]. 34
Figura 14 Análisis mediante microscopia electrónica de barrido de los productos de la síntesis de CuO-NiO-ZnO [113]. 35
Figura 15 Estudio de integridad celular [115] en a) se muestra la bacteria de control para E. coli b) muestra la bacteria de control para S. aureus c) muestra E. coli en contacto con CuO-NiO-ZnO y d) muestra S. aureus 36
Figura 16 Análisis mediante MEB de una película de ZnO elaborada mediante inmersión química [117]. 38
Figura 17 Ángulo de contacto de los recubrimientos simple y doble sin exposición a luz UV y su posterior comportamiento después de ser expuestos a luz UV [118]. 39
Figura 18 Diagrama de flujo de la metodología de trabajo experimental. 43
Figura 19 a) fotografía de la celda utilizada para las pruebas electroquímicas, b) encapsulados de los recubrimientos de área controlada. 47
Figura 20 Fotografías de las pruebas antibacteriales, a la izquierda circulo de control con antibióticos, al centro contenido del círculo de control y a la derecha preparación del tapiz bacteriano. 48
Figura 21 Equipo de medición de mojabilidad (ángulo de contacto superficie-gota) [126]. 48
Figura 22 Reactor de luz ultravioleta para pruebas de fotodegradación. 49
Figura 23 Diagrama de flujo de la metodología de las simulaciones. 50
Figura 24 Diagrama de relación entre herramientas utilizadas y resultado. 51
Figura 25 Estructuras cristalinas: a) óxido de cobre (II), b) óxido de níquel (II) y c) óxido de zinc. 51
Figura 26 Espectros de difracción de los precursores puros (CuO, NiO y ZnO). 54
Figura 27 Espectros de difracción de las mezclas de óxidos. 55
Figura 28 Gráfica del tamaño promedio de cristalito de cada muestra. 56
Figura 29 Micrografías de las mezclas de óxidos obtenidas por molienda de alta energía. 57
Figura 30 Distribuciones de tamaños de partículas. 58
Figura 31 Micrografías obtenidas mediante MEB de los recubrimientos. 60
Figura 32 Estudios topográficos de los recubrimientos sobre acero, obtenidas por microscopia de fuerza atómica 61
Figura 33 Espesor y composición para cada una de las muestras. 63
Figura 34 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M1. 67
Figura 35 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M2. 68
Figura 36 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M3. 68
Figura 37 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M4. 69
Figura 38 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M5. 69
Figura 39 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M6. 70

Figura 40 Pruebas antibacteriales con Mannheimia haemolytica (Gram-) para recubrimientos con substrato de vidrio para la primera fila, con substrato de acero para la segunda fila y a la derecha circulo de control. 72
Figura 41 Pruebas antibacteriales con Staphylococcus aureus (Gram+) para recubrimientos con substrato de vidrio para la primera fila, con substrato de acero para la segunda fila y a la derecha circulo de control. 72
Figura 42 Pruebas antibacteriales con mezclas de óxidos (polvos), a la derecha circulo de control. 73
Figura 43 Pruebas antibacteriales con mezclas de óxidos (polvos), a la derecha circulo de control. 73
Figura 44 Gráfica de fotodegradación de azul de metileno para los diferentes recubrimientos. 75
Figura 45 Parámetros y porcentaje máximo de fotodegradación para cada una de las muestras: a) Rugosidad, b) Ancho de banda prohibida, c) Energía de Urbach. 76
Figura 46 Comparativa de los máximos porcentajes de fotodegradación alcanzados para azul de metileno en 4 horas con los recubrimientos de CuO, NiO y ZnO. 77
Figura 47 Porcentajes de fotodegradación del trabajo actual contra [118] (AD: fotólisis, ZnO(R): recubrimiento de nanovarillas, ZnO(C): recubrimiento texturizado) 78
Figura 48 Mediciones de mojabilidad para los recubrimientos y sustratos: a vidrio, b* acero bajo carbono, c* acero inoxidable, M1 a M6 recubrimientos sobre acero. 79*
Figura 49 Estructuras cristalinas de: A) ZnO, B) $Zn(NiO_2)_2$, C) NiO, D) $Zn(CuO_2)_2$, F)CuO , G) Ni_3O_4 , H) Cu_2O_3 , I) Cu_2O. 83
Figura 50 Propiedades mecánicas para cada una de las muestras calculadas a partir de las constantes de Lame. 93
Figura 51 Comparativas de las propiedades mecánicas a partir de las aproximaciones RHV. 94

Índice de tablas

Tabla 1 Principales parámetros de los óxidos precursores. 10
Tabla 2 Panorama general de la síntesis y caracterización para CuO, NiO y ZnO. 15
Tabla 3 Composiciones propuestas para los recubrimientos. 44
Tabla 4 Parámetros utilizados para el equilibrio del sistema en el módulo Forcite. 52
Tabla 5 Parámetros para el cálculo de las propiedades mecánicas. 52
Tabla 6 Parámetros para el cálculo de los espectros de difracción de rayos X. 53
Tabla 7 Parámetros utilizados para la simulación de DMol3 para los compuestos estables. 53
Tabla 8 Tamaños promedio de cristalito. 56
Tabla 9 Comparativa de composiciones obtenidas y esperadas 59
Tabla 10 Comparativa de caracterizaciones de microscopia de fuerza atómica de los recubrimientos. 62
Tabla 11 Mediciones de espesor de los recubrimientos por perfilometría 63
Tabla 12 Valores de los anchos de banda prohibida de cada muestra, obtenidos mediante las gráficas de Tauc. 66
Tabla 13 Resumen de los resultados de las pruebas electroquímicas para los recubrimientos. 70
Tabla 14 Acumulado de las mediciones de los halos de inhibición para las mezclas de óxidos. 74
Tabla 15 Acumulado de mediciones de ángulo de contacto. 80
Tabla 16 Acumulado de posibles compuestos organizados por tipo de compuesto 82
Tabla 17 Reacciones interfaciales simuladas para los compuestos estables del sistema CuO-NiO-ZnO. 85
Tabla 18 Estructuras cristalinas y su representación en el espacio reciproco y diagramas de bandas de los compuestos estables simulados 86
Tabla 19 Cálculo de ancho de banda prohibida de los compuestos estables mediante los funcionales GGA+U y PBEsol. 88
Tabla 20 Comparativa de valores de ancho de banda prohibida frente a los valores experimentales. 88
Tabla 21 Comparativa de valores teóricos calculados mediante TFD para el óxido de zinc. 89
Tabla 22 Modelos atomísticos y espectros de simulación generados mediante simulación. 90
Tabla 23 Resultados de las propiedades mecánicas calculadas a partir de las constantes de Lame. 93
Tabla 24 Resultados de las propiedades mecánicas calculadas a partir de las consideraciones RHV. 94

Resumen

Estudio del sistema CuO-NiO-ZnO para la aplicación como recubrimiento multifuncional para acero

Javier Covarrubias-Garcia

Diversos materiales en la industria se encuentran expuestos a entornos agresivos con presencia de especies reactivas que ocasionan corrosión y erosión de la superficie, disminuyendo así el tiempo de vida útil de los componentes o dispositivos. Frente a estos casos es común realizar tratamientos superficiales o recubrimientos con materiales que suelen ser más resistentes a la oxidación, corrosión y desgaste, así como mejores aislantes térmicos [1]. Dos factores clave que influyen en la elección del material a usarse como recubrimiento, son la composición y el método de depósito, ya que de ellos dependerá principalmente su desempeño.

En este trabajo se elaboraron recubrimientos de CuO-NiO-ZnO depositados sobre sustratos metálicos de acero ferrítico y vidrio, por pulverización catódica asistida por magnetrones y radiofrecuencia, evaluando el efecto de la adición de diferentes concentraciones de CuO y NiO al ZnO. Las características estructurales, morfológicas, ópticas, eléctricas y espesores se obtuvieron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, SEM, UV-vis y perfilometría. Adicionalmente se evaluó la resistencia a la corrosión, mojabilidad, actividad fotocatalítica y antibacteriana de los recubrimientos, mediante pruebas electroquímicas, medición del ángulo de contacto, pruebas de degradación de azul de metileno bajo luz visible y pruebas de crecimiento homogéneo sobre medio de cultivo, respectivamente. Los recubrimientos fabricados presentaron un incremento de hasta 93.9% en su resistencia a la corrosión, 71% en su actividad antibacteriana, 33.4% en su ángulo de contacto con el agua y 36.3% en la capacidad de fotodegradar azul de metileno en presencia de luz UV, demostrando con ello una mejora de las propiedades debido a la combinación de CuO, NiO y ZnO en un recubrimiento.

Palabras clave: pulverización catódica, recubrimientos multifuncionales, antibacterial, anticorrosivo, autolimpiante.

Abstract

Study of the CuO-NiO-ZnO system for application as a multifunctional coating for steel

Javier Covarrubias-Garcia

Various materials in industry are exposed to aggressive environments with the presence of reactive species that cause corrosion and surface erosion, thus reducing the lifetime of components or devices. In these cases, it is common to perform surface treatments or coatings with materials that are usually more resistant to oxidation, corrosion, and wear, as well as better thermal insulators [1].

Two key factors for the choice of the material to be used as a coating are the composition and the deposition method since their performance will depend mainly on them. In this work, CuO-NiO-ZnO coatings deposited on ferritic steel and glass metallic substrates were produced by magnetron and radiofrequency assisted sputtering, varying the concentration of each oxide.

Structural, morphological, optical, electrical and thickness characteristics were obtained by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, SEM, UV-vis and profilometry. Additionally, the corrosion resistance, wettability, photocatalytic and antibacterial activity of the coatings were evaluated by electrochemical tests, contact angle measurement, MB degradation tests under visible light and tapestry tests, respectively.

In this work, CuO-NiO-ZnO coatings deposited on metal substrates of ferritic steel and glass, by magnetron-assisted sputtering and radiofrequency, were produced, evaluating the effect of adding different concentrations of CuO and NiO to ZnO. The structural, morphological, optical, electrical and thickness characteristics were obtained by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, SEM, UV-vis and profilometry. Additionally, the corrosion resistance, wettability, photocatalytic and antibacterial activity of the coatings were evaluated through electrochemical tests, contact angle measurement, MB degradation tests under visible light and homogeneous growth tests on culture medium, respectively. The manufactured coatings showed an increase of up to 93.9% in their resistance to corrosion, 71% in their antibacterial activity, 33.4% in their contact angle with water and 36.3% in the ability to photodegrade methylene blue in the presence of UV light, thereby demonstrating improved properties due to the combination of CuO, NiO and ZnO in one coating.

Keywords: sputtering, multifunctional coatings, antibacterial, anticorrosive, self-cleaning.

Capítulo 1. Introducción

Debido a la alta disponibilidad de minerales ferrosos y a sus excelentes propiedades mecánicas, las aleaciones de hierro han sido utilizadas en aplicaciones para la fabricación de componentes industriales, aeronáuticos, automotrices, electrodomésticos, entre otros, sin embargo, el hierro se corroe con facilidad lo que lo inutiliza y crea la necesidad de recubrirlo o modificarlo para alargar su vida útil.

Los daños por corrosión a nivel mundial suponen pérdidas por 2.5 trillones de dólares según el estudio de 2016 titulado: "Medidas Internacionales de Prevención, Aplicación y Economía de la Tecnología de la Corrosión" [2] realizado por la NACE (National Association of Colleges and Employers). Algunas de las razones por las cuales tiene este costo son: la necesidad de remplazar los componentes o inclusive maquinaria completa, los paros de producción que suscitan estos remplazos y los accidentes debido a los fallos que incluso llegan a costar vidas.

La necesidad de recubrir las aleaciones de hierro ha estado presente durante muchos años y se ha experimentado con innumerables técnicas y materiales. Cada componente y cada aplicación tiene sus retos específicos de protección ante el medio en el que se encuentra y la función a la que está sujeto el componente. Para elegir un recubrimiento adecuado se tienen que considerar factores como la disponibilidad del material para recubrir, la compatibilidad sustrato-recubrimiento, el impacto ambiental, las propiedades intrínsecas del material entre muchos otros factores.

Este trabajo está motivado por la necesidad de proteger la superficie del acero, para ello, en la presente investigación se propone el tema: estudio del sistema óxido de cobre (II)-óxido de níquel (II)-óxido de zinc (CuO-NiO-ZnO) para elaboración de recubrimientos multifuncionales (antibacteriales, anticorrosivos y autolimpiantes) para acero. Las características individuales de estos óxidos los hacen candidatos ideales para la elaboración de un recubrimiento y la técnica de pulverización catódica provee la posibilidad de lograr un recubrimiento homogéneo y compacto.

Para analizar este sistema es necesario mencionar sus propiedades individuales y los estudios que demuestran su sinergia; debido a esta sinergia sus propiedades se ven magnificadas cuando están combinados: los tres óxidos son resistentes a la corrosión, las aleaciones de níquel y cobre son ampliamente utilizadas en ambientes marinos por su resistencia intrínseca a esas condiciones, por otra parte la eficiencia anticorrosiva del óxido de zinc está demostrada en los recubrimientos fabricados por galvanizado. Adicionalmente estos tres óxidos tienen actividad fotocatalítica y antibacterial demostrada en varios estudios.

La investigación de esta problemática se realizó por el interés de conocer el efecto de adiciones de óxido de cobre (II) y óxido de níquel (II) al óxido de zinc con el fin de mejorar las características y las funciones de este sistema como recubrimiento. Por otra parte, surge el interés industrial para este tipo de recubrimientos por las ventajas que ofrece comparativamente con otros tipos de recubrimientos basados en óxidos como lo son: la obtención de recubrimientos sin porosidad, el poder controlar el espesor con precisión nanométrica y no utilizar agua para el proceso de depósito.

En cuanto a la metodología utilizada se definieron cinco composiciones variando la cantidad de óxido de cobre (II) y óxido de níquel (II). Los blancos se hicieron a partir de óxidos obtenidos por precipitación los cuales posteriormente se mezclaron mediante molienda de alta energía y se fijaron con tritón x-100 a una oblea de cobre siguiendo la metodología utilizada por miembros anteriores del grupo de investigación. Posteriormente se realizaron los recubrimientos en un equipo de pulverización catódica asistida por magnetrones y radiofrecuencia.

Se realizaron ciento veintiséis recubrimientos, lo que corresponde a veintiún recubrimientos de cada composición definida: doce sobre vidrio y nueve sobre acero ferrítico. Las composiciones propuestas fueron:

1. 100% óxido de zinc con identificador M1
2. 90% óxido de zinc y 10% óxido de níquel (II) con identificador M2
3. 90% óxido de zinc, 3% óxido de cobre (II) y 7% óxido de níquel (II) con identificador M3
4. 90% óxido de zinc, 5% óxido de cobre (II) y 5% óxido de níquel (II) con identificador M4
5. 90% óxido de zinc, 7% óxido de cobre (II) y 3% óxido de níquel (II) con identificador M5
6. 90% óxido de zinc y 10% óxido de cobre (II) con identificador M6

Estos recubrimientos se caracterizaron por diferentes técnicas y se evaluó su funcionalidad en 4 aspectos: resistencia a la corrosión, inhibición antibacteriana, mojabilidad y capacidad de fotodegradación; evaluadas mediante pruebas electroquímicas, el método de crecimiento homogéneo sobre medio de cultivo, medición del ángulo de contacto y pruebas fotocatalíticas para degradación de azul de metileno (MB) en presencia de luz ultravioleta respectivamente.

Adicionalmente, los sistemas se estudiaron mediante simulación, utilizando teoría del funcional de la densidad (TFD o DFT por sus siglas en inglés) con el fin de conocer los posibles compuestos resultado de la interacción de los tres óxidos precursores, así como sus diagramas de bandas y su ancho de banda prohibida teórico. También se utilizó la técnica de dinámica molecular para el cálculo de algunas de sus propiedades mecánicas: módulo de Young, módulo de corte, módulo de volumen y relación de Poisson, por diferentes aproximaciones.

La estructura del presente trabajo de investigación se realizó de la siguiente manera: en el capítulo 2 se describen las superficies antibacteriales, anticorrosivas y autolimpiantes, así como una descripción general de los óxidos empleados CuO, NiO y ZnO, sus principales aplicaciones, sus métodos de síntesis y sus caracterizaciones. Adicionalmente se enlistan las bases teóricas para las técnicas de caracterización y simulación.

Posteriormente, en el capítulo 3 se presentan los antecedentes sobre las aplicaciones del sistema de estos tres óxidos en conjunto. En el capítulo 4 se presenta el desarrollo experimental y subsiguientemente, en el capítulo 5 se presentan los resultados y su discusión. Finalmente, en los capítulos 6 y 7 se presentan las conclusiones del trabajo y los trabajos futuros sugeridos.

1.1 Objetivos de la investigación

1.1.1 Objetivo general

Depositar, caracterizar y evaluar recubrimientos de ZnO-NiO-CuO obtenidos mediante la técnica de pulverización catódica asistida por radiofrecuencia y magnetrones con el fin de desarrollar superficies que presenten actividad fotocatalítica, antibacteriana, autolimpiante y anticorrosiva.

1.1.2 Objetivos específicos

- Conocer las propiedades estructurales y de superficie de los recubrimientos mediante caracterizaciones por microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos x (DRX), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).
- Comparar el efecto de la incorporación de NiO y CuO en diversas concentraciones, sobre las propiedades y funcionalidad de recubrimientos de ZnO.
- Evaluar la resistencia a la corrosión en medio salino mediante pruebas electroquímicas.
- Evaluar el comportamiento superficial del recubrimiento en contacto con el agua mediante pruebas de mojabilidad.
- Evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno bajo luz UV.
- Evaluar la capacidad de inhibición de crecimiento bacteriano mediante pruebas de crecimiento homogéneo sobre medio de cultivo.
- Estudiar el sistema CuO-NiO-ZnO mediante simulación en dinámica molecular y teoría del funcional de la densidad.

1.2 Justificación de la investigación

Diversos materiales en la industria se encuentran expuestos a entornos agresivos con presencia de especies reactivas que ocasionan corrosión y erosión de la superficie, disminuyendo así el tiempo de vida útil de los componentes o dispositivos. Frente a estos casos es común realizar tratamientos superficiales o recubrimientos con materiales que suelen ser más resistentes a la oxidación, corrosión y desgaste. Por otra parte, el ZnO, NiO y CuO son materiales que por separado presentan respectivamente propiedades antibacteriales, autolimpiantes y anticorrosivas.

Por lo que en este trabajo se plantea la fabricación de recubrimientos de ZnO-NiO-CuO mediante la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrones y radiofrecuencia, estudiando principalmente el efecto de la incorporación de diferentes concentraciones de NiO y CuO al ZnO. Se espera que haya una sinergia en dichos materiales que permita mejorar las propiedades que cada material tiene por separado, resultando en recubrimientos multifuncionales que eviten la proliferación de bacterias, inhibición de los procesos de corrosión superficial y al mismo tiempo presenten superficies autolimpiables.

Como complemento al trabajo experimental, investigaciones recientes han demostrado que mediante simulación se puede estudiar sistemas multicomponentes con la posibilidad de vislumbrar sus cambios y explorar sus propiedades fisicoquímicas con resultados similares a los experimentales. Por lo cual, en el presente trabajo, se propone el uso de simulaciones utilizando TFD y dinámica molecular para la determinación de las propiedades mecánicas, análisis de la difusión en el sistema CuO-NiO-ZnO, intercambios atómicos y reacciones interfaciales. Estas técnicas permitirán simular las diferentes composiciones sin interferencia de condiciones intrínsecas de la fabricación de cerámicos como son la porosidad y la morfología.

Capítulo 2. Marco teórico

En este capítulo se realizó una revisión bibliográfica de las investigaciones previas a los óxidos precursores (CuO, NiO y ZnO): las aplicaciones, las rutas de síntesis y las caracterizaciones realizadas a los precursores y recubrimientos para determinar su morfología, ancho de banda prohibida, espesor, composición y rugosidad, así como las bases teóricas utilizadas para estas técnicas de caracterización. Adicionalmente, se incluyen las bases teóricas que se utilizan para la simulación de los materiales.

Los tres óxidos metálicos qué conformarán los recubrimientos serán: el óxido de cobre (II), el óxido de níquel (II) y el óxido de zinc, estos óxidos poseen propiedades deseables para una superficie como lo son la actividad antibacteriana [3] [4] [5], función autolimpiante (hidrofóbicas y fotocatalíticas) [6] [7] [8] y la resistencia a la corrosión [9] [10] y a su vez la mezcla de estos tres óxidos tienen relevancia en muchas aplicaciones qué se mencionarán posteriormente en la visión general para cada uno de los óxidos y combinaciones generados a partir de estos tres óxidos.

En el estudio de las superficies se describe que, en un cuerpo sólido, la superficie (considerada como las ultimas capas atómicas) se diferencia del resto del material debido a los fenómenos que ocurren al terminar la periodicidad del sistema, ya que los átomos superficiales carecen de ciertos enlaces e influencia de otros átomos en ciertas direcciones [11] [12] y el material tiende a reestructurarse y reaccionar con el medio, diferenciándose así, de las propiedades en el volumen del sólido; de ahí la importancia de recubrir ciertos materiales para evitar interacciones no deseadas como la del hierro con el oxígeno.

Puesto que la superficie es la capa que está expuesta al ambiente, en ciertos materiales y situaciones es necesario recubrirla con capas de otro material que tenga propiedades diferentes al material base. Principalmente se pueden clasificar dos tipos de recubrimientos: los funcionales (que presentan alguna característica que mejora el desempeño) y los estéticos (que mejoran el aspecto visual), para la presente propuesta de investigación son relevantes los recubrimientos funcionales ASA por sus siglas en inglés (Antibacterial, Selfcleaning y Anticorrosive) las cuales se describen a continuación:

2.1 Superficies antibacteriales

Son superficies que funcionan para prevenir o limitar el crecimiento y proliferación de bacterias [13]; en cuanto a los fenómenos que proveen esta cualidad a la superficie de los materiales se pueden distinguir principalmente dos:

1) El efecto bacteriostático en el cual el material genera una lesión metabólica en los patógenos que es reversible tras la eliminación o la neutralización del material [14].
2) El efecto bactericida el cual es un mecanismo que afecta a las estructuras celulares vitales o la función celular [14].

Cada material tiene sus propios mecanismos para lograr algunos de estos dos efectos, como ejemplo se sugieren las nanopartículas de plata, pues cuenta con varias teorías para explicar su función antibacterial, entre las investigaciones que se han realizado en cuanto a este material se postulan diversas teorías que sugieren 4 diferentes mecanismos [15]: el primero propone la liberación gradual de iones de plata que inhiben la producción de adenosín trifosfato (ATP) y la replicación del ADN, el segundo atribuye que el efecto antibacterial es debido a que las nanopartículas de plata generan un daño directo a la membrana celular , el tercer mecanismo postula que las partículas de plata genera especies reactivas de oxígeno que generan estrés oxidativo lo que provoca posteriormente la muerte celular y por último se apunta hacia una acumulación en la membrana celular de la bacteria que ocasiona daño a las células mediante la interrupción del crecimiento y de algunas funciones metabólicas.

Por otro lado, se conjetura que el óxido de zinc produce especies reactivas de oxígeno y libera iones de zinc, dando como resultado un amplio espectro de actividad antibacteriana, antiviral y antifúngica, un mecanismo similar al del cobre, en cuyo caso se liberan iones de este metal, los cuales pueden dañar la membrana celular, entrar en las células y alterar su función enzimática lo que conduce a la muerte de las bacterias [3] [4]. Adicionalmente a los ejemplos anteriores, el dióxido de titanio presenta actividad antibacterial asociada a la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés) con altos potenciales oxidativos producidos debido a la carga generada por la irradiación fotoinducida en presencia de O_2, estas especies afectan las células bacterianas logrando aniquilarlas [16].

2.2 Superficies anticorrosivas

Son superficies que proveen suficiente protección para retardar o inhibir el inicio o la propagación de las reacciones de degradación en el material base [17]. Para la función anticorrosiva el inhibidor de corrosión depende de 2 factores; el primero es el material que va a ser protegido y el segundo son los agentes corrosivos de los que se busca proteger. Para el caso de los metales, los mecanismos que reducen la corrosión son aquellos que reducen la difusión de los iones a la superficie metálica, que incrementan la resistencia eléctrica de la superficie o que incrementan la polarización anódica o catódica y se pueden clasificar en inorgánicos, orgánicos aniónicos y orgánicos catiónicos. Estos inhibidores buscan proteger a los metales de ácidos, bases, agua con diferentes sales y compuestos orgánicos [18]. Para el caso de los polímeros (menos susceptibles a ataques químicos) se busca proteger a estos materiales de la degradación provocada por la radiación solar (que descompone las cadenas poliméricas y produce radicales libres) y el mecanismo consiste en el bloqueo de los rayos que producen la corrosión [19].

Dentro de las superficies anticorrosivas también se pueden incluir aquellas que se pueden autorreparar, pues son superficies con la capacidad de utilizar material de capas atómicas no dañadas para reparar daños menores en las capas superficiales [20], dependiendo del material es el mecanismo que se suscita para la reparación del daño. Los principales grupos son: los polímeros (con autorreparación por redes supramoleculares de curación autónoma o redes

supramoleculares activadas por la temperatura), los compósitos (con autorreparación vascular o mediante microencapsulados de autocuración), recubrimientos (autorreparación por interdifusión molecular o agentes encapsulados), concretos (activación por agentes microencapsulados) y cerámicos (reacción de oxidación activada por temperatura) [21].

2.3 Superficies autolimpiantes

La autolimpieza es la capacidad de una superficie para mantenerse libre de contaminación como lo son las partículas o líquidos indeseables [22]; esta propiedad es resultado de la rugosidad y la energía superficial. Como resultado de estas dos características del material se puede suscitar alguno de los dos fenómenos conocidos como hidrofobicidad e hidrofilicidad, dichos fenómenos modifican la interfase sólido-liquido-aire lo que permite que se arrastren las partículas indeseadas como se muestra en la figura 1 [23].

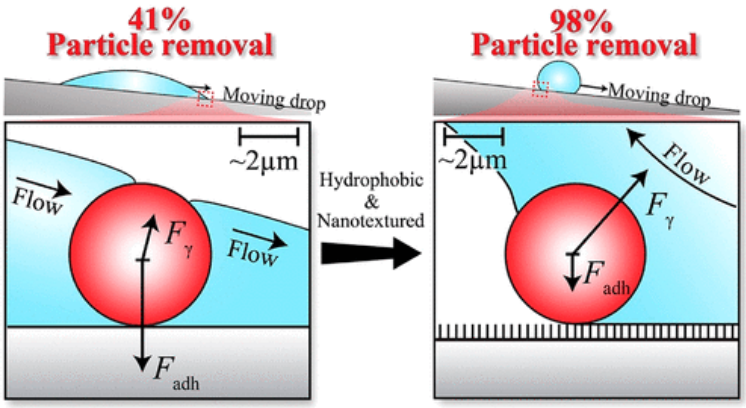


Figura 1 Remoción de partículas de polvo mediante gotas de agua en una superficie de silicio sin tratar y en una superficie de silicio nanotexturizada [23].

Otra vertiente de la autolimpieza es la degradación de los contaminantes, que ocurre cuando la luz de cierta longitud de onda incide sobre materiales con anchos de banda prohibida específicos, como es el caso del TiO_2, donde la absorción de fotones de luz crea portadores de carga fotogenerados (hueco en la banda de valencia <h_{bv}^+> y electrón en la banda de conducción <e_{bc}^->) como se muestra en la ecuación 1.

Los huecos fotogenerados en la banda de valencia se difunden a la superficie del TiO_2 y reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas, formando radicales hidroxilos OH• como se muestra en la ecuación 2. Los huecos fotogenerados y los radicales hidroxilos oxidan las moléculas orgánicas en la superficie del TiO_2.

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2\,(h_{bv}^+ + e_{bc}^-) \qquad \text{Ecuación 1}$$

$$h_{bv}^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH\bullet \qquad \text{Ecuación 2}$$

Mientras tanto, los electrones de la banda de conducción participan en procesos de reducción, que suelen reaccionar con el oxígeno molecular para producir aniones radicales superóxido $(O_2)^-$ como se muestra en la ecuación 3, logrando así la degradación de los contaminantes presentes en la superficie [24]. Las funciones antes mencionadas son dependientes del arreglo atómico, la energía libre en el cristal y el ancho de banda prohibida, derivado de esto, sus valores tienen que estar en rangos específicos para que la superficie tenga la facultad de fotodegradar contaminantes y autolimpiarse [25].

$$e_{bc}^{-} + O_2 \rightarrow O_2 \bullet^{-} \qquad \text{Ecuación 3}$$

2.4 Visión general de óxidos precursores: CuO, NiO y ZnO

El óxido de cobre (II), el óxido de níquel (II) y el óxido de zinc son los materiales que se utilizarán para fabricar los recubrimientos con las funciones previamente descritas debido a la sinergia que hay entre estos materiales y sus propiedades. Algunos parámetros importantes se recopilan en la tabla 1, con el fin de comparar sus características.

Tabla 1 Principales parámetros de los óxidos precursores.

Parámetro	CuO	Referencia	NiO	Referencia	ZnO	Referencia
Apariencia	Sólido negro/marrón	[26]	Sólido verde	[26]	Sólido blanco	[26]
Masa molar (g/mol)	79.545	[26]	74.6928	[26]	81.406	[26]
Estructura	Monoclínica	[27]	Cúbica	[28]	Hexagonal	[29]
Densidad (g/cm³)	6.315	[30]	6.67	[30]	5.606	[26]
ΔG (kJ/mol)	-129.704	[31]	-211.71	[31]	-320.5	[31]
ΔH (kJ/mol)	-156	[26]	-240	[26]	-350	[26]
Punto de fusión (°C)	1,326	[32]	1,955	[30]	1974	[26] [33]
Punto de ebullición (°C)	2000	[26]	2732	[26]	2360	[26]
Ancho de banda prohibida (eV)	1.2	[34] [35] [36] [37]	3.6	[38]	3.3	[39]
Susceptibilidad magnética (cm³/mol)	$238.9 \cdot 10^{-6}$	[26]	$660.0 \cdot 10^{-6}$	[26]	$-27.2 \cdot 10^{-6}$	[26]
Afinidad electrónica (eV)	3	[40]	1.46	[41] [42]	2	[43]

Entre los diferentes usos que tienen estos óxidos destacan sus aplicaciones en dispositivos electrónicos (como sensores de gases, pantallas táctiles, biosensores, sensores ópticos, electrodos, microbaterias, dispositivos electrocrómicos, etcétera) nanopartículas antibacteriales, recubrimientos, capas catalizadoras, fotocatalizadores, entre otros. A continuación, se muestra una revisión de las aplicaciones para cada óxido, así como las combinaciones de estos:

2.4.1 Óxido de cobre (II)

El óxido de cobre (II) (CuO) ha sido estudiado por diversos investigadores, encontrándose que este material posee las siguientes propiedades:

• Antifúngicas mostrando una zona de inhibición de 5, 7.5 y 8 mm para películas de concentración 1, 2 y 5%, respectivamente, estudiado por el método de difusión de disco (disc-diffusion method) [44],

• Fotocatalíticas para la conversión y adsorción de CO_2 para aplicaciones en generación de combustibles solares (solar fuels) logrando convertir CO_2 en HCOH en presencia de luz visible emitida por un LED blanco [45],

• De capa protectora en acero ferrítico AISI 430 para aplicaciones en interconexión de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) obteniendo una prevención efectiva contra la corrosión y evita la difusión del cromo en el acero [46],

•Antivirales logrando reducir la infectividad por SARS-CoV-2 en un 99.8% en 30 minutos y en 99.9% en 1 hora comparado con un substrato de vidrio sin recubrimiento conservando sus propiedades por al menos 5 meses y no modificando su espesor al contacto con etanol (70%) o cloro (3%) [47]

•Antibacterial pues gracias a la superficie superhidrofóbica creada por este material se logró que la adhesión de las bacterias *Escherichia coli* fuera de 3.2 células por centímetro cuadrado, además, la superficie siguió siendo antibacterial después de una prueba de impacto con arena denotando su resistencia a la abrasión [48].

Además, con este material es posible fabricar recubrimientos transparentes, lo que permite que sean aplicados a biosensores, microfluidos, dispositivos bioópticos, instalaciones domésticas, lab-on-chips y dispositivos de pantalla táctil [48] [49].

2.4.2 Óxido de níquel (II)

Las aplicaciones del óxido de níquel (NiO) son variadas, pues se han fabricado recubrimientos, capas catalizadoras, capas antiferromagnéticas y transparentes, capas conductoras tipo p y además se ha utilizado como componente de cerámicas, pigmentos o adhesivos. Adicionalmente, también se emplea como material para sensores de temperatura o gas y como compuesto parte de microbaterías o electrodos [50] [51].

Retomando su uso como recubrimiento, este material provee de una protección efectiva contra la corrosión, demostrando su efectividad como recubrimiento de acero inoxidable SS 304L en pruebas en cámara con niebla salina por más de 390 horas [52]. Se pueden obtener recubrimientos superhidrofóbicos, los cuales incrementan el ángulo de contacto del agua de 87° (para cobre sin recubrir) a 163° (en presencia del recubrimiento), y mejora la resistencia a la corrosión del substrato de cobre en un 30% en pruebas controladas de corrosión [53].

En otras vertientes de la aplicaciones de este material, se ha utilizado como material de recubrimientos electrocrómicos exponiendo en curvas ciclovoltamétricas típicas de NiO un

cambio reversible en la transmitancia correspondiente a la oxidación y reducción del níquel hidróxido β [54] [55] y también se ha utilizado como nanopartículas antibacteriales que son efectivas para *Staphylococcus aureus,* las cuales fueron evaluadas mediante el método de difusión de disco [56].

2.4.3 Óxido de zinc

El uso del óxido de zinc es muy común como emoliente protector y astringente cutáneo [57], el cual se adiciona en productos tópicos con el fin de inhibir el crecimiento de microorganismos. Adicionalmente, como aditivo en materiales es usado en cerámicas, vidrios, pinturas, ferritas, adhesivos, pigmentos y en aplicaciones en agricultura [58].

En las últimas décadas ha cobrado relevancia como semiconductor II-VI, por ser transparente a la luz visible, biocompatible y bioseguro [59], y en el campo de los recubrimientos se han fabricado superficies superhidrofóbicas, exhibiendo un ángulo de contacto con el agua de 154° y antibacteriales utilizando nanocatálisis dando como resultado una alta actividad contra *K. pneumonia* y otras bacterias tanto *Gram+,* como *Gram-* [60].

Adicionalmente este óxido se utilizó en un caso de implantes dentales y ortopédicos donde se probaron sus propiedades antibacteriales y de biocompatibilidad en conjunto con aleaciones TiZrNb formando un recubrimiento cerámico estable [61] e inclusive su uso en substratos textiles ha sido reconocido por dotar a la fibra textil de autolimpieza, protección UV, retardar la flama, hidrofobicidad, actividades fotocatalíticas y antimicrobianas, aislamiento térmico y conductividad eléctrica [62].

2.4.4 Sistema de óxido de cobre (II) y óxido de zinc

E sistema binario de óxido de cobre (II) y oxido de zinc (CuO-ZnO) ha sido estudiado y utilizado en variadas aplicaciones como por ejemplo: la síntesis de un nanocomposito mediante la técnica sol-gel aplicado en plantillas, en la cual se ha mostrado actividad antibacterial superior al del ZnO aislado, pues la concentración inhibitoria mínima para el ZnO aislado es: 0.625 mg/ml para *E. coli* y *S. aureus*, 5 mg/ml para *Salmonella*, 20 mg/ml para *B. cereus* y para *P. aeruginosa* >20 mg/ml, mientras que el resultado del nanocomposito de CuO-ZnO es: 0.313 mg/ml para *S. aureus* y *Salmonella*, 0.625 mg/ml para *E. coli*, *B. cereus* y 5 mg/ml *P. aeruginosa* [63].

En otro estudio el nanocomposito demostró el cambio de sus propiedades pues mediante DR-UV se mostró que el compuesto CuO-ZnO tiene un ancho de banda prohibida de 2.28 eV (media). El análisis de superficie mostró que el CuO-ZnO tiene un área superficial de 23.20 m^2/g (media). FTIR reveló que la vibración del ZnO se observó en 432.05cm^{-1}, mientras que la del CuO es 524.64 cm^{-1} y 594.06 cm^{-1}. El análisis SEM-EDX mostró que el ZnO conserva una estructura hexagonal mientras que el CuO tiene una estructura monoclínica [64].

Este sistema también ha sido utilizado para la fabricación de un diodo de heterounión p-CuO/n-ZnO (la estructura final fue ITO/n-ZnO/p-CuO/Au) fabricado por vía spin sol-gel obteniendo un comportamiento rectificador con un voltaje de encendido de 2.5 V y un factor de idealidad de

3.15 [65]. Adicionalmente al diodo de heterounión y a la aplicación antibacteriana, este sistema ha sido aplicado en catalizadores [66], sensores de gas [66], dispositivos optoelectrónicos [66], dispositivos de almacenamiento de hidrogeno [66] y aplicaciones fotocatalíticas (en sistema aislado y en sinergia con otros materiales como los nanotubos de carbono en substratos de cobre) [67] [68].

2.4.5 Sistema de óxido de cobre (II) y óxido de níquel (II)

Entre las varias aplicaciones que se reportan para este sistema (CuO-NiO), las aplicaciones de sensores y catalizadores sobresalen, pues este material es utilizado para la detección de: 2-aminofenol (por aproximación electroquímica) logrando una sensibilidad de 20.2729 x 10^{-3} µA/mMcm^2 y un tiempo de respuesta de 14.0 s [69], sulfuro de hidrógeno consiguiendo un sensor muy sensible a temperatura ambiente , logrando la detección de concentraciones de sulfuro de hidrogeno de 50 a 500 ppm a diferentes temperaturas, y su respuesta de sensibilidad máxima fue del 75.01% para dicho gas [70]. En cuanto a sensores de oxidación de glucosa, los dispositivos fabricados con este sistema lograron una sensibilidad de 1103 µA/mMcm^2 [71].

Por otro lado, este sistema fue utilizado por su actividad catalítica para la reducción de 4-nitrofenol, conservando su actividad catalítica por más de 10 ciclos a más del 95% de eficiencia [72], y en la descomposición de oxidantes fuertes como el perclorato de amonio utilizando DSC (differential scanning calorimetry). Según los resultados, utilizando este sistema, la velocidad de reacción aumenta considerablemente mientras que la energía de activación disminuye. Añadiendo un 3% de nanopartículas de CuO:NiO (1:1) al compuesto, el calor de descomposición aumenta de 769.7 J/g a 1596.5 J/g [73]. Una aplicación adicional este sistema ha sido usado para la producción de hidrogeno a partir del reformado de glicerol en solución acuosa (en presencia de TiO_2) [74].

Paralelamente este sistema ha sido investigado por su potencial antimicrobiano, antiparasitario, citotóxico en aplicaciones biomédicas alcanzando la mayor actividad antibacteriana de las nanopartículas biosintetizadas contra *P. aeuroginosa* (28 ± 1.22) y *P. vulgaris* (25 ± 1.73) [75]. Para aplicaciones de generación de energía como nanocomposito absorbente selectivo de energía solar, que según resultados tiene una absorbancia entre 85-99% y un ancho de banda prohibida entre 2.5 eV y 3.9 eV [76].

2.4.6 sistema de óxido de níquel (II) y óxido de zinc

Como sistema combinado (NiO-ZnO), el óxido de níquel (II) y el óxido de zinc han sido utilizado spara la fabricación de diodos de heterounión utilizados para la detección de señales con un voltaje de operación de entre 3 y 5 V, con el fin de detectar 2-propanol en concentraciones de 95 ppm con tiempo de respuesta y recuperación de 70 y 55 s, respectivamente, a 3 V, tolueno (en concentraciones de 95 ppm con un tiempo de respuesta y recuperación de 100 y 60 s, respectivamente, y formaldehido en concentraciones de 95 ppm con un tiempo de respuesta y recuperación de 88 y 54 s, respectivamente, [77].

También se han fabricado nanocompositos para diversas aplicaciones electrónicas: para celdas solares, obteniendo una eficiencia de 0.542% (para las celdas solares de ZnO) con la consideración de que decrece la eficiencia al incrementar el contenido de NiO a la mezcla [78], para fotodetectores UV con excelente desempeño en la detección UV autoalimentada con un pico de fotoresponsividad de 17 mA/W sin polarización en una longitud de onda de 312 nm [79] [80] [81]. Otras aplicaciones para este sistema son sensores de gas que son estables en ambientes de etanol a 200°C [82] [83], fotoelectrodos [84] y atenuadores de ondas electromagnéticas [85].

Igualmente se ha demostrado su capacidad de inhibición antibacterial mediante el método de recuento de unidades formadoras de colonias sobre placa, mostrando que el 95 y el 85% de *S. aureus* y *E. coli*, respectivamente, fueron eliminados por el nanocompuesto [86].Aunado a esto se infiere que esta inhibición bacteriana está ligada a su actividad fotocatalítica y, por ende, a su capacidad de degradación fotoasistida [87] [88].

2.5 Visión general de la síntesis y caracterización de los óxidos precursores

En la tabla 2 se resume la información de la revisión bibliográfica del panorama general de los métodos utilizados para la síntesis y caracterización de los óxidos precursores, se destaca que los depósitos por vía húmeda son los más utilizados, mientras que las caracterizaciones incluyen caracterizar la composición, la morfología, el tamaño de partícula, el espesor de las capas depositadas, la rugosidad, la transmitancia y en casos puntuales las funciones específicas como la resistencia a la corrosión, el de ángulo de contacto con el agua y la actividad antibacteriana.

Tabla 2 Panorama general de la síntesis y caracterización para CuO, NiO y ZnO.

Material	Artículo	Síntesis / depósito	Caracterización
CuO	Comprender el mecanismo antibacteriano de las nanopartículas de CuO: revelando la ruta del estrés oxidativo inducido [4]	Síntesis sonoquímica	DRX, MET
CuO	Superficies superhidrofóbicas y autolimpiantes a base de CuO/Cu [7]	Proceso de inmersión en solución combinado con fotolitografía y grabado con haz de iones de argón	Prueba de mojabilidad, MEB, EDE, DRX
CuO	Recubrimiento de CuO autolimpiante y superhidrofóbico mediante la técnica de pirólisis por pulverización con nebulizador a chorro [49]	Técnica de pirólisis por pulverización con nebulizador de chorro	Prueba de mojabilidad, DRX, Perfilometría, MEB, Microscopía láser (rugosidad superficial)

Continuación de la tabla 2 Panorama general de la síntesis y caracterización para CuO, NiO y ZnO.

Material	Artículo	Síntesis / depósito	Caracterización
NiO	Caracterización y estudios anticorrosivos de películas delgadas de óxido de níquel (II) (NiO) recubiertas de pulverización [52]	Técnica de recubrimiento por pulverización	Micro-Raman, Absorción visible UV, Espectro de fotoluminiscencia, Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), Análisis de Tafel, Potencial de circuito abierto (OCP), Prueba de corrosión por pulverización
NIO	Electrodepositación de un solo paso de películas delgadas de NiO negro superhidrofóbico [53]	Electrodepositación de un solo paso	Microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), polarización potenciodinámica
NiO	Propiedades electrocrómicas de los recubrimientos finos de NiO [54]	Deposición química en fase vapor y sistemas de reacción (Ni-O3-O2-Ar)	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), difracción de rayos X (Cu), potenciostato-galvanostato ICP-Pro, espectrómetro Uv-Vis (350-1000 nm)
NiO	Nueva síntesis sol-gel de nanopigmento antibacteriano NiO y su aplicación como recubrimiento sanitario [56]	Técnica Sol-gel, recubrimiento de resina alquídica	DRX, FTIR, UV-Vis, estudios VSM, FESEM, MET
ZnO	Producción y caracterización de tejidos recubiertos superhidrofóbicos y antibacterianos utilizando nanocatalizador de ZnO [60]	Método Sol-gel, técnica de recubrimiento por centrifugado	SEM, XRD, FTIR, Prueba de mojabilidad, Uv-vis (Transmitancia), bacterias gram positivas y gram negativas
ZnO	Biocompatibilidad y propiedades antibacteriales de los recubrimientos de óxido anódico incorporados por ZnO en aleación TiZrNb [61]	Síntesis de poliol, Oxidación electrolítica por plasma	XPS, MEB, EDX, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), método de ángulo de contacto

Continuación de la tabla 2 Panorama general de la síntesis y caracterización para CuO, NiO y ZnO.

Material	Artículo	Síntesis / depósito	Caracterización
CuO-ZnO	Nanocompuesto CuO-ZnO recubrimiento de plantilla de zapato antibacteriano sintetizado por la técnica Sol-Gel [63]	Técnica Sol-gel	DRX (Cu), MEB, MET, XPS, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS), EDX
CuO-ZnO	Síntesis de nanocompuestos CuO-ZnO y su aplicación como agente antibacteriano [64]	Técnica Sol-gel	DRX, DR-UV, SAA, FTIR, MEB-EDX
CuO-ZnO	Fabricación de diodo de heterounión p-CuO/n-ZnO mediante técnica de recubrimiento de espín sol-gel [65]	Técnica de recubrimiento de centrifugación sol-gel	DRX, Raman, UV-Vis, MEB
CuO-NiO	Óxidos mixtos CuO-NiO fabricados para la detección selectiva de 2-aminofenol por enfoque electroquímico [69]	Técnica Sol-gel	Método de medición FT-IR, XRD, MEB, Corriente vs potencial (I-V)
NiO-CuO	El sensor de película gruesa basado en nanocompuestos de óxido binario NiO-CuO para la detección aguda de vapores de gas sulfuro de hidrógeno [70]	Método de serigrafía sobre sustrato de vidrio / método de dopaje exsitu (mezcla de NiO y CuO)	MEB, MET, DRX
NiO-CuO	Conjunto de datos del sensor de película delgada de óxido mixto CuO:NiO dopado con N para la oxidación de glucosa [71]	Recubierto por centrifugación	XPS, técnica EIS, voltamperometría cíclica y cronoamperometría
NiO-CuO	Nanocompuestos electrohilados NiO/CuO con actividad catalítica superior hacia la reducción del 4-nitrofenol [72]	Técnica de electrohilado y calcinación	DRX, MEB, XPS, adsorción-desorción isotermas
CuO-NiO	Una ruta fácil de un solo paso para la producción de nanopartículas de CuO, NiO y CuO-NiO y la comparación de su actividad catalítica para la descomposición del perclorato de amonio [73]	Mediante emulsión	MEB, XRD, DLS (dispersión dinámica de luz), FT-IR

Continuación de la tabla 2 Panorama general de la síntesis y caracterización para CuO, NiO y ZnO.

Material	Artículo	Síntesis / depósito	Caracterización
CuO-NiO	CuO-TiO2 y NiO-TiO2 catalizadores de núcleo-coraza para la producción de hidrógeno a partir del reformado fotocatalítico de la solución acuosa de glicerol [74]	Método sol-gel modificado / método de deposición por precipitación (utilizando hidroxipropilcelulosa como enlazador estructural)	XDR, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS), MEB, MET, técnica de isotermas de fisisorción
CuO-NiO	Síntesis mediada por cúrcuma longa de nanopartículas híbridas bimetálicas de óxido de cobre (II), óxido de níquel (II) y Cu-Ni: caracterización y evaluación de potenciales antimicrobianos, antiparasitarios y citotóxicos [75]	Síntesis por precipitación	Espectroscopia uv, FTIR, EDX, DRX, MEB, MET, TGA (análisis termo galvanométrico)
NiO-ZnO	Preparación y caracterización de partículas nanocompuestas de ZnO/NiO para aplicaciones de celdas solares [78]	Método hidrotermal	DRX, MEB
NiO-ZnO	Heteroestructuras de NiO/ZnO p-n y sus propiedades de detección de gases para reducir la temperatura de funcionamiento [83]	Método hidrotermal y calcinación	DRX, MEB, TEM, XPS

2.6 Pulverización catódica

La pulverización catódica es un proceso en el cual una partícula energética bombardea la superficie de un objetivo con la suficiente energía para arrancar un átomo de la superficie. Para este proceso se utiliza principalmente argón como gas inerte para generar iones, los cuales se utilizan para bombardear el blanco, produciendo millones de colisiones cinéticas, lo que produce su pulverización, posteriormente las partículas expulsadas con cierta energía se desplazan hasta el substrato y se depositan hasta formar películas [89] esto se ejemplifica mediante el diagrama presentado en la figura 2 el cual fue extraído de [90].

