

Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Zirconio

Villarreal, Iván¹, Rosas-Laverde, Nelly², Guerrero, Víctor H.²

¹Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química, Quito, Ecuador

²Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Materiales, Laboratorio de Nuevos Materiales, Quito, Ecuador

Resumen: En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de zirconio mediante el método de sol-gel utilizando como precursor oxiclórico de zirconio octahidratado y acetato de calcio monohidratado como estabilizador de las estructuras de zirconia, en una relación molar precursor/estabilizante de 0,84/0,16. Además, se utilizó etilenglicol como disolvente polimerizable, glicina como regulador del pH y agua destilada como agente hidrolizante. Los parámetros que se tomaron en consideración para la síntesis fueron el tiempo de reacción, pH y agitación. Las variables estudiadas fueron las temperaturas y el tiempo de calcinación del sol-gel obtenido en la síntesis. Al finalizar este proceso se obtuvo un polvo fino y blanco, con estructura cristalina cúbica, de acuerdo con lo establecido mediante difracción de rayos X. El tamaño de las nanopartículas obtenidas fue de 5 o 7 nm, aproximadamente, dependiendo si la calcinación se realiza a 600 o 550 °C durante 30 min. Para determinar estos tamaños se utilizó microscopía electrónica de transmisión y dispersión dinámica de luz (DLS). Los análisis realizados por DLS también mostraron que el etanol es más efectivo que el agua o el metanol como medio dispersante.

Palabras clave: Óxido de zirconio; nanopartículas; método sol-gel; síntesis; estructura cúbica.

Synthesis of Zirconium Oxide Nanoparticles

Abstract: In this work we study the synthesis of zirconia nanoparticles performed using the sol-gel method. Zirconium oxychloride octahydrate was used as precursor and calcium acetate monohydrate was used as a stabilizer of zirconia structures, in a molar ratio of precursor/stabilizer of 0.84/0.16. Ethylene glycol was used as polymerizable solvent, glycine as pH control agent, and distilled water as hydrolyzing agent. The parameters considered were the reaction time, pH and agitation. The variables studied were the temperatures and times used for the calcination of the sol-gel obtained in the synthesis. Once the synthesis finished, a fine and white powder was obtained, which had a cubic crystalline structure, as determined by X-ray diffraction. The size of the nanoparticles obtained was 5 or 7 nm, approximately, with the calcination carried out at 600 or 550 °C during 30 min. The nanoparticle size was determined by transmission electron microscopy and dynamic light scattering (DLS). The DLS analyses also showed that ethanol is more effective than water or methanol as dispersing medium.

Keywords: Zirconium oxide; nanoparticles; sol-gel method; synthesis; cubic structure.

1. INTRODUCCIÓN

La importancia de emplear estructuras a escala nanométrica radica en la posibilidad de controlar propiedades de los materiales, permitiendo así obtener nuevos materiales que proporcionan estructuras con un desempeño sin precedentes y que son compactos (Sánchez et al., 2005). A nivel mundial la nanotecnología se ha desarrollado debido a que los materiales obtenidos permiten satisfacer ciertas necesidades que los materiales convencionales no pueden cumplir debido a las características y propiedades que poseen.

Las nanopartículas constituyen uno de los grupos más importantes de materiales nanoestructurados. Entre las más comunes están las nanopartículas cerámicas, también conocidas como nanóxidos cerámicos. De acuerdo con las definiciones más ampliamente aceptadas, las dimensiones de estos nanóxidos particulados deben ser inferiores a 100 nm (Negahdary et al., 2013). Las nanopartículas de óxidos

cerámicos tienden a ser más o menos del mismo tamaño en las tres dimensiones; con dimensiones que van desde dos o tres nanómetros hasta unos pocos cientos de nanómetros cuando se tienen aglomerados (Holister et al., 2003).