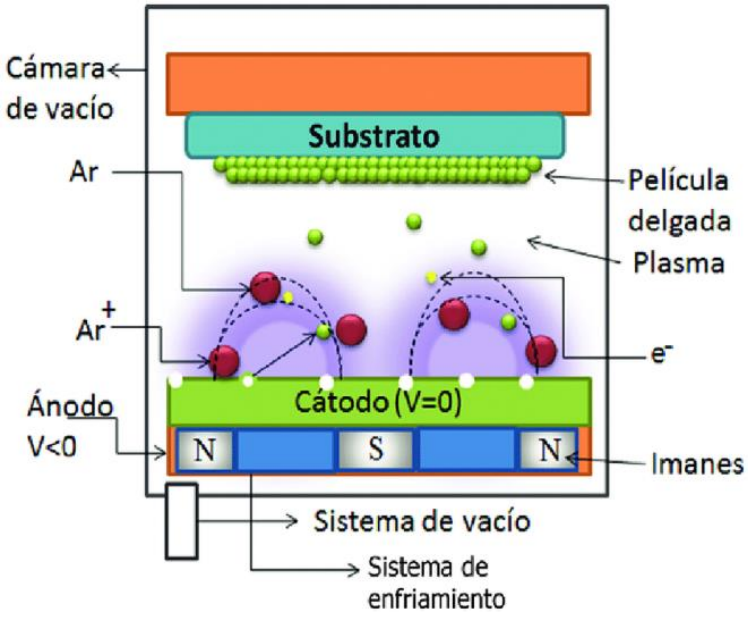


Figura 2 Diagrama esquemático del proceso de pulverización catódica [90].

2.7 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales busca determinar o cuantificar la información relevante sobre los compuestos, ya sean propiedades o funcionalidades como lo son la composición, la morfología, el tamaño de partícula, el espesor de las capas depositadas, la rugosidad, las propiedades ópticas y otras características, la determinación de estas propiedades sirve para determinar su grado de resistencia, predecir su comportamiento en determinadas situaciones o establecer su fiabilidad del compuesto y del proceso de fabricación [91].

2.7.1 Difracción de rayos X

Es técnica permite determinar la geometría de las redes cristalinas presentes en los materiales, pues la interacción de los materiales cristalinos con radiación electromagnética de cierta longitud de onda, produce difracción característica al interaccionar con varias capas atómicas. Estos rayos X difractados generan interferencias, tanto destructivas como constructivas. Derivado de esto el científico Henry Bragg propuso la ley que lleva su nombre, la cual se presenta en la ecuación 1. En esta ecuación se relaciona el ángulo de incidencia del haz de rayos X y la estructura cristalina la cual tiene una distancia entre planos definida [92].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \textit{Ecuación 1}$$

En la ley de Bragg, *n* se denomina como el orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz empleado, *d* es el espaciamiento interplanar y θ es el ángulo de incidencia. Lo antes mencionado se esquematiza en la figura 3. De esta ecuación matemática se establece que para que ocurra difracción, *n* debe ser un número entero con senθ menor o igual que 1 [93].

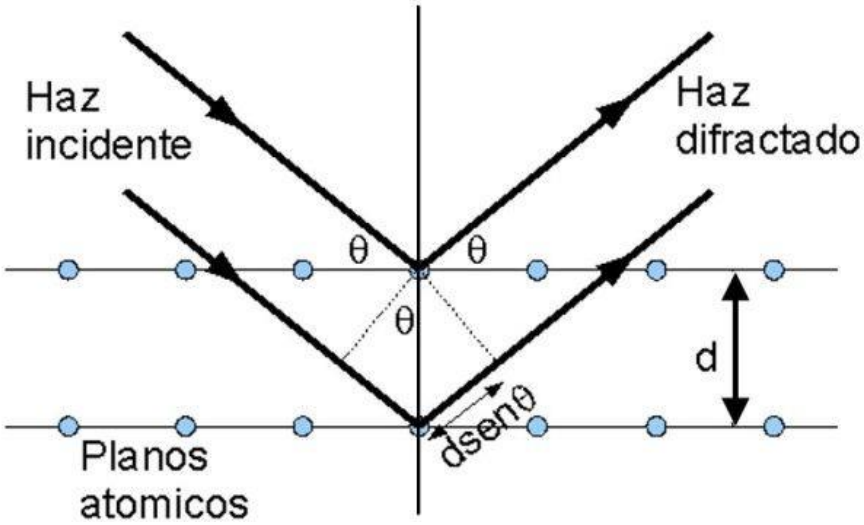


Figura 3 Esquema de difracción de rayos X [94].

2.7.2 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía

En esta técnica se utiliza un haz de electrones para formar una imagen, debido a que no se utiliza un haz de luz visible el poder de magnificación aumenta en varios ordenes de magnitud dependiendo de las características del microscopio. Estos equipos tienen: detectores de electrones retrodispersados que sirve para obtener la composición y topográficas de las muestras, detectores de electrones secundarios que ayudan a obtener imágenes de mejor calidad y detectores de energía dispersiva los cuales colectan los rayos x generados de la interacción de al con la muestra lo que permite un análisis de distribución de elemento y algunos análisis semicuantitativos [95].

En la técnica de MEB, la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido se realiza secuencialmente sobre una pequeña zona. Esta zona es la que se visualiza amplificada en la imagen final. A medida que el haz recorre la muestra, la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante y la señal detectada puede ser entonces analizada, amplificada y procesada [96].

Por otro lado, el análisis de los rayos X característicos, que son emitidos por las muestras al ser impactadas por el haz de electrones de alta energía, permite la identificación de los elementos que las componen. La identificación de estos elementos presentes se basa en la determinación de las energías o de las longitudes de onda de los fotones característicos emitidos. Ambas magnitudes caracterizan mediante la radiación emitida por los elementos presentes en la muestra y están relacionadas por la ecuación 2:

$$E\ (keV) = \frac{12.398}{\lambda\ (\text{Å})} \qquad \textit{Ecuación 2}$$

Para la determinación de la composición en función de la longitud de onda de los fotones, se hace incidir radiación sobre una familia de planos de un cristal. Para este análisis se sabe de antemano el espaciamiento d_{hkl} y el ángulo, de tal manera que se verifica la ley de Bragg. Al existir un fuerte haz difractado su intensidad se puede medir mediante un detector adecuado. Como por ejemplo un contador proporcional. Puesto que el análisis de los fotones emitidos se basa en la determinación de su longitud de onda por técnicas de difracción este sistema se conoce como Microanálisis Dispersivo en Longitud de Onda [96].

Para el microanálisis dispersivo de energía (EDX) los rayos X característicos emitidos por las muestras son enviados a un sistema que produce pulsos de alturas proporcionales a la energía de cada fotón incidente. Con estos pulsos electrónicos, el sistema genera un espectro, en el cual se observan la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. El sistema dispersivo en energía puede identificar los elementos presentes en una muestra si su concentración es superior al 1 % [96].

2.7.3 Espectroscopía ultravioleta-visible

Esta técnica está basada en la absorción que ocurre entre las moléculas y la radiación ultravioleta y visible, estas radiaciones abarcan desde los 160nm hasta los 780 nm [97]. Si la molécula absorbe la radiación de cierta longitud de onda, esta radiación provoca la excitación de ciertos electrones, ganando una cantidad especifica definida. Los equipos de espectroscopia tienen detectores, en una configuración como la mostrada en la figura 4, que pueden medir la absorción de ciertas longitudes de onda que se pueden relacionar con los enlaces presentes y con otras propiedades de las moléculas presentes [97].

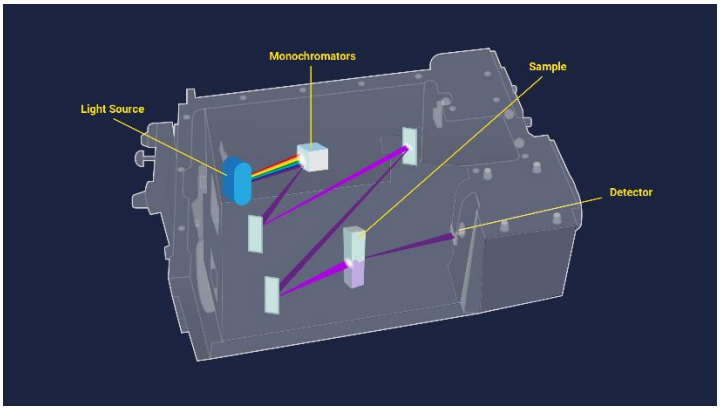


Figura 4 Diagrama esquemático de un equipo de espectroscopia Uv-Vis [97].

En los equipos de espectroscopia Uv-Vis se mide principalmente la absorbancia (A) y la transmitancia (T). La absorbancia involucra la intensidad de la luz antes de pasar a través de la muestra (I_0) dividido por la intensidad de la luz después de pasar por la muestra (I), comúnmente se expresa en términos del logaritmo de la relación de estas intensidades. Por otra parte, la transmitancia (T) expresa cuánta luz ha pasado a través de una muestra. Con estos conceptos, la ley de Beer-Lambert se aplica a menudo para obtener la concentración de las muestras después de medir la absorbancia cuando la absortividad molar (ε) y la longitud de la ruta (L) son conocidos [98].

La ley de Beer-Lambert, se utiliza para obtener la concentración de un compuesto si existe una relación lineal de este, la cual se obtiene utilizando soluciones estándar para elaborar un patrón de calibración. La ecuación 3 muestra la relación matemática existente entre la absorbancia, la ley de Beer-Lambert, las intensidades de luz medidas en el instrumento y transmitancia [98].

$$A = \varepsilon L c = log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) = -log_{10}(T) \qquad \textit{Ecuación 3}$$

2.7.4 Microscopia de fuerza atómica

En esta técnica se utiliza un equipo mecano-óptico el cual crea imágenes de las superficies utilizando una sonda o un pequeño cantiléver, el cual recorre la muestra emulando el recorrido de una aguja sobre un disco de vinilo, esta interacción es registrada por un sensor que mide las variaciones de esta sonda mediante la reflexión de un haz de laser, con esta técnica es posible crear imágenes en tercera dimensión de la superficie y adicionalmente hacer mediciones de dureza, viscoelasticidad, entre otras [99].

El funcionamiento del MFA, consiste a una pequeña punta de un par de micras de largo sujeta a un cantiléver; esta realiza un barrido sobre la superficie de la muestra a ser evaluada, de forma que va tomando los datos para determinar la topografía de la superficie. Adicionalmente si se agregan aditamentos al equipo de MFA, el cantiléver puede detectar las fuerzas de interacción que se generan entre la punta y la superficie de la muestra; es decir, las fuerzas de van der Waals, electrostáticas y repulsiones electrónicas que surgen en distancias nanométricas.

La configuración típica de un equipo de MFA se muestra en la figura 5, en esta configuración de MFA se usa un sistema de deflexión láser. Este láser es reflejado por la parte posterior del cantiléver a un detector de posicionamiento que está compuesto por un fotodiodo de cuatro cuadrantes. El desplazamiento del cantiléver resulta en una diferencia en la señal recolectada por el fotodiodo de 4 cuadrantes y, esta se traduce a una deflexión proporcional del cantiléver y como resultado el software puede generar imágenes tridimensionales [100].

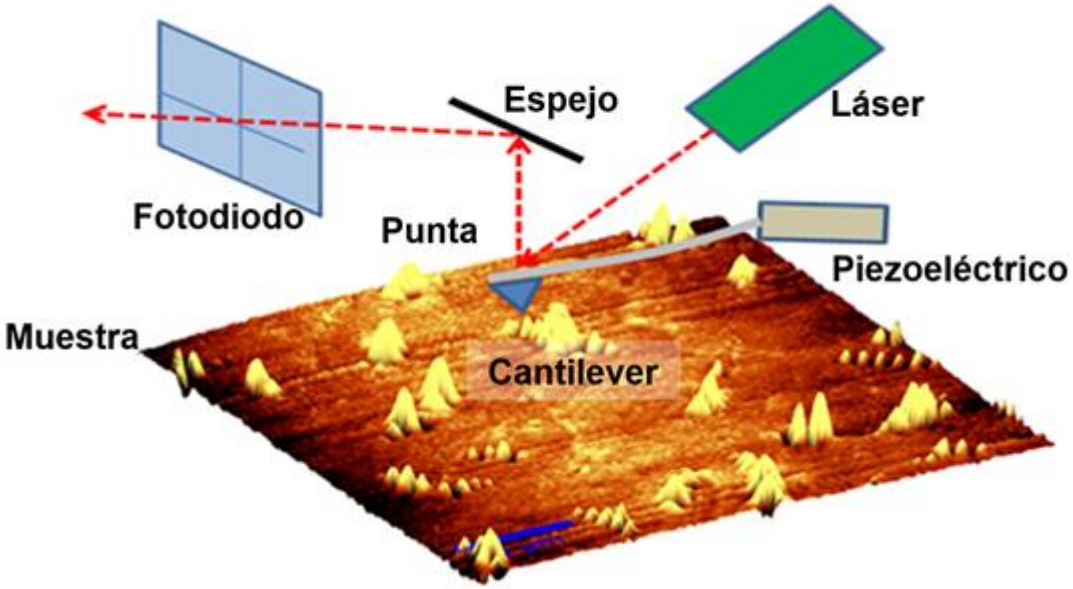


Figura 5 Esquema de la técnica de MFA [100].

2.7.5 Perfilometría

Para lograr las mediciones por esta técnica se utiliza una punta especial (la cual se elige en función del material de la muestra) con lo cual se genera un perfil topográfico mediante el contacto de esta punta con la superficie de la muestra. El registro de este perfil permite el análisis de la forma de la superficie, su rugosidad, ondulación y defectos. Mediante la creación de puntos de partida sin recubrimiento esta técnica permite realizar la medición del espesor de las películas delgadas con gran precisión [101].

En esta técnica se puede detectar electromagnéticamente el movimiento mecánico de la punta mientras traza la topografía de la superficie obteniendo resultados como los moestrados en la figura 6. Para recubrimientos o películas delgadas, el espesor se puede determinar por medio de enmascaramiento o grabado, durante o después de realizar el depósito. Las puntas de diamante usualmente tienen ángulos de 45 o 60° y radios de punta que oscilan entre 0.2 y 25 µm [101]. La fuerza del palpador generalmente está en un rango de 0.1 a 50 mg [101], lo que permite medir alturas de paso de 50 Å a 800 µm [101]. El espesor de la película se obtiene directamente de la diferencia de alturas entre el punto más alto y el escalón o grabado creado para este fin.

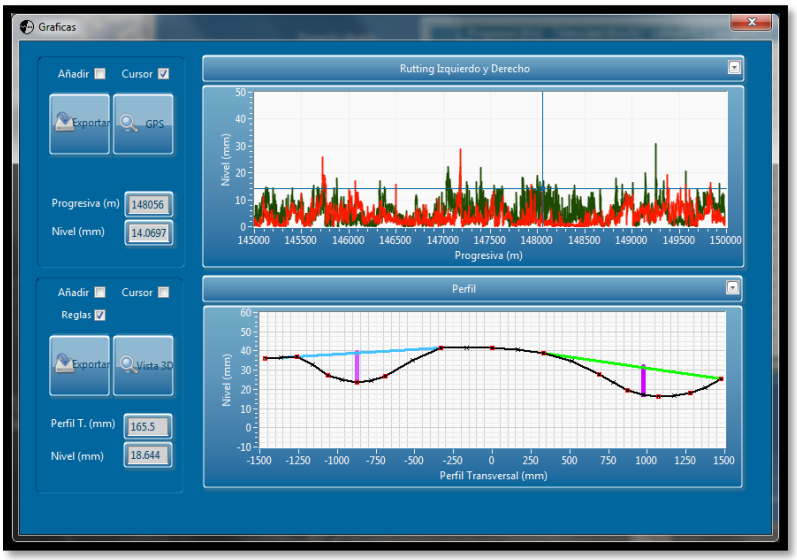


Figura 6 Ejemplo de resultados de perfilometría [101].

Adicionalmente a la determinación del espesor de películas delgadas y recubrimientos gruesos, esta técnica también es utilizada para medir la planitud y la profundidad cráteres pulverizados durante el análisis de perfiles de profundidad mediante espectroscopia electrónica Auger (AES) o espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) [102].

2.7.6 Evaluación de la mojabilidad de superficies

En todos los fluidos existe tensión superficial, al colocar uno o más fluido en contacto con una superficie sólida, el equilibrio dependerá de las características reológicas de los fluidos, los cuales tenderán al equilibrio, modificando la forma de la gota y el comportamiento de los fluidos sobre la superficie. El ejemplo más común es el sistema aire-agua-sólido. Los valores relativos dependen de la tensión superficial entre cada interfase como se observa en la figura 7 [103].

Para el análisis de este fenómeno, la tensión superficial se denotada como γ, y los tres elementos: sólido, líquido y gas se denotan como s, l y g, respectivamente. Cada tensión superficial actúa sobre su interfaz y repercute directamente el ángulo θ. Este ángulo es en el cual el líquido entra en contacto con la superficie sólida. Esto se conoce como el ángulo de contacto o mojabilidad del líquido al sólido en medio gaseoso. Las consideraciones de equilibrio nos permiten calcular el ángulo de contacto a partir de las tensiones superficiales mediante la ecuación 4 conocida como la ecuación de Young.

$$\gamma_{lg}\, cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \qquad \textit{Ecuación 4}$$

El principal método para determinar la mojabilidad de una superficie a varios fluidos consiste en la observación microscópica. En esta técnica se observa de manera directa una gota del fluido sobre la superficie que posteriormente se fotografía, para lo cual se utiliza un microscopio equipado con una cámara de media o alta resolución. Posteriormente las fotografías son procesadas mediante softwares especializados o medidas mediante procesos tradicionales para la obtención del ángulo mostrado en la figura 7.

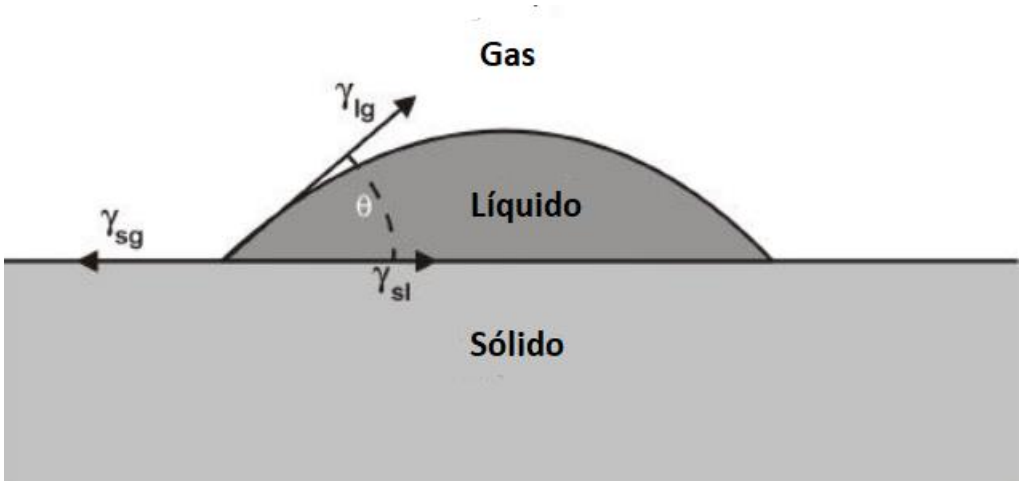


Figura 7 Ángulo de contacto entre sólido-líquido-gas [103].

2.7.8 Evaluación de inhibición antibacterial

El crecimiento de las colonias de bacterias suele verse detenido cuando se encuentran bajo la influencia de un inhibidor. Sin embargo, muchas de las bacterias han desarrollado resistencia a algunos agentes inhibidores. Por lo tanto, para detectar qué agentes se puede usar para detener su crecimiento o erradicarlas, se realiza un ensayo de laboratorio llamada prueba de Kirby-Bauer [104].

Para la prueba de Kirby-Bauer, la cepa bacteriana de prueba se recolecta directamente del paciente o se toma de cepas controladas. Una pequeña parte de la muestra recolectada se aplica uniformemente en una placa de Petri. Luego se coloca en la placa un trozo de papel de filtro impregnado con el agente. Esta configuración finalmente se coloca en medio de cultivo. Así se logra que el agente se difunda en el medio, creando un gradiente de concentración [105].

Si el agente es efectivo contra la bacteria a una concentración particular, la bacteria no crecerá cuando la concentración en el medio de cultivo sea mayor que la concentración efectiva. Esta región se denomina zona de Inhibición y, está completamente libre de crecimiento bacteriano. Esto se indica en la Figura 8, en la cual hay una diferencia fácilmente visible pues hay cambio en el color. La medida del radio en estas zonas de Inhibición depende directamente de la eficacia de los agentes inhibidores, pues entre mayor sea el radio de inhibición mayor será la eficacia del agente inhibidor.

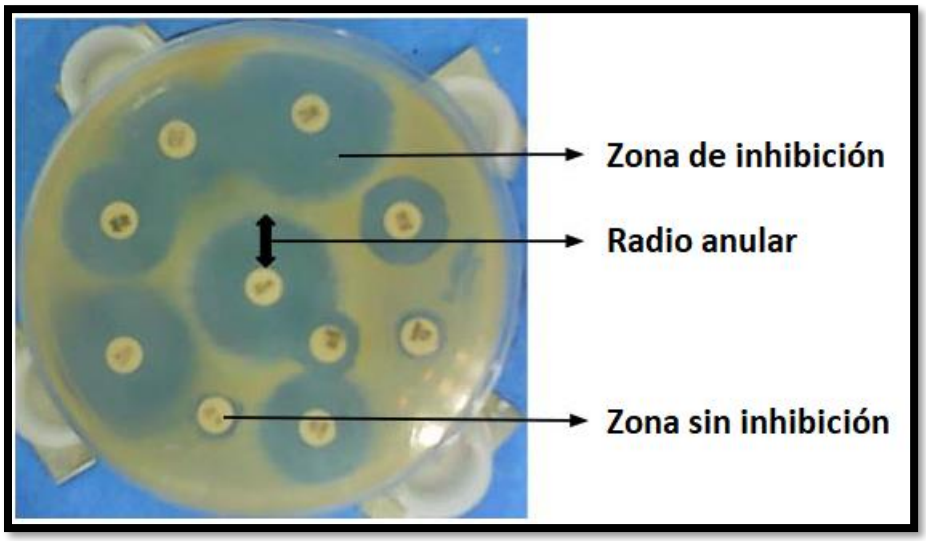


Figura 8 Prueba de Kirby-Bauer [105].

La medición de la Zona de Inhibición se realiza utilizando instrumentos tradicionales: reglas, escalas estandarizadas, calibradores vernier, entre otros. Como ejemplo de la medición se incluye la figura 9 en la cual, se mide el halo de inhibición con una regla. El procedimiento es sencillo, la escala se coloca paralelamente a la placa de Petri y el valor del diámetro se lee directamente.

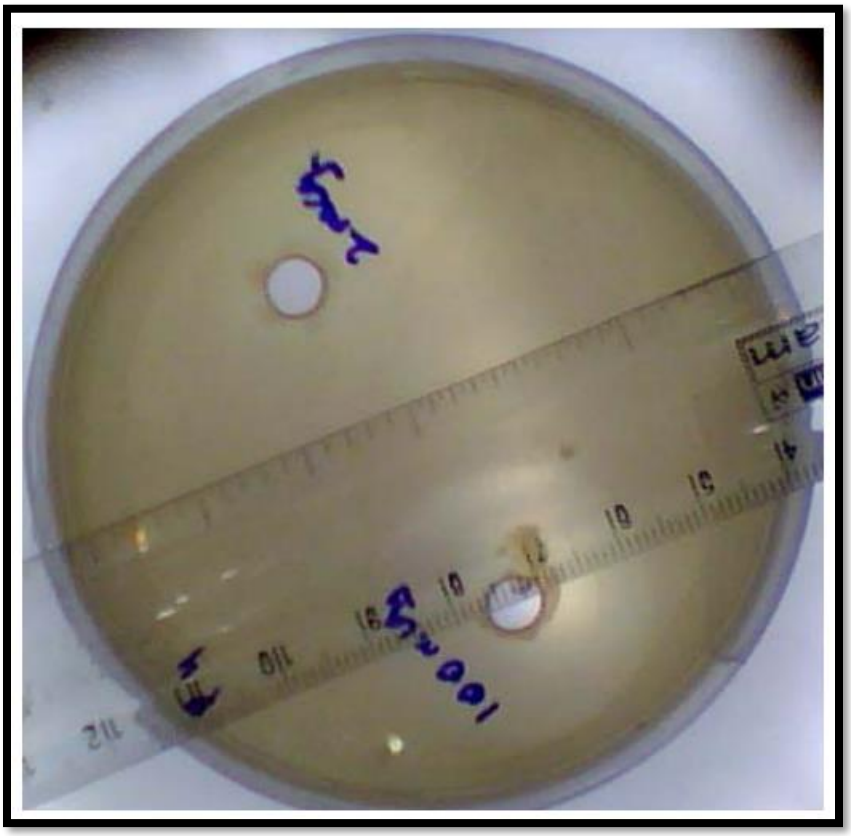


Figura 9 Medición del halo de inhibición [105].

2.7.9 Evaluación de resistencia a la corrosión

En Bases electroquímicas de la corrosión, señalamos que Icorr no se puede medir directamente. En muchos casos, puede estimarlo a partir de datos de corriente versus voltaje. Puede trazar una curva logarítmica de corriente versus potencial en un rango de aproximadamente medio voltio. La exploración de tensión se centra en el potencia a circuito abierto (PCA). Luego ajusta los datos medidos a un modelo teórico del proceso de corrosión [106].

El modelo que utilizamos supone que las velocidades de los procesos anódico y catódico están controladas por la cinética de la reacción de transferencia de electrones en la superficie del metal. Esto es generalmente cierto para las reacciones de corrosión. Una reacción electroquímica bajo control cinético obedece a la ecuación 5, conocida como la ecuación de Tafel.

$$I = (I_0)\, e^{\left(\frac{2.303(E-E_0)}{\beta}\right)} \qquad \textit{Ecuación 5}$$

Donde: *I* es la corriente resultante de la reacción, I_0 es una constante dependiente de la reacción llamada corriente de intercambio, *E* es el potencial de electrodo, E_0 es el potencial de equilibrio, β es el coeficiente beta de la reacción. Tanto E_0 *como* β serán constantes para reacciones dadas. La ecuación 5 describe el comportamiento de una reacción aislada. Pero en un sistema electroquímico se tienen dos reacciones opuestas (anódica y catódica). Se pueden combinar las ecuaciones de las reacciones anódica y catódica para generar la ecuación de Butler-Volmer que se muestra en la ecuación 6.

$$I = I_{corr}(e^{(2.303(E-E_{corr})/\beta_A} - e^{-(2.303(E-E_{corr})/\beta_C}) \qquad \textit{Ecuación 6}$$

En la ecuación 6 se distinguen los dos procesos presentes en los intercambios electroquímicos, mostrados en los coeficientes: β_A que es el coeficiente beta anódico y β_C que es el coeficiente beta catódico. En esta ecuación se agregan los parámetros I_{corr} que es la corriente de corrosión y E_{corr} que es el potencial de corrosión.

En estudios de corrosión el comportamiento que toman los sistemas electroquímicos es cercano a lo que se predice con la ecuación de de Butler-Volmer. Para el análisis de estas pruebas se utilizan gráficas logarítmica *I* contra *E,* denominadas gráficas de Tafel. En dichas pruebas pueden existir complicaciones derivadas del comportamiento cinético en los sistemas como lo son:

- La polarización por concentración, en la cual la velocidad está directamente ligada a los procesos cinéticos, por lo que la reacción está controlada por la velocidad a la que los reactivos llegan a la superficie del metal.
- La formación de óxido, en este proceso la superficie se pasiva lo que altera la superficie de la muestra que se está estudiando. En algunos casos, la superficie original y la superficie pasivada tienen diferentes valores para las constantes en la ecuación de Butler-Volmer.

- Los efectos que alteran la superficie, un ejemplo de esto es la disolución preferencial de un componente de una aleación, lo que causa problemas en los análisis electroquímicos.
- Los procesos de control mixto, en los cuales ocurren paralelamente más de una reacción catódica o anódica, lo que complica la forma de examinar el sistema.
- Las caídas de potencial como resultado de los flujos de corriente de la celda a través de la solución en la celda, lo que conlleva a errores en los estudios electroquímicos.

El análisis típico de las gráficas de Tafel se realiza extrapolando las zonas lineales de la gráfica para encontrar su intersección y encontrar I_{corr} como se muestra en la figura 10. El valor de cualquiera de las corrientes en la intersección es Icorr. En número de puntos y las posiciones para las pendientes se ajustan a la ecuación de Butler-Volmer, obteniendo valores de E_{corr}, I_{corr}, β_A y β_C qué satisfacen la ecuación.

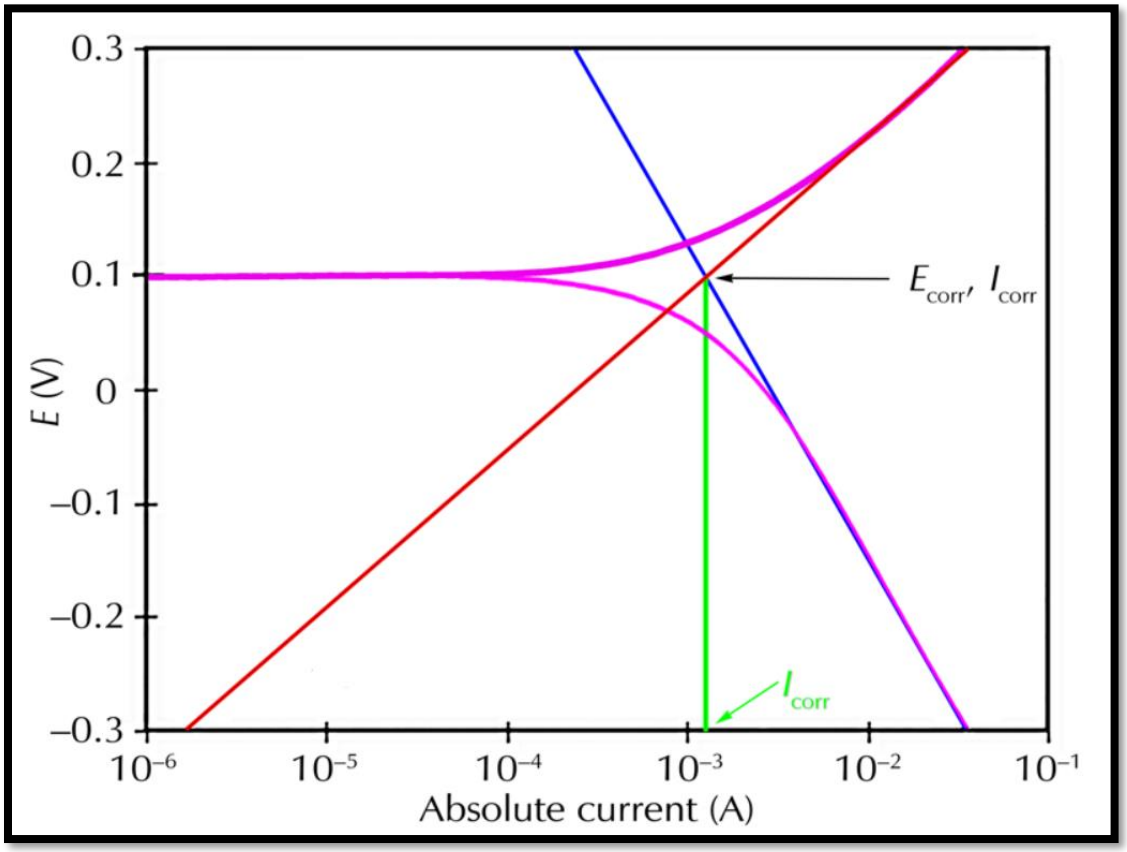


Figura 10 Análisis típico de una gráfica de Tafel [106].

Al simplificar la ecuación de Butler-Volmer, se restringe el potencial con finalidad de que sea muy cercano a E_{corr} teniendo en mente que al estar cerca de este punto la curva tiende a ser una línea recta. La pendiente se denomina resistencia de polarización (Rp) y con el dato de la Rp se pueden estimar los coeficientes β para obtener un valor de la corriente de corrosión. Para esta aproximación se utilizan los primeros dos términos de una expansión en serie de potencias y se simplifica la ecuación de Butler-Volmer, obteniendo la ecuación 7, que es una forma de la ecuación de Stern-Geary.

$$I_{corr} = (\frac{1}{Rp})\frac{\beta_A\beta_B}{2.303}(\beta_A + \beta_B) \qquad \textit{Ecuación 7}$$

En los estudios de Rp se registra una curva de corriente versus voltaje a medida que el voltaje de la celda se barre en un rango pequeño cerca del potencial a circuito abierto Eoc. Un ajuste numérico de la curva produce un valor para el Rp. Los datos de resistencia de polarización no proporcionan ninguna información sobre los valores de los coeficientes β. Por lo tanto, para usar la ecuación de Stern-Geary, debe proporcionar valores de β. Estos pueden obtenerse de experimentos separados de tipo Tafel o estimarse a partir de su experiencia con el sistema que está probando.

Una vez realizado el análisis de la gráfica de Tafel y obtenida la corriente de corrosión, se puede estimar la velocidad de corrosión (V_{corr}) a partir de la ecuación 8. En donde K es una constante equivalente a 1.288 x 10^5 in/(A)(cm)(año), A es el área del electrodo y PE y ρ son el peso equivalente del material corroído y su densidad, respectivamente.

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}K(PE)}{\rho A} \qquad \textit{Ecuación 8}$$

2.7.10 Evaluación de la capacidad de fotodegradación

El proceso de fotodegradación es un proceso de fotocatálisis heterogénea. En los últimos años ha tomado gran relevancia debido a que esta tecnología permite la descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos y aniquilar bacterias. La fotocatálisis heterogénea es un proceso que tiene como principio fundamental la absorción de energía radiante (UV o visible) por un semiconductor denominado fotocatalizador. En la superficie del fotocatalizador, la cual es la interfase entre el sólido y la solución, se llevan a cabo reacciones para la descomposición de los contaminantes [107].

El semiconductor iluminado con fotones de energía igual o mayor que la de su banda prohibida generan pares electrón-hueco. Estos pares electrón–hueco migran a la superficie y reaccionan con el medio acuoso o con los contaminantes presentes. Un ejemplo de esto es cuando el agua reacciona con los huecos generados, rompiendo los enlaces y formando radicales libres hidroxilos (OH•), capaces de romper los enlaces de las moléculas orgánicas. Además qué, los electrones fotogenerados pueden reaccionar con el oxígeno disuelto y formar radicales superóxido (O2•-) , que también participan en las reacciones de degradación [107]. Este proceso se esquematiza en la figura 11.

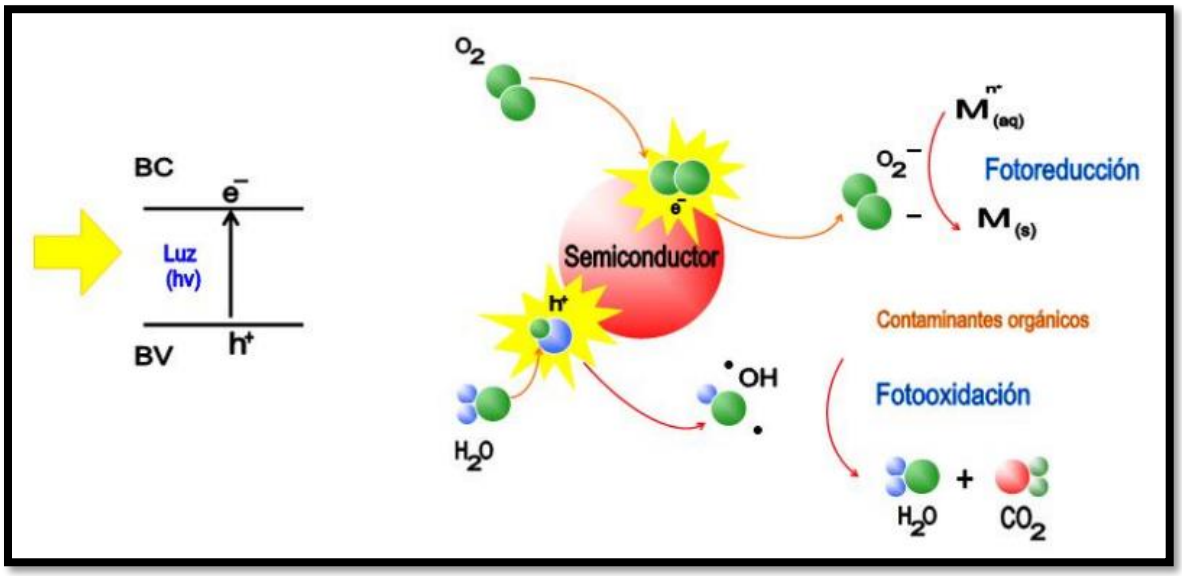


Figura 11 Proceso de fotodegradación [108].

En determinación de la eficiencia de fotodegradación, se elige un contaminante conocido, como lo es el azul de metileno. Este colorante tiene una longitud de absorción máxima en 664 nm, lo que permite detectarlo en el rango de 600 a 700 nm mediante espectroscopia UV-Vis. Con esta información se puede generar una curva de calibración a partir de concentraciones conocidas como se muestra en la figura 12. Mediante regresión lineal se genera una ecuación con la cual es posible estimar el contenido remanente del colorante en la solución [107].

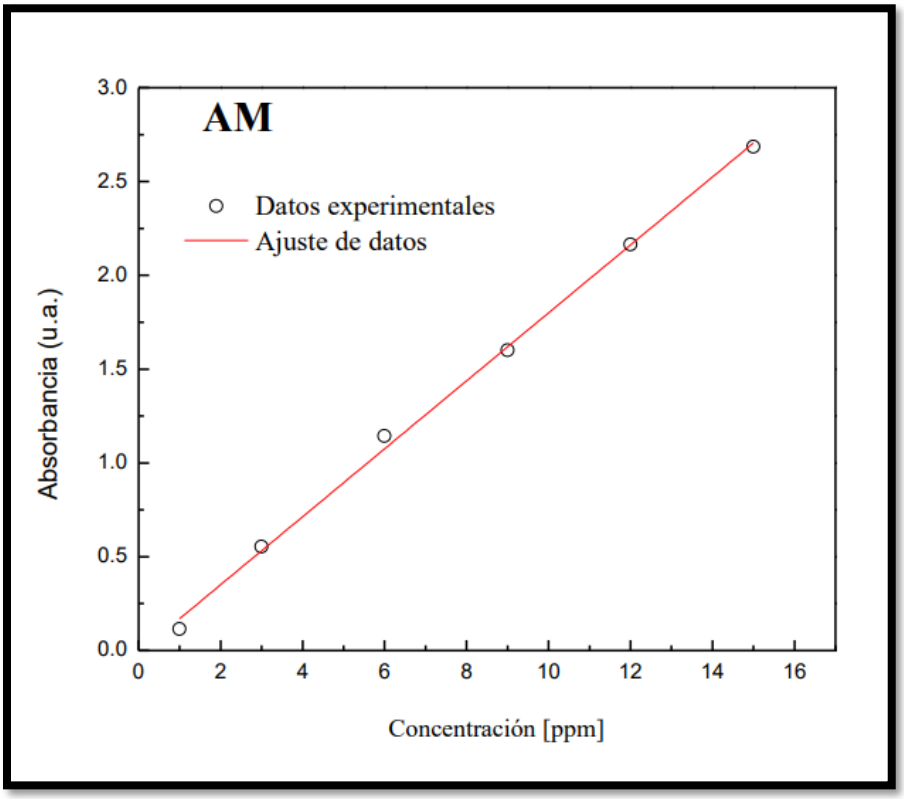


Figura 12 Curva típica de calibración [108].

Posteriormente, el sistema solución-fotocatalizador se expone a luz en condiciones controladas y se procede a tomar alícuotas cada determinado tiempo con el fin de estimar la relación que hay entre la cantidad de contaminante en el momento dado y la concentración inicial del contaminante (C/C_0) [107].

2.8 Técnicas de simulación

2.8.1 Dinámica molecular (DM)

Es un método de simulación basado en el cálculo de las fuerzas entre los átomos qué conforman un sistema mediante la resolución de las ecuaciones de movimiento de Newton, también tiene la capacidad de generar las trayectorias de varias partículas por medio de la integración directa de las ecuaciones de movimiento de Newton para ambos casos es necesario especificar los potenciales de interacciones interatómicos y de frontera.

La dinámica molecular permite simular la evolución de los sistemas en función del tiempo, así como la energía cinética de dicho sistema ya que considera la velocidad de los átomos; debido a esto es posible calcular propiedades fisicoquímicas tales como la energía libre, fuerzas de interacción, entropía, transformaciones de fase, solubilidad, viscosidad, inclusive se pueden simular sistemas más complejos como proteínas en algún medio especifico y su interacción con este [109].

2.8.2 Teoría del funcional de la densidad (TFD)

Esta teoría está basada en la interacción y correlación de un sistema de muchos electrones (cuerpos), existen variaciones y correcciones de esta teoría; en principio la propuesta general de esta teoría es que la energía de un sistema electrónico está definida en términos de su densidad de probabilidad de electrones, esta premisa parte de los teoremas de Hohenberg-Kohn y de Kohn-Sham [110]. Estos investigadores utilizan un método de partículas independientes el cual construye, en teoría, un sistema auxiliar que determina la energía total del sistema real que interactúa y su densidad exacta. Estos investigadores delimitaron la teoría a ciertas propiedades eligiendo solo la densidad del estado base y la energía total para encontrar aproximaciones.

La teoría del funcional de la densidad parte del principio de qué se puede asignar un rol fundamental a la densidad de las partículas en un sistema cuántico de muchos cuerpos, esta densidad se considera como una variable básica y de esta consideración se puede decir que todas las propiedades del sistema pueden ser consideradas como funcionales únicas de la densidad del estado básico. También existen módulos que se complementan de cálculos agregados como lo es el módulo ONETEP que está diseñado para el cálculo de propiedades en sistemas muy grandes y utiliza las funciones generalizadas no ortogonales de Wannier, pudiéndose obtener simulaciones de química de superficies, estructura y propiedades energéticas de sistemas moleculares grandes [111].

Sumado a los métodos fundamentales de la teoría, existen los métodos semiempíricos, en los cuales es posible predecir diversas propiedades (frecuencia, orbitales localizados, UV-Vis), sin embargo, no utilizan los términos menos significativos de las ecuaciones con el fin de aumentar la velocidad de los cálculos, para compensar los errores causados por esas aproximaciones incorpora parámetros empíricos. Como ejemplo particular la aproximación DFTB+ utiliza los principios de DFT y se complementa con el método empírico Tight-Binding (TB) con lo que se logra hacer cálculos de propiedades (estructura de bandas, densidad de estados, densidad electrónica, frecuencia, orbitales, análisis de población) precisos para nanoestructuras y biomoléculas [112].

Capítulo 3. Antecedentes

3.1 Antecedentes sobre trabajos experimentales

El sistema conformado por CuO, NiO y ZnO ya ha sido estudiado desde diferentes enfoques. Primeramente, el estudio de Juma et al., realizado en el departamento de física y astronomía de la universidad internacional de ciencia y tecnología de Botsuana, titulado "Síntesis y caracterización de un nanocompuesto de óxido metálico mixto CuO-NiO-ZnO" [113] tiene por objetivo sintetizar y caracterizar un nanocomposito de los tres óxidos.

Para la síntesis del sistema CuO-NiO-ZnO por coprecipitación se partió de $CuCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ y $Zn(NO_3)_2$ en solución acuosa, para posteriormente precipitarse con NaOH, secarse y someter el precipitado a un tratamiento térmico de recocido a 500 °C por 2 horas, posteriormente se caracterizaron por difracción de rayos x, microscopia Uv-Vis, de barrido, de transmisión y Raman, con el fin de determinar las fases presentes y el cambio de las propiedades en el composito.

Según el trabajo [113] reportó que los sistemas cristalinos presentes en la mezcla de óxidos corresponden a las fases monoclínica, cúbica y hexagonal del óxido de cobre (II), óxido de níquel (II) y óxido de zinc. En dicho trabajo las proporciones de los tres óxidos tienen una relación molar de 1:1:1 para CuO:NiO:ZnO por lo cual, los picos característicos de los tres materiales son de intensidades similares como se muestra en la figura 13.

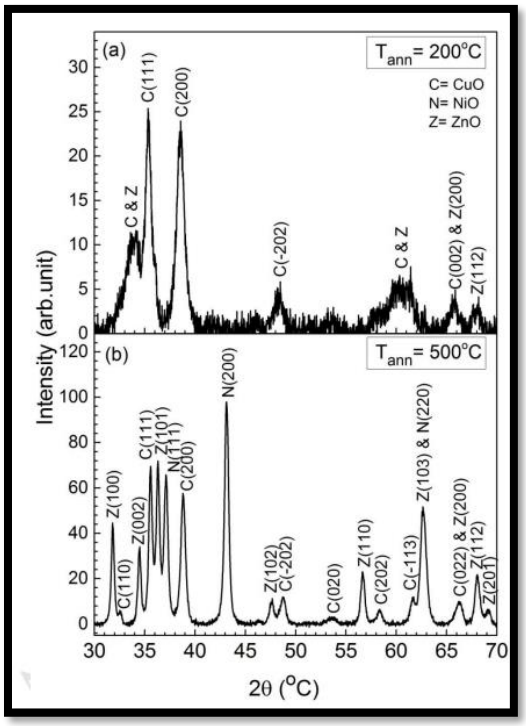


Figura 13 Patrones de difracción de la mezcla de CuO, NiO y ZnO después de recocido a 200°C y 500°C [113].

Asimismo, Juma et al. obtuvieron el análisis mediante microscopía electrónica de barrido cuya imagen se presenta en la figura 14, en su análisis se menciona la separación del óxido de cobre (II) y la mezcla no homogénea de los tres óxidos, como ejemplo de esto, el punto 4 no contiene rastros de zinc.

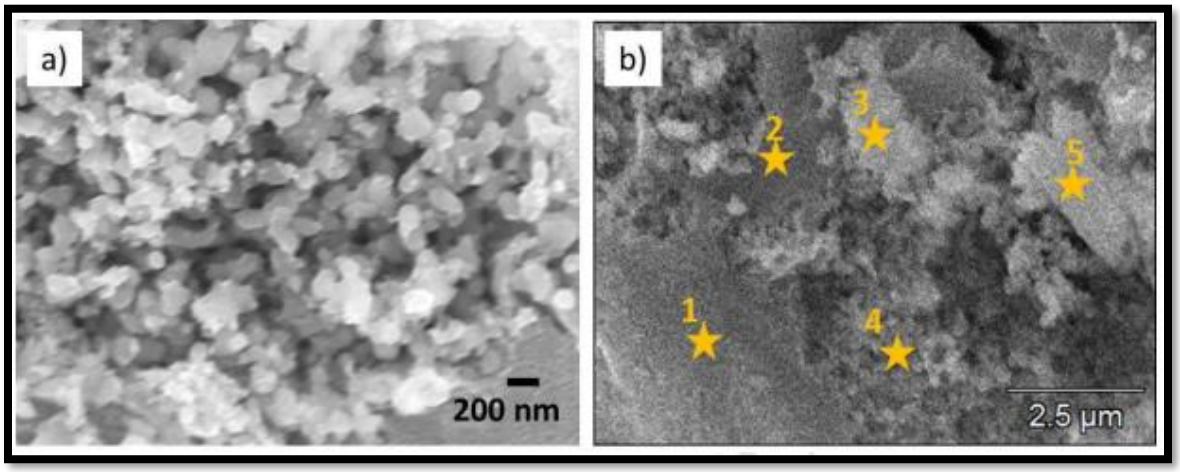


Figura 14 Análisis mediante microscopia electrónica de barrido de los productos de la síntesis de CuO-NiO-ZnO [113].

Los resultados de la síntesis del sistema CuO-NiO-ZnO y su caracterización demuestran la coexistencia de fases y también la modificación del ancho de banda prohibida a 1.68 eV para la relación 1:1:1 molar de los tres óxidos lo cual expone la posibilidad de utilizar este sistema para varias aplicaciones. Las consideraciones para la obtención de los óxidos, el mezclado y las caracterizaciones serán utilizadas para la presente investigación.

Por otra parte, el estudio de AlFalah et al., realizado en el departamento de ingeniería en metalurgia y materiales en la universidad de Kastamonu en Turquía, que lleva por título: "Comportamiento ante la corrosión de la nanofibra depositada sobre sobre acero dulce y evaluada en solución ácida, elaborada con ZnO-NiO-CuO y policaprolactona mediante electrohilado" [114]. En este estudio se fabricaron y caracterizaron recubrimientos de este sistema de óxidos en una matriz de policarprolactona con el fin de proteger acero, comparando su desempeño contra los óxidos individuales.

El depósito se realizó mediante electrohilado (electrospinning) con una solución en 10% en peso de los precursores. La cámara estuvo ajustada para tener un 30% de humedad, la relación de flujo quedó ajustada a 0.01 mL/min, la distancia entre la boquilla y el electrodo fue de 12 cm; todos los recubrimientos realizados en el trabajo de AlFalah se hicieron durante 5 minutos. Estos recubrimientos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido, EDE y FT-IR. Para las pruebas de corrosión se hicieron experimentos electroquímicos: PCA, impedancia electroquímica y resistencia a la polarización en una solución uno molar de ácido clorhídrico en corriente alterna y corriente directa.

Los resultados confirman que el sistema de esos tres óxidos provee al acero una excelente resistencia a la corrosión pues, las resistencias medidas en mediante impedancia electroquímica

son de 474.76, 527.35, 714.73, 744.80 ohm/cm^2 respectivamente. Este artículo mostró la posibilidad de utilizar este sistema para recubrimientos anticorrosivos con resultados excelentes, para el presente estudio se tomarán las técnicas electroquímicas sugeridas en este estudio: potencial a circuito abierto y resistencia a la polarización.

En cuanto a estudios de las propiedades antibacteriales del sistema estudiado, en el instituto de tecnología de Kharagpur en la India los investigadores Paul, Mangla y Neogi publicaron el trabajo [115] y tuvo por objetivo sintetizar por el método de coprecipitación y evaluar la función antibacteriana de este sistema de óxidos para la inhibición de las bacterias *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*.

Para este estudio se utilizó el método de coprecipitación con el fin de obtener nanopartículas del sistema de óxidos, posteriormente se caracteriza por difracción de rayos x para confirmar la formación de las tres fases. Adicionalmente se caracterizó mediante microscopia electrónica de barrido, espectroscopia UV-Vis, FTIR, microscopia electrónica de transmisión y se comprobó su función antibacterial mediante el método de crecimiento bacteriano en una colonia uniforme de bacterias. Los resultados de sus caracterizaciones muestran un tamaño de cristalito promedio de 7 nanómetros y un ancho de banda prohibida de 2.9 eV.

La mezcla de estos 3 óxidos provee de actividad antibacterial debido a que daña las células bacterianas, se puede observar que el sistema de óxidos CuO-NiO-ZnO repercute directamente en la integridad de las bacterias, pues mediante su estudio de integridad celular del cual se muestra un extracto en la figura 15. El sistema de óxidos CuO-NiO-ZnO daña la pared celular como se muestra en c) y e) provocando fuga de la proteína y del ácido nucleico. Las pruebas antibacteriales aportan ideas para el trabajo de este proyecto de investigación y también de las bacterias que pueden ser inhibidas con estos tres óxidos.

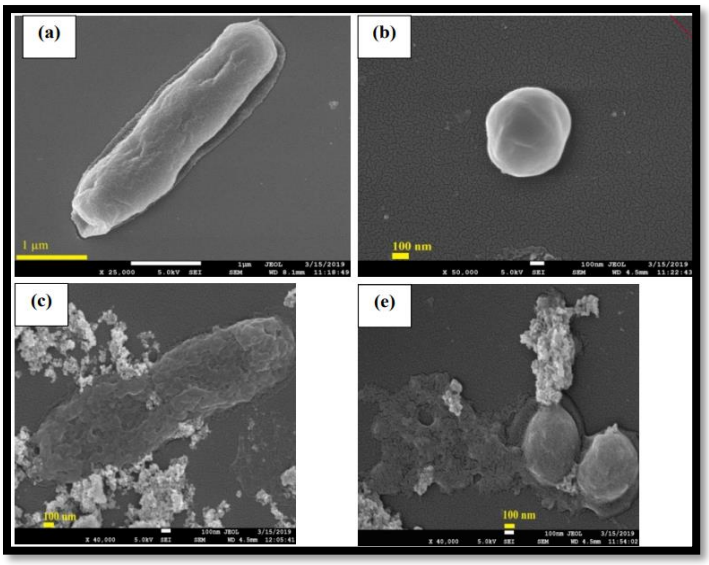


Figura 15 Estudio de integridad celular [115] en a) se muestra la bacteria de control para E. coli b) muestra la bacteria de control para S. aureus c) muestra E. coli en contacto con CuO-NiO-ZnO y d) muestra S. aureus

El óxido de zinc es ampliamente utilizado para la fotodegradación, se ha buscado mejorar su eficiencia adicionando otros compuestos como los propuestos en este trabajo de investigación y en el trabajo [116] de Han et al., que se desarrolló en la universidad normal de Hebei en China, en el cual, evaluaron la adición de CuO y NiO para el mejoramiento de la respuesta fotocatalítica para la degradación de azul de metileno y para la producción de hidrogeno.

Han et al., partieron de soluciones para la precipitación de los polvos de semiconductores con hidróxido de sodio, posteriormente fueron caracterizados mediante difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido, y pruebas de área superficial. Ulteriormente evaluaron la capacidad de fotodegradación mediante experimentos de fotodegradación en los cuales se utilizaron luz ultravioleta y se degrado azul de metileno.

La combinación de estos óxidos tiene una mejora considerable en la fotodegradación, como lo demuestra este estudio en el que se evaluaron dos sistemas: 1) óxido de zinc y óxido de cobre (II) y 2) óxido de zinc, óxido de níquel (II) y óxido de cobre (II). Con estas combinaciones se mejora también la capacidad de producción de hidrógeno. Los investigadores sugieren cocatálisis cuando estos 3 óxidos están trabajando en conjunto. Para la presente investigación se toma como referencia el uso de azul de metileno para pruebas de fotodegradación con la finalidad de evaluar la capacidad de eliminación de contaminantes.

Por añadidura a los trabajos en donde se estudia el sistema CuO-NiO-ZnO, es necesario mencionar trabajos en donde se estudia el óxido de zinc aislado como referencia, en el trabajo [117] de Sing, Thool, Deo y Singh de 2012 realizado en el departamento de química del colegio autónomo de Chhattisgarh, India, se analiza las propiedades morfológicas y ópticas de las películas de óxido de zinc depositadas y se analiza el efecto de los tratamientos térmicos posteriores al depósito.

Para la fabricación de los recubrimientos de óxido de zinc se utilizaron soluciones de acetato de zinc hidratado, citrato de trisodio (TSC), tritanolamina (TEA) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) para posteriormente precipitarse con hidróxido de sodio y depositarse en substratos de vidrio; una vez realizado el depósito los recubrimientos se sometieron a un tratamiento térmico a 200 y 300°C. Se realizó difracción de rayos x, microscopia UV-Vis y electrónica de barrido para su caracterización.

En los hallazgos de este trabajo resalta que se encontraron dos anchos de banda prohibida 3.28 eV y 3.48 eV, el primer valor es para el depósito sin utilizar CTAB y el segundo para un depósito utilizando CTAB. También es remarcable la morfología, ya que el método de depósito por baño químico produce recubrimientos como los mostrados en la figura 16, en los cuales se observan crecimientos esféricos sobre el substrato. Ambos resultados servirán como referencias comparativas para el presente trabajo.

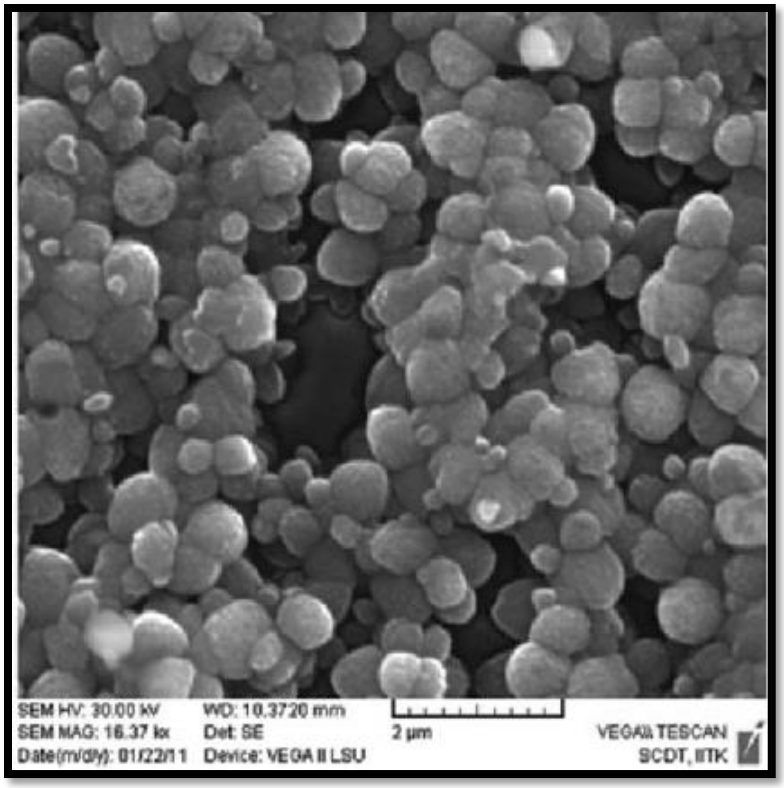


Figura 16 Análisis mediante MEB de una película de ZnO elaborada mediante inmersión química [117].

En otro trabajo [118] de Ennaceri y otros, enfocado a óxido de zinc publicado en 2016, realizado en el departamento de física de la universidad de Rabat en Marruecos se fabrican recubrimientos superhidrofóbicos de óxidos de zinc con rugosidad dual. En este estudio se analizó el efecto que tiene el posterior depósito por pulverización catódica sobre nanovarillas, el cual crea una rugosidad sobre las nanovarillas, y modifica las propiedades morfológicas y ópticas, la mojabilidad y la capacidad de fotodegradación de los recubrimientos.

Para la fabricación de estos recubrimientos con rugosidad dual, Ennaceri y su equipo utilizaron la técnica de depósito electroquímico a 75°C sobre substratos de FTO, posteriormente se depositó óxido de zinc sobre las nanovarillas mediante pulverización catódica para crear la rugosidad dual. Estos recubrimientos fueron caracterizados mediante microscopia UV-vis, electrónica de barrido, pruebas de mojabilidad y para fotodegradación de azul de metileno.

Ennaceri y su equipo reportaron dos ángulos de contacto para sus películas de óxido de zinc para el recubrimiento simple es de 108° y para el doble un ángulo mejorado de 157°, el ángulo de contacto de las películas simples y dobles de óxido de zinc disminuyó sustancialmente después de la exposición a la luz UV, presentando un comportamiento súper hidrofílico después de 30 minutos de exposición a la luz UV, dichas observaciones se presentan en el extracto de [118] mostrado en la figura 17. El estudio de Ennaceri proveyó de las bases para el análisis de los resultados del presente trabajo y las variables a relacionar en la discusión de resultados.

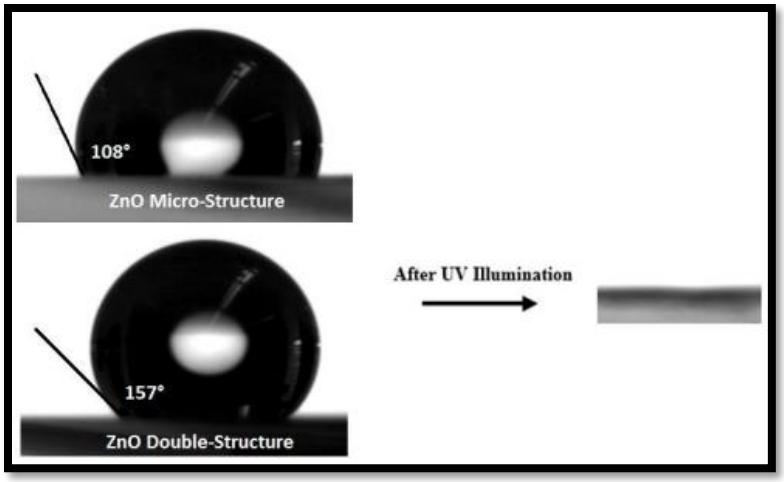


Figura 17 Ángulo de contacto de los recubrimientos simple y doble sin exposición a luz UV y su posterior comportamiento después de ser expuestos a luz UV [118].

Como variante a los dos trabajos previamente presentados, los recubrimientos se pueden fabricar de diversas maneras, en el trabajo [119] de Velumani et al. realizado en 2021 en el departamento de ingeniería eléctrica del CINVESTAV en México, tiene por objetivo sintetizar recubrimientos que presenten las funciones antibacterial, anticorrosiva y autolimpiante con el fin de encontrar la composición de mejor eficiencia en dichas funcionalidades.

En este trabajo de recubrimientos multifuncionales se partió de los óxidos y posteriormente se mezclaron mediante molienda de alta energía, consecutivamente se fabricaron blancos para su depósito mediante pulverización catódica asistida por radiofrecuencia y magnetrones. Los recubrimientos se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y se realizaron pruebas funcionales para determinar su resistencia a la corrosión (impedancia electroquímica), pruebas de inhibición bacteriana bajo luz visible con una sepa de *E. Coli* y pruebas de mojabilidad.

Los resultados de esta investigación mostraron una variación en la funcionalidad de los recubrimientos conforme se modifica la composición, favoreciendo o inhibiendo la formación de compuestos bimetálicos y trimetálicos, obteniendo superficies hidrofóbicas, antibacteriales y autolimpiantes. El proceso de fabricación de los recubrimientos es parte fundamental de su desempeño, este último trabajo presenta una metodología para la elaboración y comprobación de recubrimientos multifuncionales que fue adaptada e implementado en la presente investigación.

3.2 Antecedentes sobre trabajos de simulación

Por otro lado, en el ámbito de la simulación, en 2017 se realizó en la universidad china de minería y tecnología por He et al. [120] el trabajo titulado “Propiedades mecánicas en tensión de un compuesto de cobre-grafeno en nanocapas” es una investigación teórica basada en dinámica molecular, en donde se tiene por objetivo investigar mediante la simulación con el software LAMMPS, el efecto del número de capas de grafeno en las propiedades mecánicas de los compósitos para determinar su plasticidad y su resistencia.

En este estudio se propusieron varios modelos tipo “emparedado” cobre-grafeno alternado, estos modelos constaron de 2 y 4 capas de grafeno, se utilizaron tres potenciales para describir las interacciones en el sistema (Cu-Cu, C-C y enlaces débiles Cu-C): el potencial obtenido del método del átomo embebido (potencial EAM), el potencial de orden de enlace empírico reactivo intermolecular adaptativo (AIREBO) y el potencial Lennard-Jones (LJ). Adicionalmente se utilizó el termostato y baróstato Nosé-Hoover para controlar la temperatura y la presión del sistema en conjunto con el algoritmo Verlet para integrar las ecuaciones de movimiento.

En sus resultados se muestra superioridad en las propiedades mecánicas de los compósitos con módulos de Young superiores a los 540 GPa, mientras que el cobre aislado presenta un módulo de Young de 144.2 GPa. A su vez se hace un análisis del proceso de formación durante la solidificación, utilizando la energía potencial, la temperatura y la distribución radial. Esta metodología y las consideraciones de este trabajo se pueden utilizarán para simular el sistema de óxidos CuO-NiO-ZnO en otros softwares, con especial énfasis en el uso de termostato y baróstato.

El módulo de Young no es la única característica que se puede calcular mediante dinámica molecular, como lo muestra el caso de la investigación de 2018 realizada en la facultad de ingeniería mecánica por Reza Rezaei [121] titulada: “Características mecánicas en tensión y mecanismo de deformación de los compósitos de nanocapas de metal-grafeno", en la cual se busca determinar el desempeño mecánico y los mecanismos de deformación presentes en los compósitos cobre-grafeno mediante dinámica molecular.

La investigación de Rezaei se basa en el paquete de simulación de dinámica molecular de LAMMPS el cual se visualiza con OVITO. Para el estudio se crearon modelos de nanocapas de cobre (estructura CCC) intercaladas con capas monoatómicas de grafeno, para este fin se utilizaron el potencial del átomo embebido para describir las interacciones del cobre dentro de las matrices y el potencial de Tersoff para representar los enlaces entre los átomos de carbono. Para las interacciones interfaciales grafeno-cobre se empleó el potencial de Lennard-Jones.

Todas las pruebas fueron equilibradas en un conjunto isotérmico e isobárico (NPT) y se aplicó la carga en un conjunto canónico, para el integrador Verlet de velocidad se utilizó un paso de 0.001 ps y los ensayos de tensión fueron simulados a 300 K con una velocidad de deformación de 0.0001 1/ps adicionalmente se varió esta velocidad para comprobar y analizar su efecto sobre las simulaciones; con estos parámetros se calculó el módulo de Young y el coeficiente de Poisson.

La incorporación de materiales ajenos a una matriz aumenta las propiedades mecánicas del composito, para este estudio aumento la rigidez, la resistencia a la tensión y la resistencia a la falla por tensión en un 104.6% comparativamente con el cobre puro. Este estudio conforma las bases para cálculo de otras propiedades mecánicas adicionales al módulo de Young en un sistema equilibrado, así como la comprobación de la nula influencia del paso para el integrador de

velocidad Verlet, aunque dependerá de las características del programa empleado y de las bases de datos de potenciales disponibles.

En otro trabajo de 2020, titulado “estudio comparativo de las propiedades mecánicas mediante simulaciones de dinámica molecular de nanocompuestos de aerogel de sílice reforzados con fibras de vidrio, láminas de grafeno y nanotubos de carbono.” desarrollado en el instituto de mecánica general en Aachen, Alemania por Sandeep P. Patil, Parag Shendye, Bernd Markert [122]. En este trabajo se comparó las propiedades mecánicas obtenidas en ensayos de tensión y compresión de aerogeles de sílice y su combinación con estructuras de carbono.

Para este trabajo se crearon modelos de sílice y modelos reforzados con hojas de grafeno, nanotubos de carbono y fibras de vidrio en sistemas de 320 angstroms. Los modelos de aerogeles fueron elaborados utilizando el potencial interatómico de Vashishta. Para lograr los modelos de sílice amorfa se utilizó el algoritmo de velocidad Verlet con un tiempo de paso de 0.5 fs. Se creo el arreglo molecular con un número de átomos y temperatura fijos y, a este sistema se le aplicó el procedimiento siguiente, primeramente, se calentó a 7000 K, en segundo lugar, fue templada con volumen constante y, por último, se relajó el sistema minimizando la energía en condiciones atmosféricas de 300 K y 1 bar. Para lograr la estructura deseada. Las muestras se expandieron en las 3 direcciones hasta lograr una densidad de 418 kg/m^3 y se calentaron a 3000 K por 50 ps.

Adicionalmente, los investigadores utilizaron el potencial de Lennard-Jones para describir las interacciones de largo alcance mientras que las interacciones de corto alcance se describieron mediante el campo de fuerza del orden de enlace empírico reactivo (REBO) de segunda generación de Brenner. El sistema fue sometido a dos ciclos de recocido utilizando un arreglo NVT, para posteriormente evaluar las propiedades mecánicas (tensión, compresión y comportamiento a la fractura).

El trabajo de Patil, Shendye y Markert ilustró la posibilidad de elaborar modelos con diferentes morfologías y a su influencia en los resultados de los cálculos de las propiedades mecánicas, para la presente investigación se probarán diferentes configuraciones y arreglos para la simulación del sistema CuO-NiO-ZnO en diferentes composiciones y arreglos, así como ciclos de recocido posteriores al modelado de los sistemas multicomponentes.

Otra parte fundamental en el estudio de los materiales por simulación es la predicción de la estructura de bandas, sin embargo existen una infinidad de aproximaciones y correcciones a la teoría TFD y por esta razón se recurrió al trabajo publicado en 2017: “ Una forma empírica, pero práctica, de predecir el ancho de banda en los sólidos usando cálculos de la estructura de banda del funcional de densidad” realizado en la universidad de Barcelona y escrito por Morales, Valero e Illas [123] que tiene por objetivo evaluar la proximidad de las predicciones por diferentes métodos con el valor experimental reportado.

Para este estudio se partió de datos experimentales y cálculos realizados mediante las aproximaciones PBE y G_0W_0 (donde G corresponde a la función de Green y W al potencial dieléctrico apantallado) para 66 aislantes y semiconductores. Este conjunto de datos se utilizó para evaluar la precisión de las aproximaciones en compuestos no óxidos y en óxidos mediante el ajuste de los valores y el cálculo del error medio absoluto y el error medio cuadrático (MAE y RMSE por sus siglas en inglés) obteniéndose un RMSE de 1.76 (no óxidos) y 1.32 (óxidos) para PBE mientras que para G_0W_0 el RMSE fue de 0.29 (no óxidos) y 0.74 (óxidos).

Los datos obtenidos mostraron una correlación optima entre los datos experimentales, los calculados por G_0W_0 y los calculados por TFD que utilizan un funcional de aproximación de

gradiente generalizado por lo cual estas aproximaciones son fiables para la predicción de estructuras de bandas con ciertas consideraciones y restricciones para cada caso específico. Por lo cual para el estudio de las propiedades electrónicas del sistema propuesto se probó y utilizó aproximaciones con correcciones a la teoría TFD.

El estudio anterior explora diversos cristales, en una revisión de 2020 enfocada a ZnO titulada: "Cálculos TFD + U para las propiedades electrónicas, estructurales y ópticas de estructura wurtzita del ZnO" realizado en Malasia por Harun, Salleh, Deghfel, Yaakob, y Mohamad [124] tuvo por objetivo recopilar valores para el ancho de banda prohibida y otras propiedades simuladas del ZnO en múltiples aproximaciones: TFD convencional, TFD con correcciones, funcionales híbridos y para valores experimentales por espectroscopia UV-visible y de rayos x.

La revisión recopiló: las constantes de red optimizada, longitudes de enlace obtenida a partir de varias aproximaciones, las propiedades electrónicas (la estructura de bandas energéticas y la densidad de estados) y las propiedades ópticas (coeficientes de absorción). Estos datos están basados en el cálculo de la transición electrónica descrita por las perturbaciones del estado electrónico básico y considera los criterios de entrada y de optimización (energía de convergencia, tensión máxima, desplazamiento máximo, fuerza máxima, corte de energía).

De este estudio se observa que los anchos de banda más cercanos a los valores experimentales son los calculados con: GGA-PBE+U (3.480 eV), LDA+U (3.340 eV) y GGA + U (3.370 eV), comparativamente los valores obtenidos por los mismos funcionales sin correcciones son: GGA-PBE (0.741 Ev), LDA (0.750 eV) y GGA-PBESol (0.622 eV). Los efectos de las correcciones son notorios, para este estudio se optarán por las aproximaciones con corrección disponible y se variarán los criterios de entrada y optimización con el fin de obtener los resultados más parecidos a los experimentales.

Complementando los trabajos anteriores, el estudio "Propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de CuO y CuO dopado con Zn: Cálculos de primeros principios basados en TFD" realizado por Nesa, Momin, Sharmin, & Bhuiyan [125] realizado en Bangladesh y publicado en 2020, utilizó TFD para el cálculo de diversas propiedades en óxido de cobre (II) y óxido de cobre (II) dopado con zinc, esto con el objetivo de compararlo con propiedades caracterizadas experimentalmente, ejemplo de ello es la comparativa entre el ancho de banda prohibida calculada y experimental.

Para su trabajo los investigadores utilizaron el paquete energético total en serie (CASTEP por sus siglas en inglés). Se elaboró una supercelda de 46 átomos de CuO la cual después fue dopada mediante la adición de zinc (2.2% atómico). Se utilizó la aproximación de gradiente generalizado con la interpretación de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) que posteriormente se comparó con la aproximación local de la densidad; la optimización geométrica fue ejecutada con los siguientes parámetros: energía total de 1.0-10^{-5} eV/átomo, fuerza máxima de 0.03 eV/Å, máxima carga 0.05 GPa y un desplazamiento atómico máximo de 1.0-10^{-3} Å.

Los datos teóricos comparados con los valores experimentales de los parámetros de red tienen una coincidencia del 80% para el CuO y de un 55% para el CuO dopado. Los anchos de banda prohibida fueron de 0.706 eV y 0.716 eV para el CuO calculados por GGA y LDA respectivamente. Los resultados aportan bases para la metodología del presente proyecto de investigación, adicionalmente al procedimiento y consideraciones de estos autores, se simularán superceldas para el cálculo de diversas propiedades y se explorarán las capacidades del programa Materials Studio.

Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.1 Recubrimientos multifuncionales

La metodología experimental para la fabricación de los recubrimientos multifuncionales se presenta en la figura 18. Esta constó de la síntesis de los precursores y su caracterización, su posterior mezclado mediante molienda de alta energía y la caracterización de estas mezclas. Posteriormente se fabricaron los blancos sobre obleas de cobre y, con estos blancos se procedió a la elaboración de los recubrimientos mediante pulverización catódica. Los recubrimientos fueron caracterizados y sometidos a pruebas funcionales.

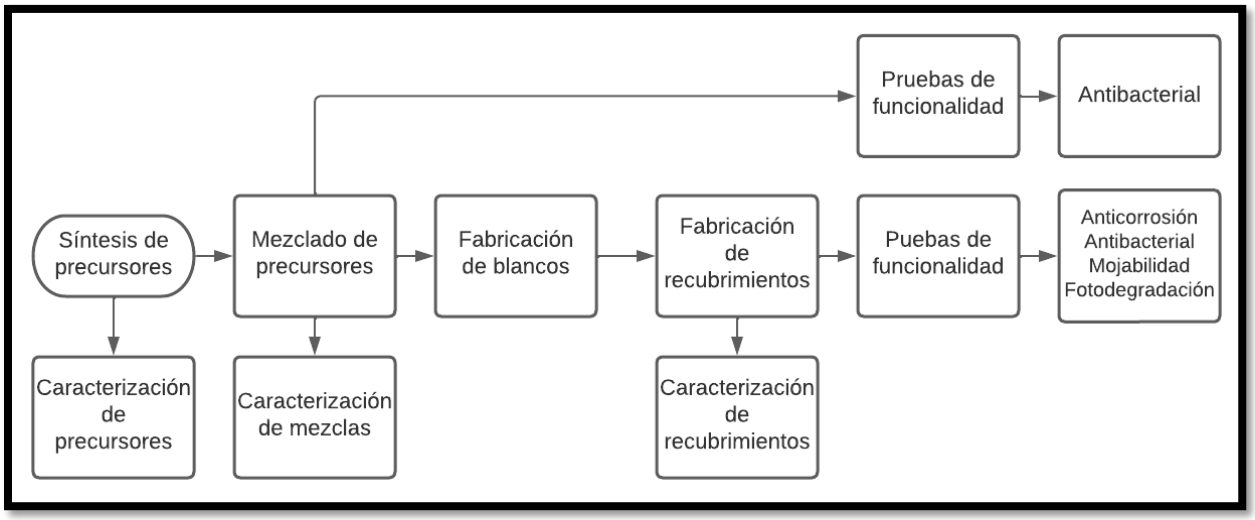


Figura 18 Diagrama de flujo de la metodología de trabajo experimental.

Las composiciones que fueron estudiadas se presentan en la tabla 3, en la primera columna se muestra el identificador (ID) con el cual será reconocida la muestra a lo largo de todo el trabajo. La primera composición (M1) será un recubrimiento de óxido de zinc, en las composiciones M2 y M6 se adiciona únicamente un óxido, en el caso de M2 se adicionará óxido de níquel (II) y en M6 se adicionará óxido de cobre (II). Posteriormente para las composiciones intermedias (M3, M4 y M5) se adicionarán ambos óxidos variando su porcentaje como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3 Composiciones propuestas para los recubrimientos.

ID	Composición propuesta (%)
M1	ZnO 100
M2	NiO 10.0 ZnO 90.0
M3	CuO 3.0 NiO 7.0 ZnO 90.0
M4	CuO 5.0 NiO 5.0 ZnO 90.0
M5	CuO 7.0 NiO 3.0 ZnO 90.0
M6	CuO 10.0 ZnO 90.0

4.1.1 Síntesis de óxidos

Se usó ZnO comercial de la marca Sigma Aldrich, óxido de cobre (II) y óxido de níquel (II) sintetizados por el método de precipitación, partiendo de cloruro de níquel (II) y cloruro de cobre (II), los cuales tras la precipitación fueron secados a 100 °C durante 12 horas y, posteriormente calcinadas a 500 °C durante 4 horas en una atmósfera de aire.

4.1.2 Elaboración de blancos

La mezcla de los precursores se realizó mediante molienda mecánica de alta energía con una relación de 10 g de óxidos puros en polvo, empleando 10 bolas de carburo de tungsteno, también se hicieron pruebas del tiempo óptimo de molienda y se compararon con lo reportado en el trabajo [119] de Velumani et al., estandarizando los parámetros de molienda en: tiempo de molienda de 3 horas a 300 rpm con intervalos de 30 minutos para el cambio de sentido de rotación de 1 minuto.

Los blancos fueron realizados por una metodología previamente probada en el grupo de investigación, en la cual los óxidos se mezclan con tritón x-100 con el fin de crear una masilla (relación 26:4) la cual es depositada sobre obleas de cobre con el tamaño adecuado para el equipo de pulverización catódica, una vez obtenido un espesor homogéneo se someten a un secado a 100 °C durante 48 horas, obteniéndose así blancos compactos que se utilizan para el proceso de pulverización catódica.

4.1.3 Limpieza de sustratos

4.1.3.1 Limpieza de sustratos de vidrio

El método de limpieza utilizado fue el siguiente:

1. Limpieza con un pañuelo suave
2. Enjuague con agua desionizada
3. Lavado con solución de detergente (extran) durante 10 minutos
4. Segundo enjuague con agua desionizada
5. Lavado con solución de hidróxido de sodio 2.5 M durante 60 minutos
6. Tercer enjuague con agua desionizada
7. Lavado con solución de ácido clorhídrico 0.1 M durante 10 minutos
8. Cuarto enjuague con agua desionizada
9. Enjuague con metanol
10. Quinto enjuague con agua desionizada
11. Secado con nitrógeno industrial

4.1.3.2 Limpieza de sustratos metálicos

El método de limpieza utilizado fue el siguiente

1. Limpieza con un pañuelo suave
2. Enjuague con agua desionizada
3. Lavado con solución de detergente (extran) durante 5 minutos
4. Segundo enjuague con agua desionizada
5. Lavado con solución de hidróxido de sodio 2.5 M durante 5 minutos
6. Tercer enjuague con agua desionizada
7. Lavado con solución de ácido clorhídrico 0.1 M durante 5 minutos
8. Cuarto enjuague con agua desionizada
9. Enjuague con metanol
10. Quinto enjuague con agua desionizada
11. Secado con nitrógeno industrial

4.1.4 Fabricación de recubrimientos por pulverización catódica

Los recubrimientos se realizaron con un equipo de pulverización catódica asistida con magnetrones y radiofrecuencia en un equipo H2 de INTERCOVAMEX. Para cada composición se realizaron 3 depósitos independientes sobre 3 diferentes sustratos: el primero sobre vidrios de 2.5 cm por 2.5 cm, el segundo en vidrios de 7.5 cm por 2.5 cm y el tercero en laminillas de acero de 2.5 cm por 2.5 cm. En cada sustrato se colocó teflón con el fin de evitar el depósito y crear un escalón para la posterior determinación del espesor del recubrimiento.

Los sustratos fueron introducidos en la recamara del equipo, la cual fue vaciada hasta una presión de 8.5 µTorr, posteriormente se procedió a introducir argón hasta la presión de trabajo (2.5 mTorr) y para limpiar la superficie del blanco se realizó su pulverización 10 minutos con los obturadores cerrados. Los recubrimientos se realizaron con una potencia de 90 W durante 2 horas, controlando la presión de trabajo con la variación del flujo de argón.

4.1.5 Evaluaciones funcionales

4.1.5.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Para evaluar la resistencia a la corrosión se fabricaron sistemas donde un tubo de plástico con diámetro aproximado de 0.5 cm se fijó con pegamento para electrónica a una porción de alambre de cobre a la parte posterior del recubrimiento con el fin de obtener un contacto directo con la laminilla, posteriormente el sistema se encapsuló con resina epoxi dejándose fraguar durante 24 horas obteniendo los electrodos mostrados en la figura 19b.

Las pruebas electroquímicas se realizaron por triplicado a cada recubrimiento usando como medio corrosivo agua desionizada con 3.5% peso de cloruro de sodio grado reactivo. Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente, usando un equipo de corriente directa de la marca Autolab modelo PGSTAT302N ubicado en las instalaciones ESIQIE-IPN. El arreglo de la celda electroquímica se muestra en la figura 19a, en este arreglo se utilizó platino como contraelectrodo y un electrodo saturado de plata como referencia.

Se realizaron ensayos de potencial de circuito abierto durante 2000 segundos y enseguida se hicieron ensayos de resistencia a la polarización y se finalizaron con las pruebas de Tafel. Adicionalmente se realizó la batería de pruebas a dos materiales adicionales que servirán como referencias comparativas, la primera fue para el substrato de acero inoxidable denominado como “AI” y la segunda fue para acero bajo carbono denominado como “AB”.

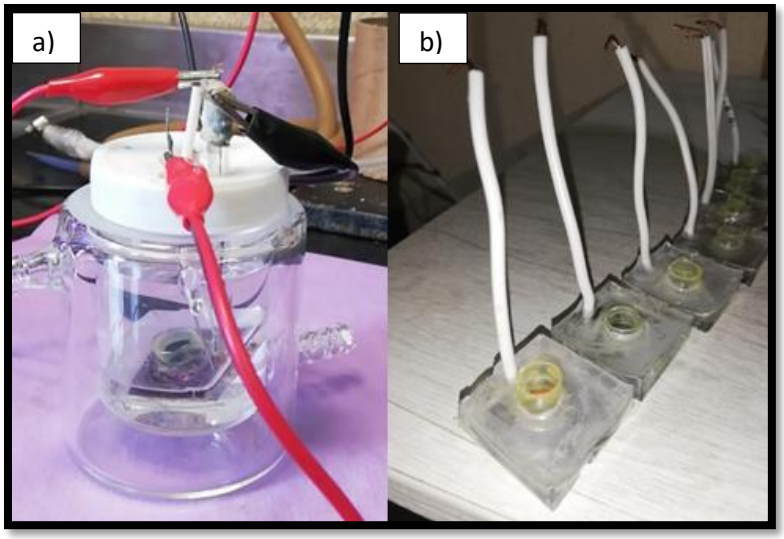


Figura 19 a) fotografía de la celda utilizada para las pruebas electroquímicas, b) encapsulados de los recubrimientos de área controlada.

4.1.5.2 Evaluación de la inhibición bacteriana

Para las pruebas antibacteriales se utilizó el método Kirby-Bauer, en el cual se utilizaron bacterias *Mannheimia haemolytica* y *Staphylococcus aureus,* representantes de los grupos gram negativas y gram positivas, respectivamente. Las cepas fueron proporcionadas y supervisadas por la unidad de biología del CINVESTAV unidad Zacatenco.

Primeramente, se depositó una suspensión de bacterias en medio de cultivo líquido, con la finalidad de formar un tapiz homogéneo como se muestra en la figura 20 a) y 20 c), se dejaron crecer durante 48 horas con revisiones periódicas cada 24 horas. Tras las 48 horas el crecimiento bacteriano se comparó con el tapiz crecido en presencia del disco de control mostrado en la figura 20 a) con el contenido de antibióticos especificados en la figura 20 b).

Como primera evaluación, los recubrimientos se colocaron directamente sobre las bacterias y posteriormente se dejaron en un ambiente controlado en obscuridad durante 48 horas. En esta primera evaluación, se busca cualificar si existe el crecimiento bacteriano sobre los recubrimientos con ayuda visual del disco de control.

Como segunda evaluación, con el fin de evaluar la eficiencia de cada composición se utilizó un círculo de papel filtro de área controlada el cual quedó completamente cubierto de la mezcla de polvos y se colocó en el centro de la caja de cultivo en contacto directo con las bacterias. En esta segunda evaluación se utilizará un calibrador Vernier marca Mitutoyo para cuantificar los halos de inhibición creados por la presencia de los óxidos semiconductores.

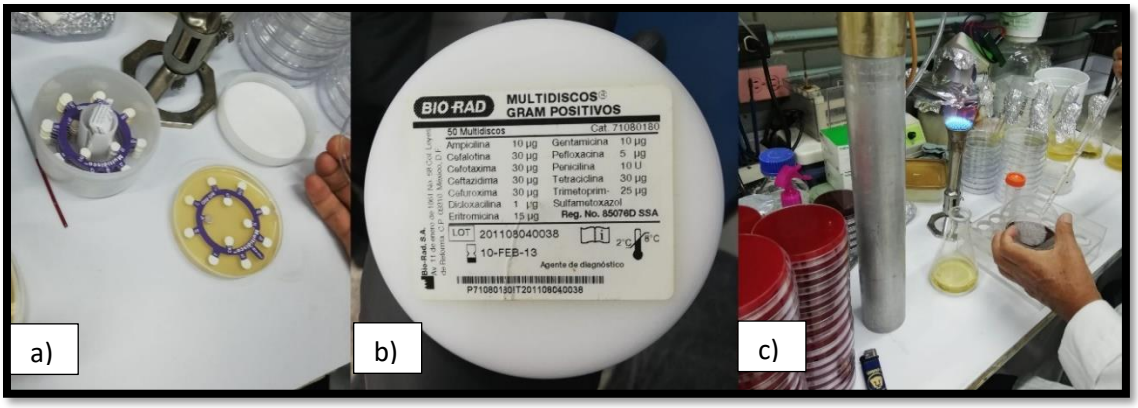


Figura 20 Fotografías de las pruebas antibacteriales, a la izquierda circulo de control con antibióticos, al centro contenido del círculo de control y a la derecha preparación del tapiz bacteriano.

4.1.5.3 Evaluación de mojabilidad

En esta prueba se requiere una fotografía de alta resolución para determinar el ángulo que se forma entre la gota y la superficie. Para esta fotografía, los recubrimientos se colocaron sobre una base fija, la cual está enfrente a una pantalla blanca la cual aumenta el contraste. Enseguida se colocó una gota de 1 µL de agua desionizada sobre el recubrimiento y se tomó una fotografía con una cámara HEEDU 1600X. En la figura 21 se muestra el arreglo experimental típico de las mediciones de mojabilidad. Las fotografías obtenidas fueron procesadas con el software ImageJ con el cual se midieron los ángulos de contacto.

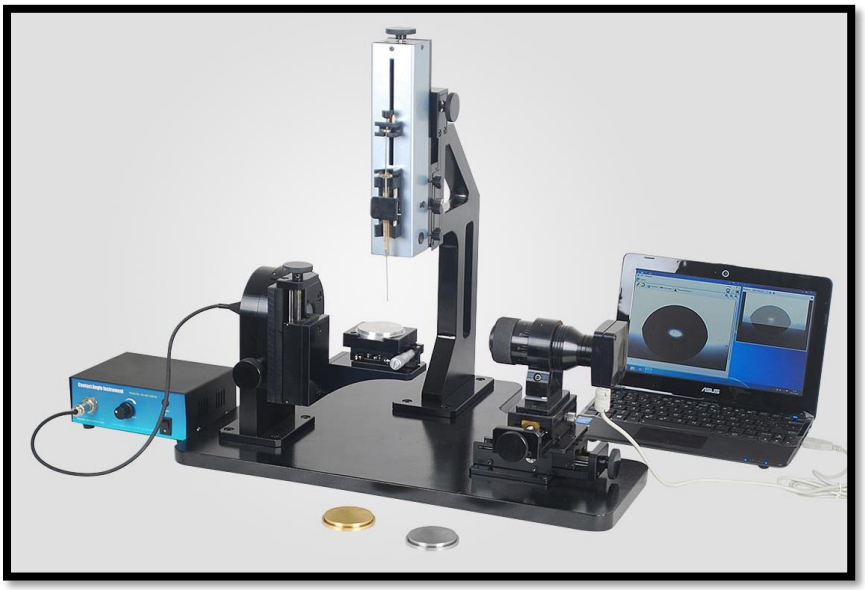


Figura 21 Equipo de medición de mojabilidad (ángulo de contacto superficie-gota) [126].

4.1.5.4 Evaluación de capacidad fotocatalítica

La respuesta fotocatalítica se evaluó usando recubrimientos con un área de 1.75 cm^2 depositados sobre vidrio. Las muestras fueron introducidas en celdas de cuarzo para espectrofotómetro con 3 mL de una solución de MB con una concentración de 10 ppm y se expusieron a una fuente de luz UV en el reactor mostrado en la figura 22, ubicado en las instalaciones de SEES CINVESTAV, el cual cuenta con una lámpara de 15 W de potencia y bases para la colocación de las celdas a una distancia de 4 cm.

Para realizar las pruebas, primeramente, el sistema se dejó en obscuridad durante 30 minutos, posteriormente se realizó la medición cero, y se introdujeron las 4 celdas en el reactor. Consecutivamente cada 30 minutos se sacaron las celdas del reactor y se retiró el recubrimiento para realizar la medición en el equipo de espectroscopia UV-Vis, marca Jasco, modelo V-670, ubicado en las instalaciones SEES CINVESTAV. Adicionalmente se realizó una prueba para conocer la autodegradación del colorante utilizando la misma solución en el mismo reactor.

Figura 22 Reactor de luz ultravioleta para pruebas de fotodegradación.

4.2 Estudio del sistema de óxidos mediante simulación

La metodología del estudio del sistema CuO-NiO-ZnO mediante simulaciones de TFD y dinámica molecular se presenta mediante un diagrama de flujo en la figura 23 y se plantea en las siguientes viñetas:

- Generación de posibles compuestos del sistema CuO-NiO-ZnO
- Identificación de compuestos estables
    a. Generación de reacciones interfaciales
- Búsqueda de parámetros cristalinos para CuO, NiO y ZnO
- Creación de los modelos atomísticos de los cristales
    a. Cálculo de propiedades electrónicas

- Creación de los modelos atomísticos de los sistemas multicomponente con composiciones definidas
    a. Simulación de propiedades mecánicas en dinámica molecular

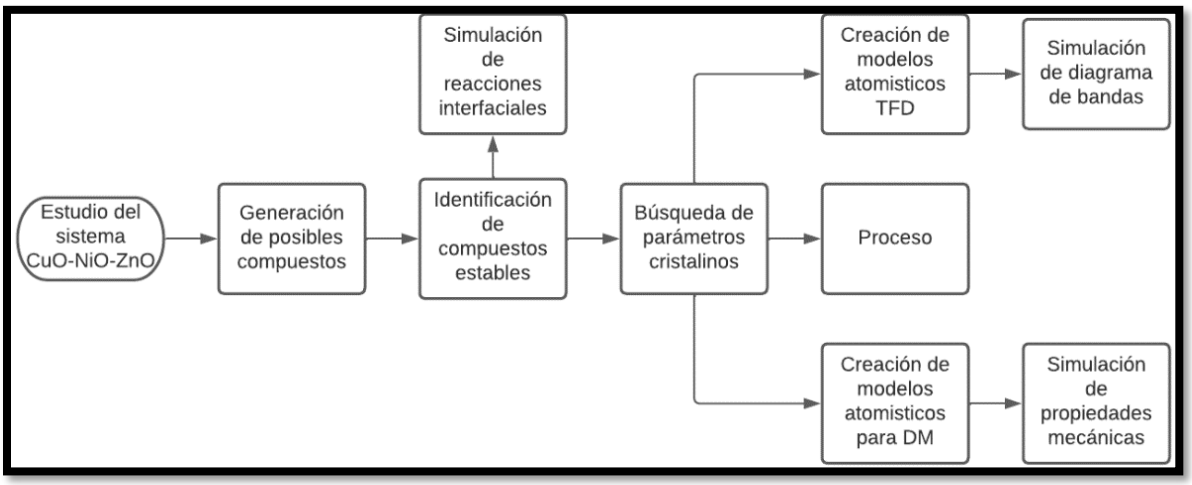


Figura 23 Diagrama de flujo de la metodología de las simulaciones.

Los tres tipos de resultados: simulación de espectros de difracción de rayos X, simulación de diagramas de bandas y la simulación de las propiedades mecánicas requirieron herramientas especializadas, para estas simulaciones se utilizaron Reflex tolos, Dmol3 y Forcite, respectivamente. Esta relación de resultados y herramientas se esquematiza en la figura 24. Los parámetros utilizados para cada una de las simulaciones se plantean previos a la presentación de resultados de cada sección.

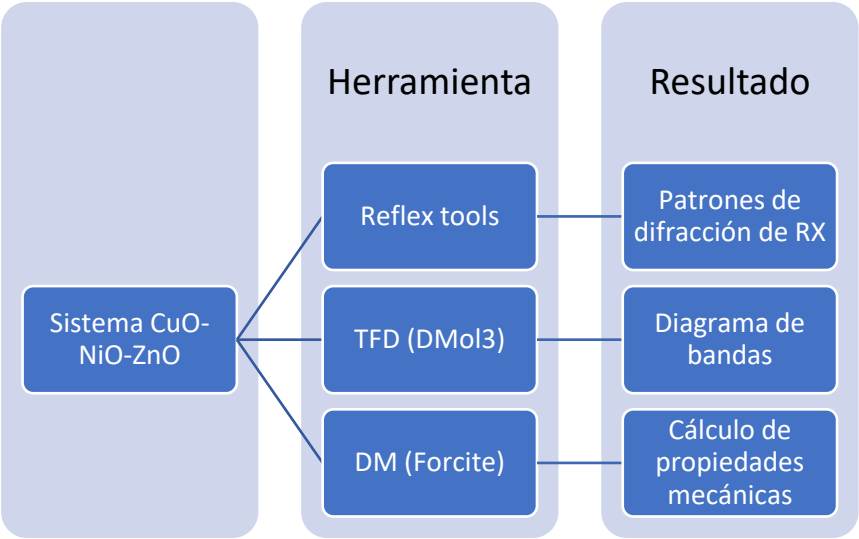


Figura 24 Diagrama de relación entre herramientas utilizadas y resultado.

Estas herramientas fueron seleccionadas principalmente por la capacidad de procesamiento (AMD Ryzen 5 3400G con 8 núcleos y 16 Gb en memoria RAM) con la que se cuenta para el presente trabajo de investigación, con el objetivo de conseguir resultados en lapsos razonablemente cortos que permitieran experimentar con las variaciones de los parámetros suministrados con el fin de obtener resultados congruentes con la literatura.

Para las propiedades mecánicas se partió de las estructuras obtenidas de las siguientes estructuras cristalinas mostradas en la figura 25, para óxido de cobre (II), óxido de níquel (II) y óxido de zinc. Los parámetros de estas estructuras se incluyen en el anexo A). Con estas estructuras se realizaron modelos con composiciones cercanas a las experimentales, con la finalidad de realizar la simulación de sus propiedades mecánicas y analizar la evolución dinámica de los sistemas propuestos.