Particularmente, el óxido de zirconio (ZrO_2) presenta buenas propiedades catalíticas, conductoras, refractarias, mecánicas y de resistencia a la corrosión (Jung et al., 2015; Pineda et al., 2008; Riquezes et al., 2012). Las nanopartículas del óxido de zirconio presentan propiedades mejoradas en cuanto a: baja conductividad térmica, transparencia en el rango visible, alto índice de refracción, resistencia al rayado, resistencia mecánica, propiedades mejoradas de lubricación, aumento de la resistencia al ataque químico, aumento de la resistencia a la oxidación y al envejecimiento. Entre las aplicaciones más importantes de la zirconia están la fabricación de pigmentos cerámicos, esmaltes de porcelana, materiales aislantes, almacenamiento óptico, gafas de televisión estereó, generadores magnéticos, transmisores dieléctricos, etc. (Nouri

victor.guerrero@epn.edu.ec

Recibido: 22/06/2015

Aceptado: 29/08/2016

Publicado: 15/12/2016

et al., 2011; Slonska et al., 2016; Wana et al., 2016). Un área muy activa de investigación y desarrollo sobre zirconia consiste en usar nanopartículas de este material para obtener recubrimientos nanocristalinos. Estos recubrimientos pueden, por ejemplo, aumentar la vida en servicio de sustratos metálicos expuestos a condiciones de oxidación y deterioro.

El ZrO_2 nanoparticulado presenta tres tipos de estructuras cristalinas que varían en función de la temperatura: la estructura monoclinica a temperatura y presión ambiente, la estructura tetragonal a 1170 °C y la estructura cúbica sobre los 2370 °C con una fusión a los 2716 °C (Cubillos, 2012; Orozco y Pérez, 2013). El ZrO_2 requiere de un dopante para estabilizar su estructura debido a que el cambio de la estructura tetragonal a monoclinica es rápido, con un aumento de volumen de 3 a 5%, que promueve la formación de grietas. Este comportamiento reduce las propiedades mecánicas de este material durante el enfriamiento. En varias aplicaciones, especialmente con demandas mecánicas o estructurales, no es recomendable entonces usar el ZrO_2 sin dopante. Por esta razón, es necesario estabilizar la fase cúbica o tetragonal de este material, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas a elevadas temperaturas. Para las aplicaciones ingenieriles se requiere de un grado de dopaje total o parcial de estas estructuras cristalinas. El óxido de zirconio parcialmente estabilizado puede presentar dos fases, cúbica y tetragonal o solo una fase tetragonal, mientras que el óxido totalmente estabilizado solo presenta la fase cúbica (Bruni, 2013; Orozco y Pérez, 2013; Santos et al., 2013).

La obtención de nanopartículas constituye uno de los mayores retos para los investigadores debido a la dificultad que tiene la síntesis de éstas con sus propiedades, forma y tamaño (Sánchez et al., 2005). En el caso del óxido de zirconio, ya se han realizado múltiples trabajos alrededor del mundo sobre síntesis de nanopartículas a través de distintos métodos. Entre los métodos más empleados en estos trabajos están el de precipitación controlada, síntesis por plasma, deposición química en fase vapor, el método de Pechini y el método de sol-gel.

El método de sol-gel presenta ciertas ventajas respecto a otros métodos de síntesis como son: posibilidad de obtener compuestos de elevada pureza, homogeneidad estructural y temperaturas de densificación bajas. Además de que se trata de un método relativamente sencillo de llevar a la práctica (Babiarczuk et al., 2015; Jung et al., 2015; Nouri et al., 2001; Pabón et al., 2013).

Díaz (2007) empleó el método de precipitación controlada para obtener material particulado con el fin de incorporarlo en polímeros termoestables. En este caso se empleó oxocloruro de zirconio octahidratado como precursor y acetato de calcio monohidratado como estabilizante de la estructura en una relación molar precursor/estabilizante de 0,85/0,15 y 0,80/0,20. El polvo cerámico obtenido se trató térmicamente a 900 °C durante 2 horas. Como resultado de este proceso de síntesis se obtuvo óxido de zirconio en fase cúbica con tamaños de partícula entre 2 y 3 μm , tal como se puede observar en la Figura 1. En esta figura también se observan aglomerados con un tamaño promedio de 40 μm .

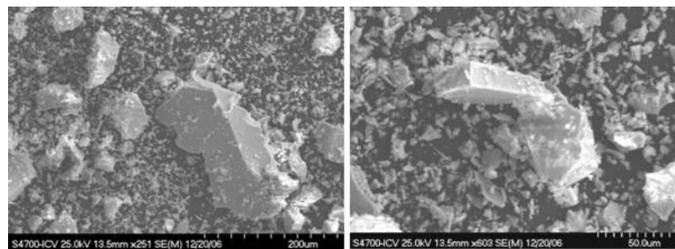


Figura 1. Micrografía de las partículas de óxido de zirconio estabilizado con 15% de calcio (Díaz, 2007).