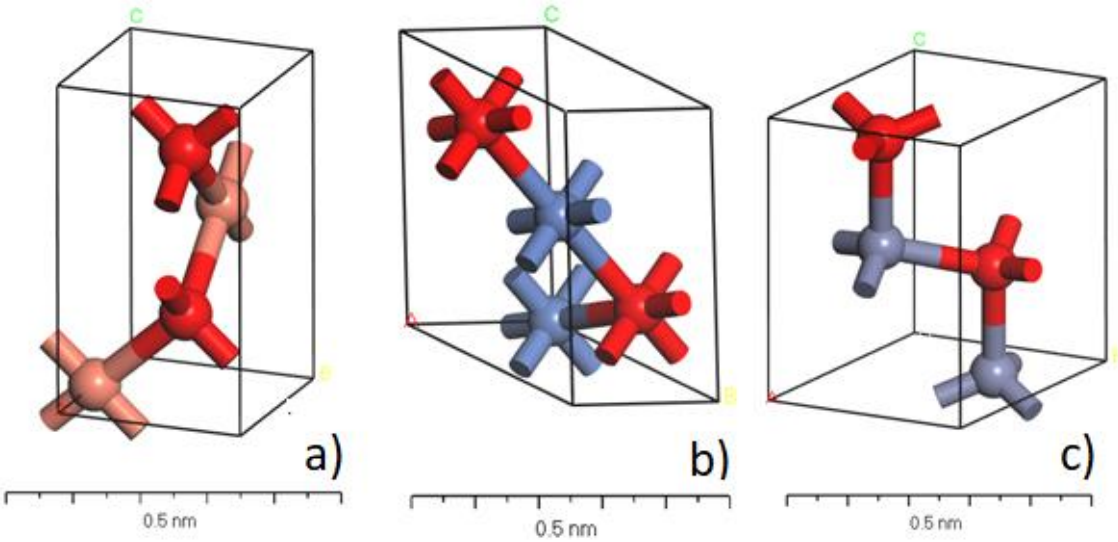


Figura 25 Estructuras cristalinas: a) óxido de cobre (II), b) óxido de níquel (II) y c) óxido de zinc.

En la tabla 4 se muestran los parámetros utilizados para el equilibrio del sistema. El sistema simulado se realizó en un ensamble isotérmico e isobárico (NPT), en el cual la temperatura se estableció en 298 K y se controló con un termostato Nose. En este sistema la presión fue constante a 1 atmósfera y se controló mediante un baróstato Berendsen. Se realizaron pruebas con el tiempo total de simulación, en las cuales el tiempo promedio de equilibrio fue de 3.2 ps. Para asegurar el equilibrio de los sistemas simulados el tiempo se fijó en 5.0 ps.

Tabla 4 Parámetros utilizados para el equilibrio del sistema en el módulo Forcite.

Parámetro	Atributo
Ensamble	NPT
Velocidades iniciales	Aleatorias
Temperatura	298 K
Presión	1.013 e^{-4}
Paso de tiempo	1.0 fs
Tiempo total de simulación	5.0 ps
Numero de pasos	5000
Salida de cuadro	Cada 5000 pasos
Arreglar enlaces	Si
Termostato	Nose
Relación Q	0.01
Baróstato	Berendsen
Constante de decaimiento	0.1 ps
Desviación energética	50000.0 kcal/mol
Trayectoria	Incluir velocidades

Posteriormente al equilibrio del sistema, se procedió a la simulación de las propiedades mecánicas con los atributos mostrados en la tabla 5, los atributos seleccionados fueron resultados de probar distintas condiciones. Los sistemas fueron simulados desde menor calidad hasta calidad ultrafina, como peculiaridad del software los tipos de campos de fuerza característicos para cada uno de los sistemas fueron calculados automáticamente por el módulo.

Tabla 5 Parámetros para el cálculo de las propiedades mecánicas.

Parámetro	Atributo
Calidad	Ultrafino
Campo de fuerza	Universal
Electroestático	Ewald
Van der Waals	Basado en átomo
Tipos de campos de fuerza	Calculados automáticamente
Método de suma	Ewald
Precisión de Ewald	0.01 kcal/mol
Ancho de búfer	0.5 Å

Una vez terminadas las simulaciones de dinámica molecular para la simulación de las propiedades mecánicas, se realizó la simulación de los patrones de difracción. Para esta simulación se utilizó una fuente de cobre con longitud de onda principal de 1.540562 Å para simular el espectro desde 5 hasta 100 grados (2θ). Los parámetros de estas simulaciones se presentan en la tabla 6 y se fijaron así con la finalidad de replicar las mediciones que se realizaron en las pruebas experimentales.

Tabla 6 Parámetros para el cálculo de los espectros de difracción de rayos X.

Parámetro	Atributo
2θ	Min 5 / Max 100
Tamaño de paso	0.0500
1/dhkl	Min 0.0056628 1/ Å Max 0.9945 1/ Å
Geometría	Bragg-Bretano
Punto cero	0
Tipo	Rayos x
Longitud de onda 1	1.540562 Å
Longitud de onda 2	1.54439 Å
Fuente	Cobre
I_2/I_1	0.50
Polarización	0.50
Monocromador	Ninguno

2) Los diagramas de bandas fueron generados y analizados mediante Dmol3 con una etapa previa de optimización geométrica con la más alta calidad posible, los parámetros utilizados se presentan en la tabla 7 con el fin de simular la estructura de bandas, la densidad de estados y el análisis de población, dichos diagramas de bandas se mostraran en la sección de resultados, para la primera simulación se utilizó el funcional GGA y para la segunda simulación se utilizó el funcional PBEsol.

Tabla 7 Parámetros utilizados para la simulación de DMol3 para los compuestos estables.

Parámetro	Atributo
Calidad	Fina
Funcional	GGA / PBEsol
Precisión de integración	Fina
Tolerancia de campo autoconsistente	10^{-6} (fina)
Conjunto de puntos k	4x4x4
Tratamiento nuclear	Todos los electrones
Establecimiento de base	DNP con expediente 3.5
Bandas vacías	12
Establecimiento de punto k	Medio
Separación	0.025 1/ Å

Capítulo 5. Resultados y discusión

En este apartado se muestran los resultados de las caracterizaciones y las pruebas funcionales y sus correspondientes discusiones. Las caracterizaciones incluyen: microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de energía (EDE), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía UV-Vis con el fin de determinar el ancho de banda prohibida, microscopia de fuerza atómica (MFA) para caracterizar la superficie y, perfilometría para determinar el espesor de los recubrimientos.

5.1 Caracterizaciones

5.1.1 Difracción de rayos x

Los espectros de difracción de rayos X, obtenidos de un equipo D2 PHASER de la marca Bruker ubicado en las instalaciones de SEES-CINVESTAV, de los precursores se muestran en la figura 26. La figura 26a presenta, el espectro de difracción de rayos X del CuO, el cual muestra la presencia de los planos (-110), (111), (022), (-202), (202), (-113), (022), (-220), (-222), en los ángulos 2θ: 31.9, 34.9, 38.1, 48.2, 57.7, 61.0, 65.7, 67.4 y 74.5° siendo congruente con la información reportada en la literatura (ICDD PDF 45-0937).

Mientras que en la figura 26b se observa la presencia de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) en los ángulos 2θ: 36.6, 42.7, 62.3, 74.8 y 36.3°, picos característicos del NiO (ICDD 00-047-1049). Finalmente, en la figura 26c, se muestran los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (002), (112), (201), correspondientes al ZnO (ICDD 36-1431) son observados en 31.9, 34.5, 36.3, 47.6, 46.2, 62.9, 66.5, 67.9 y 69.1°.

Comparando estos espectros con los patrones de difracción reportados en la literatura [113] se comprueba que los presentes espectros corresponden a la estructura monoclinica para el CuO, cúbica como el cloruro de sodio para el NiO y wurzita (hexagonal) para el ZnO.

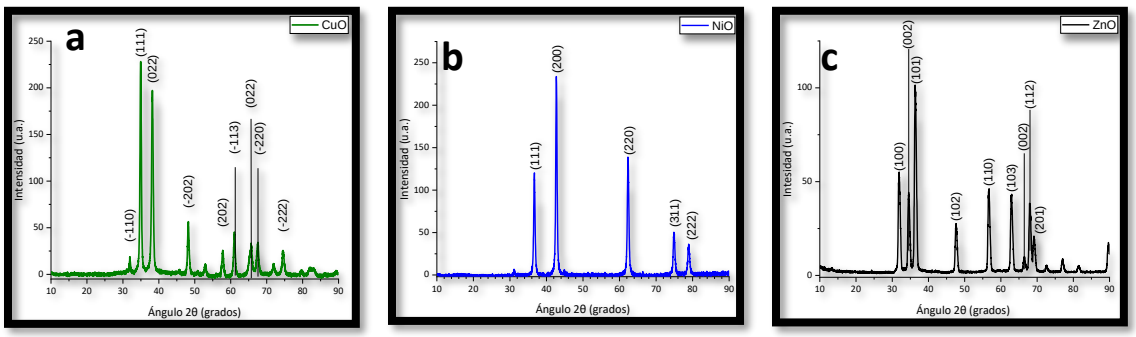


Figura 26 Espectros de difracción de los precursores puros (CuO, NiO y ZnO).

Los espectros de difracción correspondientes a las mezclas de los óxidos mediante molienda de alta energía se muestran en la figura 27, exhibiendo naturaleza policristalina. Algunos de los picos caracteristicos de los óxidos precursores se traslapan, sin embargo, las intensidades características que ayudan a identificar la presencia de la adición de óxido de níquel (II) es el pico en 42.7°, correspondiente a su plano (200), y para el caso del óxido de cobre (II) es el pico en 38.1°, correspondiente a su plano (022).

A diferencia del trabajo [113] de Juma y otros, en el presente trabajo de investigación domina la presencia del óxido de zinc en un 90%, por lo cual los picos característicos del óxido de zinc dominan en los espectros de difracción de rayos X debido a que la intensidad de los picos es proporcional al contenido de los precursores en la mezcla.

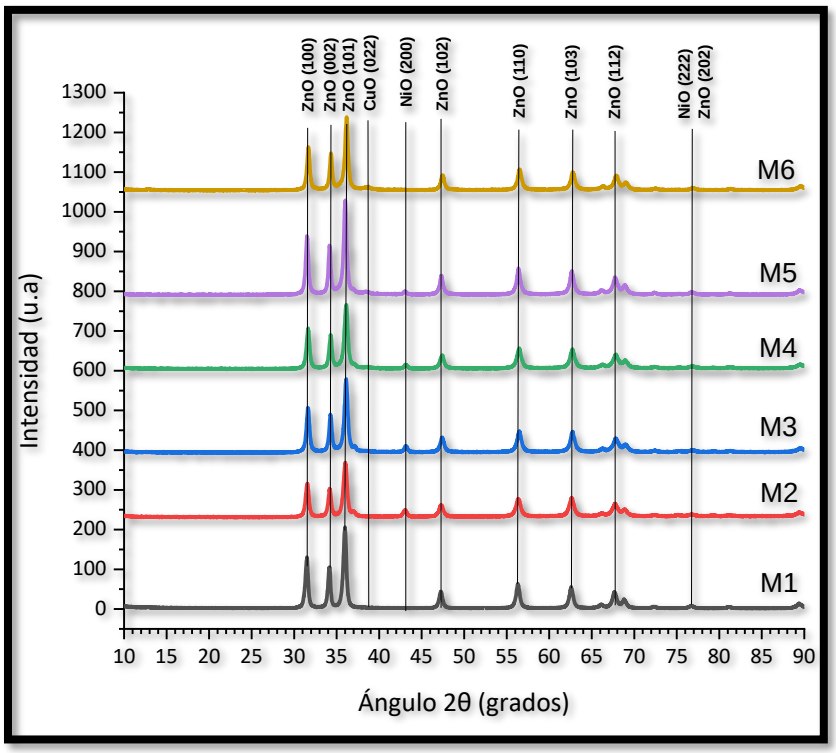


Figura 27 Espectros de difracción de las mezclas de óxidos.

Los resultados de los promedios de tamaño de cristalito se muestran en la tabla 8 en la cual se observa un efecto de refinación de los cristalitos de hasta un 26.2%, derivado de la influencia de las adiciones de CuO y NiO, debido a que en el proceso de molienda, la diferencia de durezas de los precursores ocaciona que las particulas de los diferentes materiales se reduzcan, y al volver a formar las partículas, los centros de nucleación estén más dispersos, lo que ocaciona una reducción en los tamaños de cristalito.

Tabla 8 Tamaños promedio de cristalito.

ID	Tamaño promedio de cristalito (nm)	Reducción de tamaño (%)
M1	35.39	-
M2	26.11	-26.2
M3	29.48	-16.7
M4	31.98	-9.6
M5	31.86	-10.0
M6	31.35	-11.4
CuO	32.24	-
NiO	45.67	-

Complementando el parrafo anterior, las durezas en la escala de Mohs de los precursores son: 4.0 [127], 5.5 [128] y 3.8 [129], respectivamene, para el ZnO, NiO y CuO, siendo el más duro de los tres es el NiO. Esta diferencia de dureza ocaciona que este óxido funja como elemento reductor en el tamaño de cristalito. Esta tendencia se puede observar en la figura 28 en las columnas con identificadores M4, M3 y M2 desde donde el NiO esta en proporciones mayores al 5%.

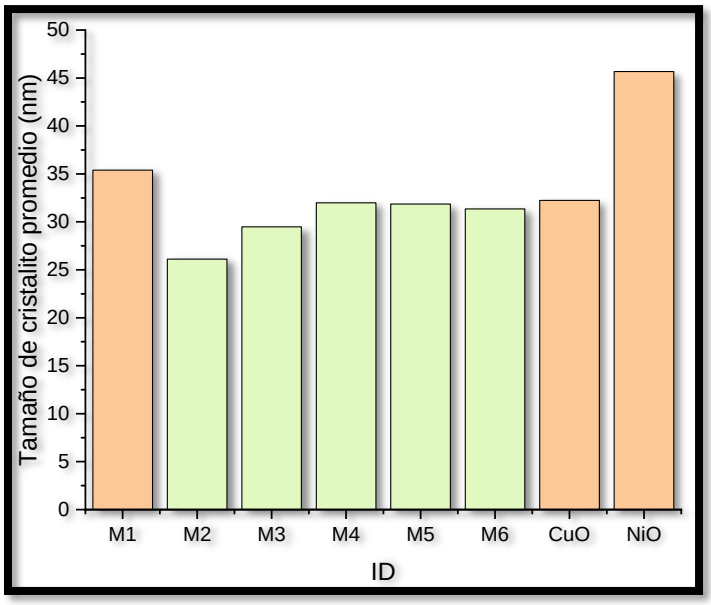


Figura 28 Gráfica del tamaño promedio de cristalito de cada muestra.

5.1.2 Microscopia electrónica de barrido

5.1.2.1 Análisis de la morfología y tamaño de grano de las mezclas de óxidos

Los resultados de las caracterizaciones por microscopia electrónica de barrido (MEB), obtenidos de un equipo TESCAN VEGA ubicado en las instalaciones de CINVESTAV, se presentan en la figura 29. Estas imágenes muestran aglomeraciones de partículas, en su mayoría partículas semiesféricas y algunas partículas elongadas. Debido a la naturaleza del proceso de mezclado, se producen estas aglomeraciones. Los promedios de tamaño de partícula son 155, 178, 151, 160, 173 y 160 nm respectivamente para las muestras con identificador M1, M2, M3, M4, M5 Y, M6, respectivamente.

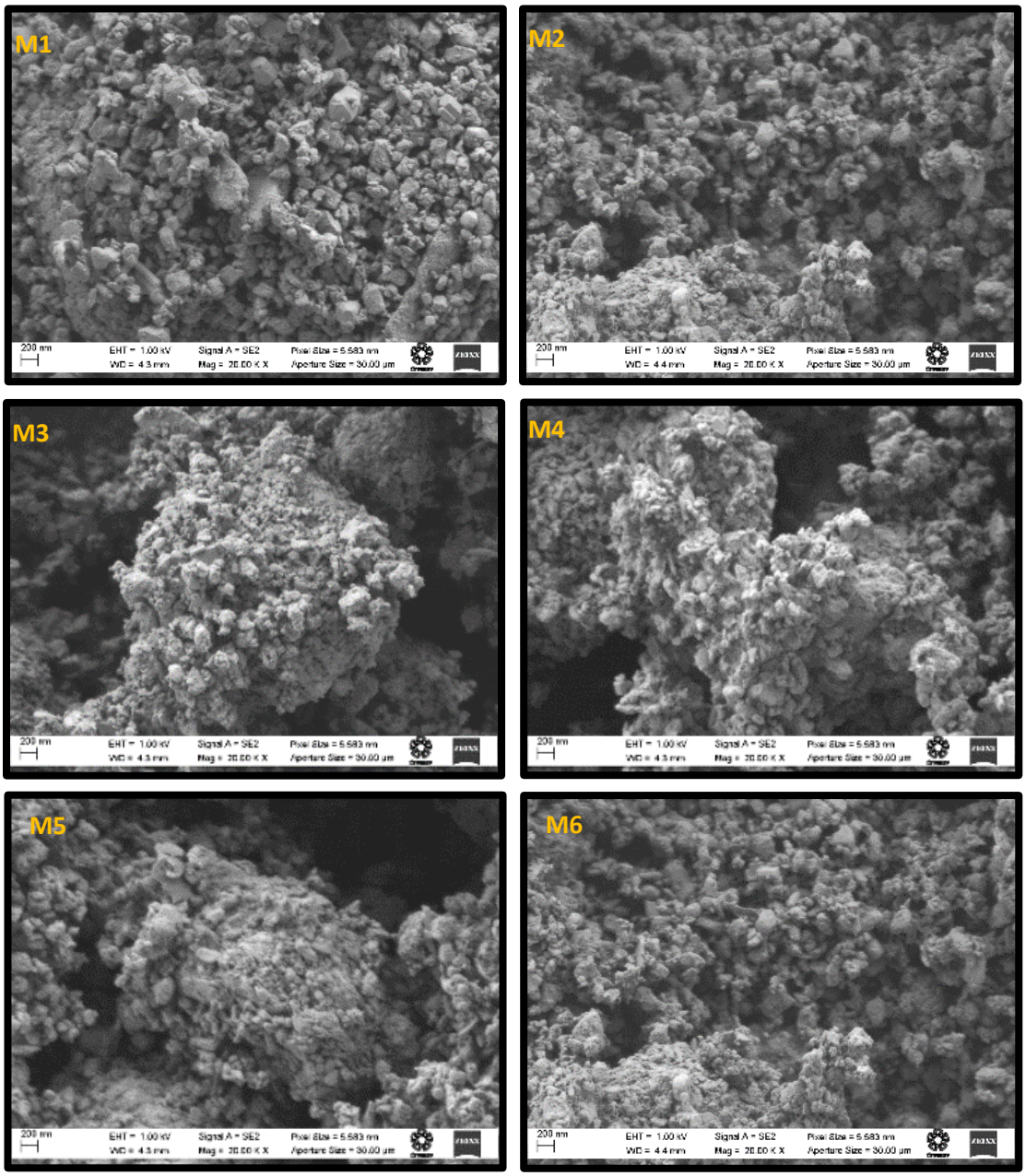


Figura 29 Micrografías de las mezclas de óxidos obtenidas por molienda de alta energía.

Para la determinación de tamaño de partícula se realizaron 120 mediciones (mostradas en el anexo C). Los histogramas de la distribución de tamaño para las mezclas de óxidos se muestran en la figura 30, en donde se puede observar que las partículas tienen tamaños desde unos pocos nanómetros hasta superar los 400 nm. Las distribuciones de tamaño presentan un comportamiento normal, dichas distribuciones son homogéneas para las seis muestras, teniendo sus máximos alrededor de los 150 nm.

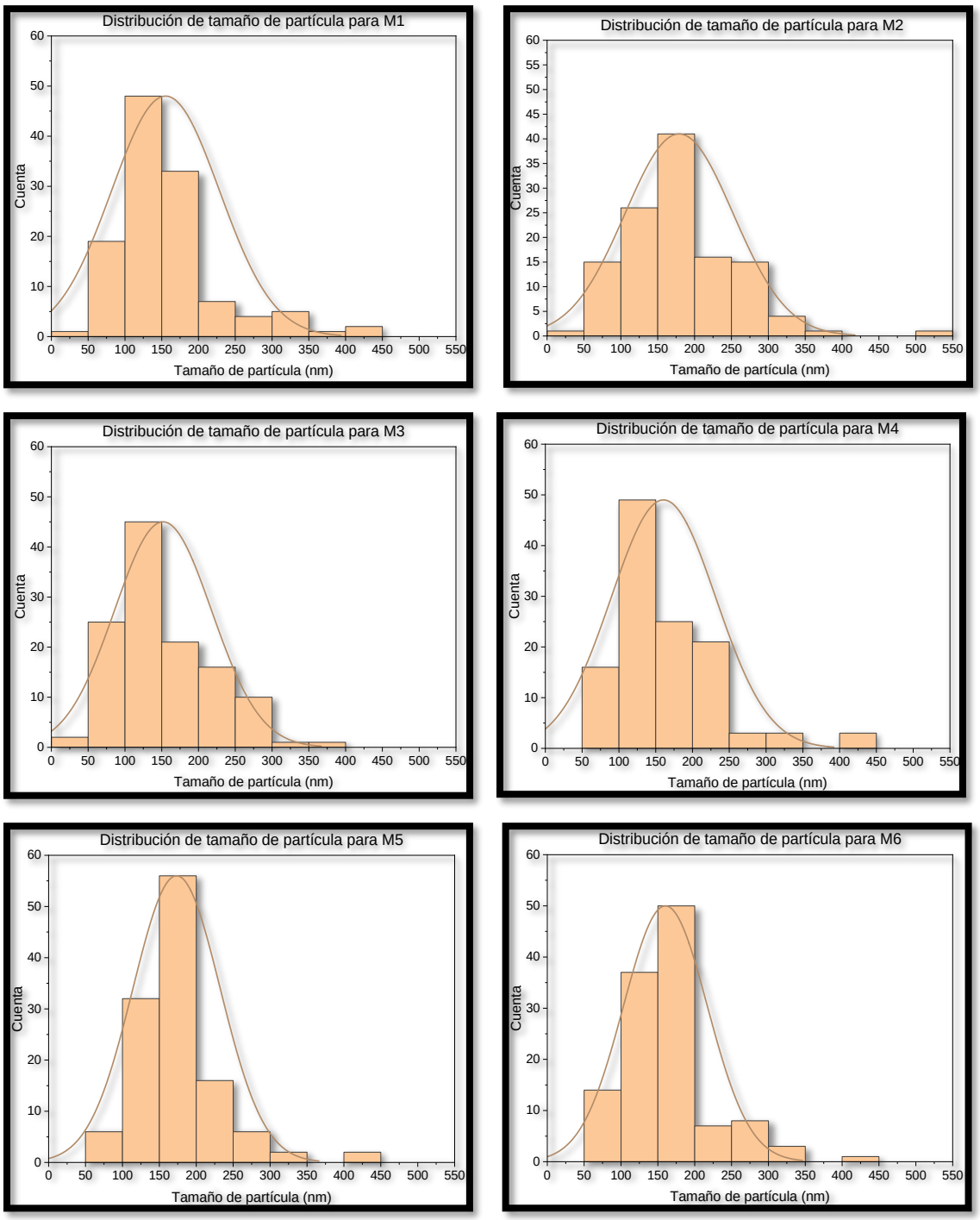


Figura 30 Distribuciones de tamaños de partículas.

5.1.2.2 Análisis de la composición

Las aproximaciones de la composición realizadas a partir de los datos obtenidos mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDX o EDS por sus siglas en inglés), se presenta en la segunda columna de la tabla 9. Este estudio se realizó en el mismo equipo paralelamente a las micrografías presentadas en la sección 5.1.2.1. En esta tabla se compara con las composiciones propuestas y, se encontró que las composiciones son muy cercanas a las propuestas para los compuestos, con variaciones menores al 1%. Para los cálculos de la composición medida se supuso una relación 1:1 (metal: oxígeno) a partir de los resultados de EDX.

Tabla 9 Comparativa de composiciones obtenidas y esperadas

ID	Composición medida (%)		Composición propuesta (%)	
M1	CuO	0.00	CuO	0.00
	NiO	0.00	NiO	0.00
	ZnO	100.0	ZnO	100.0
M2	CuO	0.00	CuO	0.00
	NiO	9.27	NiO	10.0
	ZnO	90.73	ZnO	90.0
M3	CuO	2.86	CuO	3.00
	NiO	6.52	NiO	7.00
	ZnO	90.62	ZnO	90.0
M4	CuO	5.36	CuO	5.00
	NiO	4.61	NiO	5.00
	ZnO	90.03	ZnO	90.0
M5	CuO	7.67	CuO	7.00
	NiO	3.11	NiO	3.00
	ZnO	89.22	ZnO	90.0
M6	CuO	10.07	CuO	10.0
	NiO	0.00	NiO	0.00
	ZnO	89.93	ZnO	90.0

5.1.2.3 Análisis de la superficie

Los recubrimientos fabricados mediante pulverización catódica son mostrados en la figura 31. Son homogéneos, compactos, planos y libres de porosidad. Adicionalmente, las partículas observadas sobre los recubrimientos son producto del proceso de corte al que fueron sometidas. a diferencia de los recubrimientos depositados mediante otras técnicas de depósito, como los elaborados en el trabajo [117] de Singh et al., en donde se observa un recubrimiento de óxido de zinc realizado mediante inmersión química en el cual se observan estructuras esféricas y poros evidentes en el depósito.

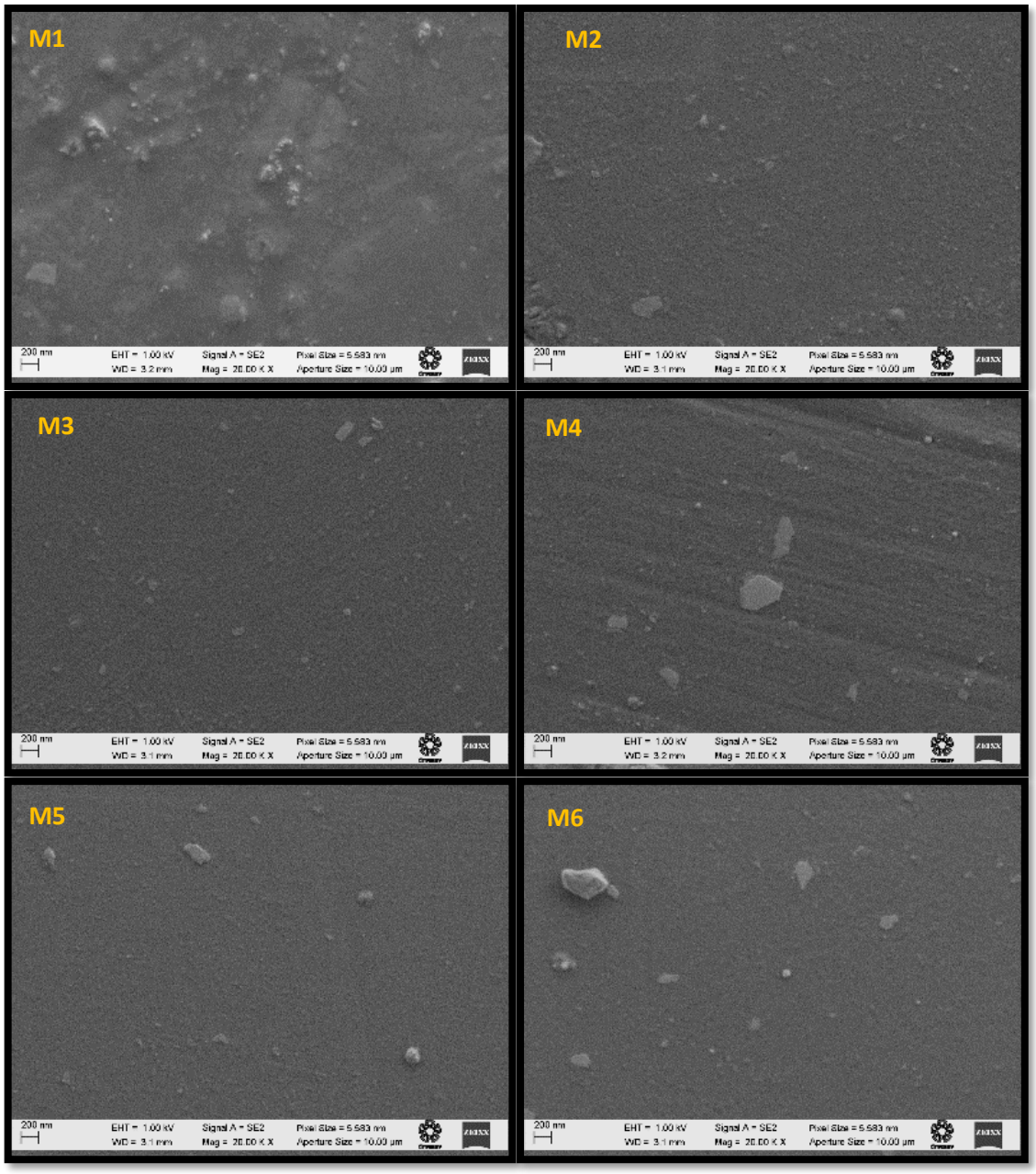


Figura 31 Micrografías obtenidas mediante MEB de los recubrimientos.

5.1.3 Microscopia de fuerza atómica

Los resultados de los estudios topográficos, obtenidos de un equipo NT-DMT Solver Next ubicado en las instalaciones de SEES-CINVESTAV, se muestran en la figura 32, se puede observar que los recubrimientos son lisos y homogéneos. Debido a la naturaleza del proceso de depósito las partículas pulverizadas rellenan las fisuras del acero. Comparando con los datos de los proveedores de acero, los acabados menos rugosos para la lámina de acero denominados: 2B y BA, tienen rugosidades de 100 y de 30 nm [130], respectivamente, mientras que los recubrimientos de los tres óxidos presentan una rugosidad menor a los 4 nanómetros.

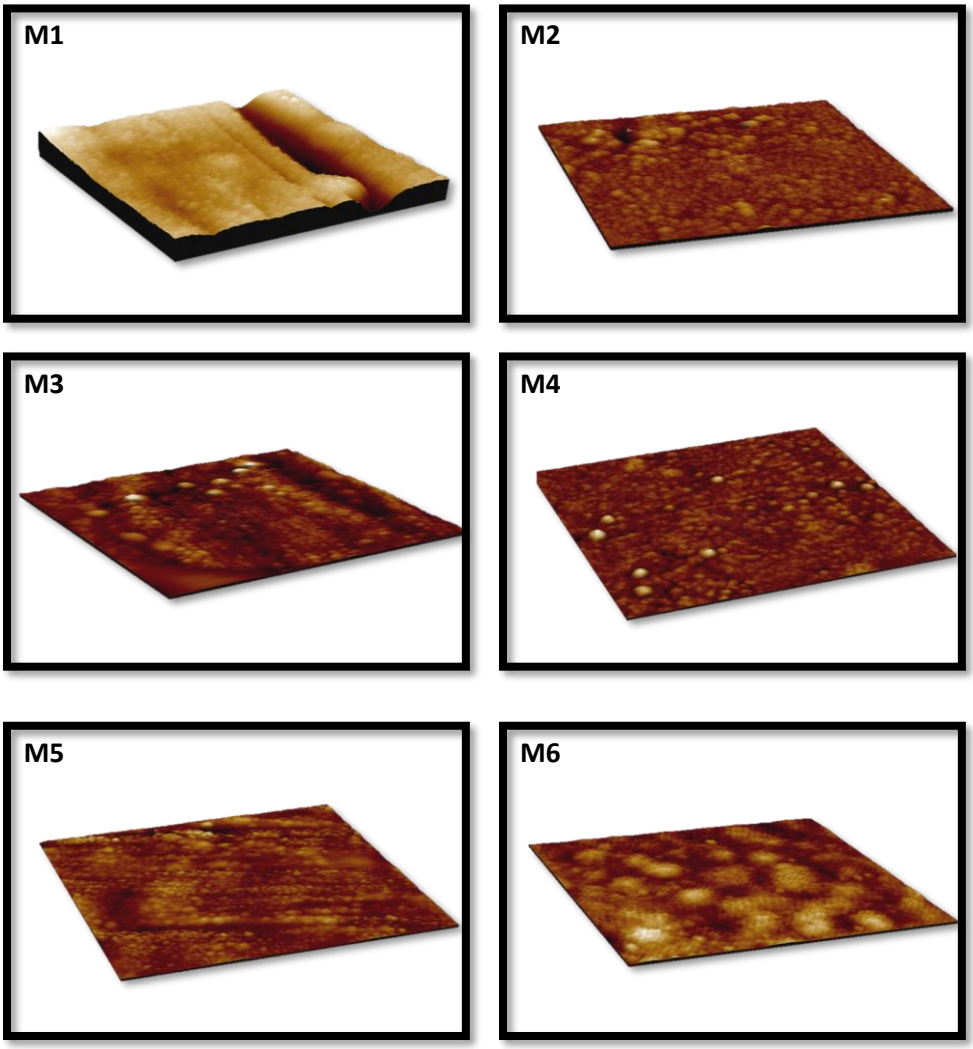


Figura 32 Estudios topográficos de los recubrimientos sobre acero, obtenidas por microscopia de fuerza atómica.

El análisis de los estudios topográficos se muestra en la tabla 10. En este análisis se encontró que las adiciones de óxido de cobre (II) y óxido de níquel (II) proveen recubrimientos menos rugosos que el recubrimiento de óxido de zinc puro (M1) debido a que las eficiencias de pulverización para el CuO y el NiO son menores, lo que permite el mejor acomodo de los iones al depositarse debido a que hay menos colisiones en el plasma. Esta característica crea una disyuntiva debido a que en aplicaciones en donde se requiere resistencia a la corrosión, se prefieren los recubrimientos con menor área superficial, mientras que para aplicaciones de fotocatálisis los recubrimientos con mayor área superficial obtienen mejores resultados.

Tabla 10 Comparativa de caracterizaciones de microscopia de fuerza atómica de los recubrimientos.

Parámetro	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Rugosidad media cuadrática (nm)	26.403	1.686	1.588	1.498	3.039	2.742
Rugosidad media (nm)	18.793	1.335	1.239	1.126	2.349	2.024
Altura de pico de área a valle (nm)	183.000	15.586	17.615	17.160	26.196	38.907
Altura máxima del pico del área (nm)	65.900	6.724	9.428	9.975	15.786	20.710
Profundidad máxima del valle (nm)	117.099	8.861	8.187	7.184	10.410	18.196

5.1.4 Perfilometría

Los resultados de los espesores se muestran en la tabla 11, estos resultados fueron obtenidos de un equipo KLA tencor P-15 ubicado en las instalaciones de SEES-CINVESTAV. En estos resultados se puede observar una disminución en el espesor de los recubrimientos que contienen adiciones de CuO y NiO debido a la diferencia en los rendimientos de pulverización de los tres precursores. Cabe resaltar que todos los depósitos se realizaron en las mismas condiciones y la única variación en el proceso fue la diferencia de composición en los blancos.

Tabla 11 Mediciones de espesor de los recubrimientos por perfilometría

ID	Espesor (nm)
M1	444.75
M2	374.51
M3	299.16
M4	192.53
M5	263.72
M6	111.40

El rendimiento de pulverización depende de la orientación cristalina, la distribución de energía y momento angular de los átomos pulverizados, y de las propiedades electrónicas y químicas de la superficie, pues la energía de enlace de la superficie determina la eficiencia de la emisión de partículas. Está reportado [131] que la eficiencia de pulverización para el zinc es de 29 átomos/ion, para el níquel es de 11 átomos/ion y para el cobre es de 5 átomos/ion, lo que se puede observar en la figura 33 en donde el espesor disminuye al agregar los óxidos con menor rendimiento y tiene un efecto más notable al aumentar el contenido de CuO.

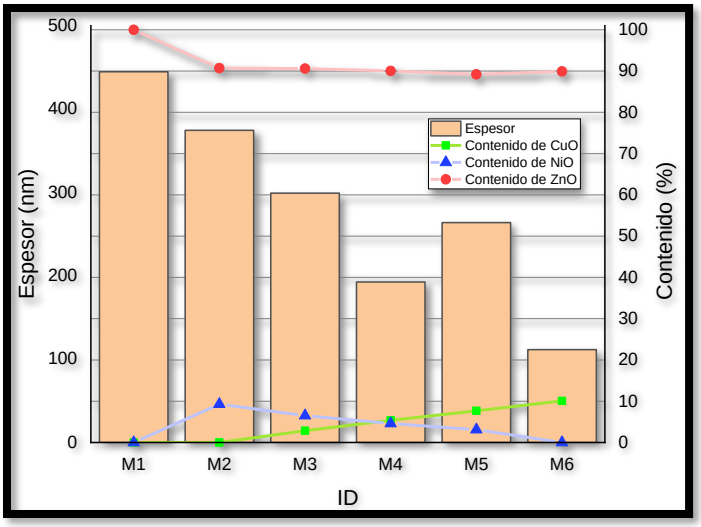


Figura 33 Espesor y composición para cada una de las muestras.

5.1.5 Espectroscopia ultravioleta-visible

De la caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible se obtuvieron el ancho de banda prohibida y la energía de Urbach, los valores se muestran en la tabla 12. Adicionalmente, los espectros obtenidos mediante esta técnica de caracterización se agregaron al anexo D) Y E), mientras que las gráficas para la determinación del ancho de banda prohibida (gráficas de Tauc) y para la determinación de la energía de Urbach se agregaron en los anexos F) y G), respectivamente.

Los espectros de transmitancia muestran que la transmitancia de todas las muestras es superior al 75% en la región visible con una caída pronunciada conforme la longitud de onda llega a la región ultravioleta lo que detona una interacción con los fotones de esta región. Las adiciones de los óxidos variaron el ancho de banda prohibida en un 2.0, 6.7, 2.6, 2.9 y -1.5% para las muestras con identificadores M2, M3, M4, M5 Y M6, respectivamente, comparadas con el recubrimiento de óxido de zinc (M1).

En todas las muestras el contenido mayoritario es de óxido de zinc, por lo cual se espera que el ancho de banda prohibida este en el rango de 3.1 eV a 3.3 eV conforme a lo reportado en la literatura [132], sin embargo las mediciones muestran un aumento en este ancho, lo que podría atribuirse al efecto Burstein-Moss [133], el cual describe que el ancho de banda aparente de un semiconductor se incrementa cuando todos los estados cercanos a la banda de conducción se llenan debido al cambio de un borde de absorción a una energía más alta.

Este efecto también explica que los electrones donantes ocupan los estados en la parte inferior de la banda de conducción y el nivel de Fermi se mueve hacia la banda de conducción (el electrón requiere más energía para pasar al estado desocupado de la banda de conducción) lo que resulta en un aumento del ancho de la banda prohibida. Adicionalmente en la transición óptica ocurre que un electrón de la banda de valencia absorbe un fotón y pasa a la banda de conducción a través de la banda prohibida, durante esta transición, el electrón puede experimentar desórdenes causados por centros de defectos o vibraciones térmicas.

La energía asociada a la presencia de niveles de defectos en la banda prohibida, también conocida como energía de Urbach, se presenta en la segunda columna de la tabla 12 en la cual se observa un incremento del 25, 24, 7, 33 y 32%, respectivamente, para M2, M3, M4, M5 y M6, debido a que al adicionar óxido de cobre (II) u óxido de níquel (II) se provoca imperfección en la estequiometría y disminución del tamaño de cristalito, lo que provoca un mayor desorden estructural.

Tabla 12 Valores de los anchos de banda prohibida de cada muestra, obtenidos mediante las gráficas de Tauc.

ID	Ancho de banda prohibida (eV)	Energía de Urbach (eV)	Transmitancia a 600 nm (%)	Tamaño promedio de cristalito (nm)
M1	3.44	0.418	84.63	35.39
M2	3.51	0.523	82.14	26.11
M3	3.67	0.523	83.50	29.48
M4	3.53	0.447	83.20	31.98
M5	3.54	0.557	75.91	31.86
M6	3.39	0.552	89.20	31.35

Comparando con el trabajo [113] de Juma y otros, su caracterización de las propiedades ópticas mostró un ancho de banda prohibida de 1.68 eV con una relación de óxidos 1:1:1; con un estudio adicional se observaron tres picos de absorción en 376, 908 y 1012 nm, a diferencia del presente estudio en el que solo se encontró un solo pico de absorción. También cabe resaltar que las mediciones de Juma y su equipo fueron realizadas a partículas de 15 a 40 nm y no en recubrimientos.

Por otra parte, en el trabajo [115] de Paul, Mangla y Neogi, se reporta un ancho de banda prohibida menor que el del presente trabajo ya que fue de 2.9 eV en nanopartículas de CuO, NiO y ZnO con un tamaño de partícula de 7 nm. Este estudio también reportó picos de absorción en 277 y 362 nm. Las nanopartículas reportadas en este estudio presentaron aglomeramiento y una composición, en por ciento en peso, de: 21.87 de cobre, 21.07 de níquel, 34.34 de oxígeno y 22.72% de zinc.

Otro efecto para considerar en los valores de ancho de banda prohibida es el espesor, pues como se muestra en el trabajo [134] de N. Nithya y S. Rugmini Radhakrishnan, la disminución del espesor en las películas delgadas de óxido de zinc ocasiona que el ancho de banda prohibida aumente, incluso llegando a presentar anchos de banda prohibida de 4.94 hasta 5.87 eV para espesores de 25 y 161 nm. En el presente trabajo el ancho de banda prohibida en los recubrimientos de óxido de zinc puro es de 3.44 eV, mientras que los recubrimientos con adiciones presentan variaciones menores al 7%, a pesar de tener espesores similares a los reportados en [134].

5.2 Pruebas funcionales

5.2.1 Función anticorrosiva

Los resultados de los estudios de polarización potenciodinámica se presentan de la figura 34 a la figura 39, en las cuales se presenta la curva resultante del estudio. Para la estimación de las pendientes anódica y catódica, el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión se utilizó la extrapolación de las pendientes de Tafel. Al comparar los estudios se aprecia que la corriente de corrosión disminuye 30, 58, 97, 94, 85 y 63% para los recubrimientos M1, M2, M3, M4, M5 Y M6, comparativamente con el acero inoxidable, debido a la naturaleza eléctrica de los recubrimientos basados en óxidos.

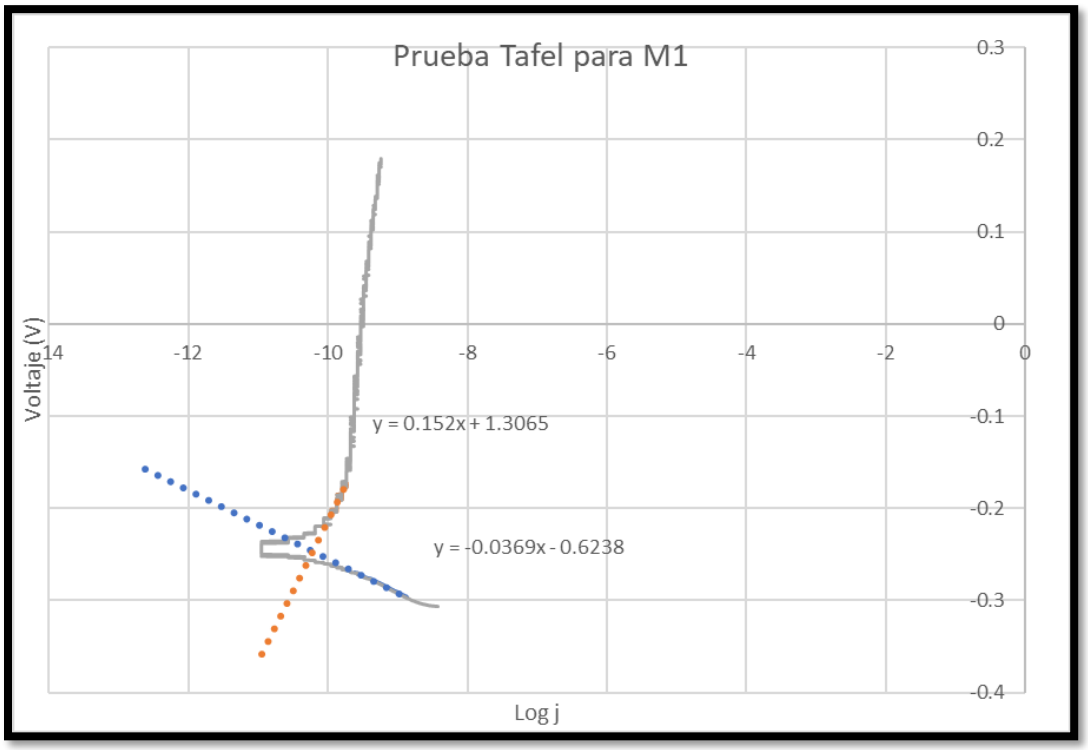


Figura 34 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M1.

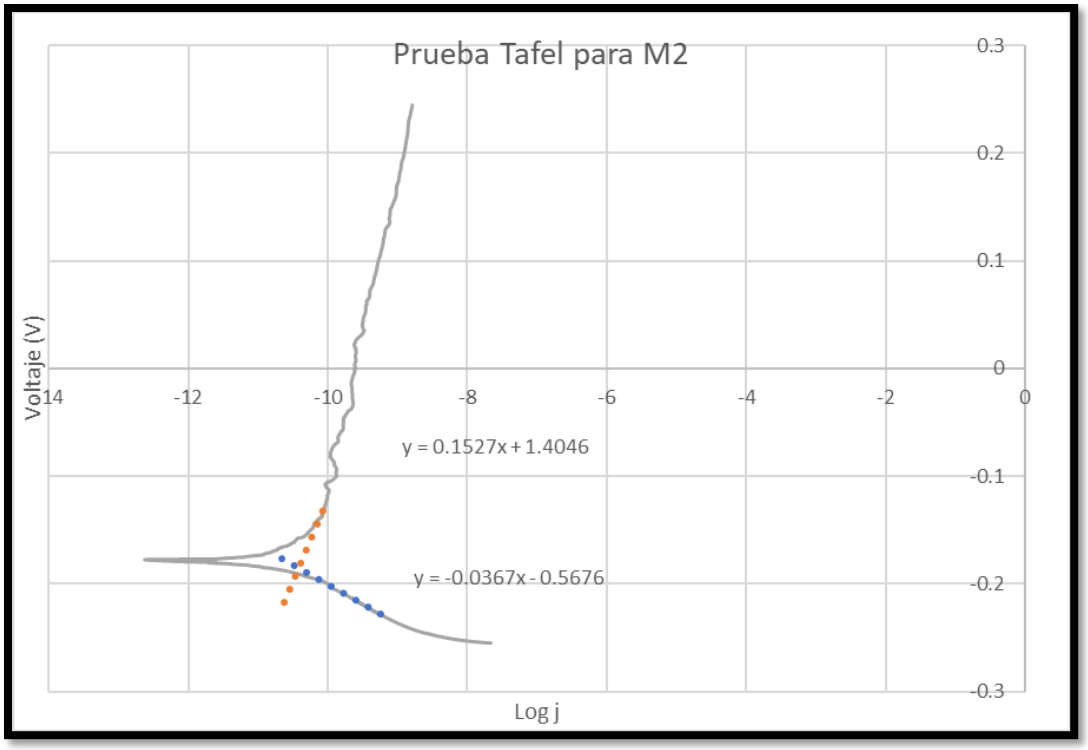


Figura 35 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M2.

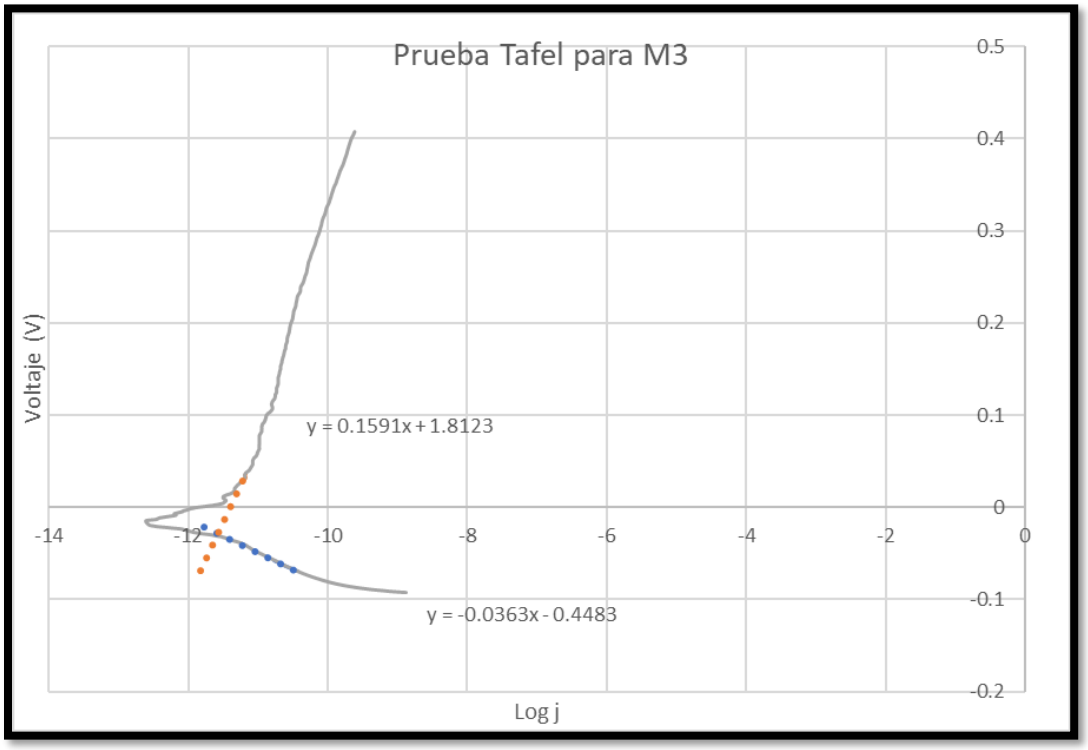


Figura 36 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M3.

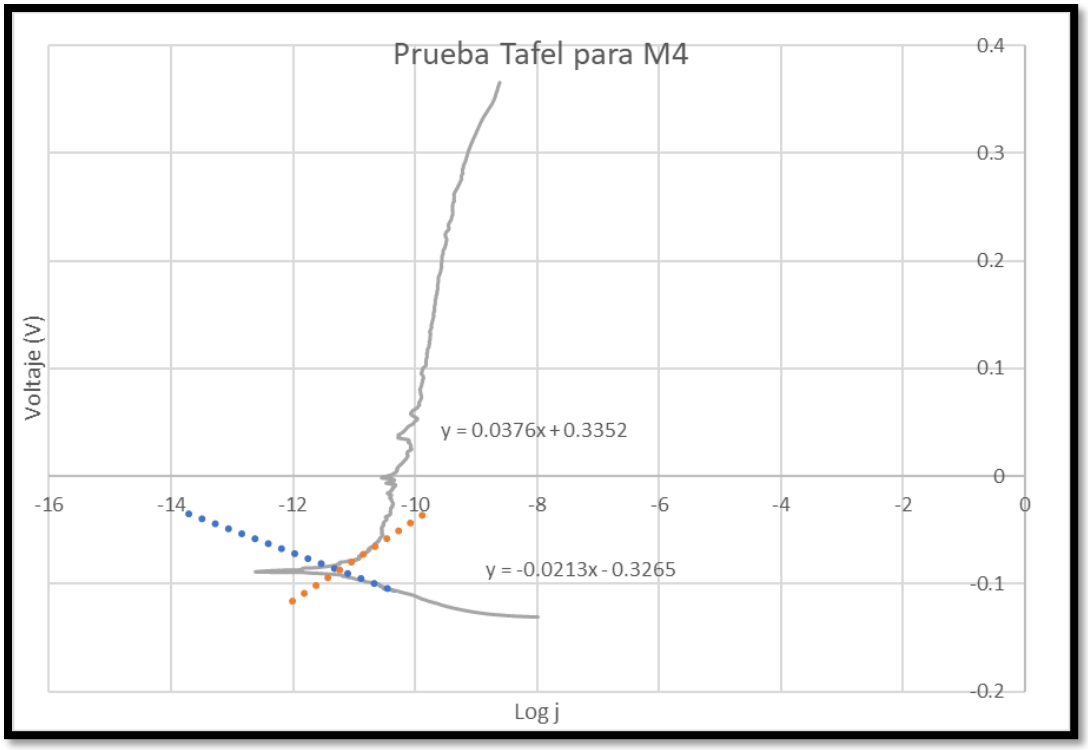


Figura 37 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M4.

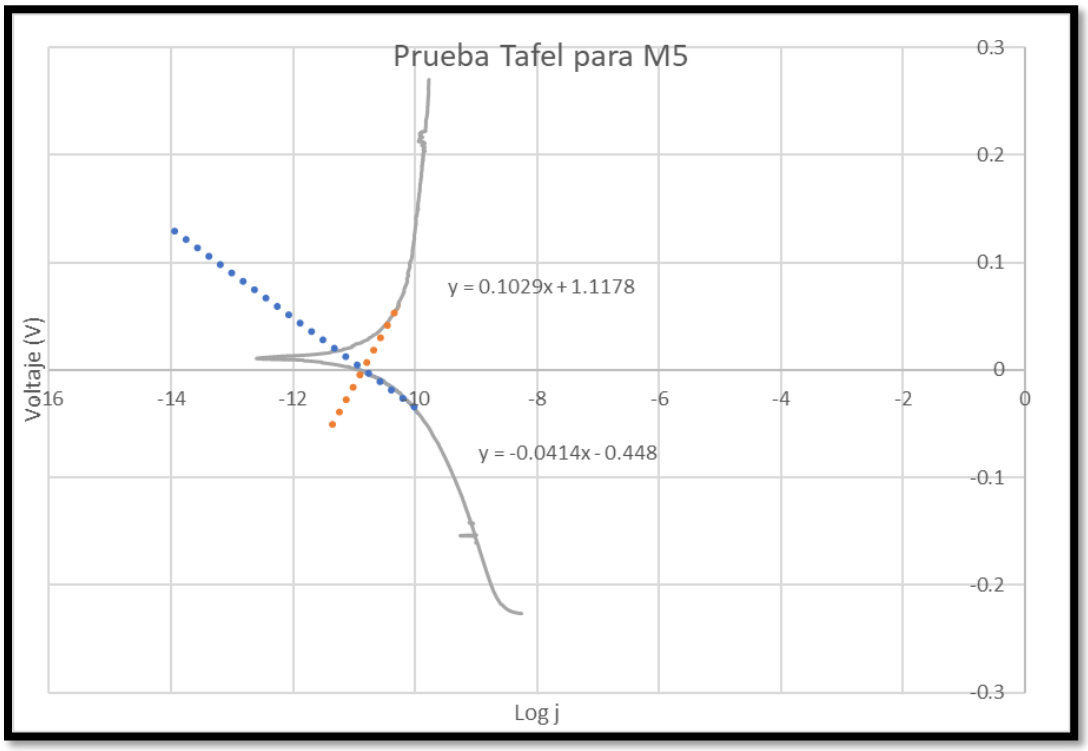


Figura 38 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M5.

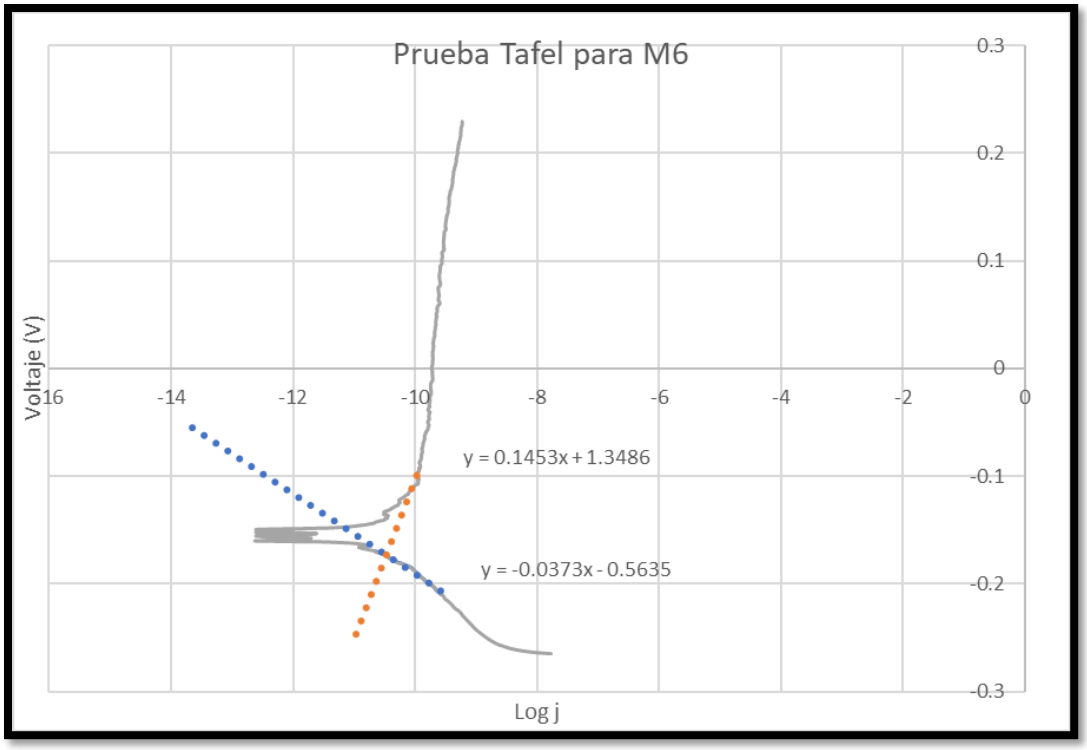


Figura 39 Ensayo de Tafel para el recubrimiento M6.

El concentrado de los de resultados se muestran en la tabla 13, en las cuales se compara la efectividad anticorrosiva mediante la velocidad de corrosión de los recubrimientos ante un ambiente salino y se muestra una mejora considerable en las velocidades de corrosión reduciendo en un 13.2, 93.9, 86.9, 68.4 y 24.2%, respectivamente, para las muestras con identificadores M2, M3, M4, M5 Y M6; el recubrimiento de óxido de zinc tiene un desgaste similar al acero inoxidable. Comparando el recubrimiento M3 con el acero bajo carbono sin recubrir, las velocidades de corrosión son de 0.00006 y 0.85956 µm/año, respectivamente, mejorando drásticamente la resistencia a la corrosión.

Tabla 13 Resumen de los resultados de las pruebas electroquímicas para los recubrimientos.

ID	PCA (V)	RP (Ω/cm2)	Ecorr (V)	Jcorr (A)	β (anódica) (V/Década)	β (catódica) (V/Década)	Vcorr (µm/año)
AI*	-0.217	1,000,000	-0.214	9.108E-11	0.064	-0.054	0.00106
AB*	-0.354	5,000	-0.395	7.415E-08	0.043	-0.096	0.85956
M1	-0.240	1,250,000	-0.243	6.393E-11	0.152	-0.037	0.00152
M2	-0.178	2,000,000	-0.185	3.865E-11	0.153	-0.037	0.00092
M3	-0.016	20,000,000	-0.028	2.697E-12	0.159	-0.036	0.00006
M4	-0.089	2,500,000	-0.087	5.830E-12	0.038	-0.021	0.00014
M5	0.011	3,333,333	0.001	1.409E-11	0.103	-0.041	0.00033
M6	-0.160	2,000,000	-0.173	3.377E-11	0.145	-0.037	0.00080

Los recubrimientos elaborados mediante pulverización catódica son homogéneos, compactos y lisos, gracias a esto la corrosión es uniforme y la solución no llegará a penetrar hasta el substrato hasta que el recubrimiento se desgaste por completo. A diferencia del estudio [114] de AlFalah et al., en donde los recubrimientos fueron fabricados a partir de fibras con diámetro promedio de 443 nm elaboradas con CuO-NiO-ZnO las cuales son embebidas en policaprolactona. Los recubrimientos del presente trabajo tienen dos ventajas: una menor área superficial y menor uso de reactivos.

Al igual que en el presente estudio, AlFalah et al. encontraron una mejor respuesta en los recubrimientos realizados con los tres óxidos que en los recubrimientos realizados únicamente con el óxido de zinc. En el caso del estudio antes mencionado también se realizaron recubrimientos con fibras de CuO y NiO en cuyos casos fueron menos efectivos que el sistema de los tres óxidos en conjunto. Esto se puede notar en el componente resistivo de cada uno de los recubrimientos: 474.76, 527.35, 714.73 y 744.80 Ωcm^2, respectivamente, para los recubrimientos de ZnO, NiO, CuO y el sistema de óxidos compuestos.

5.2.2 Función antibacterial

Los resultados para las pruebas antibacterianas para los recubrimientos muestran que las superficies recubiertas, tanto para vidrio como para acero, están libres de bacterias. Cómo se observa en la figura 40 para *Mannheimia haemolytica (Gram-)* y en la en la figura 41 para *Staphylococcus aureus (Gram+)*. La efectividad de los recubrimientos se debe a que los óxidos dañan a las bacterias mediante tres mecanismos descritos en los trabajos [4] [3] [135] [136] [137]:

1. La liberación de iones (Cu^{2+}, Ni^{2+}, y Zn^{2+}), que son absorbidos por las bacterias causando cambios morfológicos y sistemáticos que culminan en la muerte bacteriana
2. Generación de especies reactivas de oxígeno (superóxido e hidroxilo), mediante las vacancias del cristal y los defectos de superficie, las cuales destruyen la membrana celular y cambian localmente el pH del medio
3. Contacto directo con el óxido lo cual rompe la membrana celular

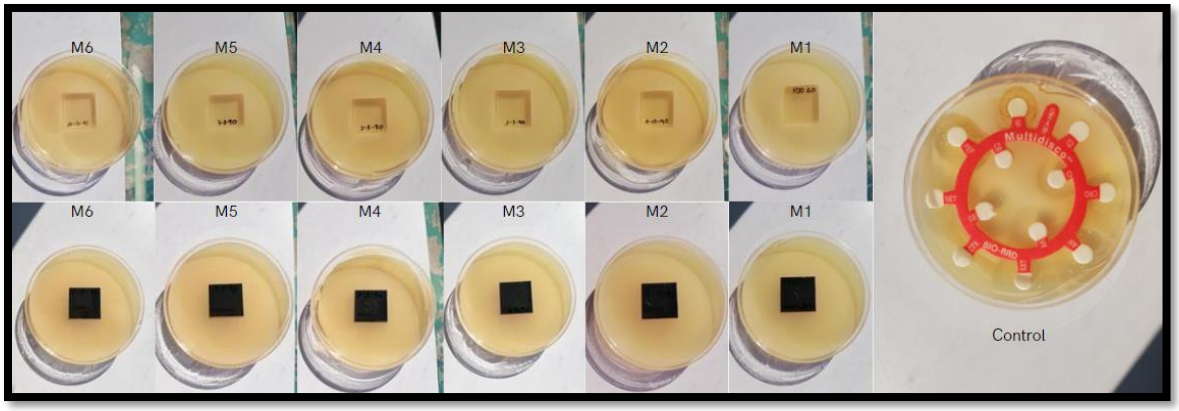


Figura 40 Pruebas antibacteriales con Mannheimia haemolytica (Gram-) para recubrimientos con substrato de vidrio para la primera fila, con substrato de acero para la segunda fila y a la derecha circulo de control.

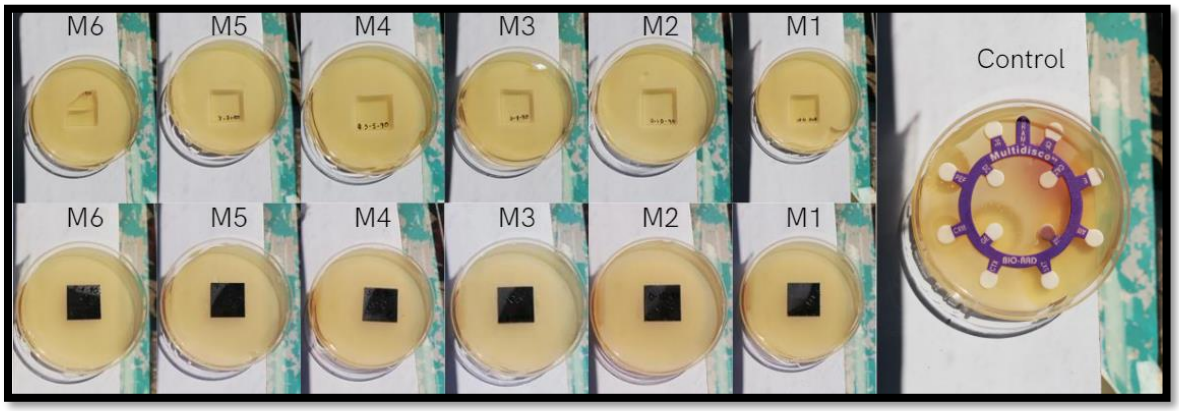


Figura 41 Pruebas antibacteriales con Staphylococcus aureus (Gram+) para recubrimientos con substrato de vidrio para la primera fila, con substrato de acero para la segunda fila y a la derecha circulo de control.

Subsiguientemente, los resultados de las pruebas para conocer la efectividad antibacterial mediante el halo de inhibición se muestran en la figura 42 para *Mannheimia haemolytica* y en la figura 43 para *Staphylococcus aureus.* Como se puede observar, existe un aumento en la efectividad antibacteriana al combinar los óxidos que se debe al incremento en la disponibilidad de iones y a la sinergia entre los óxidos [63] [75] [86].

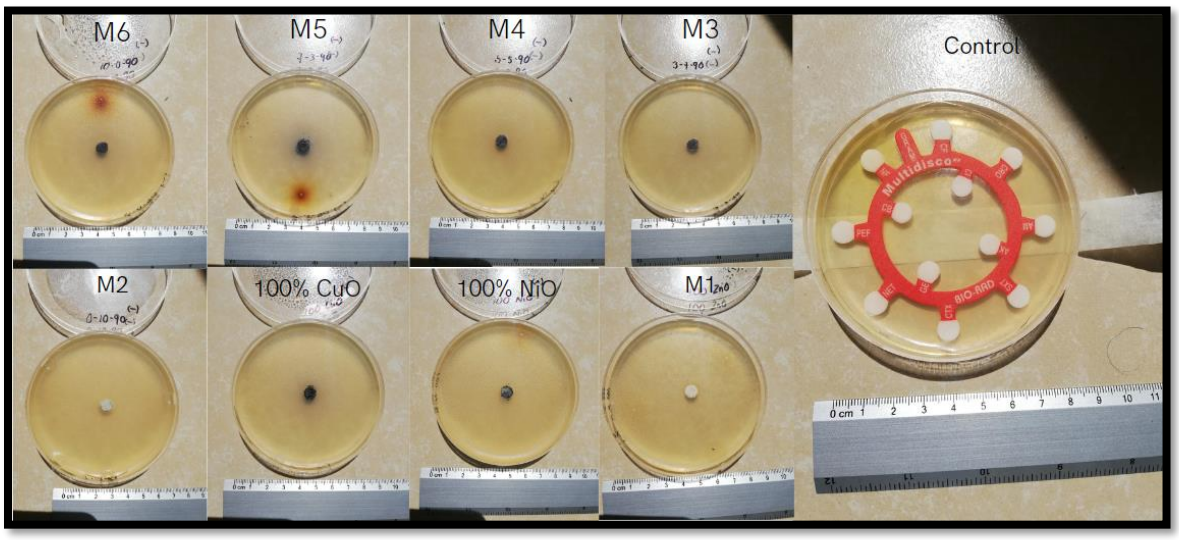


Figura 42 Pruebas antibacteriales con mezclas de óxidos (polvos), a la derecha circulo de control.

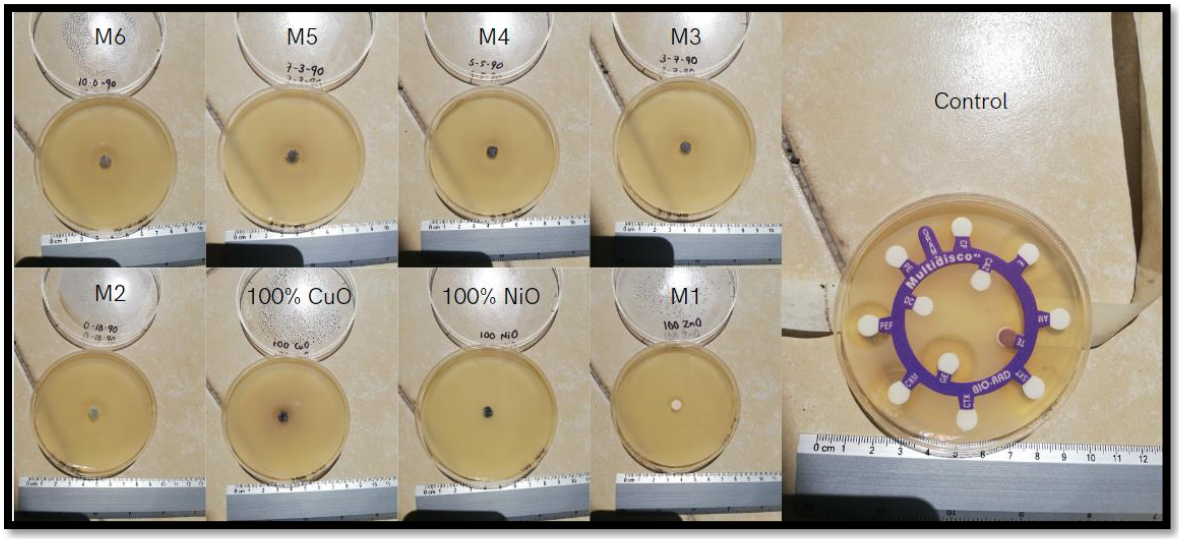


Figura 43 Pruebas antibacteriales con mezclas de óxidos (polvos), a la derecha circulo de control.

Esta prueba antibacterial permite comparar la efectividad de las diferentes muestras, como se muestra en la tabla 14, en la que se puede observar que al adicionar óxido de níquel (II) y óxido de cobre (II), el halo de inhibición tiene un aumento del 20.2, 14.9, 10.4, 22.2 y 3% para las composiciones con identificadores M2, M3, M4, M5, M6 para la bacteria *Mannheimia haemolytica;* en el caso de la bacteria *Staphylococcus aureus* se incrementó el halo de inhibición en 39.1, 30.1, 51.6, 56.2 y 71%.

Lo encontrado es congruente con la literatura [75] [63] [86] [138], existe un aumento general en la capacidad de inhibición y en el presente estudio se demostró que este sistema es un efectivo inhibidor de *Mannheimia haemolytica*. Prueba de otra cepa bacteriana es el trabajo [115] de Paul, Mangla y Neogi en donde probó este sistema para Staphylococcus aureus y Escherichia coli con un método diferente al presentado; utilizaron nanopartículas de este sistema de óxido y utiliza el método de formación de unidades de colonias (CFU por sus siglas en inglés) realizado durante 48 a 96 horas con dosis de 1,3 y 5 mg/ml obteniendo una reducción del crecimiento del 90% para Staphylococcus aureus y del 75% para Escherichia coli.

Tabla 14 Acumulado de las mediciones de los halos de inhibición para las mezclas de óxidos.

Inhibición antibacteriana				
Mediciones de halo de inhibición				
Gram - Mannheimia haemolytica				
ID	I (nm)	II (nm)	III (nm)	Promedio (mm)
100% CuO	0.00	0.00	0.00	0.00
100% NiO	0.00	0.00	0.00	0.00
M1	9.24	9.26	9.06	9.19
M2	10.59	11.28	11.27	11.05
M3	10.18	10.40	11.10	10.56
M4	10.18	10.16	10.10	10.15
M5	11.31	11.49	10.88	11.23
M6	9.09	9.84	9.65	9.53
Gram + Staphylococcus aureus				
ID	I (nm)	III (nm)	III (nm)	Promedio (nm)
100% CuO	12.37	12.40	12.41	12.39
100% NiO	0.00	0.00	0.00	0.00
M1	11.75	10.74	10.14	10.88
M2	16.54	15.63	13.21	15.13
M3	14.33	13.98	14.14	14.15
M4	16.34	16.61	16.52	16.49
M5	17.66	16.63	16.68	16.99
M6	18.99	18.32	18.50	18.60

5.2.3 Función autolimpiante

5.2.3.1 Pruebas de Fotodegradación

Los resultados de la capacidad de fotodegradación de azul de metileno se muestran en la figura 44, en dicha gráfica se expone las relaciones entre la concentración puntual cada 30 minutos y la concentración inicial (C/C_0) contra el tiempo. Al culminar la prueba, después de 4 horas los recubrimientos con adiciones de NiO y CuO presentan un aumento en la capacidad de fotodegradación de azul de metileno del 29.7, 24.8, 40.7 y 40.6% en los recubrimientos con identificadores M2, M3, M5 y M6, respectivamente.

Las adiciones de CuO y NiO en ZnO dan como resultado un aumento de los sitios de defecto [139]. Los portadores de carga quedan atrapados en estos defectos lo que los prepara para el posterior proceso de reacción o recombinación [139] lo que mejora la actividad fotocatalítica. También es importante resaltar la importancia de las vacancias, pues dotan a la superficie de mayor actividad debido a la diferencia de cargas que produce la falta de átomos. Para el ZnO adicionado, principalmente se producen vacancias de oxígeno en la superficie [139]. Así que los huecos fotoinducidos pueden ser atrapados fácilmente por donantes electrónicos, como los OH o los contaminantes orgánicos, logrando así mayor degradación.

Adicionalmente a los sitios de defecto, existen dos fenómenos a considerar: 1) Las adiciones de CuO y NiO funcionan como impurezas en niveles profundos [139] [140]. Las cuales sirven como centros de recombinación para los huecos y electrones fotogenerados. 2) La presencia de CuO y NiO funcionan como co-catalizadores [140] las cuales impulsan la separación de los electrones fotogenerados de la fase de ZnO. En ambos fenómenos se aumenta la actividad fotocatalítica.

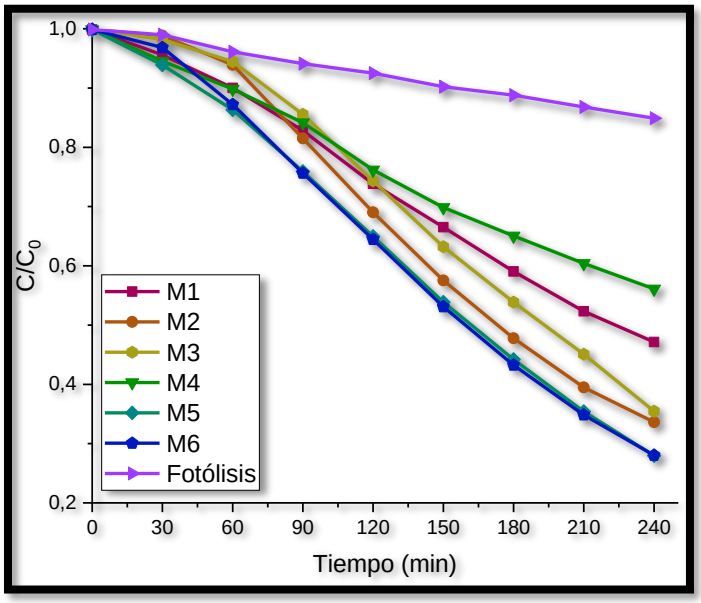


Figura 44 Gráfica de fotodegradación de azul de metileno para los diferentes recubrimientos.

Otros parámetros que afectan en el proceso de fotodegradación son: la rugosidad del recubrimiento, el ancho de banda prohibida y la energía de Urbach. En la figura 45 se contrastan estos tres parámetros con el máximo porcentaje de fotodegradación para cada una de las muestras. De los tres parámetros mencionados, la capacidad de fotodegradación sigue la misma tendencia que la energía de Urbach, las adiciones de CuO y NiO aumentan la cantidad de defectos, lo que repercute directamente en la actividad fotocatalítica y se observa en la modificación de la energía de Urbach [141].

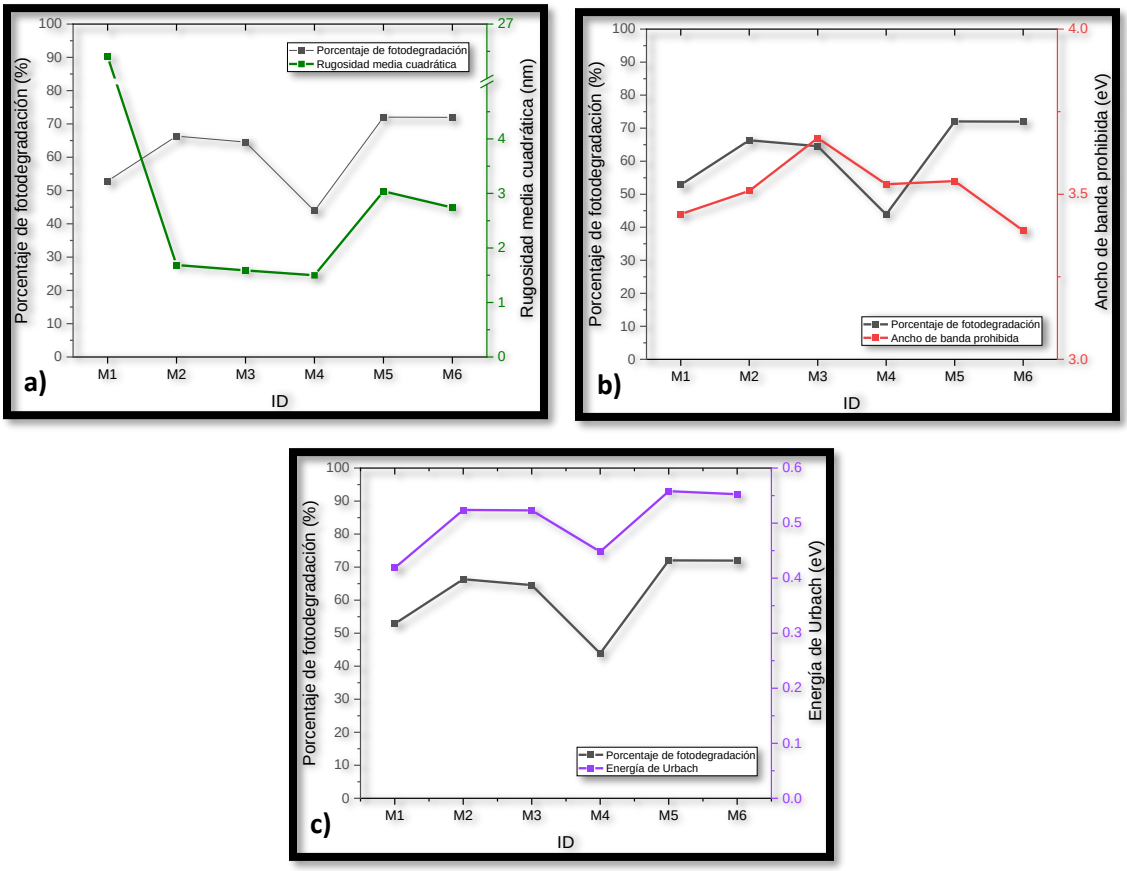


Figura 45 Parámetros y porcentaje máximo de fotodegradación para cada una de las muestras: a) Rugosidad, b) Ancho de banda prohibida, c) Energía de Urbach.

Los máximos de fotodegradación en 4 horas se presentan en la figura 46, las muestras con mayor contenido de CuO tuvieron una mayor eficiencia al interactuar con la luz UV, logrando así la mayor degradación. Adicionalmente, a los estados de defectos y las vacancias, en este sistema existe co-catálisis y la posibilidad de la formación de varios tipos de heterouniones: CuO-ZnO, CuO-NiO, ZnO-NiO y heterouniones dobles CuO-NiO-ZnO, las cuales repercuten en la función fotocatalítica, congruentemente a lo reportado en el trabajo [116] por Han et al.

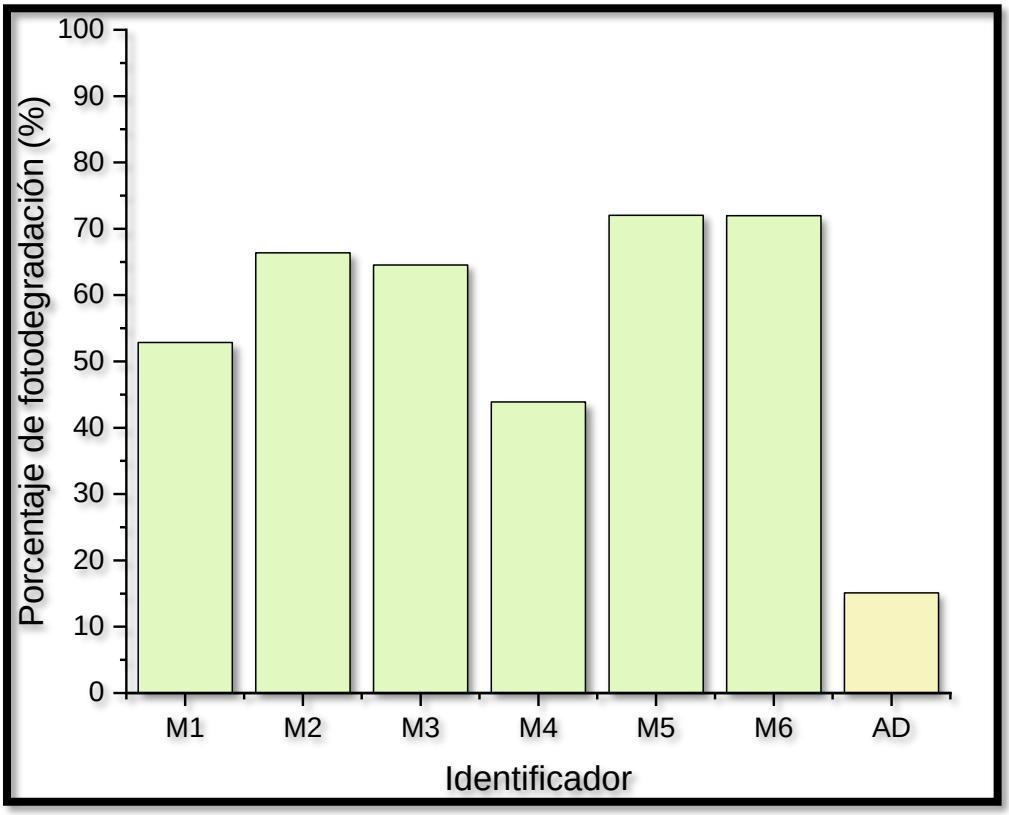


Figura 46 Comparativa de los máximos porcentajes de fotodegradación alcanzados para azul de metileno en 4 horas con los recubrimientos de CuO, NiO y ZnO.

Continuando con la comparación con el trabajo [116] de Han et al., su experimentación con este sistema para fotodegradación del mismo colorante, tiene como diferencia fundamental que se lleva a cabo con polvos, con reactivos de sacrificio (Na_2SO_3 y Na_2S) y las adiciones de CuO y NiO utilizadas son inferiores a las utilizadas a las utilizadas en el presente estudio. En ambos trabajos es notable que las adiciones de estos óxidos en ciertas proporciones mejoran el porcentaje de fotodegradación obtenido.

Con la finalidad de comparar el desempeño de estos óxidos como recubrimientos, el presente trabajo se comparó con el trabajo [118] de Ennaceri como se muestra en la figura 47, en el cual, el investigador analizó el efecto de la morfología y la rugosidad de los recubrimientos de óxido de zinc sobre la degradación de azul de metileno, obteniendo dos resultados de fotodegradación, el primero del 41% en 4 horas para nanovarillas, y del 14% para nanovarillas texturizadas con pulverización catódica con el mismo material.

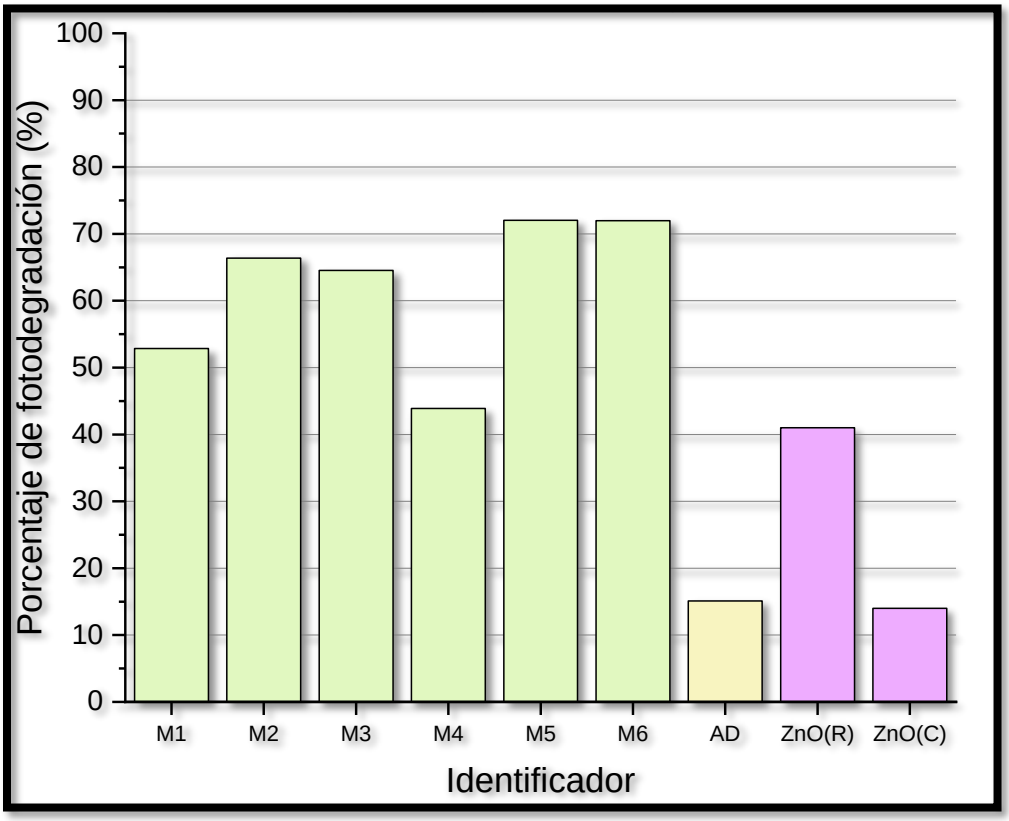


Figura 47 Porcentajes de fotodegradación del trabajo actual contra [118]
(AD: fotólisis, ZnO(R): recubrimiento de nanovarillas, ZnO(C): recubrimiento texturizado)

5.2.3.2 Mojabilidad

Los resultados de las pruebas de mojabilidad se concentran en la figura 48, en donde también se agregan las pruebas de referencia para vidrio (a*), acero bajo carbono (b*) y acero inoxidable (c*). Se observa un incremento en el ángulo de contacto respecto al acero inoxidable (c*) del 5, 7.4, 16.6, 17.4, 27.3 y 40%, respectivamente, para los recubrimientos con identificadores M1, M2, M3, M4, M5 Y M6.

Existe una tendencia entre la adición de CuO y el aumento en el ángulo de contacto con el agua, lo que denota que las adiciones de CuO aumenta la energía superficial de los recubrimientos, como lo reporta Velayi y Norouzbeigi en su trabajo [142], es posible modular la mojabilidad del sistema ZnO-NiO, por otro lado, la influencia del NiO comienza a tener efectos notorios hasta adiciones de más del 25% como lo explican Antar y Youcef en su artículo [143] de 2020.

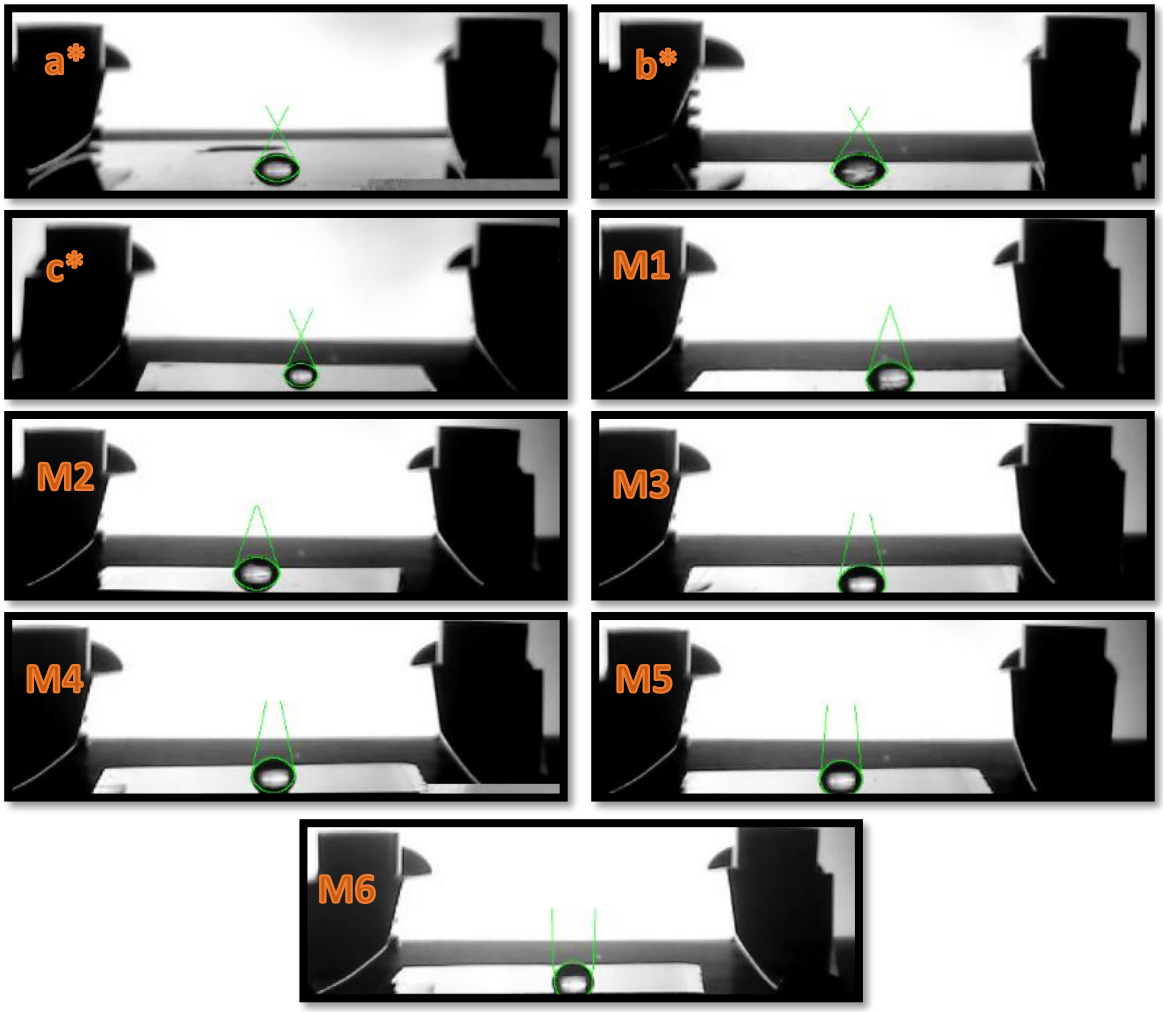


Figura 48 Mediciones de mojabilidad para los recubrimientos y sustratos: a vidrio, b* acero bajo carbono, c* acero inoxidable, M1 a M6 recubrimientos sobre acero.*

Cómo se puede apreciar en la tabla 15, en las mediciones del ángulo de contacto hay un notorio incremento en el ángulo de contacto conforme se adiciona el óxido de cobre (II) como se puede observar con el indicador de color en la tabla 15, sin embargo la composición solo es un factor que interviene en el comportamiento superficial, ya que el óxido de zinc es hidrofóbico por naturaleza debido a la presencia de grupos hidroxilo en su superficie como lo mencionan Ennaceri y otros en su trabajo [118].

Tabla 15 Acumulado de mediciones de ángulo de contacto.

Pruebas de mojabilidad				
Mediciones de ángulo de contacto				
Recubrimientos sobre acero				
Composición	Ángulo de contacto (grados)	Volumen de la gota (mm^3)	Superficie de la gota (mm^2)	Superficie de contacto (mm^2)
Vidrio	56.25	3.50E-03	9.84E-02	7.65E-02
Vidrio	58.03	3.27E-03	9.30E-02	7.10E-02
AceroBC	63.90	1.78E-03	5.99E-02	4.30E-02
AceroBC	64.97	2.11E-03	6.67E-02	4.74E-02
AceroInox	66.42	1.03E-03	4.10E-02	2.87E-02
AceroInox	66.42	1.03E-03	4.10E-02	2.87E-02
M1	69.75	2.63E-03	7.56E-02	5.08E-02
M1	71.34	2.49E-03	7.27E-02	4.79E-02
M2	70.53	3.02E-03	8.29E-02	5.53E-02
M2	71.36	2.49E-03	7.27E-02	4.79E-02
M3	77.44	2.45E-03	7.06E-02	4.30E-02
M3	79.04	1.98E-03	6.11E-02	3.63E-02
M4	77.98	2.83E-03	7.77E-02	4.70E-02
M4	76.11	3.01E-03	8.13E-02	5.03E-02
M5	82.16	2.52E-03	7.15E-02	4.06E-02
M5	84.54	2.37E-03	6.03E-02	3.73E-02
M6	92.87	2.55E-03	7.17E-02	3.41E-02
M6	93.02	2.20E-03	6.50E-02	3.07E-02

A diferencia del presente trabajo, en donde solo se realiza un depósito por pulverización catódica, Ennaceri y su equipo elaboran las superficies de óxido de zinc mediante dos procesos, en el primero se fabrican las nanovarillas de óxido de zinc por depósito electroquímico y en el segundo se crecieron depósitos de óxido de zinc intrínseco por medio de pulverización catódica asistida por magnetrón y radiofrecuencia en la parte superior de las nanovarillas de este óxido a una temperatura de 275 °C. Las películas se crecieron en atmósfera de argón puro, con una presión de trabajo de $1x10^{-5}$ µbar, una potencia de 1,5 kW y una distancia objetivo-sustrato de 70 mm, con un tiempo medio de depósito de 12 minutos.

La metodología empleada en este presente proyecto y en la investigación [6] de Velumani y otros es una forma rápida de lograr estudios de recubrimientos con diferentes composiciones. Contrastando, en el presente estudio se utilizó el sistema CuO-NiO-ZnO con una predominancia en el óxido de zinc mientras que el sistema estudiado en el trabajo de Velumani y su grupo es ZrO_2-ZnO-TiO_2, estudiándose desde una composición rica en Zr hasta una composición pobre.

A diferencia del presente estudio, el trabajo [119] de Velumani y otros, tuvo algunas otras consideraciones para la evaluación de la funcionalidad, puesto que evaluó la actividad fotocatalítica con polvos, la resistencia a la corrosión mediante impedancia electroquímica y la actividad antibacteriana mediante el método de crecimiento de colonias obteniendo: una eficiencia de degradación del 89 % bajo luz visible, actividad antibacteriana para E-coli, una excelente protección anticorrosión con un ángulo de fase de -82° y superficies hidrofóbicas con ángulos de contacto mayores a los 90 grados.

5.3 Resultados de simulación

En este apartado se muestran los resultados de los dos tipos de simulación. En primer lugar se muestra el trabajo realizado con TFD en las cuales se partió desde los óxidos simples, posteriormente se generaron los posibles compuestos que pueden existir si se mezclan estos óxidos, se clasificaron por su tipo y posteriormente se determinaron los compuestos teóricamente estables con la finalidad de calcular sus propiedades electrónicas; en segundo lugar, se partió de los óxidos simples y se utilizó dinámica molecular para analizar mediante esta técnica los sistemas creados a partir de las mezclas de estos óxidos.