En trabajos más recientes de síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio se han obtenido partículas de 20 nm de diámetro efectivo, para usarlas como aditivo en la formulación de concreto (Negahdary, 2013). También se obtuvieron partículas de 10 nm de diámetro efectivo en un estudio de la variación de la cristalización del óxido a diferentes temperaturas (Li, 2015).

Uno de los aspectos que ameritan estudio y en el cual se puso énfasis en este trabajo es el estudio de la influencia de la temperatura y el tiempo de calcinación sobre el tamaño de nanopartículas de óxido de zirconio estabilizado con calcio, de estructura cúbica, sintetizadas usando método de sol-gel. Para esto se utiliza oxocloruro de zirconio como precursor y acetato de calcio como estabilizante de la estructura cristalina. Los parámetros que se tomaron en consideración para la síntesis fueron el tiempo de reacción, el pH y la agitación. Dado que las aplicaciones de las nanopartículas sintetizadas en muchos casos involucran el uso de soluciones de estos materiales, también se estudió la efectividad de agua, etanol y metanol como medios de dispersión.

A continuación se describen los materiales usados para llevar a cabo el estudio planteado, así como el procedimiento seguido. También se indican las técnicas de análisis y los equipos empleados en la caracterización y evaluación de los materiales. La tercera sección muestra los resultados obtenidos, para finalmente presentar las conclusiones derivadas de este trabajo en la última sección.

2. MARCO TEÓRICO/METODOLOGÍA

Para la síntesis de óxido de zirconio estabilizado con calcio se mezclaron vigorosamente 2 g de oxocloruro de zirconio octahidratado y 0,208 g de acetato de calcio monohidratado, en una relación molar precursor/estabilizante de 0,84/0,16; con 7 ml de agua destilada hasta conseguir una solución totalmente transparente. A continuación se añadieron 1,18 g de glicina, 14 ml de etilenglicol y con una fuerte agitación se consiguió una solución clara y libre de precipitado. Se controló el pH de la solución con glicina y se mantuvo en un valor igual a 4 con el fin de inhibir la formación de precipitados durante la polimerización por calentamiento.

La solución resultante se dejó en un proceso de envejecimiento durante 24 h, pensando en finalizar las reacciones de hidrólisis y condensación que se dan simultáneamente en esta etapa. Transcurrido este tiempo se procedió a elevar la temperatura de la solución hasta 80 ± 10 °C, para evaporar el agua y parte

del etilenglicol y conseguir una solución viscosa de color café claro. Finalmente esta solución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Para evaluar las características del sol-gel obtenido de la síntesis se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) usando un analizador Q500 de TA Instruments. Durante este análisis se elevó la temperatura a una tasa de 5 °C/min hasta alcanzar los 600 °C.

El sol-gel obtenido se sometió a un proceso de calcinación para obtener nanopartículas del óxido de zirconio estabilizado con calcio. Las temperaturas de calcinación usadas fueron 550 y 600 °C, mientras que el tiempo de calcinación fue de 30 min. Para esto se empleó una mufla y se elevó la temperatura a una tasa de 5 °C/min desde la temperatura ambiente hasta las temperaturas de calcinación. Al finalizar este proceso, se consiguió un polvo fino y blanco.

Para definir la efectividad del agua, el etanol y el metanol como medios de dispersión, se efectuaron medidas del diámetro efectivo de las nanopartículas obtenidas usando dispersión dinámica de luz (DLS). Para esto se usó un analizador Brookhaven 90 Plus. La estructura cristalina del material se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Empyrean de Panalytical, La morfología de las partículas se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) usando un microscopio Tecnai G2 Spirit Twin de FEI.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestra la pérdida de masa de una muestra del sol-gel obtenido durante la síntesis, a medida que se eleva la temperatura. Como se puede observar, existen dos etapas de pérdida de masa. La primera, comprendida entre la temperatura ambiente y 175 °C, que corresponde a la eliminación del solvente. La segunda etapa, entre 175 y 300 °C, corresponde a la combustión de la materia orgánica. A partir de esta temperatura la masa se mantuvo prácticamente constante hasta los 600 °C.