5.3.1 Simulación de compuestos presentes en el sistema CuO-NiO-ZnO

Los resultados del estudio del sistema en cuanto a la determinación de los posibles compuestos, se muestran en la tabla 16, estos compuestos surgen de la interacción del óxido de cobre (II), el óxido de níquel (II) y el óxido de zinc. Se generaron un total de 167 compuestos: 86 binarios, 79 ternarios y 2 cuaternarios, en su mayoría son compuestos metaestables, en el anexo B) se incluye: la fórmula, la energía de formación, la energía de Hull, el volumen, la densidad y el sistema cristalino para cada uno de los compuestos.

Tabla 16 Acumulado de posibles compuestos organizados por tipo de compuesto

Tipo de compuesto	Compuestos
Binario	CuO, NiO, ZnO, Cu_2O, Cu_2O_3, Cu_3O_2, Cu_3O_4, Cu_4O_3, Cu_5O_7, $Cu_{64}O$, Cu_8O, Cu_8O_7, Cu_9O_{13}, CuO_2, $Ni_{15}O_{16}$, Ni_2O_3, Ni_2O_5, Ni_3O_4, Ni_4O, Ni_4O_3, Ni_5O_{11}, Ni_5O_4, Ni_5O_6, Ni_5O_7, Ni_6O_7, Ni_9O_{10}, Ni_9O_{13}, NiO_2, NiO_3 y ZnO_2
Ternario	Cu $(NiO_2)_2$, $Cu_2Ni_{11}O_{13}$, Cu_2NiO_4, $Cu_3(NiO_3)_4$, Cu_6NiO_6, $CuNi_3O_4$, $CuNi_4O_5$, $CuNi_9O_{10}$, $CuNiO_2$, Zn $(Cu2O_3)_2$, $Zn(CuO_2)_2$, $Zn(Ni_2O_3)_2$, $Zn(Ni_2O_5)_2$, $Zn(NiO_2)_2$, $Zn(NiO_2)_4$, $Zn_2Cu_2O_5$, $Zn_2Cu_9O_{13}$, $Zn_2Ni_{11}O_{13}$, $Zn_2Ni_2O_5$, $Zn_2Ni_3O_5$, $Zn_2Ni_3O_8$, $Zn_2Ni_9O_{13}$, Zn_2NiO_3, $Zn_3Ni_7O_{10}$, $ZnCu_2O_3$, $ZnCuO_2$, $ZnCuO_3$, $ZnNi_2O_5$, $ZnNi_3O_7$, $ZnNi_4O_5$, $ZnNi_9O_{10}$, $ZnNiO_2$ y $ZnNiO_3$
Cuaternario	$ZnCu_2(NiO_4)_2$ y $ZnCu_3(NiO_3)_4$

5.3.2 Determinación de compuestos estables del sistema CuO-NiO-ZnO

Los resultados de los compuestos teóricamente estables se muestran en la figura 49 acompañados de su estructura cristalina, adicionalmente sus parámetros de red y sus posiciones atómicas se agregaron en el anexo A). Para todos los compuestos estables presentados en la figura 49 la energía de Hull es igual a cero, este parámetro denota la estabilidad de los compuestos y adicionalmente sus energías de formación teóricas son: -0.644 eV para el Cu_2O, -0.833 eV para el Cu_2O_3, -0.943 eV para el CuO, -1.047 eV para el Ni_3O_4, -1.218 eV para el NiO, -1.13 eV para el $Zn(CuO_2)_2$, -1.23 eV para el $Zn(NiO_2)_2$ y -1.791 eV para el ZnO.

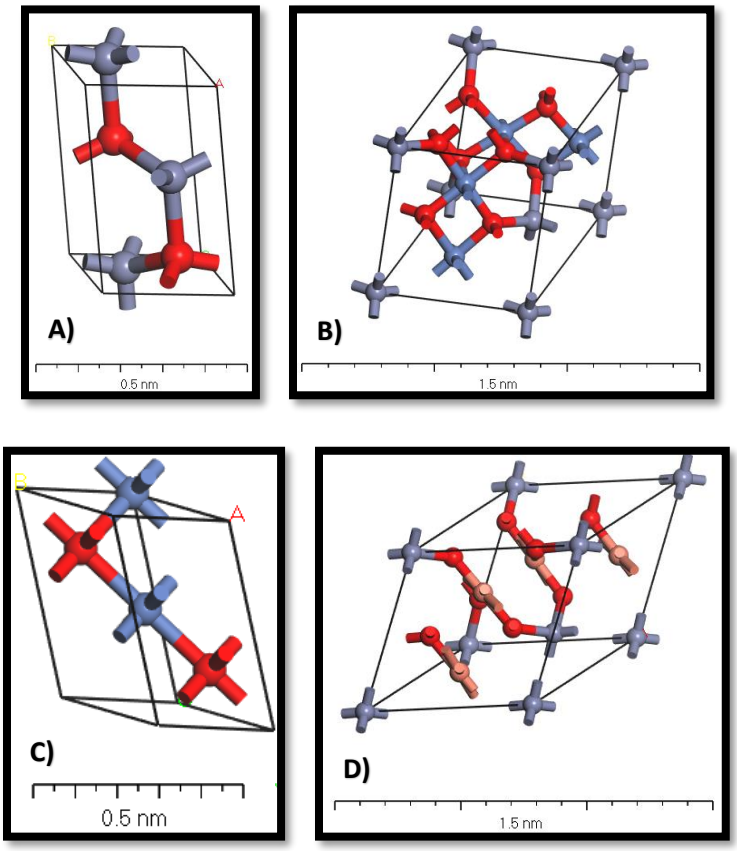
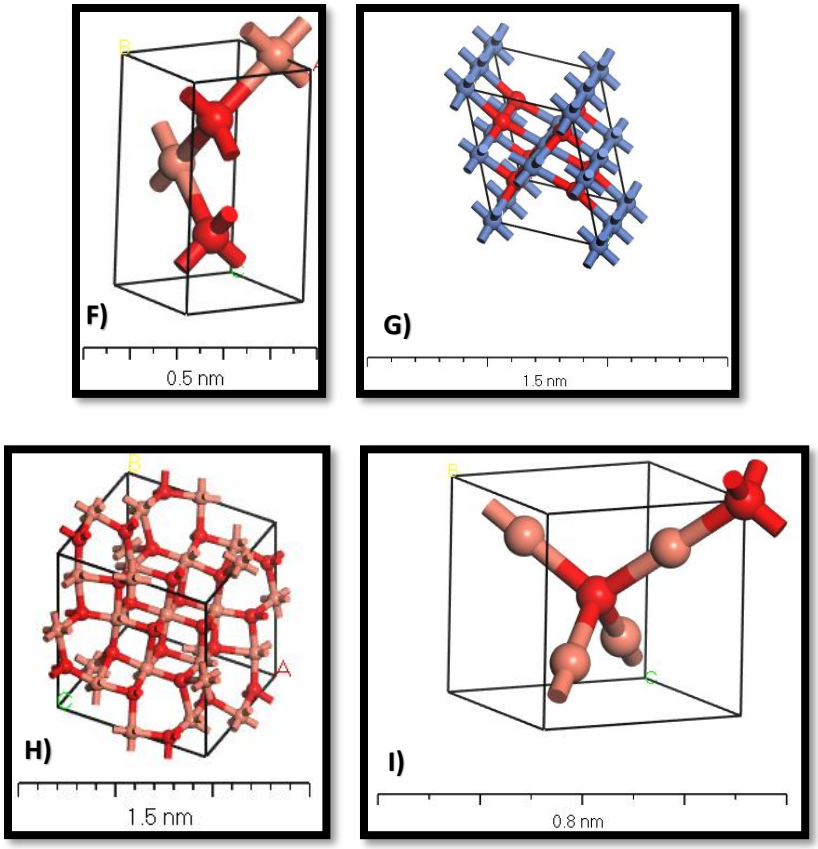


Figura 49 Estructuras cristalinas de: A) ZnO, B) $Zn(NiO_2)_2$, C) NiO, D) $Zn(CuO_2)_2$, F)CuO , G) Ni_3O_4 , H) Cu_2O_3 , I) Cu_2O.



Continuación de la figura 49 Estructuras cristalinas de: A) ZnO, B) $Zn(NiO_2)_2$, C) NiO, D) $Zn(CuO_2)_2$, F)CuO , G) Ni_3O_4 , H) Cu_2O_3 , I) Cu_2O.

Adicionalmente, las estructuras presentadas en la figura 49 fueron la base para las secciones 5.4.4 y 5.4.5 en donde se simuló los diagramas de bandas y se calculó su ancho de banda prohibida. Estas estructuras cristalinas son los modelos originales sin ningún tratamiento posterior de equilibrio del sistema u optimización geométrica y fueron realizadas mediante las funciones: “crear cristal” y “adicionar átomos” obteniendo los parámetros de [144].

5.3.3 Simulación de reacciones interfaciales

Subsiguientemente con las fórmulas químicas previamente presentadas correspondientes a los compuestos estables, se simularon las reacciones que estos tendrían en contacto, dando como resultado las reacciones presentadas en la tabla 17 en donde se muestran las reacciones y la energía de reacción en todos los casos posibles de estos ocho compuestos.

Tabla 17 Reacciones interfaciales simuladas para los compuestos estables del sistema CuO-NiO-ZnO.

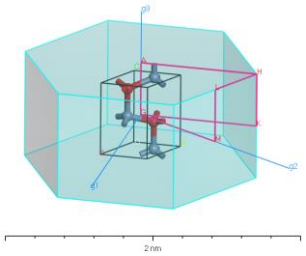
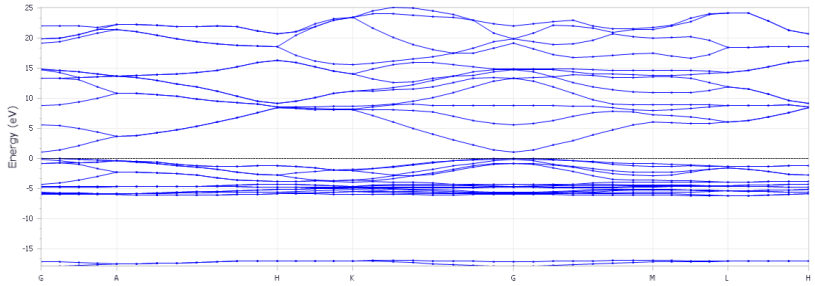
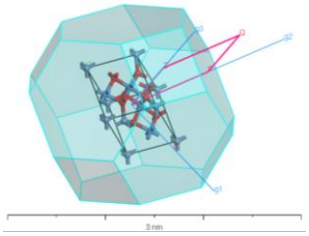
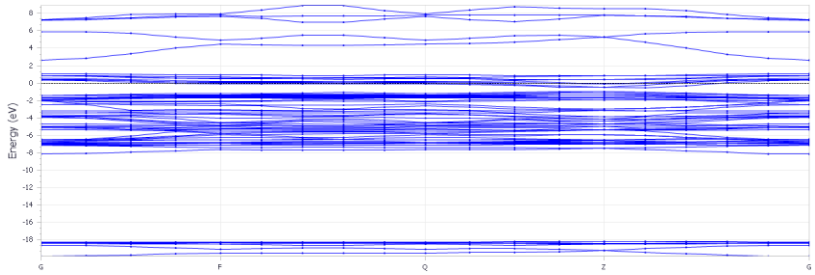
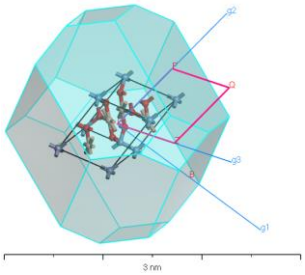
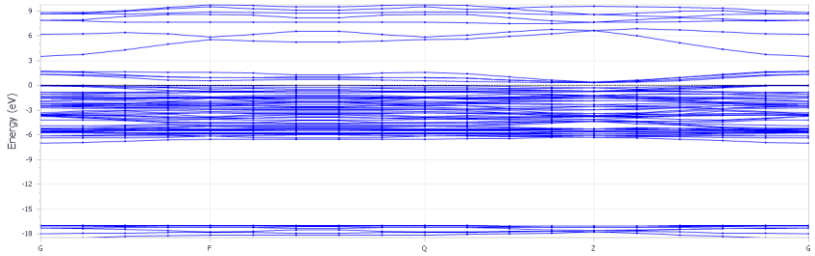
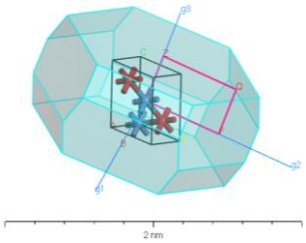
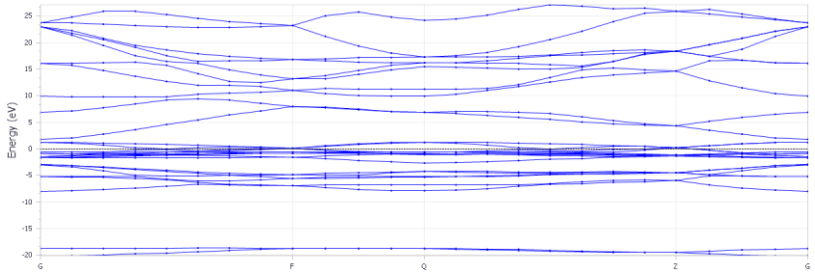
#	Reacción	Energía de reacción (kJ/mol)
1	$0.5\ ZnO + 0.5\ Ni_3O_4 \rightarrow 0.5\ Zn(NiO_2)_2 + 0.5\ NiO$	-6.71
2	$0.5\ Cu_2O_3 + 0.5\ ZnO \rightarrow 0.5\ Zn(CuO_2)_2$	-7.81
3	$0.333\ Zn(NiO_2)_2 + 0.667\ CuO \rightarrow 0.333\ Zn(CuO_2)_2 + 0.667\ NiO$	-12.76
4	$0.5\ Zn(NiO_2)_2 + 0.5\ Cu_2O_3 \rightarrow 0.333\ Ni_3O_4 + 0.5\ Zn(CuO_2)_2 + 0.083\ O_2$	-0.80
5	$0.5\ Zn(NiO_2)_2 + 0.5\ Cu_2O \rightarrow CuO + 0.5\ ZnO + NiO$	-81.04
6	$0.667\ Zn(NiO_2)_2 + 0.333\ Cu_2O \rightarrow 0.333\ Zn(CuO_2)_2 + 0.333\ ZnO + 1.333\ NiO$	-66.79
7	$0.5\ Zn(CuO_2)_2 + 0.5\ Cu_2O \rightarrow 2\ CuO + 0.5\ ZnO$	-61.90
8	$0.667\ CuO + 0.333\ Ni_3O_4 \rightarrow 0.333\ Cu_2O_3 + NiO$	-12.03
9	$0.5\ Cu_2O + 0.5\ Ni_3O_4 \rightarrow 1.5\ NiO + CuO$	-87.75
10	$0.333\ Cu_2O + 0.667\ Ni_3O_4 \rightarrow 0.333\ Cu_2O_3 + 2\ NiO$	-70.53
11	$0.5\ Cu_2O + 0.5\ Cu_2O_3 \rightarrow 2\ CuO$	-69.71

En las reacciones simuladas se observa que los óxidos más complejos y menos estables, al estar en contacto con otros compuestos, tienden a transformarse en los óxidos simples como se aprecia en las reacciones 5 y 9; sus energías de reacción son las de mayor magnitud denotando la alta probabilidad de que ocurran, sus valores son de -81.04 kJ/mol y -87.75 kJ/mol respectivamente; también se observa que los óxidos menos estables se convierten en óxidos más estables, ejemplo de esto es la reacción 11 en donde los óxidos de cobre Cu2O y Cu2O3 reaccionan para formar CuO.

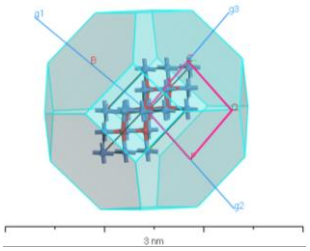
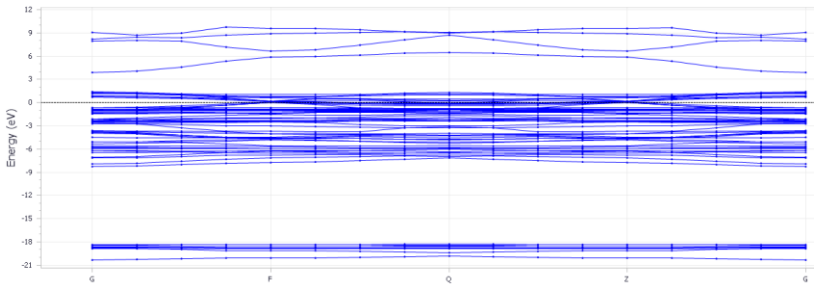
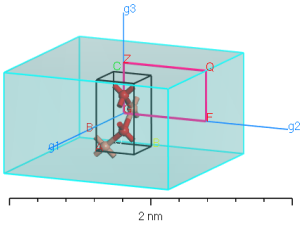
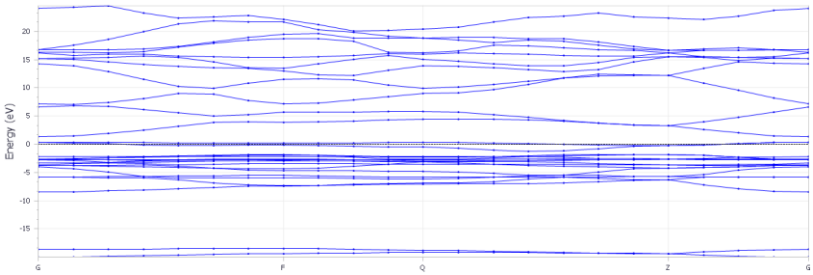
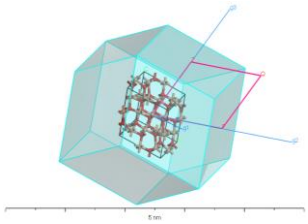
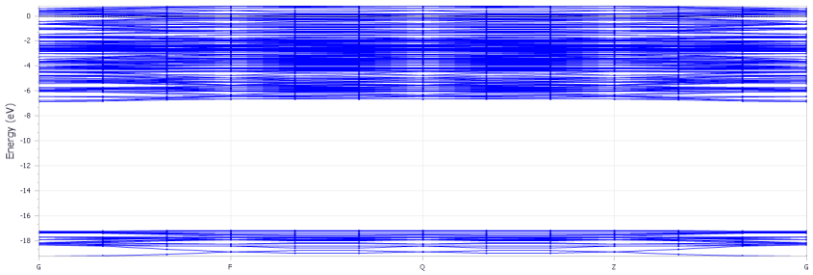
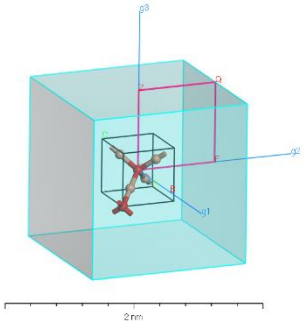
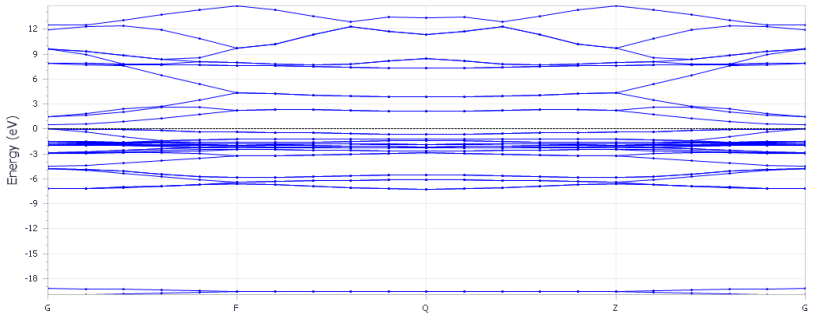
5.3.4 Diagrama de bandas de los compuestos estables

En la tabla 18 se muestran las estructuras cristalinas simuladas después del proceso de optimización geométrica, este proceso también fue realizado con los parámetros mostrados en la sección de metodología y dio como resultado cambios en las posiciones atómicas con la finalidad de tener el sistema más estable posible para generar el diagrama de bandas, también se incluye la representación con la red reciproca en conjunto con la estructura cristalina.

Tabla 18 Estructuras cristalinas y su representación en el espacio reciproco y diagramas de bandas de los compuestos estables simulados

Compuesto Representación con red recíproca	Diagrama de bandas
ZnO 	
$Zn(NiO_2)_2$ 	
$Zn(CuO_2)_2$ 	
NiO 	

Continuación tabla 18

Compuesto Representación con red recíproca	Diagrama de bandas
Ni_3O_4 	
CuO 	
Cu_2O_3 	
Cu_2O 	

5.3.5 Determinación del ancho de banda prohibida de los compuestos estables

Los resultados de los cálculos del ancho de banda prohibida para cada uno de los compuestos estables se muestran en la tabla 19. Dichos resultados muestran las simulaciones de los funcionales usando GGA+U y PBEsol.

Tabla 19 Cálculo de ancho de banda prohibida de los compuestos estables mediante los funcionales GGA+U y PBEsol.

Compuesto	Ancho de banda prohibida	
	GGA+U (eV)	PBEsol (eV)
ZnO	0.731	1.056
$Zn(NiO_2)_2$	0.021	0.00
$Zn(CuO_2)_2$	0.417	0.338
NiO	2.418	0.256
Ni_3O_4	0.395	0.00
CuO	0.000	0.00
Cu_2O_3	0.000	0.00
Cu_2O	0.516	0.525

Los resultados obtenidos de dos funcionales para el cálculo del ancho de banda prohibida y la comparativa con el valor experimental reportado se muestran en la tabla 20. Al igual que el estudio [123] de Morales-García, Valero e Illas, se partió de modelos estructurales validados, en el caso del presente estudio se utilizaron los de la base de datos de materials proyect.

A diferencia de los funcionales PBE y G_0W_0 que utilizaron en el trabajo [123] para el presente trabajo se utilizaron los funcionales GGA+U y PBEsol para el cálculo de los diagramas de bandas de los 8 compuestos estables encontrados. A pesar de que existe cierto error reportado para óxidos, los cálculos aportan una idea del comportamiento de los materiales, contrastando los resultados en el presente trabajo son congruentes a esos resultados.

Tabla 20 Comparativa de valores de ancho de banda prohibida frente a los valores experimentales.

Compuesto	Ancho de banda prohibida			
	GGA+U (eV)	PBESOL (eV)	Experimental (eV)	Referencia
ZnO	0.731	1.056	3.37	[145]
$Zn(NiO_2)_2$	0.021	0.00	No reportado	-
$Zn(CuO_2)_2$	0.417	0.338	No reportado	-
NiO	2.418	0.256	3.6-4.0	[146]
Ni_3O_4	0.395	0.00	No reportado	-
CuO	0.000	0.00	1.2-2.6	[147]
Cu_2O_3	0.000	0.00	No reportado	-
Cu_2O	0.516	0.525	2.23	[148]

Los datos obtenidos muestran una subestimación generalizada del ancho de banda prohibida contra los datos experimentales, lo que es congruente con los estudios revisados, en ambos funcionales ocurre esta subestimación del ancho de banda prohibida calculados por GGA+U y PBEsol para el óxido de zinc (GGA+U 78.3% / PBEsol 68.7%), para el óxido de níquel (II) (GGA+U 39.6% / PBEsol 93.6%), para el óxido de cobre (II) se traslapan las bandas y por último para óxido de cobre (I) (GGA+U 76.9% / PBEsol 76.5%).

Las aproximaciones al valor del ancho de banda prohibida del óxido de zinc están por debajo de los valores experimentales, sin embargo, son semejantes a algunos reportados en la recopilación [124] de Harun y otros, esta comparativa se muestra en la tabla 21, como se mencionó anteriormente los valores obtenidos están lejos de los valores reportados en la literatura obtenidos por espectroscopia UV-Vis 3.4 eV [149] y por espectroscopia de rayos x 3.3 eV [150] debido al funcional y a las consideraciones iniciales para la simulación de las propiedades electrónicas.

Tabla 21 Comparativa de valores teóricos calculados mediante TFD para el óxido de zinc.

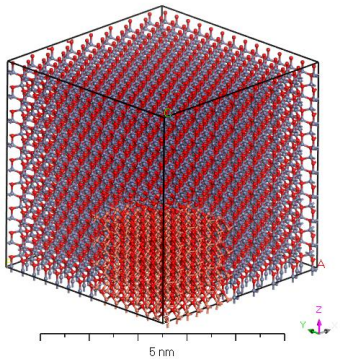
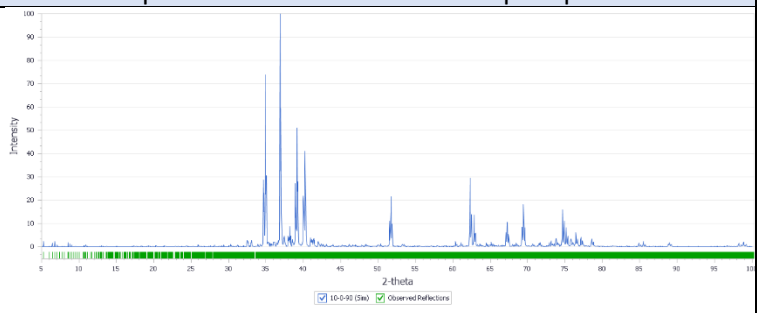
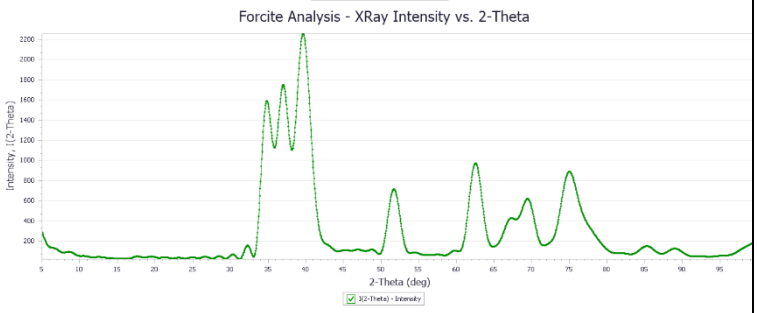
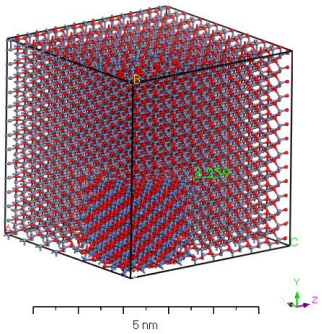
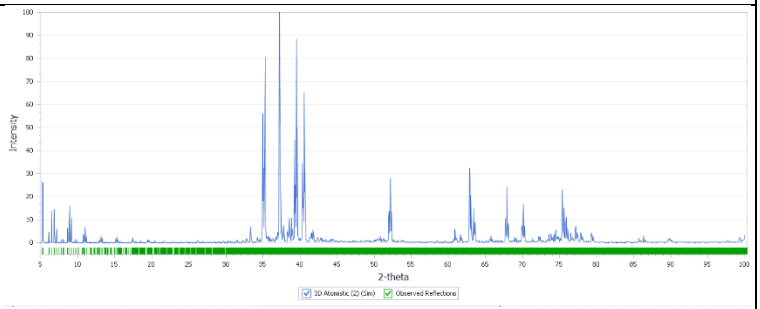
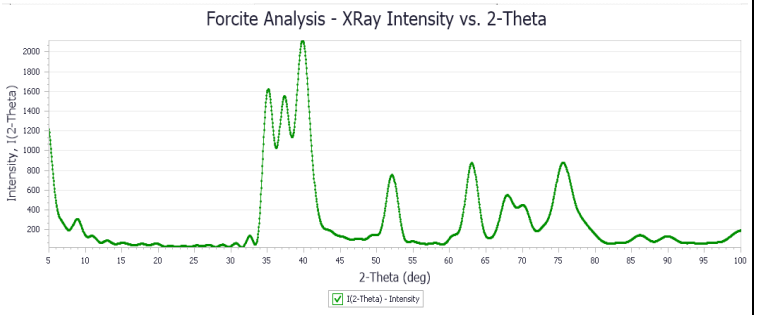
Funcional	Ancho de banda prohibida (eV)	Referencia
LDA	0.794	[151]
PBE	0.830	[152]
PBE0	3.410	[153]
HSE06	2.460	[154]
LDA+U	1.154	[151]
GW	2.400	[154]
sX	3.410	[155]
GGA+U	0.731	Este trabajo
PBEsol	1.056	Este trabajo

En el presente trabajo solo se calcularon las características electrónicas de los compuestos estables debido al poder de cómputo con el que se cuenta actualmente al intentarse emular el trabajo realizado por Nesa, Momin, Sharmin, & Bhuiyan [125] con estructuras más grandes con el fin de determinar las propiedades electrónicas de los sistemas con composiciones del 5% o 10% las estructuras se transformaban en los compuestos estables o no convergía en ningún resultado.

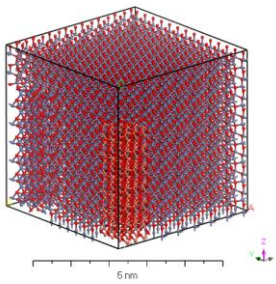
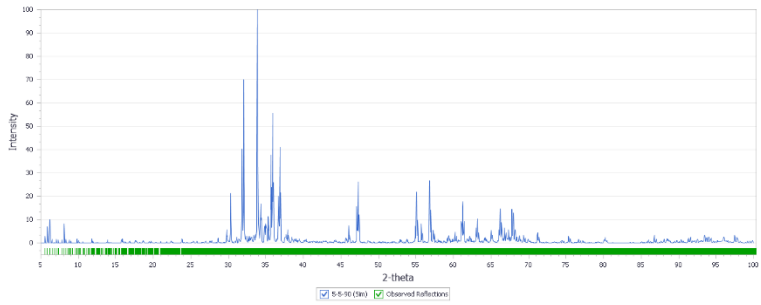
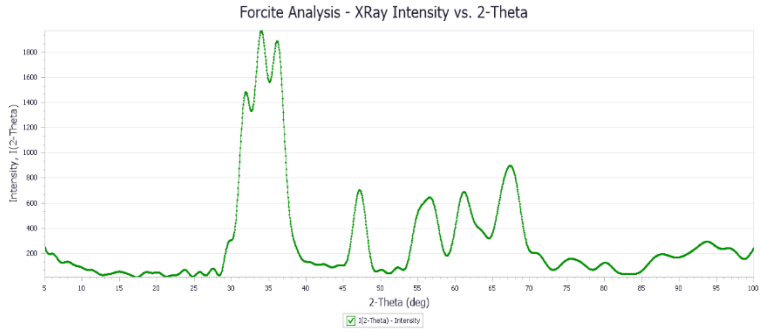
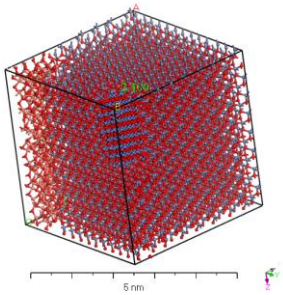
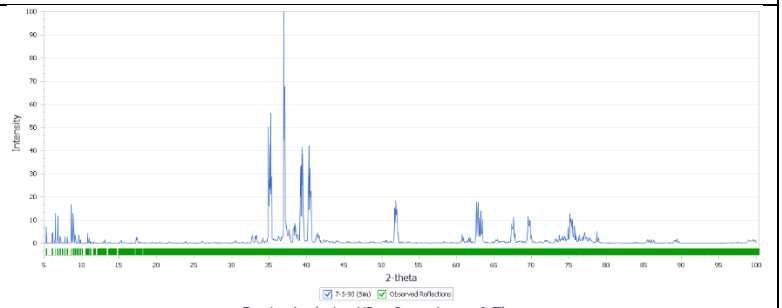
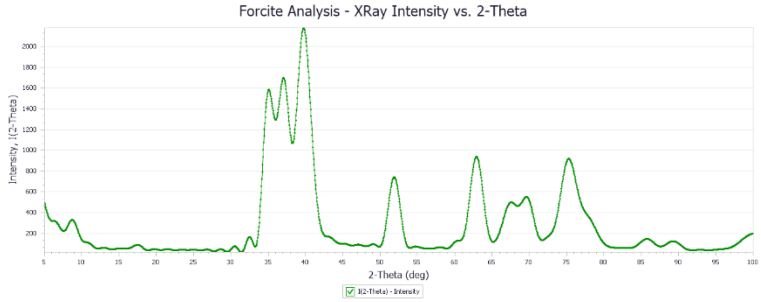
5.3.6 Simulación de los espectros de difracción

Los resultados de todas las simulaciones de DRX se concentran en la tabla 22, donde se muestra la composición aproximada, el modelo atomístico y los espectros de difracción de rayos X. Estos espectros de difracción fueron obtenidos mediante la herramienta Reflex, el primero es un espectro de difracción de un material en bloque y el espectro de difracción para polvos, coincidiendo ambos espectros en las posiciones de las intensidades características.

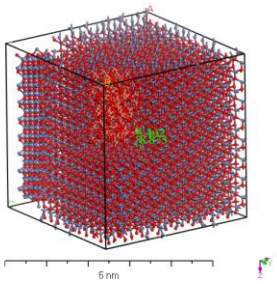
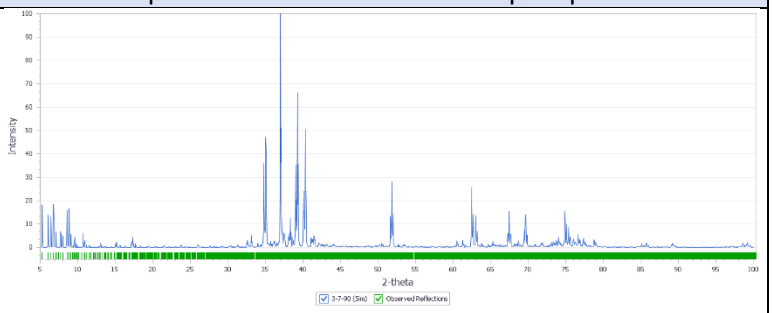
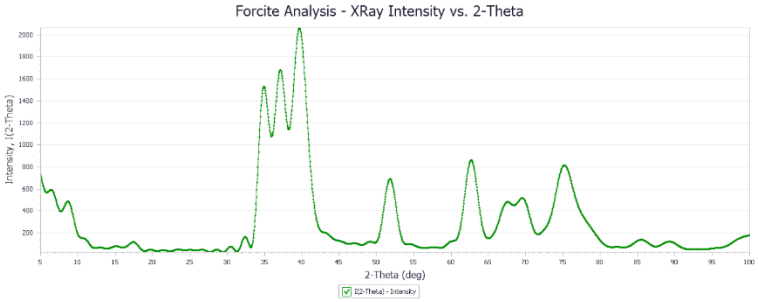
Tabla 22 Modelos atomísticos y espectros de simulación generados mediante simulación.

Composición aproximada Modelo atomístico utilizado	Espectro de difracción simulado para material en bloque Espectro de difracción simulado para polvo
10%CuO-0%NiO-90%ZnO  	 
0%CuO-10%NiO-90%ZnO  	 

Continuación tabla 22 Modelos atomísticos y espectros de simulación generados mediante simulación.

Composición aproximada Modelo atomístico utilizado	Espectro de difracción simulado para material en bloque Espectro de difracción simulado para polvo
5%CuO-5%NiO-90%ZnO  	 
7%CuO-3%NiO-90%ZnO  	 

Continuación tabla 22 Modelos atomísticos y espectros de simulación generados mediante simulación.

Composición aproximada Modelo atomístico utilizado	Espectro de difracción simulado para material en bloque Espectro de difracción simulado para polvo
3%CuO-7%NiO-90%ZnO  	 

5.3.7 Simulación de las propiedades mecánicas

En la figura 50 y en la tabla 23 se presenta la comparativa de las propiedades mecánicas simuladas a partir de las constantes de Lame, en las cuales se observa un ligero incremento generalizado en el módulo de volumen y en la relación de Poisson, en el módulo de Young y en el módulo de corte las composiciones binarias y la composición con la misma proporción de óxido de níquel (II) y óxido de cobre (II) tuvieron un incremento en dichas propiedades.

Tabla 23 Resultados de las propiedades mecánicas calculadas a partir de las constantes de Lame.

ID	Módulo de Young	Módulo de volumen	Módulo de corte	Relación de Poisson
M1	263	144	110	0.20
M2	309	182	127	0.22
M3	257	205	99	0.29
M4	319	183	132	0.21
M5	263	195	103	0.28
M6	326	190	134	0.21

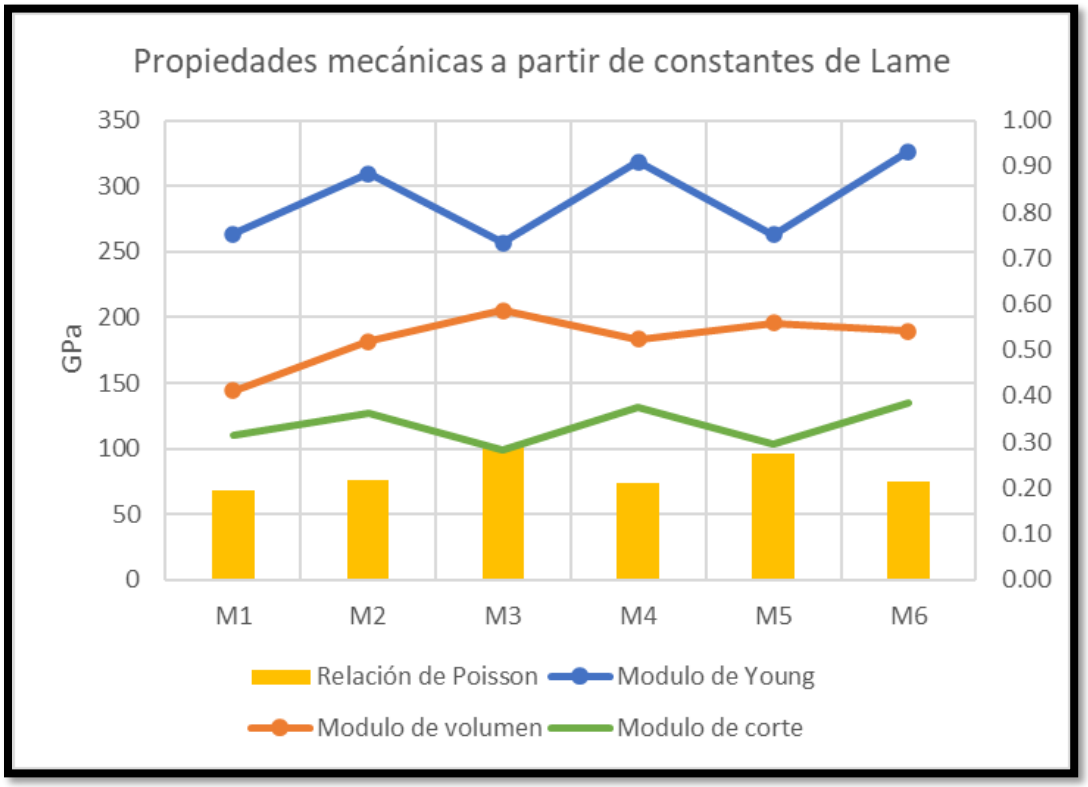


Figura 50 Propiedades mecánicas para cada una de las muestras calculadas a partir de las constantes de Lame.

Con las mismas simulaciones se obtuvieron las propiedades mecánicas simuladas a partir de las consideraciones de Reuss, Hill y Voigt, las cuales se muestran en la figura 51 y se complementan con la tabla 24, dicha comparativa muestra congruencia en los cálculos de las propiedades mecánicas pues se obtuvieron valores similares entre las tres diferentes aproximaciones para las mezclas y para el óxido de zinc puro. En estas aproximaciones, la muestra con identificador M4, con iguales proporciones de óxido de cobre (II) y óxido de níquel (II), tiene un aumento en las propiedades mecánicas.

Tabla 24 Resultados de las propiedades mecánicas calculadas a partir de las consideraciones RHV.

	Módulo de volumen			Módulo de corte		
ID	Reuss	Voigt	Hill	Reuss	Voigt	Hill
M1	176	200	188	43	93	68
M2	146	147	147	132	138	135
M3	144	146	145	112	117	115
M4	147	151	149	136	141	139
M5	135	139	137	110	120	115
M6	155	155	155	143	145	144

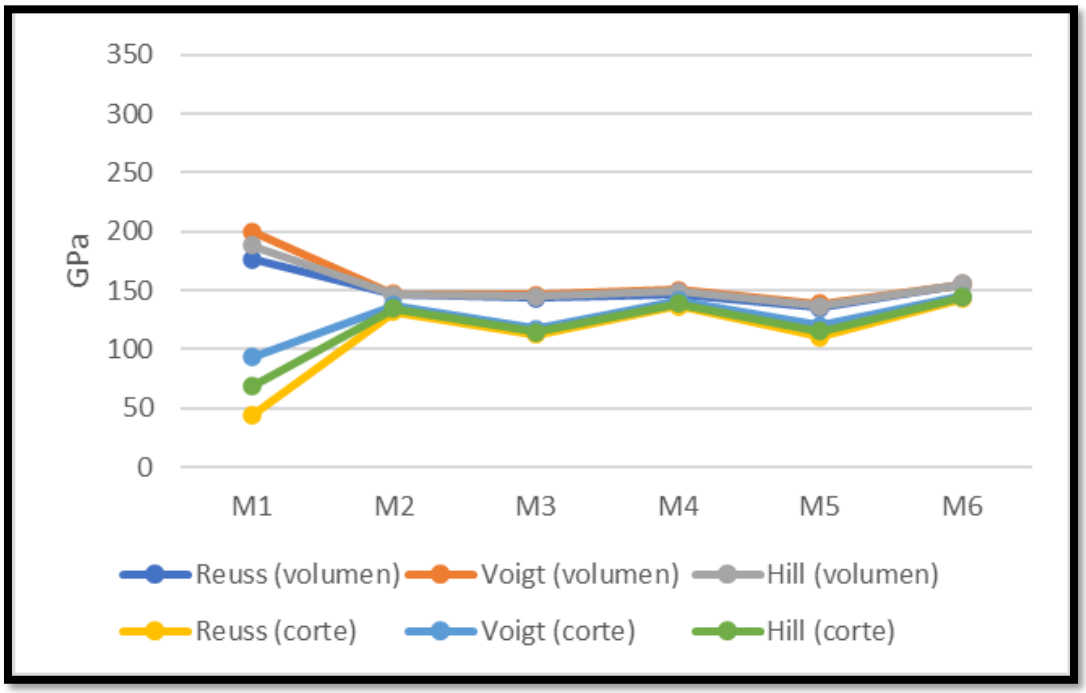


Figura 51 Comparativas de las propiedades mecánicas a partir de las aproximaciones RHV.

En el presente trabajo, se hicieron pruebas de simulación con diferentes sistemas, comenzando en sistemas compuestos por 1,000 átomos hasta los modelos presentados en la tabla 22 que constan de más de 80,000 átomos a diferencia del trabajo [120] realizado por He et al., donde se simulan sistemas de capas atómicas. También se simularon distintas configuraciones y posiciones de estos volúmenes y no se encontró una diferencia significativa en los resultados, la forma del sistema con de obtener mayor homogeneidad en los resultados fue al simular sistemas cúbicos tanto en la matriz de óxido de zinc como en las adiciones.

A diferencia de los atributos utilizados [120] por He et al., como lo son el potencial obtenido del método del átomo embebido, el potencial de orden de enlace empírico reactivo intermolecular adaptativo y el potencial Lennard-Jones, en el presente trabajo las simulaciones se realizaron con el algoritmo propio del software el cual selecciona el potencial adecuado y los campos de fuerza universales. Adicionalmente, se utilizó el termostato Nose y baróstato Berendsen para controlar la temperatura y la presión del sistema para el equilibrio dinámico.

En sus resultados se muestran módulos en el mismo orden de magnitud con diferencia menor a los 40 GPa, concordando que para la composición de 90% ZnO, 5%CuO y 5% NiO se obtienen el mejor módulo de volumen y módulo de corte y a su vez la menor relación de Poisson. Tomando como base el óxido de zinc, los valores reportados para el módulo de Young están en el rango de 64 GPa a 128 GPa [156] [157] y el módulo de volumen en 144 GPa [158], estos valores dependen de factores como lo son el tamaño de grano y la morfología, variando considerablemente si son medidos en nanovarillas o en películas delgadas sin embargo estos valores son cercanos a los simulados.

Por otro lado, se hicieron pruebas para simular varios tipos de integración y equilibrio del sistema como se realizó en el estudio [122] de Sandeep P. Patil, Parag Shendye, Bernd Markert mediante tratamientos térmicos de templado o recocido variando las temperaturas desde los 7000 k y velocidades de enfriamiento, todo lo realizado fue mediante el módulo Forcite de dinámica molecular, las propiedades mecánicas después de estos tratamientos resultaron prácticamente iguales al equilibrio del sistema mediante el ensamble isobárico e isocórico (NPT).

Capítulo 6. Conclusiones

- Mediante la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrones y radiofrecuencia es posible depositar recubrimientos con características anticorrosivas, antibacteriales y autolimpiantes sobre acero a partir de blancos de diferentes composiciones variando las proporciones de los óxidos de cobre, níquel y zinc.

- La adición de óxido de NiO y CuO repercuten directamente en el espesor de los recubrimientos, comparados con el recubrimiento de ZnO puro, los recubrimientos con identificadores M2, M3, M4, M5 y M6, tuvieron una reducción de espesor del 15.8, 32.7, 56.7, 40.7 y 75%, respectivamente.

- Mediante las pruebas electroquímicas de Tafel y de resistencia a la polarización, se observa que los recubrimientos de ZnO adicionados con CuO y NiO presentan una mayor resistencia a la polarización, y por ende una menor velocidad de corrosión debido principalmente a la menor reactividad electroquímica del níquel y del cobre, mejorando su resistencia a la corrosión un 13.2, 93.9, 86.9, 68.4 y 24.2% para los recubrimientos con identificadores M2, M3, M4, M5 y M6, respectivamente.

- Los valores de ángulo de contacto presentan un aumento en función del contenido de CuO, este aumento es del 2.3, 13.3, 11.8, 21.2 y 33.4% para los recubrimientos con identificadores M2, M3, M4, M5 y M6, respectivamente. Se deduce que este efecto es debido a que el CuO incrementa la energía libre de la superficie, ya que se descarta el efecto de la rugosidad pues este parámetro varió menos de 3 nm.

- La adición de CuO y NiO aumentan la actividad fotocatalítica en 25.6, 22.1, 36.3 y 36.2% para los recubrimientos con identificadores M2, M3, M5 y M6, respectivamente, debido a que existen dos fenómenos que son: la modificación de la red y la introducción de niveles de defectos, lo que repercute en la energía de Urbach, y el segundo que ya está comprobado para este sistema es la co-fotocatálisis.

- Se demuestra que este sistema de óxidos es efectivo contra el crecimiento bacteriano de *Mannheimia haemolytica* y *Staphylococcus aureus,* ya que todos los recubrimientos detuvieron el crecimiento bacteriano. La adición provee una mejora del desempeño; para *Mannheimia haemolytica* tiene una mejora del 22.2, 14.9, 10.4, 22.2, 3.7% y para *Staphylococcus aureus* 39.1, 30.1, 51.6, 56.2 y 71.0%, para las composiciones con identificadores M2, M3, M4, M5 y M6, respectivamente, debido a que ocurren varios mecanismos por los cuales los recubrimientos dañan las células bacterianas como lo son el daño directo al estar en contacto con el óxido, la liberación de iones y la liberación de especies reactivas de oxígeno.

- Los resultados obtenidos a partir de la simulación del sistema mediante TFD y dinámica molecular, proveen de información adicional que dan información del comportamiento real de las interacciones fisicoquímicas entre óxidos, como lo que ocurre entre las interfases entre los tres óxidos, la difusión atómica en el sistema y la recristalización después de procesos de tratamientos térmicos. Se pueden realizar estudios predictivos fiables y detallados de sistemas completos con la suficiente capacidad de cómputo, prediciendo el comportamiento que se tendrá sin necesidad de dedicar recursos para la experimentación.

Capítulo 7. Trabajos futuros

En este apartado se enlistan pruebas e ideas para proyectos de investigación que surgieron del trabajo realizado. Estas líneas no fueron exploradas en este presente trabajo de investigación debido a falta de tiempo y pruebas específicas, pero surgen como posibles proyectos para futuros estudios complementarios a esta tesis o bien para desarrollar nuevos proyectos de investigación. Los trabajos futuros son:

- Pruebas de mojabilidad para los recubrimientos en presencia de luz UV
- Pruebas mecánicas a recubrimientos
- Simular con otros funcionales los compuestos estables para la obtención de sus respectivos diagramas de bandas
- Simular las propiedades ópticas de los compuestos estables
- Elaborar los recubrimientos por otros métodos de depósito
- Caracterizar el comportamiento eléctrico de las heterouniones presentes en el sistema CuO-NiO-ZnO
- Realizar pruebas de ángulo de contacto a los recubrimientos con irradiación UV
- Realizar un estudio del efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de los recubrimientos
- Estudios por espectroscopia de impedancia electroquímica a recubrimientos

Capítulo 8. Referencias

[1] J. L. N. John J. C. L., «Síntesis de ZrO2 nanométrico utilizando precipitación controlada.,» *Redalyc,* nº 47, pp. 20-28, 2009.

[2] NACE, «International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology (IMPACT),» 2016.

[3] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, . A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan y D. Mohamad, «Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism,» *Springer,* 2015.

[4] G. Applerot, J. Lellouche, A. Lipovsky, Y. Nitzan, R. Lubart, A. Gedanken y E. Banin, «Understanding the antibacterial mechanism of CuO nanoparticles: revealing the route of induced oxidative stress,» 2012.

[5] M. khana, M. Nawaza, M. B. Tahir, T. Iqbal, M. Pervaiz, M. Rafique, F. Aziz, U. Younas y H. Alrobei, «Synthesis, characterization and antibacterial activity of NiO NPs against pathogen».

[6] M. Shaban, M. Zayeda y H. Hamdya, «Nanostructured ZnO thin films for self-cleaning applications,» *RCS Advances,* 2017.

[7] Z. He, Z. Zhang y J. He, «CuO/Cu based superhydrophobic and self-cleaning surfaces,» *Scripta Materialia,* vol. 118, pp. 60-64, 2016.

[8] S. Pitchaimuthu, L. Sanjay, C. Ravidhas, C. A., D. David, V. R, D. Anitha, T. Chiaki, N. Kazuya y F. Akira, «Self-cleaning and superhydrophobic CuO coating by jet-nebulizer spray pyrolysis technique,» *CrystEngComm,* 2015.

[9] J. Hasnidawani, N. A. Hassan, H. Norita, N. Samat, N. N. Bonnia y S. N. Surip, «ZnO Nanoparticles for Anti-Corrosion Nanocoating of Carbon Steel,» *Materials Science Forum ,* vol. Volume 894, pp. 76-80, 2017.

[10] M. Ibrahim, K. Kannan, H. Parangusan, S. Eldeib, O. Shehata, M. Ismail, R. Zarandah y K. K. Sadasivuni, «Enhanced Corrosion Protection of Epoxy/ZnO-NiO Nanocomposite Coatings on Steel,» *MDPI,* 2020.

[11] H. Lüth, Solid surfaces, interfaces and thin films, 2001.

[12] M. Kleman y O. D. Lavrentovich, Soft matter physics, Springer, 2003.

[13] E. P. Ivanova y R. J. Crawford, Antibacterial Surfaces, Springer, 2015.

[14] C. P. Betancur Henao, V. Hernández Montes y R. Buitrago Sierra, «Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio,» *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas,* vol. 35, nº 4, 2016.

[15] I. Sondi y B. Salopek-Sondi, «Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria,» *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 275, pp. 177-182, 2004.

[16] C. López de Dicastillo, M. Guerrero Correa, M. B. Fernanda, C. Streitt y M. J. Galotto, «Antimicrobial Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles,» *Antimicrobial Resistance - A One Health Perspective,* 2020.

[17] J. Sander, L. Kirmaier, M. Manea, D. Shchukin y E. Skorb, Anticorrosive Coatings, 2010.

[18] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, Mcgraw-Hill, 2000.

[19] P. A. Schweitzer, Corrosion of Polymers and Elastomers, 2006.

[20] M. Nosonovsky y P. K. Rohatgi, Biomimetics in Materials, Springer, 2012.

[21] G. Wypych, Self-healing materials principles & technology, Toronto: Chemtec, 2017.

[22] J. He, Self-cleaning Coatings Structure, Fabrication and Application, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2017.

[23] T. Heckenthaler, S. Sadhujan, Y. Morgenstern, P. Natarajan, M. Bashouti y Y. Kaufman, «Self-Cleaning Mechanism: Why Nanotexture and Hydrophobicity Matter,» *ACS Publications,* vol. 35, nº 48, pp. 15526-15534, 2019.

[24] S. Krishnan y . S. Sureshbabu, Anti-abrasive nanocoatings, 2015, pp. 81-103.

[25] S. H. Chermahini, K. Ostad-Ali-Askari, S. Eslamian y V. P. Singh, «Recent Progress in Self-Cleaning Materials with Different Suitable Applications,» *American Journal of Engineering and Applied Sciences,* pp. 560-573, 2018.

[26] H. WM, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press., 2011.

[27] J. Forsyth y S. Hull , «The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO,» *Condensed Matter,* vol. 3, nº 28, 1991.

[28] S. S, «X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO and NiO, and the atomic scattering factors of their constituent atoms,» *the Japan Academy,* vol. 55, nº 9866, 1979.

[29] M. De Graef y M. E. McHenry, Structure of Materials; An introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry, Cambridge University Press, 2012.

[30] P. Patnaik, Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill Professional, 2002.

[31] J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, New York: McGraw-Hill, 1979.

[32] H. W. Richardson, "Copper Compounds". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

[33] K. Takahashi , A. Yoshikawa y A. Sandhu , Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices, Springer, 2007.

[34] D. Jundale, P. B. Joshi, S. Sen y V. B. Patil, «Nanocrystalline CuO thin films: synthesis, microstructural and optoelectronic properties,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics volume,* nº 23, p. 1492, 2012.

[35] S. Baturay, A. Tombak, D. Kaya, Y. Ocak y M. Toku, «Modification of electrical and optical properties of CuO thin films by Ni doping,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology ,* nº 78, pp. 422-429, 2016.

[36] Y. Wang, T. Jiang, D. Meng, J. Yang, Y. Li y Q. Ma, «Fabrication of nanostructured CuO films by electrodeposition and their photocatalytic properties,» *Journal of Hydrology,* vol. 519, nº 27, pp. 414-422, 2014.

[37] L. Xu, Z. Gaige, P. Shixin y W. Junfeng, «Investigation of optical bandgap variation and photoluminescence behavior in nanocrystalline CuO thin films,» *Optik,* vol. 158, pp. 282-390, 2018.

[38] N. M. Hosny, «Synthesis, characterization and optical band gap of NiO nanoparticles derived from anthranilic acid precursors via a thermal decomposition route,» *Polyhedron,* vol. 30, nº 21, pp. 470-476, 2011.

[39] J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover, 1971.

[40] S. Subramanian, R. Valantina y C. Ramanathan, «Structural and Electronic Properties of CuO, CuO2 and Cu2O Nanoclusters,» *Materials science,* vol. 21, nº 2, 2015.

[41] R. Karsthof, H. van Wenckstern, J. Zuñiga Pérez, C. Deparis y M. Grundmann, «Nickel Oxide–Based Heterostructures with Large Band Offsets,» *Physica status solidi,* vol. B, nº 257, 2020.

[42] H. Wu y L. Wang, «A study of nickel monoxide (NiO), nickel dioxide (ONiO), and Ni(O-2) complex by anion photoelectron spectroscopy,» *Chemical physics,* vol. 107, pp. 16-21, 1997.

[43] K. J.H., L. X., W. L.S., d. C. H.L., F. C.A., T. O.C. y B. K.H., «ibrationally resolved photoelectron spectroscopy of MgO- and ZnO- and the low-lying electronic states of MgO, MgO-, and ZnO,» *Physics Chemical,* vol. 105, nº 23, pp. 5709-5718, 2001.

[44] H. R. Ghorbani, V. Alizadeh, F. P. Mehr, H. Jafarpourgolroudbary, K. Erfan y S. S. Yeganehc, «Preparation of polyurethane/CuO coating film and the study of antifungal activity,» *Progress in organic coatings,* vol. 123, pp. 322-325, 2018.

[45] M. A. Ávila-López, E. Luévano-Hipólito y L. M. Torres-Martínez, «CuO coatings on glass fibers: a hybrid material for CO2 adsorption and photocatalytic reduction to solar fuels,» *Journal of materials science: Materials in electronics,* nº 16/2020, 2020.

[46] A. R. Setiawan, A. Ramelan y A. Antonius, «Protective CuO Coating Synthesis via Electrodeposition of Copper on AISI 430 Ferritic Steel for SOFC Interconnect Applications,» *Key Engineering Materials,* Vols. %1 de %2594-595, pp. 581-584, 2013.

[47] M. Hosseini, A. W. H. Chin, S. Behzadinasab, L. L. M. Poon y W. A. Ducker, «Cupric Oxide Coating That Rapidly Reduces Infection by SARS-CoV-2 via Solids,» *American Chemical Society Public Health Emergency Collection,* 2021.

[48] T. Ren, M. Yang, K. Wang, Y. Zhang y J. He, «CuO Nanoparticles-Containing Highly Transparent and Superhydrophobic Coatings with Extremely Low Bacterial Adhesion and Excellent Bactericidal Property,» *Applied materials & interfaces,* 2018.

[49] S. S. Latthe, P. Sudhagar, C. Ravidhas, A. J. Christy, D. D. Kirubakaran, R. Venkatesh, A. Devadoss, C. Terashima, K. Nakataac y A. Fujishima, «Self-cleaning and superhydrophobic CuO coating by jet-nebulizer spray pyrolysis technique,» *CrystEngComm,* nº 13, 2015.

[50] Azonano, «Nickel Oxide (NiO) Nanoparticles - Properties, Applications,» Azonano, 10 July 2013. [En línea]. Available: https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3378. [Último acceso: 2021 09 23].

[51] S. G. Danjumma, Y. Abubakar y S. Suleiman, «Nickel Oxide (NiO) Devices and Applications: A Review,» *International Journal of Engineering and Technical Research,* vol. 8, nº 04, pp. 461-467, 2019.

[52] V. M. Shajudheen, V. S. Kumar, A. U. Maheswari, M. Sivakumar, S. S. Kumar y K. A. Rani, «Characterization and anticorrosion studies of spray coated nickel oxide (NiO) thin films,» *Materials today: proceedings,* vol. 5, nº 2, pp. 8577-8586, 2018.

[53] A. Bahramian, M. Eyraud, F. Vacandio, V. Hornebecq, T. Djenizian y P. Knauth, «Single-step electrodeposition of superhydrophobic black NiO thin films,» *Journal of Applied Electrochemistry,* pp. 621-629, 2019.

[54] A. S. Kondrateva, P. Bespalova, G. K. Baryshev y M. Mishin, «Electrochromic Properties of NiO Thin Coatings,» *Key Engineering Materials,* vol. 822, pp. 781-786, 2019.

[55] X. Xin y Y. L. Xin, «NiO coating for smart window application by reaction flash evaporation of nickel,» *Display Devices and Systems,* vol. 2892, 1996.

[56] V. S. Benitha, K. Jeyasubramanian, R. Mala, G. S. Hikku y R. R. Kumar, «New sol–gel synthesis of NiO antibacterial nano-pigment and its application as healthcare coating,» *Journal of Coatings Technology and Research,* vol. 16, pp. 59-70, 2019.

[57] UNAM, «FACMED,» UNAM, 3 08 2007. [En línea]. Available: http://www.facmed.unam.mx/bmd/gi_2k8/prods/PRODS/%C3%93xido%20de%20zinc.htm. [Último acceso: 23 09 2021].

[58] S. Sabir, M. Arshad y S. K. Chaudhari, «Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications,» *The scientific world journal,* vol. 2014, 2014.

[59] M. H. Asif, A. Razaq, S. Bhand, M. Willander y B. Danielsson, Nanotechnology and Biosensors, 2018, pp. 29-49.

[60] F. M. &. S. A. Mohamed Shaban, «Production and Characterization of Superhydrophobic and Antibacterial Coated Fabrics Utilizing ZnO Nanocatalyst,» *Scientific reports,* vol. 8, 2018.

[61] O. Oleshko, Y. Husak, V. Korniienko, R. Pshenychnyi, Y. Varava, O. Kalinkevich, M. Pisarek, K. Grundsteins, O. Pogorielova, O. Mishchenko, W. Simka, R. Viter y M. Pogorielov, «Biocompatibility and Antibacterial Properties of ZnO-Incorporated Anodic Oxide Coatings on TiZrNb Alloy,» *nanomaterials,* 2020.

[62] A. Verbi, M. Gorjanc y B. Simon, «Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: Recent Advances,» *Coatings,* 2019.

[63] N. L. U. Vo, T. T. V. Nguyen, T. Nguyen, P. A. Nguyen, V. M. Nguyen, N. H. Nguyen, V. L. Tran, N. A. Phan y K. P. H. Huynh, «Antibacterial Shoe Insole-Coated CuO-ZnO Nanocomposite Synthesized by the Sol-Gel Technique,» *Journal of Nanomaterials,* nº special, 2020.

[64] N. Widiarti, J. K. Sae y S. Wahyuni, «Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent,» *Materials science and engineering,* vol. 172, 2017.

[65] R. R. Prabhu, A.C.Saritha, M. R. Shijeesh y M. K. Jayarajab, «Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique,» *Materials science and engineering,* vol. 220, pp. 82-90, 2017.

[66] S. Das y V. C. Srivastava, «An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications,» *Nanotechnology Reviews,* 2018.

[67] B. Y. Valles-Pérez, M. A. Badillo-Ávila, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez y O. Zelaya-Ángel, «Photocatalytic activity of ZnO + CuO thin films deposited by dip coating: coupling effect between oxides,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology,* vol. 93, pp. 517-526, 2020.

[68] D. Saravanakkumar, H. A. Oualid, Y. Brahmi, A. Ayeshamariam, M.Karunanaithy, A. M. Saleem, K.Kaviyarasu, S.Sivaranjani y M. Jayachandran, «Synthesis and characterization of

CuO/ZnO/CNTs thin films on copper substrate and its photocatalytic applications,» *OpenNano,* vol. 4, 2019.

[69] E. F. A. Zeid, A. M. Nassar, M. A. Hussein, M. M. Alam, A. M. Asiri, H. H. Hegazygh y M. M. Rahman, «Mixed oxides CuO-NiO fabricated for selective detection of 2-Aminophenol by electrochemical approach,» *Journal of Materials Research and Technology,* vol. 9, nº 2, pp. 1457-1467, 2020.

[70] U. J. Tupe, M. S. Zambare, A. V. Patil y P. B. Koli, «The Binary Oxide NiO-CuO Nanocomposite Based Thick Film Sensor for the Acute Detection of Hydrogen Sulphide Gas Vapours,» *Material science research India,* 2020.

[71] M. Palmer, M. Masikini, L.-W. Jiang, J.-J. Wang, F. Cummings y M. Chowdhurya, «Dataset of N-doped CuO:NiO mixed oxide thin film sensor for glucose oxidation,» *Data in Brief,* 2020.

[72] H. Lv y H. Sun, «Electrospun Foamlike NiO/CuO Nanocomposites with Superior Catalytic Activity toward the Reduction of 4-Nitrophenol,» *ACS Omega,* pp. 11324-11332, 2020.

[73] S. H. Ghorban y R. Abazari, «A facile one-step route for production of CuO, NiO, and CuO–NiO nanoparticles and comparison of their catalytic activity for ammonium perchlorate decomposition,» *RSC Advances,* nº 117, 2015.

[74] S. Ramírez, J. A. Wang, M. A. Valenzuela, L. F. Chen y A. Dalai, «CuO@TiO2 and NiO@TiO2 core-shell catalysts for hydrogen production from the photocatalytic reforming of glycerol aqueous solution,» *Journal of applied research and technology,* vol. 18, 2021.

[75] S. Faisa, N. S. Al-Radadi, H. Jan, Abdullah, S. A. Shah, S. Shah, M. Rizwan, Z. Afsheen, Z. Hussain, M. N. Uddin, M. Idrees y N. Bibi, «Curcuma longa Mediated Synthesis of Copper Oxide, Nickel Oxide and Cu-Ni Bimetallic Hybrid Nanoparticles: Characterization and Evaluation for Antimicrobial, Anti-Parasitic and Cytotoxic Potentials,» *Coatings,* vol. 11, nº 7, 2021.

[76] R. N. Abed, A. R. N. Abed, F. A. Khamas, M. Abdallh y E. Yousif, «High performance Thermal Coating Comprising (CuO:NiO) Nanocomposite/C Spectrally Selective to Absorb Solar Energy,» *Progress in Color, Colorants and Coatings,* vol. 13, nº 4, pp. 275-284, 2020.

[77] S. Dey, S. Nag, S. Santra, S. K. Ray y P. K. Guha, «Voltage-controlled NiO/ZnO p–n heterojunction diode: a new approach towards selective VOC sensing,» *Microsystems & Nanoengineering,* vol. 6, 2020.

[78] S. Kerli y Ü. Alver, «Preparation and Characterisation of ZnO/NiO Nanocomposite Particles for Solar Cell Applications,» *Journal of nanotechnology,* vol. 2016, 2016.

[79] Y. Luo, Z. Dong, Y. Chen, Y. Zhang, Y. Lu, T. Xia, L. Wang, S. Li, W. Zhang, W. Xiang, C. Shan y H. Guo, «Self-powered NiO@ZnO-nanowire-heterojunction ultraviolet micro-photodetectors,» *Optical materials express,* vol. 9, nº 7, pp. 2775-2784, 2019.

[80] K. R. Lee, B. O. Jung, S. W. Cho, K. Senthil y H. K. Cho, «Semitransparent all-oxide p-NiO/n-ZnO nanowire ultraviolet photosensors,» *Journal of materials research,* vol. 28, nº 18, pp. 2605-2610, 2013.

[81] S. Huang, N. Yu, T. Wang y J. Li, «Simple fabrication of UV photo-detector based on NiO/ZnO structure grown by hydrothermal process,» *Functional materials letters,* vol. 11, nº 2.

[82] A. Díaz y Cols., «Síntesis y caracterización de un compuesto semiconductor NiO-ZnO dopado con nanopartículas de Au por el método sol-gel para aplicación como sensores de gas,» *Revistas Centro de Preparación para la Ciencia y Tecnología,* 2019.

[83] H. Tian, H. Fan, G. Dong, L. Ma y J. Maa, «NiO/ZnO p–n heterostructures and their gas sensing properties for reduced operating temperature,» *RSC Advances,* vol. 6, nº 110, 2016.

[84] A. A. Nada, H. Selim y M. Bechelany, «A novel photoelectrode of NiO@ZnO nanocomposite prepared by Pechini method coupled with PLD for efficiency enhancement in DSSCs,» *Materials Science-Poland,* vol. 36, nº 2, pp. 327-336, 2018.

[85] Q. V. Thi, S. Park, J. Jeong, H. Lee, J. Hong, C. M. Koo, N. T. Tung y D. Sohn, «A nanostructure of reduced graphene oxide and NiO/ZnO hollow spheres toward attenuation of electromagnetic waves,» *Materials Chemistry and Physics,* vol. 266, 2021.

[86] D. Paul, S. Maiti, D. P. Sethi y S. Neogi, «Bi-functional NiO-ZnO nanocomposite: Synthesis, characterization, antibacterial and photo assisted degradation study,» *Advanced powder technology,* vol. 32, nº 1, pp. 131-143, 2021.

[87] C. Tie-Ping, L. Yue-Jun y W. Chang-Hua, «Preparation and Photocatalytic Property of NiO/ZnO Heterostructured Nanofibers,» *Journal of inorganic materials,* 2013.

[88] U. S. U. Thampy, A. Mahesh, K. S. Sibi, I. N. Jawahar y V. Biju, «Enhanced photocatalytic activity of ZnO–NiO nanocomposites synthesized through a facile sonochemical route,» *SN applied sciences,* vol. 1, 2019.

[89] R. A. Powell y S. M. Rossnagel, Edits., Physics of sputtering, vol. 26, Elsevier, 1999, pp. 23-49.

[90] H. P. Quiroz, J. A. Calderón y A. D. Cuenca, Nanomateriales que revolucionan la tecnología Perspectivas y aplicaciones en espintrónica, 2020.

[91] Infinitia, «Infinitia research,» Infinitia research, 17 09 2020. [En línea]. Available: https://www.infinitiaresearch.com/noticias/caracterizacion-de-materiales-tecnicas/. [Último acceso: 10 06 2022].

[92] Espectrometria, «espectrometria.com.mx,» Espectrometria, 20 10 2020. [En línea]. Available: https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/. [Último acceso: 23 06 2020].

[93] Universidad Politecnica de Cartagena , «upct,» [En línea]. Available: https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf. [Último acceso: 29 11 2022].

[94] WordPress, [En línea]. Available: https://encuentrateentutesis.wordpress.com/difraccion-de-rayos-x/. [Último acceso: 29 11 2022].

[95] N. P. Aguilar, «mty.cimav.edu.mx,» CIMAV. [En línea]. [Último acceso: 26 05 2022].

[96] M. Ipohorski y P. B. Bozzano, «MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES,» *CIENCIA E INVESTIGACIÓN,* vol. 63, nº 3, 2013.

[97] Universidad de Alicante, «sstti.ua.es,» Universidades españolas con Ucrania. [En línea]. [Último acceso: 09 09 2021].

[98] T. Justin, «Espectroscopía UV-Vis: principio, fortalezas y limitaciones y aplicaciones,» *Análisis y separaciones,* 2021.

[99] A. i. P. maldonado, «LINAN IPICYT,» CONACYT, [En línea]. Available: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomica.html. [Último acceso: 11 08 2022].

[100] A. García y K. K. Cruz, «Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos,» *Infraestructura Vial ,* vol. 22, nº 40, 2020.

[101] ScienTec Ibérica, «scientec.es,» ScienTec Ibérica, [En línea]. Available: https://www.scientec.es/es/analisis-de-superficie/profilometria-mecanica/#:~:text=La%20profilometr%C3%ADa%20mec%C3%A1nica%20es%20una,movimiento%20vertical%20con%20resoluci%C3%B3n%20nanom%C3%A9trica.. [Último acceso: 14 03 2022].

[102] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, (Second Edition) ed., 2002, pp. 559-640.

[103] P. Glover, «Formation Evaluation MSc Course Notes,» [En línea]. Available: https://homepages.see.leeds.ac.uk/~earpwjg/PG_EN/CD%20Contents/Formation%20Evaluation%20English/Chapter%207.PDF. [Último acceso: 29 11 2022].

[104] J. Hudzicki, *Kirby-bauer disk diffusion susceptibility test,* Washington DC: American Society for Microbiology, 2012.

[105] H. S. Bhargav, S. Shastri, P. S. Purushothama y K. Darshan, «Measurement of the Zone of Inhibition of an Antibiotic,» de *2016 IEEE 6th International Conference on Advanced Computing (IACC)*, 2016.

[106] gamry, «gamry.com,» [En línea]. Available: https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20-%20Audience%20A/Content/DC/Introduction_to_DC_Corrosion/Quantitative%20Corrosion%20Theory.htm. [Último acceso: 29 11 2022].

[107] S. A. Mills y S. L. Hunte, «An overview of semiconductor photocatalysis,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* vol. 108, nº 1, pp. 1-35, 1997.

[108] J. V. O. Rosas, Fotodegradación de azul de metileno en medio acuoso en medio acuoso mediante SnS2 sintetizado por baño químico, Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2019.

[109] J. Lozano-Aponte y T. Scior, «¿Qué sabe Ud. Acerca de... Dinámica Molecular?,» *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas,* vol. 45, nº 1, 2014.

[110] S. Blinder, Introduction to Quantum Mechanics, Elsevier, 2021.

[111] J. Ramos, «CSIC,» Instituto de estructura de la materia, [En línea]. Available: https://digital.csic.es/bitstream/10261/155566/3/03-Sesion03_split.pdf.. [Último acceso: 10 06 2022].

[112] J. Ramos, «CSIC,» Instituto de estructura de la materia , [En línea]. Available: https://digital.csic.es/bitstream/10261/155566/3/03-Sesion03_split.pdf. [Último acceso: 20 09 2021].

[113] A. O. Juma, E. A. A. Arbab, C. M.Muiva, L. M. Lepodise y G. T. Mola, «Synthesis and characterization of CuO-NiO-ZnO mixed metal oxide nanocomposite,» *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 723, pp. 866-872, 2017.

[114] M. G. K. AlFalah, E. Kamberli, A. H.Abbar, F. Kandemirli y M. Saracoglue, «Corrosion performance of electrospinning nanofiber ZnO-NiO-CuO/polycaprolactone coated on mild steel in acid solution,» *Surfaces and Interfaces,* vol. 21, 2020.

[115] D. Paul, S. Mangla y S. Neogi, «Antibacterial study of CuO-NiO-ZnO trimetallic oxide nanoparticle,» *Materials Letters,* vol. 271, 2020.

[116] W. Han, Z. Luo, Y. Zhao, J. Li y P. Li, «Facile Solution Synthesis of Quasi-0D/2D ZnO/CuO and ZnO/CuO/NiO Composites for Improved Photocatalytic Performance,» *Physica status solidi,* vol. 217, nº 9, 2020.

[117] A. K. Singh, G. S. Thool, S. R. Deo y R. Singh, «Synthesis and effect of post-deposition thermal annealing on morphological and optical properties of ZnO thin film,» *Research on chemical intermediates,* vol. 38, nº 8, pp. 2041-2049, 2012.

[118] H. Ennaceri, L. Wang, D. Erfurt, A. Taleb, A. Khaldoun, A. E. Kenz, A. Benyoussef y A. Ennaou, «Water-resistant surfaces using zinc oxide structured nanorod arrays with switchable wetting property,» *Surface and Coatings Technology,* vol. 299, pp. 169-176, 2016.

[119] S. Velumani, G. Regmi, M. Lee, H. Castaneda, M. Kuttolamadom, X. Qian y A. Kassiba, «Engineered Zr/Zn/Ti oxide nanocomposite coatings for multifunctionality,» *Applied Surface Science,* vol. 563, 2021.

[120] Y. He, F. Huang, H. Li, Y. Sui, F. Wei, Q. Meng, W. Yang y J. Qi, «Tensile mechanical properties of nano-layered copper/graphene composite,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures,* vol. 87, pp. 233-236, 2017.

[121] R. Rezaei, «Tensile mechanical characteristics and deformation mechanism of metal-graphene nanolayered composites,» vol. 151, pp. 181-188, 2018.

[122] S. P. Patil, P. Shendye y B. Markert, «Molecular dynamics simulations of silica aerogel nanocomposites reinforced by glass fibers, graphene sheets and carbon nanotubes: A comparison study on mechanical properties,» *Composites Part B: Engineering,* vol. 190, 2020.

[123] Á. Morales-García, R. Valero y F. Illas, «An Empirical, yet Practical Way To Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations,» *The journal of physical chemistry,* vol. 121, nº 34, pp. 18862-18866, 2017.

[124] K. Harun, N. A. Salleh, B. Deghfel, M. K. Yaakob y A. A. Mohamad, «DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review,» *Results in Physics,* vol. 16, 2020.

[125] M. Nesa, M. A. Momin, M. Sharmin y A. Bhuiyan, «Structural, optical and electronic properties of CuO and Zn doped CuO: DFT based First-principles calculations,» *Chemical Physics,* vol. 528, 2020.

[126] «Holmarc,» Holmarc, [En línea]. Available: https://www.holmarc.com/contact_angle_meter_phy.php. [Último acceso: 15 09 2022].

[127] Material Property Data, «Matweb,» Matweb, [En línea]. Available: https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=e38cc570e55d47fd9fa4a4d3e256acfc&n=1. [Último acceso: 06 09 2022].

[128] Material Property Data, «Matweb,» Matweb, [En línea]. Available: https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=a192b1d6f71c499cb4ddec36654bd7a2. [Último acceso: 09 06 2022].

[129] Material Property Data, «Matweb,» Matweb, [En línea]. Available: https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=859664f9f59f46bb958e99a063aec4b5&n=1. [Último acceso: 06 09 2022].

[130] JNaceros, «JNaceros,» 09 09 2022. [En línea]. Available: https://jnaceros.com.pe/blog/acero-inoxidable-introduccion/rugosidad-y-brillo-del-acero-inoxidable/.

[131] P. Sigmund, «Recollections of fifty years with sputtering,» *Thin Solid Films,* p. 6031–6049, 2012.

[132] V. Srikant y D. R. Clarke, «On the optical band gap of zinc oxide,» *Journal of Applied Physics,* vol. 83, nº 10, 1998.

[133] Q. Zhu, J. Lu, Y. Wang, F. Qin, Z. Shi y C. Xu, «Burstein-Moss Effect Behind Au Surface Plasmon Enhanced Intrinsic Emission of ZnO Microdisks,» *Scientific Reports,* vol. 6, 2016.

[134] N. Nithya y S. R. Radhakrishnan, «Effect of Thickness on the Properties ZnO Thin Films,» *Advances in Applied Science Research,* vol. 3, nº 6, pp. 4041-4047, 2012.

[135] Z. Sabouri, A. Akbari, H. A. Hosseini, A. Hashemzadeh y M. Darroudi, «Eco-Friendly Biosynthesis of Nickel Oxide Nanoparticles Mediated by Okra Plant Extract and Investigation of Their Photocatalytic, Magnetic, Cytotoxicity, and Antibacterial Properties,» *Journal of Cluster Science volume,* vol. 30, pp. 1425-1434, 2019.

[136] M. Hans, A. Erbe, S. Mathews, Y. Chen, M. Solioz y F. Mücklich, «Role of Copper Oxides in Contact Killing of Bacteria,» *ACSPublications,* pp. 16160-16166, 2013.

[137] S. Meghana, P. Kabra, S. Chakrabortyb y N. Padmavathy, «Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles,» *RSC Advances,* vol. 5, pp. 12293-12299, 2014.

[138] D. Paul, S. Mangla y S. Neogi, «Antibacterial study of CuO-NiO-ZnO trimetallic oxide nanoparticle,» *Materials letters,* vol. 271, 2020.

[139] R. Mohan, K. Krishnamoorthy y Sang-JaeKim, «Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods,» *Solid state communications,* vol. 152, nº 5, pp. 375-380, 2012.

[140] V. Poliukhova, S.-H. Cho y A. Orlov, «ZnO-NiO Composites for Photocatalysis of Methylene Blue,» de *IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2018.

[141] K. J. Archana, A. Preetha y K. Balasubramanian, «Influence of Urbach energy in enhanced photocatalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles,» *Optical Materials,* vol. 127, 2022.

[142] E. Velayi y R. Norouzbeigi, «Fabrication of fluorine-free ZnO/CuO nanocomposite superantiwetting surfaces with reversible wettability tuning,» *Surface and Coatings Technology,* vol. 367, pp. 252-261, 2019.

[143] B. Antar y B. Youcef, «Facile synthesis of spray pyrolyzed ZnO/NiO nanocomposites thin films,» *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements,* vol. 195, nº 11, pp. 895-900, 2020.

[144] B. Lab, «Materials project,» Berkeley Lab, [En línea]. Available: https://materialsproject.org/. [Último acceso: 24 11 2021].

[145] V. Srikant y D. R. Clark, «On the optical band gap of zinc oxide,» *Journal of Applied Physics,* vol. 83, nº 10, 1998.

[146] M. Shi, T. Qiu, B. Tang, G. Zhang, R. Yao, W. Xu, J. Chen, X. Fu, H. Ning y J. Peng, «Temperature-Controlled Crystal Size of Wide Band Gap Nickel Oxide and Its Application in Electrochromism,» *Micromachines,* vol. 12, nº 1, 2021.

[147] L. Xu, G. Zheng, S. Pei y J. Wang, «Investigation of optical bandgap variation and photoluminescence behavior in nanocrystalline CuO thin films,» *Optik,* vol. 158, pp. 382-390, 2017.

[148] P. K. Pagare y A. P. Torane, «Band gap varied cuprous oxide (Cu2O) thin films as a tool for glucose sensing,» *Microchimica Acta ,* vol. 183, p. 2983–2989, 2016.

[149] M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo y P. Yang, «Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers.,» *Science,* vol. 292, nº 5523, pp. 1897-1899, 2001.

[150] C. L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, C. L. Chang y J.-H. Guo, «Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation,» *PHYSICAL REVIEW B,* vol. 70, nº 19, p. 195325, 2004.

[151] M. K. Yaakob, N. H. Hussin, M. F. M. Taib, T. I. T. Kudin, O. H. Hassan, A. M. M. Ali y M. Z. A. Yahya, «First Principles LDA+U Calculations for ZnO Materials,» *Integrated Ferroelectrics,* pp. 15-22, 2014.

[152] U. H. B, A. R, G.-S. S, S. A y A. A., «Electronic structure engineering of ZnO with the modified Becke–Johnson exchange versus the classical correlation potential approaches,» *Phase Transitions,* vol. 86, nº 12, pp. 1167-1177, 2012.

[153] G. M, B. CE, V. CD, O. G y P. G, «Accuracy of dielectricdependent hybrid functionals in the prediction of optoelectronic properties of metal,» *Phys: Condens Matter,* 2018.

[154] G. M, B. CE, C. L, O. G, D. V. C y P. G, «Electronic structure and phase stability of oxide semiconductors: performance of dielectricdependent hybrid functional DFT, benchmarked against G W band structure calculations and experiments.,» *Phys Rev B,* vol. 91, 2015.

[155] C. SJ, R. J, L. S y Z. A., «Intrinsic defects in ZnO calculated by screened exchange and hybrid density functionals.,» *Phys Rev B ,* vol. 81, 2012.

[156] F. TH, C. WJ y L. CM., «Nanoindentation characterization of ZnO thin films.,» *Mater Sci Eng A.,* Vols. %1 de %2452-453, pp. 715-720, 2007.

[157] Y. CY, J. SR, C. GJ, L. CM, L. HY, K. WC, L. YY, Y. PF, W. CT, L. YS, J. JSC y J. JY., «Influence of annealing temperature on the structural, optical and mechanical properties of ALD-derived ZnO thin films.,» *Appl Surf Sci.,* vol. 257, nº 17, pp. 7900-7905, 2011.

[158] K. SO, B. JE, W. JS, J. C y S. MV., «Mechanical deformation of single-crystal ZnO.,» *Appl Phys Lett.,* vol. 80, nº 6, pp. 956-958, 2002.

[159] a. J. Jaramillo–Arango, F. J. T. Tavera y F. Suárez–Güemes, «Mannheimiosis bovina: etiología, prevención y control,» *Veterinaria México,* vol. 40, nº 3, 2009.

[160] S. Blinder, Introduction to Quantum Mechanics, 2021.

[161] S. Joshi, M. Mudigere, L. Krishnamurthy y G. Shekar, «Growth and morphological studies of NiO/CuO/ZnO based nanostructured thin films for photovoltaic applications,» *Chemical Papers,* 2014.

[162] M. Atarod, J. Safari y H. Tebyanian, «Ultrasound irradiation and green synthesized CuO-NiO-ZnO mixed metal oxide: An efficient sono/nano-catalytic system toward a regioselective synthesis of 1-aryl-5-amino-1H-tetrazoles,» *An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry,* vol. 50, nº 13, 2020.

[163] A. O.Juma, E. A. A. Arbab, C. M.Muiva, L. M. Lepodise y G. T. Mola, «Synthesis and characterization of CuO-NiO-ZnO mixed metal oxide nanocomposite,» *Alloys and compounds,* vol. 723, pp. 866-872, 2017.

[164] T. M. Grygar, Z. Salatova y P. Vorm, «Miscibility of CuO, NiO, and ZnO in their binary mixtures and its impact for reprocessing industrial wastes,» *Ceramics silikaty,* vol. 45, nº 4, pp. 121-127, 2001.

Capítulo 9. Anexos

A) Parámetros cristalinos establecidos de los compuestos simulados

ZnO			
Parámetros de red			
a	3.289 Å	α	90.000°
b	3.289 Å	β	90.000°
c	5.307 Å	γ	120.000°
Volumen		49.719 Å³	
Posiciones para Zn			
a	b	c	
0.333	0.6667	5E-04	
0.667	0.3333	0.501	
Posiciones para O			
a	b	c	
0.333	0.6667	0.38	
0.667	0.3333	0.88	

NiO			
Lattice Parameters			
a	2.983 Å	α	106.802 Å
b	2.983 Å	β	73.198 Å
c	5.160 Å	γ	199.998 Å
Volumen		37.485 Å³	
Ni			
a	b	c	
0	0	0	
0.5	0.5	0.5	
O			
a	b	c	
0.25	0.75	0.25	
0.75	0.25	0.75	

CuO			
Lattice Parameters			
a	2.933 Å	α	90 Å
b	2.933 Å	β	90 Å
c	5.134 Å	γ	90 Å
Volumen		44.168 Å³	
Cu			
a	b	c	
0	0.5	0.5	
0.5	0	0	
O			
a	b	c	
0.5	0.5	0.75	
0.5	0.5	0.25	

Zn(NiO2)2			
Lattice Parameters			
a	5.844 Å	α	118.962Å
b	5.844Å	β	118.962Å
c	5.844Å	γ	91.807Å
Volumen		143.236 Å³	
Zn			
a	b	c	
0	0	0	
0.75	0.25	0.5	
Ni			
a	b	c	
0.375	0.625	0.75	
0.375	0.125	0.75	
0.375	0.625	0.25	
0.875	0.625	0.25	
O			
a	b	c	
0.1184	0.4119	0.2523	
0.1339	0.8816	0.2934	
0.1596	0.8661	0.7477	
0.1619	0.4096	0.7934	
0.5881	0.8404	0.7066	
0.5904	0.3839	0.7523	

0.6161	0.3684	0.2066	
0.6316	0.8381	0.2477	

Ni3O4			
Lattice Parameters			
a	5.758 Å	α	118.568 Å
b	5.858 Å	β	119.442 Å
c	5.858 Å	γ	60.558 Å
Volumen		142.361 Å³	
Ni			
a	b	c	
0	0.5	0.5	
0	0.5	0	
0	1	0	
0.5	0.5	0	
0.5	0.5	0.5	
0.5	0	0	
O			
a	b	c	
0.2271	0.2729	0.2271	
0.25	0.7058	0.2059	
0.25	0.2942	0.7941	
0.2729	0.7271	0.7729	
0.7271	0.2729	0.2271	
0.75	0.7058	0.2059	
0.75	0.2942	0.7941	
0.7729	0.7271	0.7729	

Cu2O3			
Lattice Parameters			
a	8.089 Å	α	109.471 Å
b	8.089 Å	β	109.471 Å
c	8.089 Å	γ	109.471 Å
Volumen		407.416 Å³	
Cu			
a	b	c	

0	0.5	0	
0	0	0.5	
0.034	0.75	0.784	
0.216	0.966	0.25	
0.25	0.716	0.466	
0.25	0.216	0.966	
0.284	0.534	0.75	
0.466	0.25	0.716	
0.5	0	0	
0.5	0.5	0.5	
0.534	0.75	0.284	
0.716	0.466	0.25	
0.75	0.784	0.034	
0.75	0.284	0.534	
0.784	0.034	0.75	
0.966	0.25	0.216	
O			
a	b	c	
0.0181	0.9575	0.7322	
0.0425	0.2678	0.9819	
0.0607	0.5181	0.7859	
0.2141	0.9393	0.4819	
0.2253	0.4575	0.4393	
0.2322	0.2747	0.7141	
0.2678	0.9819	0.0425	
0.2747	0.7141	0.2322	
0.2859	0.7678	0.7253	
0.4393	0.2253	0.4575	
0.4575	0.4393	0.2253	
0.4819	0.2141	0.9393	
0.5181	0.7859	0.0607	
0.5425	0.5607	0.7747	
0.5607	0.7747	0.5425	
0.7141	0.2322	0.2747	
0.7253	0.2859	0.7678	
0.7322	0.0181	0.9575	
0.7678	0.7253	0.2859	
0.7747	0.5425	0.5607	
0.7859	0.0607	0.5181	
0.9393	0.4819	0.2141	
0.9575	0.7322	0.0181	

0.9819	0.0425	0.2678	

Cu2O			
Lattice Parameters			
a	4.288 Å	α	90 Å
b	4.288 Å	β	90 Å
c	4.288 Å	γ	90 Å
Volumen		78.833 Å³	
Cu			
a	b	c	
0.25	0.25	0.75	
0.25	0.75	0.25	
0.75	0.25	0.25	
0.75	0.75	0.75	
O			
a	b	c	
0	0	0	
0.5	0.5	0.5	

Zn(CuO2)2			
Lattice Parameters			
a	6.666 Å	α	131.507Å
b	6.666 Å	β	131.507Å
c	6.666 Å	γ	71.008Å
Volumen		162.659 Å³	
Zn			
a	b	c	
0	0	0	
0.75	0.25	0.5	
Cu			
a	b	c	
0.375	0.625	0.25	
0.375	0.125	0.75	
0.375	0.625	0.75	
0.875	0.625	0.25	
O			
a	b	c	
0.1214	0.849	0.7276	

0.1214	0.3938	0.2724	
0.1438	0.3714	0.7724	
0.151	0.8786	0.2724	
0.599	0.3714	0.2276	
0.6062	0.8786	0.7276	
0.6286	0.401	0.7724	
0.6286	0.8562	0.2276	

B) Parámetros generales de todos los posibles compuestos del sistema CuO-NiO-ZnO

Formula	Spacegroup	Formation Energy (eV)	E Above Hull (eV)	Volume	Nsites	Density (gm/cc)	Crystal System	Sistema
ZnO	P63mc	-1.8	0	49.72	4	5.438	hexagonal	Binary
Cu2O3	Ia3	-0.84	0	407.4	40	5.709	cubic	Binary
CuO	P42/mmc	-0.95	0	44.17	4	5.981	tetragonal	Binary
Cu2O	Pn3m	-0.65	0	78.83	6	6.028	cubic	Binary
CuO	C2/c	-0.95	0	44.49	4	5.938	monoclinic	Binary
NiO	Fm3m	-1.04	0	37.49	4	6.618	cubic	Binary
Ni3O4	Cmmm	-0.89	0	142.4	14	5.601	orthorhombic	Binary
Zn(CuO2)2	I41/amd	-1.14	0	162.7	14	5.237	tetragonal	Ternary
Zn(NiO2)2	I41/a	-1.13	0	143.2	14	5.722	tetragonal	Ternary
CuO	Cccm	-0.95	0.001	44.21	4	5.975	orthorhombic	Binary
Zn(NiO2)2	I41/amd	-1.13	0.004	143.1	14	5.73	tetragonal	Ternary
Cu2O3	Fdd2	-0.84	0.005	104.6	10	5.558	orthorhombic	Binary
ZnO	F43m	-1.79	0.007	24.82	2	5.446	cubic	Binary
Cu4O3	I41/amd	-0.81	0.011	171.8	14	5.843	tetragonal	Binary
Zn(CuO2)2	Cm	-1.12	0.019	593.1	56	5.745	monoclinic	Ternary
ZnO	P42/mnm	-1.78	0.023	104.2	8	5.188	tetragonal	Binary
Ni15O16	R3m	-0.85	0.027	296.7	31	6.359	trigonal	Binary
Cu3O4	Ibam	-0.84	0.032	159.1	14	5.315	orthorhombic	Binary
Cu64O	Amm2	0.002	0.032	767	65	8.84	orthorhombic	Binary
CuNi9O10	P1	-0.99	0.035	187	20	6.674	triclinic	Ternary
Ni15O16	Im3m	-0.97	0.038	296.6	31	6.362	cubic	Binary
Ni5O6	C2/m	-0.9	0.041	110.8	11	5.838	monoclinic	Binary
ZnNi4O5	C2/m	-1.04	0.042	95.78	10	6.591	monoclinic	Ternary
Zn(CuO2)2	Pbcm	-1.1	0.044	287.2	28	5.933	orthorhombic	Ternary
Cu2O3	P21/c	-0.8	0.046	269.6	20	4.314	monoclinic	Binary
Ni9O10	P1	-0.94	0.047	181.8	19	6.286	triclinic	Binary
Ni6O7	P1	-0.91	0.047	250.7	26	6.149	triclinic	Binary
Zn(CuO2)2	Fd3m	-1.09	0.047	147.7	14	5.769	cubic	Ternary
ZnNi9O10	P1	-1.07	0.047	190.8	20	6.56	triclinic	Ternary
ZnNi4O5	I4/m	-1.14	0.049	96.12	10	6.568	tetragonal	Ternary

ZnNi4O5	Immm	-1.04	0.049	95.85	10	6.586	orthorhombic	Ternary
Zn(CuO2)2	I41/a	-1.09	0.05	150.7	14	5.653	tetragonal	Ternary
Zn(CuO2)2	I41/a	-1.09	0.05	142.8	14	5.963	tetragonal	Ternary
Cu8O7	Cm	-0.84	0.053	172.5	15	5.97	monoclinic	Binary
ZnNi4O5	C2/m	-1.13	0.057	191.6	20	6.589	monoclinic	Ternary
CuNi3O4	Cmmm	-0.95	0.064	152.5	16	6.611	orthorhombic	Ternary
Cu3O4	Fm3m	-0.81	0.066	183.4	14	4.611	cubic	Binary
Cu8O7	C2	-0.82	0.067	173	15	5.955	monoclinic	Binary
CuNiO2	C2/m	-0.93	0.067	39.36	4	6.507	monoclinic	Ternary
CuNiO2	C2/m	-0.93	0.067	39.36	4	6.507	monoclinic	Ternary
Zn(CuO2)2	R3m	-1.07	0.07	148.2	14	5.747	trigonal	Ternary
Zn(CuO2)2	P3m1	-1.07	0.072	439.4	42	5.816	trigonal	Ternary
CuNi4O5	I4/mmm	-0.95	0.072	94.99	10	6.613	tetragonal	Ternary
Zn(CuO2)2	P3m1	-1.07	0.073	445.2	42	5.74	trigonal	Ternary
Zn(CuO2)2	C2/m	-1.06	0.074	147.8	14	5.764	monoclinic	Ternary
Zn2Ni3O5	C2/m	-1.19	0.075	97.03	10	6.621	monoclinic	Ternary
Zn(NiO2)4	R3m	-0.85	0.082	283.2	26	5.022	trigonal	Ternary
ZnNiO2	R3m	-1.34	0.083	156.2	16	6.639	trigonal	Ternary
CuNi3O4	R3m	-0.92	0.095	75.61	8	6.668	trigonal	Ternary
ZnCu2O3	Pmmn	-1.14	0.097	131.4	12	6.081	orthorhombic	Ternary
Zn(CuO2)2	Cm	-1.04	0.098	442.1	42	5.78	monoclinic	Ternary
ZnNi9O10	P1	-0.96	0.098	190.8	20	6.558	triclinic	Ternary
Ni15O16	R3m	-0.91	0.1	306	31	6.167	trigonal	Binary
Zn2Ni3O8	C2/m	-0.95	0.1	129.9	13	5.56	monoclinic	Ternary
Zn2NiO3	Immm	-1.44	0.108	59.62	6	6.615	orthorhombic	Ternary
Cu4O3	P4/nmm	-0.71	0.109	153.8	14	6.523	tetragonal	Binary
ZnCu3(NiO3)4	Im3	-0.81	0.109	190	20	5.969	cubic	Quaternary
Zn(Cu2O3)2	Cmcm	-0.96	0.111	213.7	22	6.46	orthorhombic	Ternary
Zn(NiO2)2	Cm	-1.02	0.112	581.1	56	5.642	monoclinic	Ternary
Zn(CuO2)2	Imma	-1.03	0.114	148.8	14	5.726	orthorhombic	Ternary
Cu3(NiO3)4	Im3	-0.66	0.115	192.9	19	5.316	cubic	Ternary
Zn(NiO2)2	Cm	-1.02	0.116	431.6	42	5.697	monoclinic	Ternary
Cu8O	Cmmm	-0.1	0.118	106.1	9	8.208	orthorhombic	Binary
Zn2Cu9O13	C2/m	-0.94	0.119	233.5	24	6.477	monoclinic	Ternary

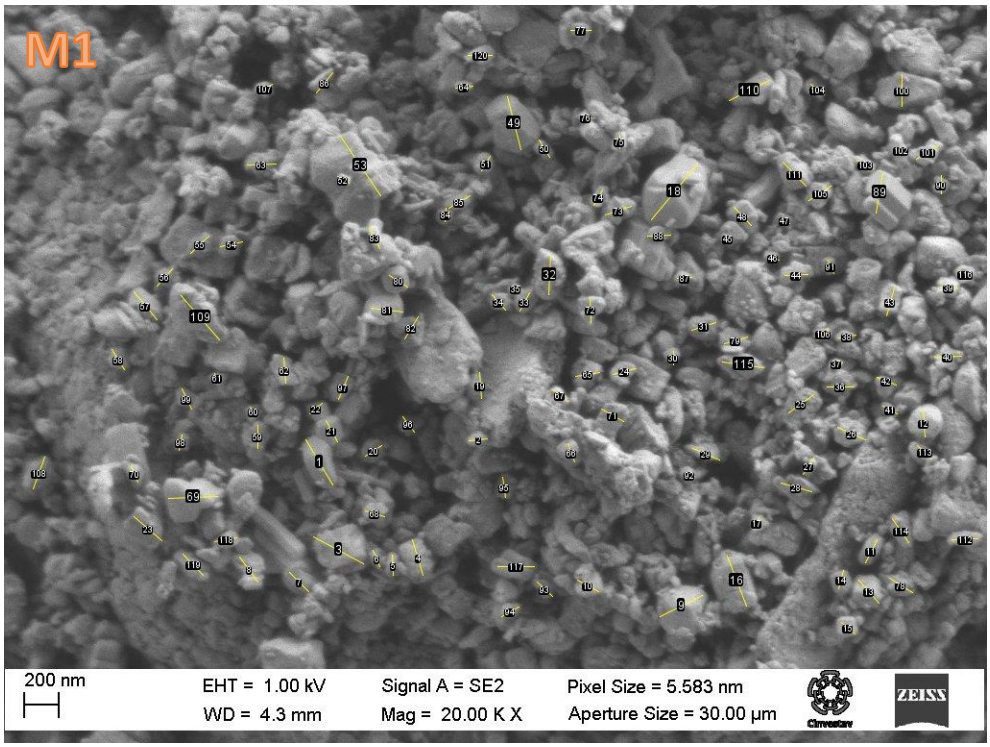
Zn(CuO2)2	Cmcm	-1.02	0.119	133.9	14	6.363	orthorhombic	Ternary
Zn(NiO2)2	P1	-1.01	0.12	432.6	42	5.684	triclinic	Ternary
NiO2	R3m	-0.57	0.124	47.5	3	3.171	trigonal	Binary
Zn2Ni3O8	P63mc	-0.93	0.125	263.4	26	5.483	hexagonal	Ternary
NiO2	R3m	-0.57	0.126	32.55	3	4.627	trigonal	Binary
Zn(CuO2)2	P1	-1.01	0.128	158.4	14	5.377	triclinic	Ternary
Ni3O4	C2/m	-0.77	0.13	142.3	14	5.604	monoclinic	Binary
NiO2	P3m1	-0.57	0.13	31.33	3	4.807	trigonal	Binary
NiO2	Fd3m	-0.56	0.137	125.2	12	4.81	cubic	Binary
Zn(NiO2)2	Imma	-0.91	0.137	146	14	5.613	orthorhombic	Ternary
Zn(NiO2)2	Pnma	-0.99	0.138	259.8	28	6.31	orthorhombic	Ternary
ZnO2	Pa3	-1.06	0.14	121.8	12	5.311	cubic	Binary
CuNiO2	R3m	-0.85	0.145	37.7	4	6.794	trigonal	Ternary
Zn3Ni7O10	R3m	-1.12	0.147	192.2	20	6.626	trigonal	Ternary
ZnO	Fm3m	-1.65	0.148	20.42	2	6.62	cubic	Binary
Zn2Ni11O13	Immm	-1	0.152	248.1	26	6.589	orthorhombic	Ternary
CuO	Pnma	-0.8	0.153	225.5	16	4.686	orthorhombic	Binary
Zn(NiO2)2	Cmcm	-0.97	0.158	132	14	6.208	orthorhombic	Ternary
Cu3O2	I4/mmm	-0.61	0.16	60.14	5	6.148	tetragonal	Binary
CuO2	R3m	-0.54	0.162	34.26	3	4.632	trigonal	Binary
Zn(CuO2)2	P1	-0.98	0.162	269.6	28	6.321	triclinic	Ternary
NiO2	P63/mmc	-0.02	0.165	77.52	6	3.885	hexagonal	Binary
CuO	Fm3m	-0.78	0.172	18.96	2	6.965	cubic	Binary
CuO2	Fd3m	-0.53	0.172	140.2	12	4.525	cubic	Binary
ZnO	P63/mmc	-1.63	0.174	245.9	24	6.598	hexagonal	Binary
Cu9O13	C2/m	-0.68	0.176	232.1	22	5.579	monoclinic	Binary
CuO	P42/nmc	-0.77	0.18	418.1	32	5.055	tetragonal	Binary
Cu(NiO2)2	Fd3m	-0.71	0.184	140.9	14	5.773	cubic	Ternary
Cu8O	Amm2	-0.03	0.185	108	9	8.064	orthorhombic	Binary
Zn(CuO2)2	Pmmn	-0.95	0.185	296.2	28	5.752	orthorhombic	Ternary
ZnNiO3	Pnma	-0.97	0.186	192	20	5.953	orthorhombic	Ternary
Cu5O7	Cmcm	-0.67	0.187	256.3	24	5.568	orthorhombic	Binary
ZnCuO2	P1	-1.19	0.187	195.1	16	5.481	triclinic	Ternary
Ni9O13	C2/m	-0.67	0.188	225.7	22	5.418	monoclinic	Binary

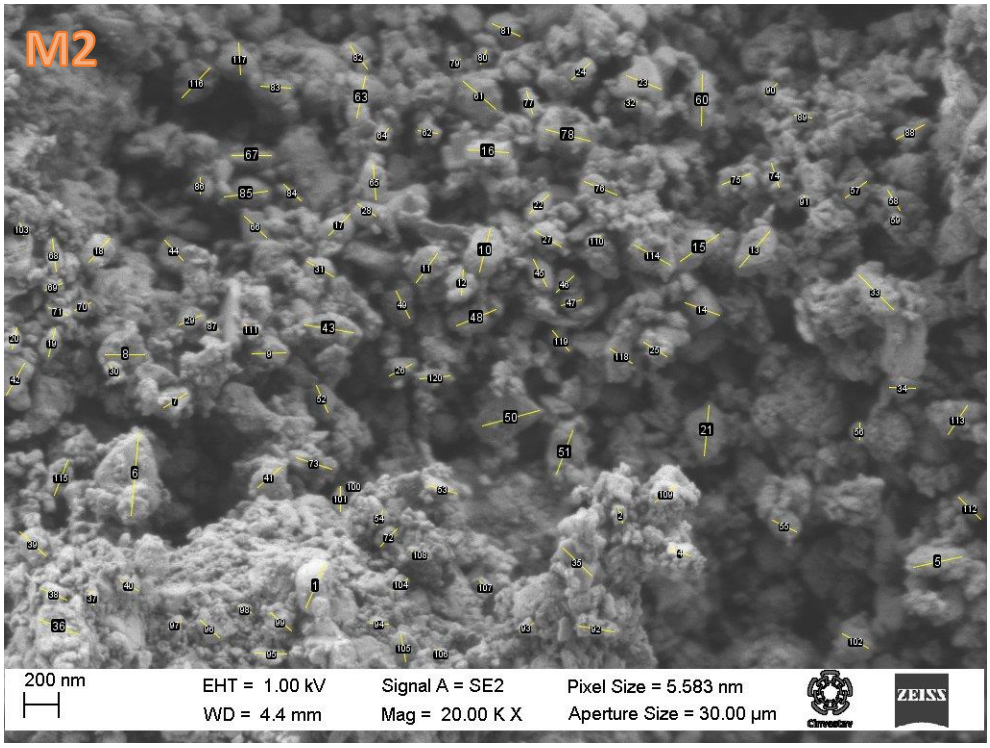
Cu2O3	Cmcm	-0.65	0.192	214.8	20	5.414	orthorhombic	Binary
Zn(Ni2O3)2	Cmcm	-0.94	0.193	211.7	22	6.214	orthorhombic	Ternary
CuO2	Cmcm	-0.51	0.194	63.94	6	4.962	orthorhombic	Binary
Zn2Ni9O13	C2/m	-0.94	0.198	230.4	24	6.248	monoclinic	Ternary
NiO2	P3m1	-0.5	0.199	380.6	36	4.749	trigonal	Binary
NiO2	I4/m	-0.5	0.201	129.5	12	4.652	tetragonal	Binary
ZnCuO2	P1	-1.17	0.202	192.3	16	5.56	triclinic	Ternary
Cu8O7	Fm3m	-0.68	0.212	147.9	15	6.965	cubic	Binary
NiO2	Pnma	-0.48	0.213	230.2	24	5.233	orthorhombic	Binary
Cu2NiO4	C2/c	-0.68	0.215	140.6	14	5.899	monoclinic	Ternary
Cu2NiO4	I41/a	-0.68	0.217	139.8	14	5.936	tetragonal	Ternary
ZnCuO2	P1	-1.15	0.221	196.1	16	5.452	triclinic	Ternary
Zn(Ni2O5)2	C2/m	-0.58	0.225	154.6	15	4.943	monoclinic	Ternary
Ni5O11	P1	-0.42	0.236	187.7	16	4.154	triclinic	Binary
ZnCuO2	P1	-1.13	0.241	197.6	16	5.412	triclinic	Ternary
Zn(NiO2)2	R3m	-0.89	0.245	144.7	14	5.663	trigonal	Ternary
Zn(NiO2)4	Cm	-0.68	0.246	137.3	13	5.18	monoclinic	Ternary
ZnO	P1	-1.55	0.247	1085	80	4.984	triclinic	Binary
Cu6NiO6	Fm3m	-0.65	0.249	138.8	13	6.412	cubic	Ternary
ZnO	P1	-1.55	0.25	1058	80	5.11	triclinic	Binary
NiO2	P3m1	-0.45	0.25	386.4	36	4.677	trigonal	Binary
ZnO	P1	-1.55	0.251	1118	80	4.835	triclinic	Binary
Zn2Cu2O5	Pbam	-1.03	0.258	194.1	18	5.783	orthorhombic	Ternary
Zn(NiO2)2	P3m1	-0.87	0.263	436.4	42	5.635	trigonal	Ternary
CuO2	Cmcm	-0.43	0.273	206.3	6	1.538	orthorhombic	Binary
Zn(NiO2)2	C2/m	-0.86	0.273	146	14	5.614	monoclinic	Ternary
CuO	P4/mmm	-0.67	0.278	67.31	6	5.887	tetragonal	Binary
CuO2	Fmmm	-0.42	0.283	57.3	3	2.769	orthorhombic	Binary
CuO2	Fmmm	-0.42	0.286	83.76	3	1.894	orthorhombic	Binary
ZnCu2(NiO4)2	P21/c	-0.65	0.287	618.2	52	4.705	monoclinic	Quaternary
ZnO	P63mc	-1.5	0.3	49.08	4	5.508	hexagonal	Binary
Zn(NiO2)2	Fd3m	-1.07	0.318	143	14	5.733	cubic	Ternary
CuO	Pm3m	-0.62	0.335	61.22	6	6.473	cubic	Binary
Ni2O3	Cmcm	-0.5	0.336	205.4	20	5.349	orthorhombic	Binary

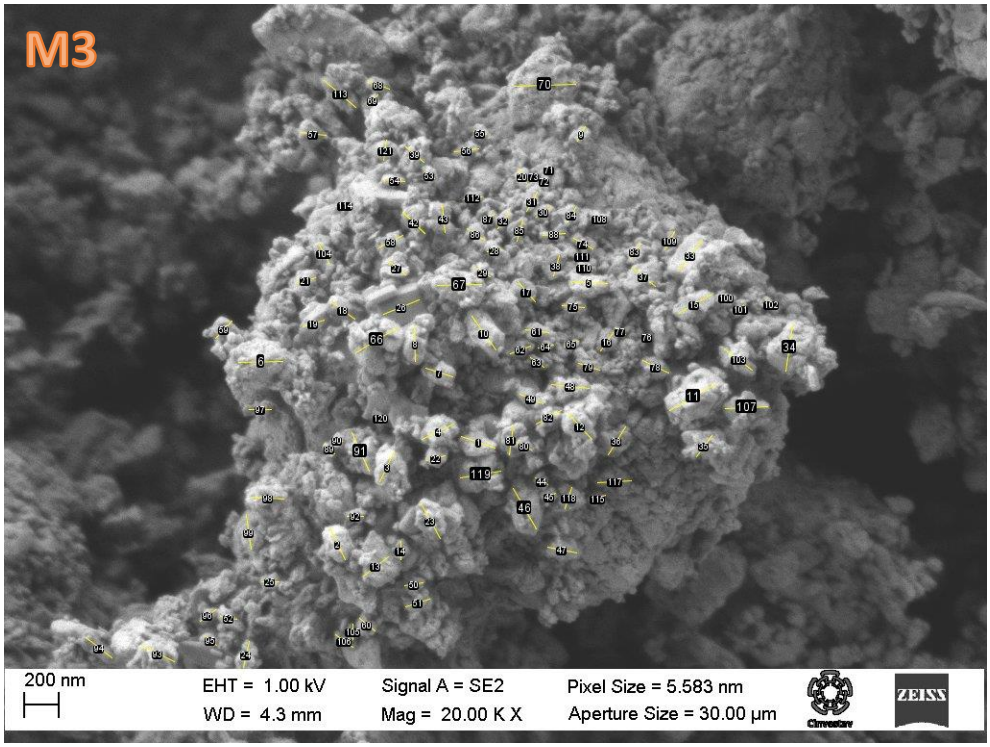
Zn(NiO2)2	Pmmn	-0.78	0.353	287.7	28	5.698	orthorhombic	Ternary
ZnNiO2	P1	-1.03	0.389	196.5	16	5.278	triclinic	Ternary
Cu2O3	P21/c	-0.45	0.392	218.7	20	5.319	monoclinic	Binary
Ni5O4	I4/m	-0.53	0.393	89.31	9	6.646	tetragonal	Binary
ZnO	P1	-1.4	0.398	1085	80	4.982	triclinic	Binary
ZnNi2O5	P2/c	-0.58	0.41	179.9	16	4.851	monoclinic	Ternary
ZnNiO2	P1	-1.01	0.412	182.7	16	5.674	triclinic	Ternary
NiO2	Cmcm	-0.26	0.439	120.6	12	4.995	orthorhombic	Binary
Zn2Ni2O5	Pbam	-0.84	0.444	199.4	18	5.466	orthorhombic	Ternary
ZnNi3O7	Pnma	-0.46	0.446	547.2	44	4.291	orthorhombic	Ternary
Ni2O3	Cc	-0.39	0.448	132.3	10	4.151	monoclinic	Binary
NiO2	R3m	-0.23	0.461	131.4	12	4.584	trigonal	Binary
NiO2	Cm	-0.21	0.483	528.9	48	4.556	monoclinic	Binary
Ni4O3	Pm3m	-0.4	0.485	72.2	7	6.503	cubic	Binary
ZnO2	P21	-0.68	0.524	135.1	12	4.79	monoclinic	Binary
Ni2O5	C2/c	-0.06	0.533	142.5	14	4.601	monoclinic	Binary
ZnNi2O5	Pmmn	-0.46	0.544	229.5	16	3.803	orthorhombic	Ternary
ZnO2	P3m1	-0.63	0.566	34.46	3	4.695	trigonal	Binary
Ni5O7	Cmcm	-0.3	0.575	242.7	24	5.549	orthorhombic	Binary
NiO2	Immm	-0.12	0.578	43.56	3	3.457	orthorhombic	Binary
CuO	I4/mmm	-0.36	0.589	141.6	8	3.732	tetragonal	Binary
NiO2	Imma	-0.1	0.591	124.2	12	4.851	orthorhombic	Binary
ZnCuO3	Pm3m	-0.55	0.606	52.11	5	5.639	cubic	Ternary
ZnNiO2	C2/m	-1.17	0.617	190.9	16	5.431	monoclinic	Ternary
ZnO	Pm3m	-1.08	0.718	19.51	2	6.93	cubic	Binary
NiO2	Immm	0.068	0.764	45.52	3	3.308	orthorhombic	Binary
CuNi4O5	C2/m	-0.23	0.793	187.3	20	6.71	monoclinic	Ternary
ZnO2	Immm	-0.34	0.863	255.4	18	3.8	orthorhombic	Binary
Ni5O4	P43m	0.021	0.989	94.79	9	6.262	cubic	Binary
ZnNi4O5	R3m	-0.18	1.015	95.68	10	6.598	trigonal	Ternary
Cu2Ni11O13	Immm	-0.01	1.015	242.3	26	6.721	orthorhombic	Ternary
NiO3	Cmmm	0.523	1.045	101.7	4	1.742	orthorhombic	Binary

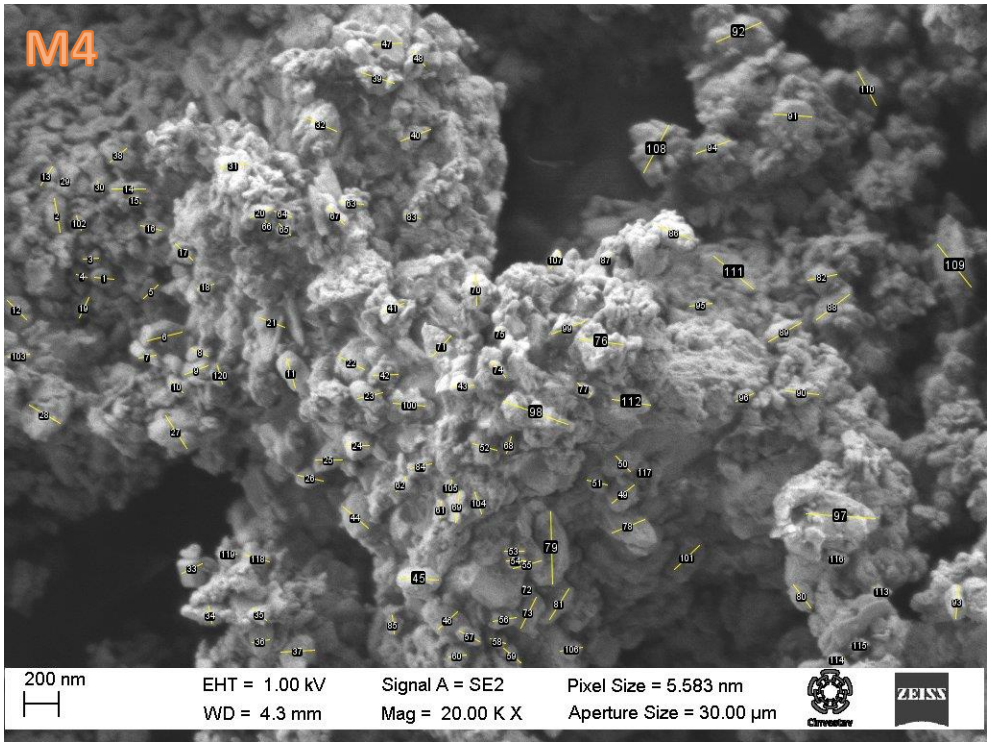
NiO	P6/mmm	0.277	1.314	25.5	2	4.864	hexagonal	Binary
CuO2	Pmmm	0.713	1.414	110.3	3	1.438	orthorhombic	Binary
Ni4O	Pm3m	1.317	1.732	57.63	5	7.226	cubic	Binary

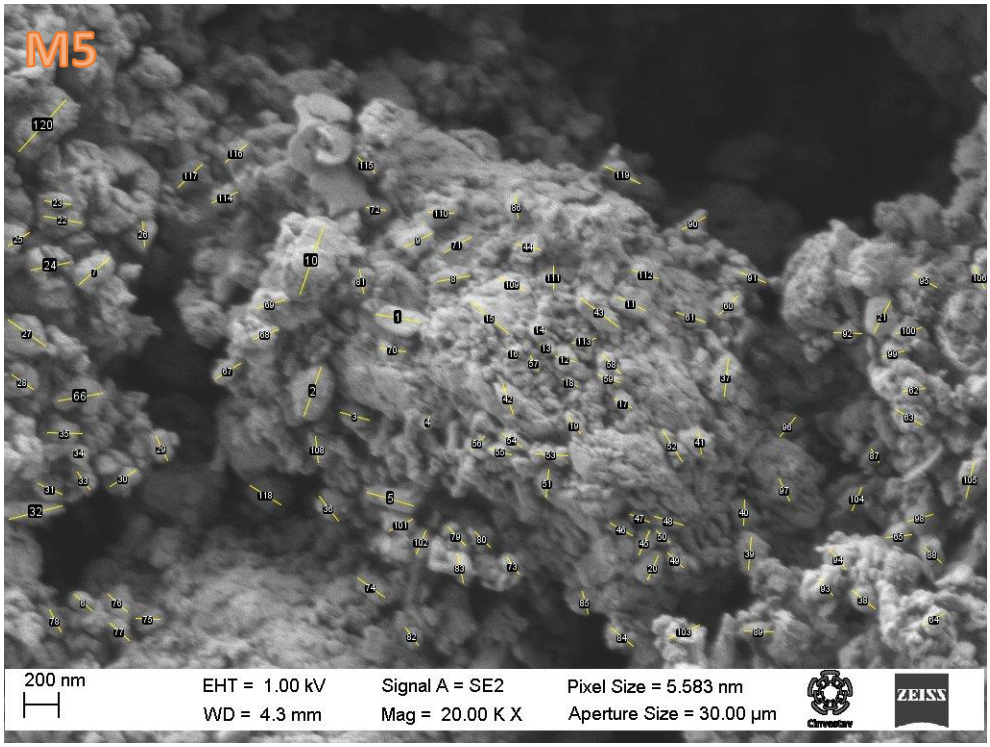
C) Mediciones para la determinación de distribución de tamaños de partículas para las muestras

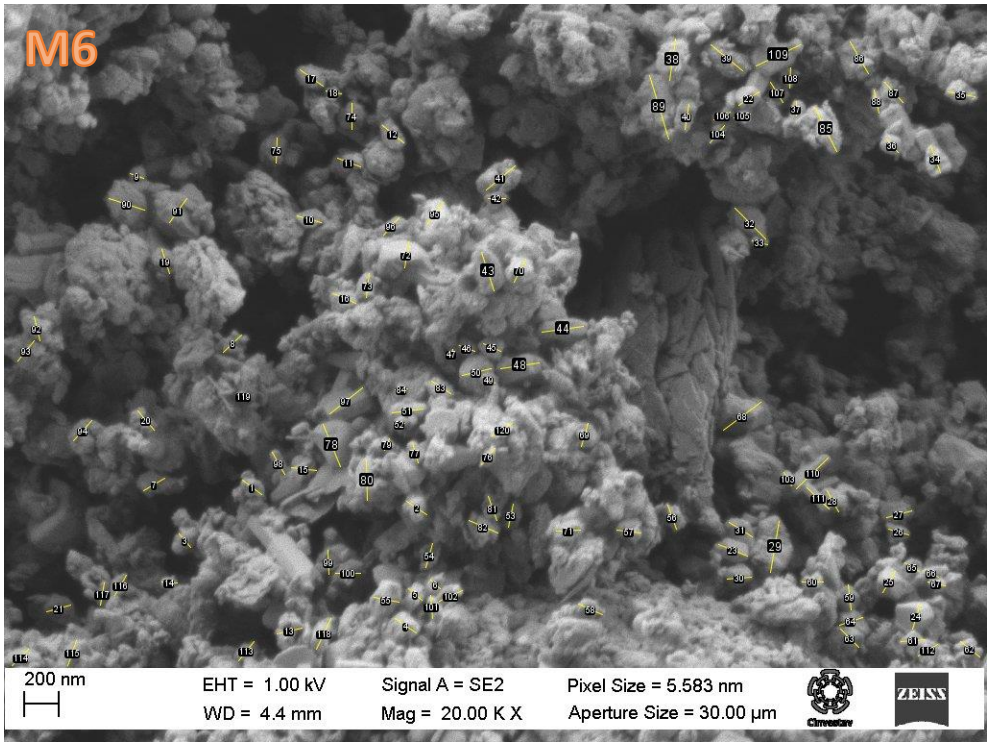




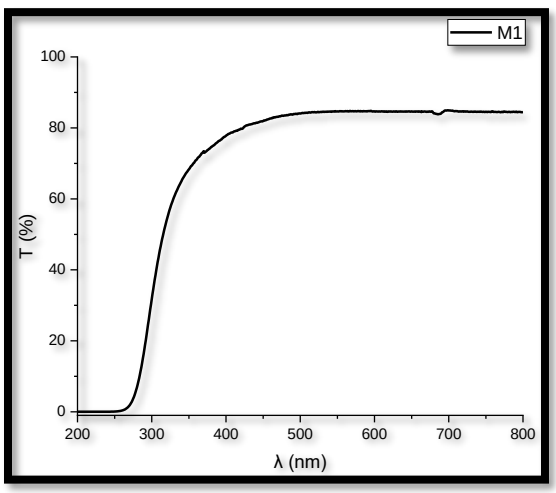

M3
200 nm
EHT = 1.00 kV
WD = 4.3 mm
Signal A = SE2
Mag = 20.00 K X
Pixel Size = 5.583 nm
Aperture Size = 30.00 µm
ZEISS

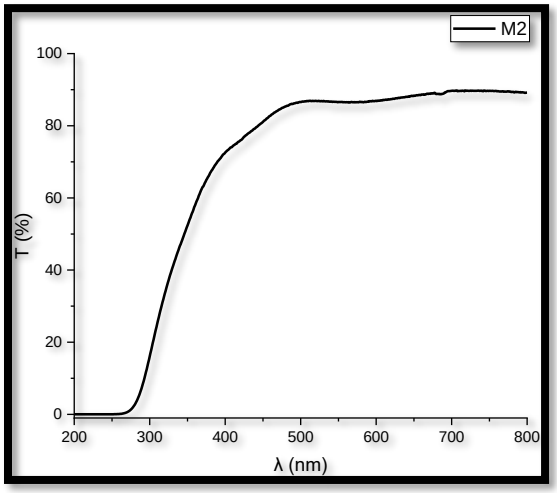

M4
200 nm
EHT = 1.00 kV
WD = 4.3 mm
Signal A = SE2
Mag = 20.00 K X
Pixel Size = 5.583 nm
Aperture Size = 30.00 µm
ZEISS

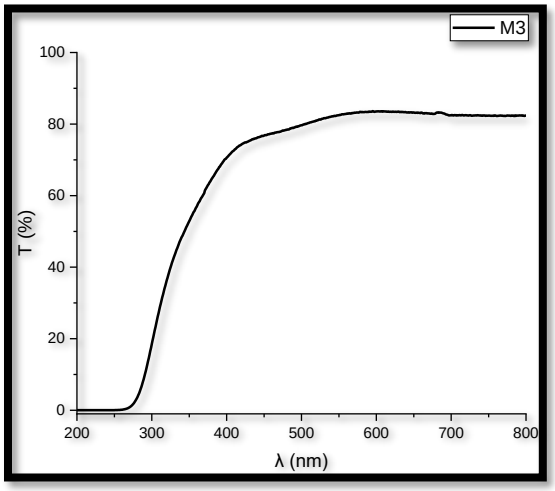

M5
200 nm
EHT = 1.00 kV
WD = 4.3 mm
Signal A = SE2
Mag = 20.00 K X
Pixel Size = 5.583 nm
Aperture Size = 30.00 µm
ZEISS

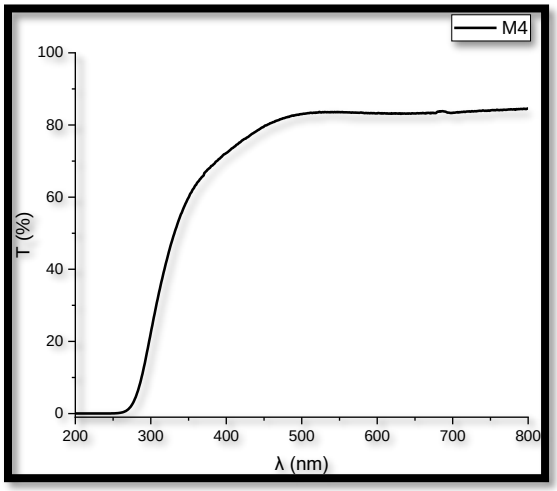

M6
200 nm
EHT = 1.00 kV
WD = 4.4 mm
Signal A = SE2
Mag = 20.00 K X
Pixel Size = 5.583 nm
Aperture Size = 30.00 µm
ZEISS

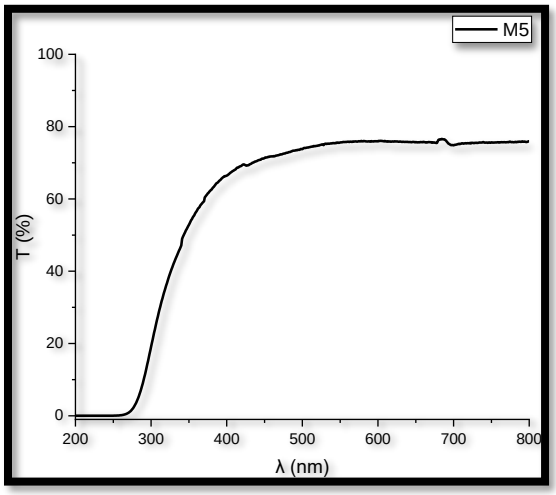
D) Espectros de transmitancia obtenidos por espectroscopia Uv-Vis de los recubrimientos

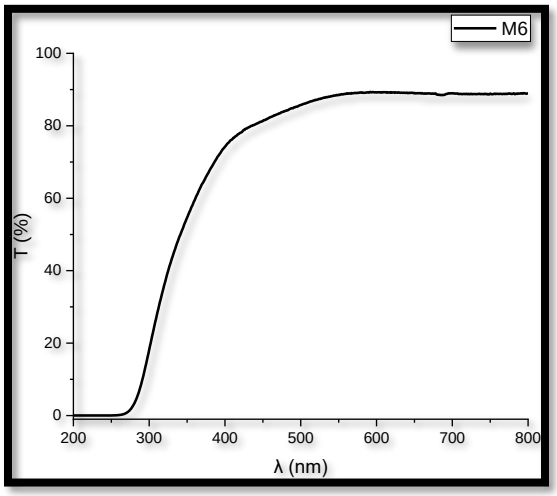




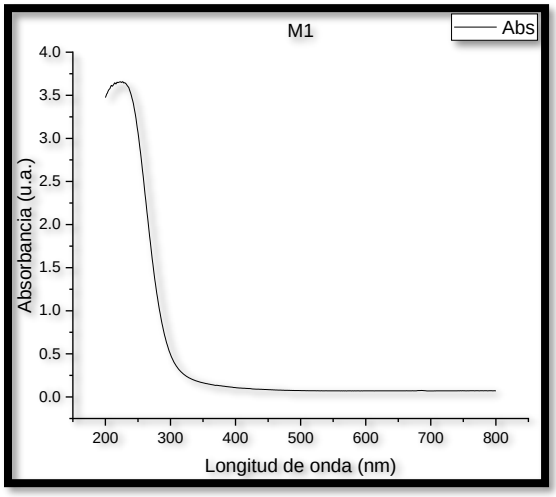


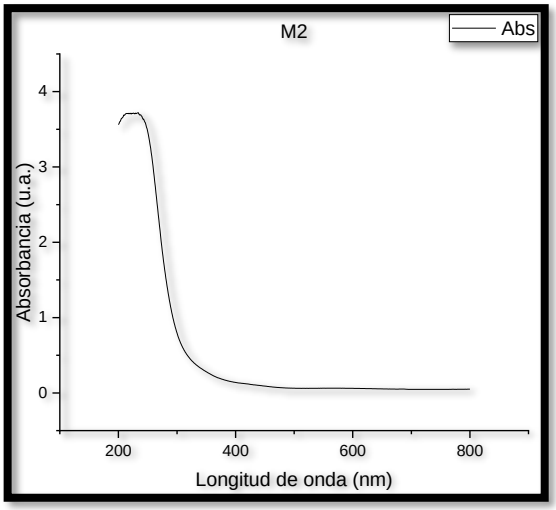


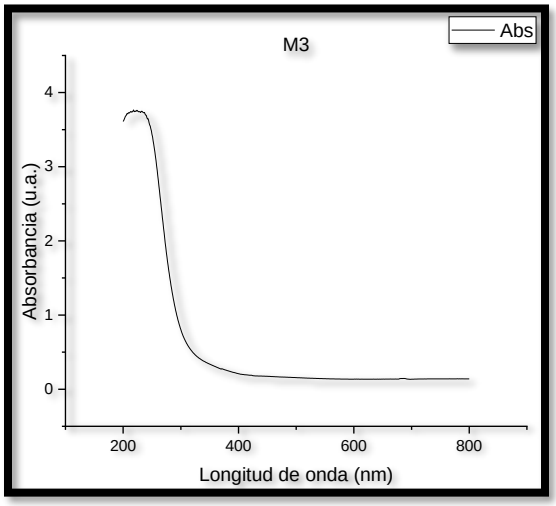


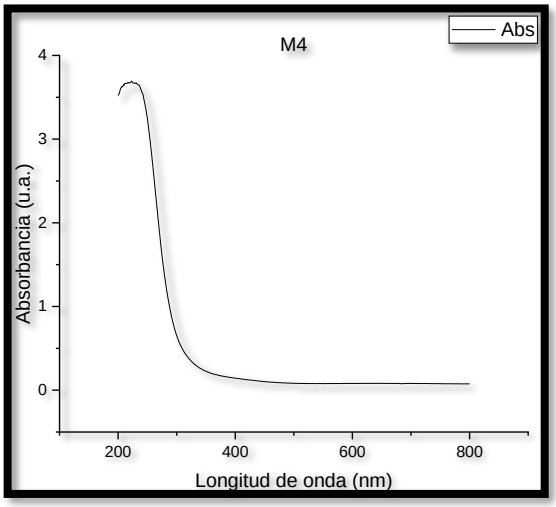


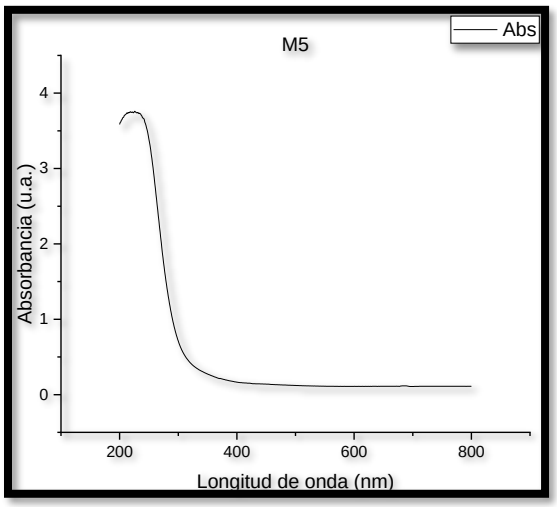
E) Espectros de absorbancia obtenidos por espectroscopia Uv-Vis de los recubrimientos

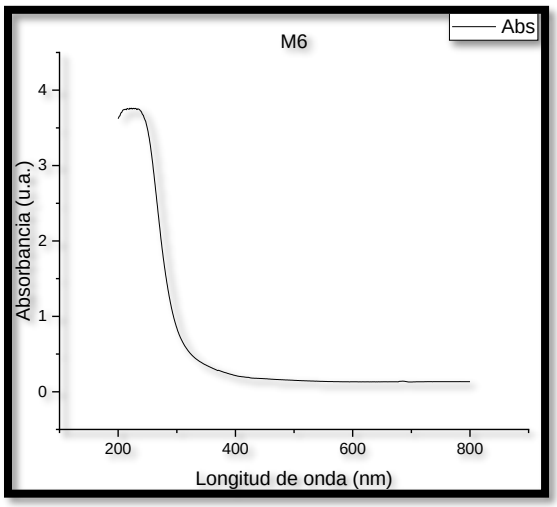




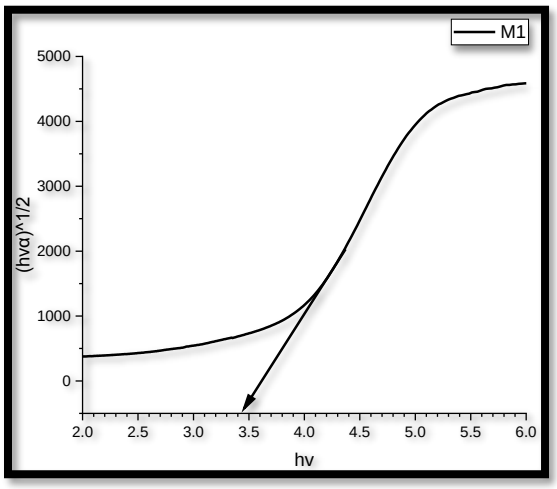


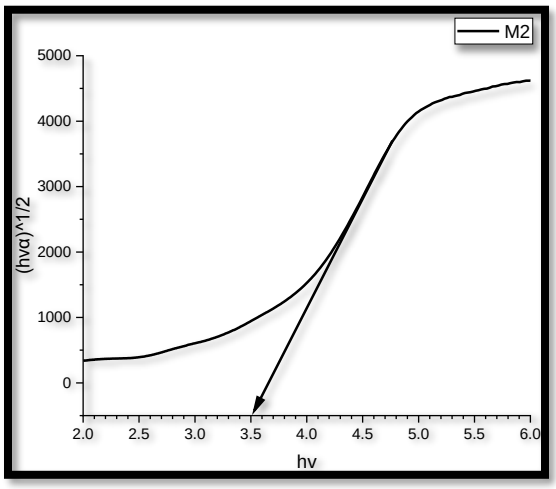


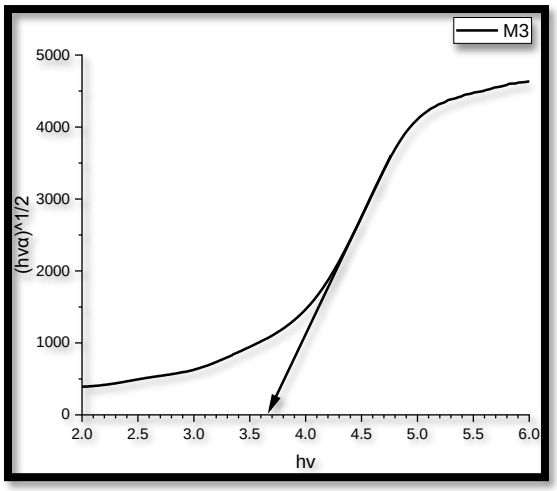


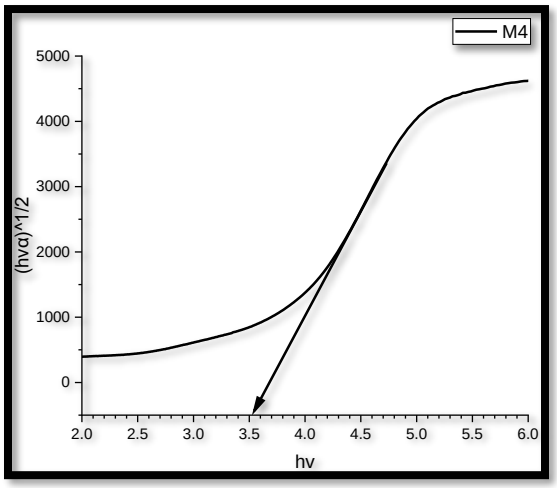


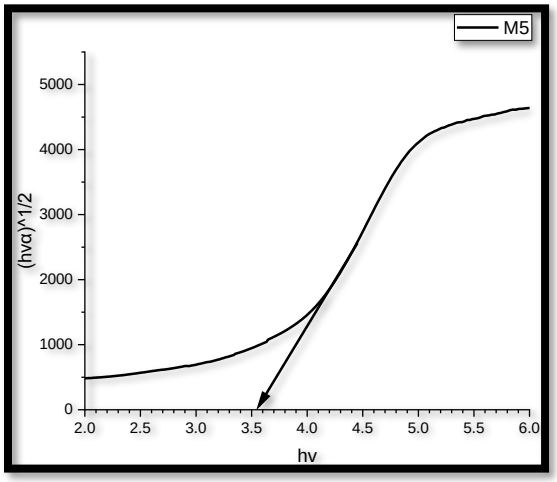
F) Gráficas de Tauc para la determinación del ancho de banda prohibida

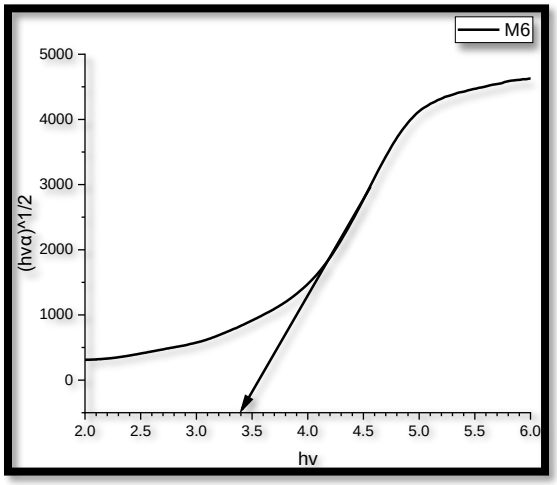




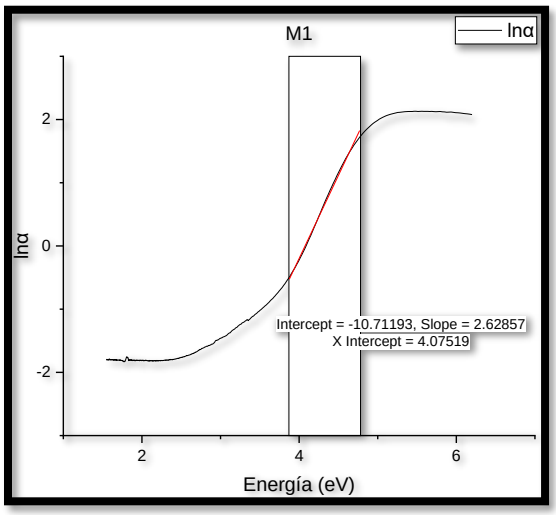


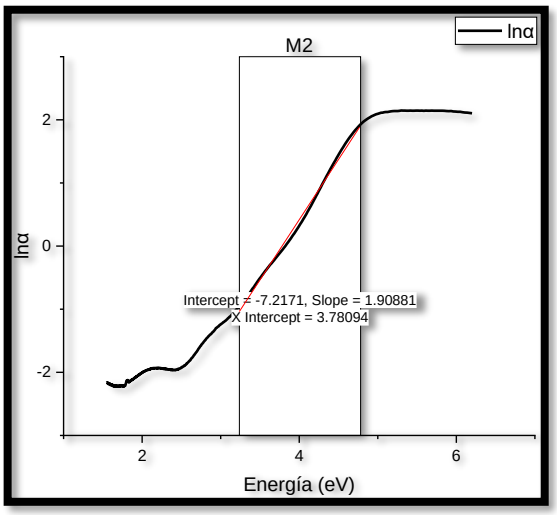


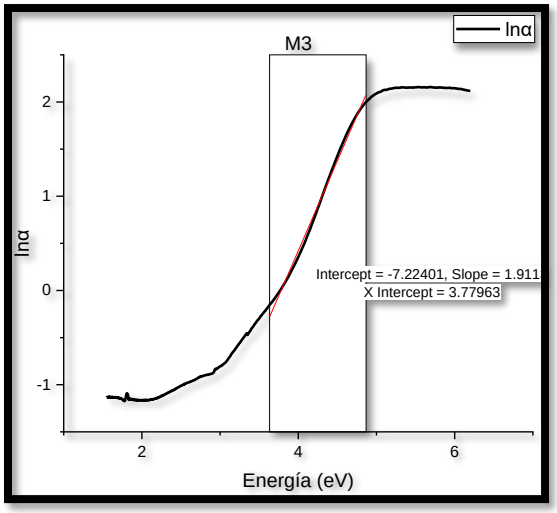


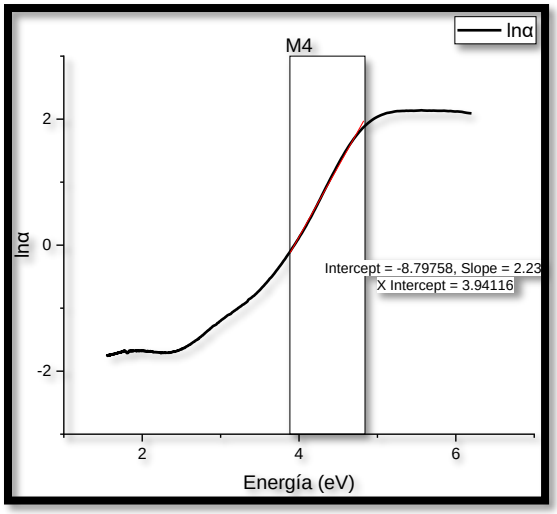


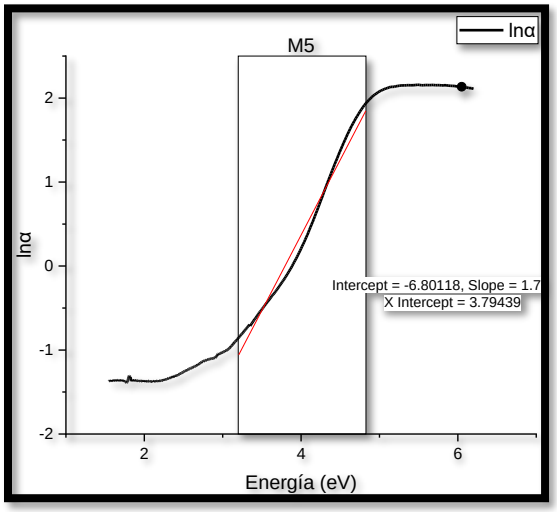
G) Gráficas para la determinación de la energía de Urbach

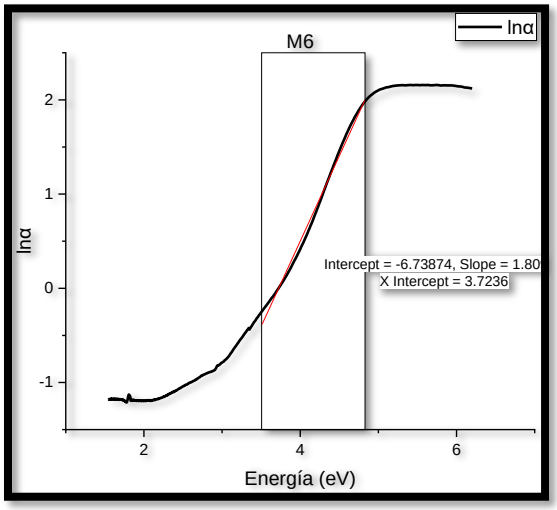












H) Composiciones de materiales de referencia para pruebas de mojabilidad

ID	Composición	
Vidrio	SiO_2	73.95%
	Al_2O_3	15.01%
	K_2O	5.76%
	Na_2O	3.75%
	Fe_2O_3	0.02%
	TiO_2	0.01%
	Cl	0.01%
Acero Bajo C	Fe	99.04%
	C	0.09%
	Mn	0.48%
	P	0.01%
	S	0.02%
	Si	0.04%
	Otros	0.30%
Acero Inox	Fe	77.96%
	C	0.52%
	Cr	14.48%
	Si	0.31%
	Otros	6.70%