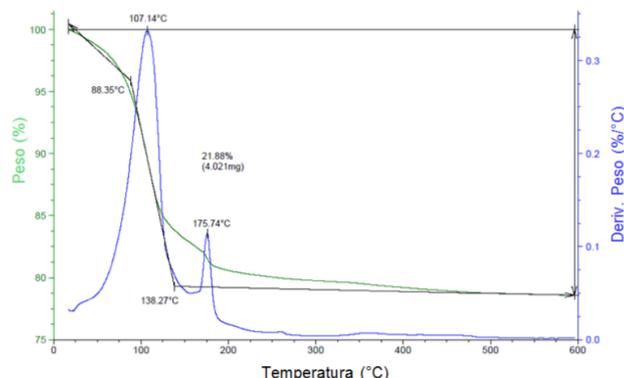


Figura 2. Pérdida de masa de una muestra del sol-gel obtenido y calentado hasta 600°C.

Los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico permiten afirmar que las temperaturas escogidas para la calcinación son adecuadas. Esto debido a que a esas

temperaturas el material orgánico resultante del proceso de síntesis es eliminado.

A continuación se presentan los diámetros efectivos de las nanopartículas sintetizadas y dispersadas en agua, metanol y etanol, obtenidos mediante DLS. La premisa considerada para esta parte del estudio es que el menor diámetro efectivo promedio corresponde al medio más efectivo para dispersar las nanopartículas. Al medir el tamaño de partícula se tiene simultáneamente el índice de polidispersión, el cual indica que a valores cercanos a cero la muestra es monodispersa y con valores cercanos a la unidad la muestra presenta gran variedad de tamaños.

En la Figura 3 se observa la distribución del diámetro efectivo de las nanopartículas calcinadas durante 30 min a 550 °C (muestra M1) y a 600 °C (muestra M2). El medio de dispersión usado en este caso es agua.

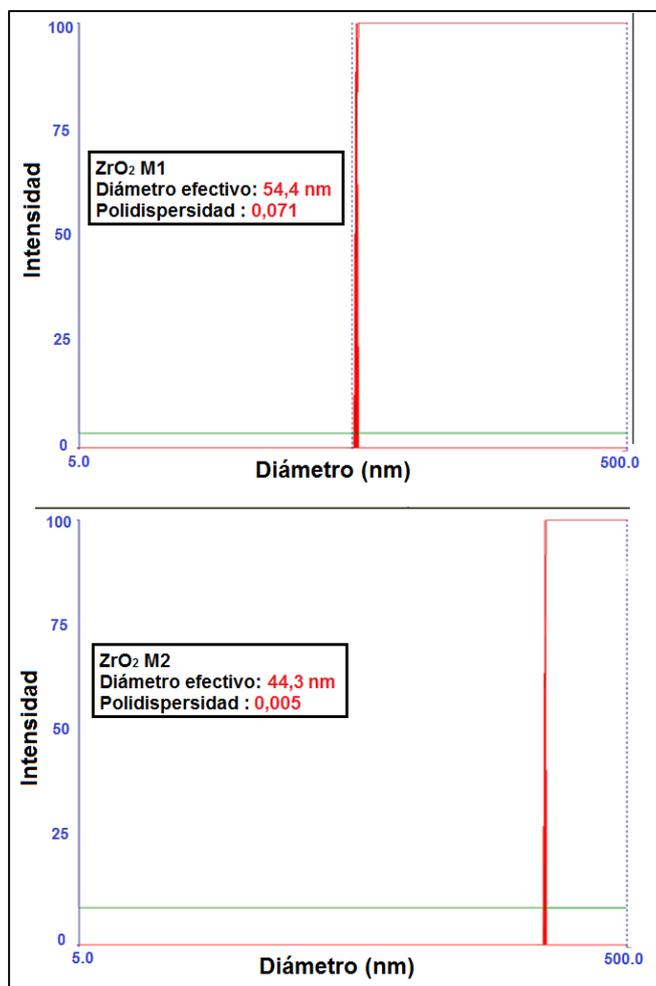


Figura 3. Distribución del diámetro efectivo de M1 y M2 dispersadas en agua.

En las Figuras 4 y 5 se observa la distribución del diámetro efectivo de las nanopartículas M1 y M2 dispersadas en metanol y etanol, respectivamente.

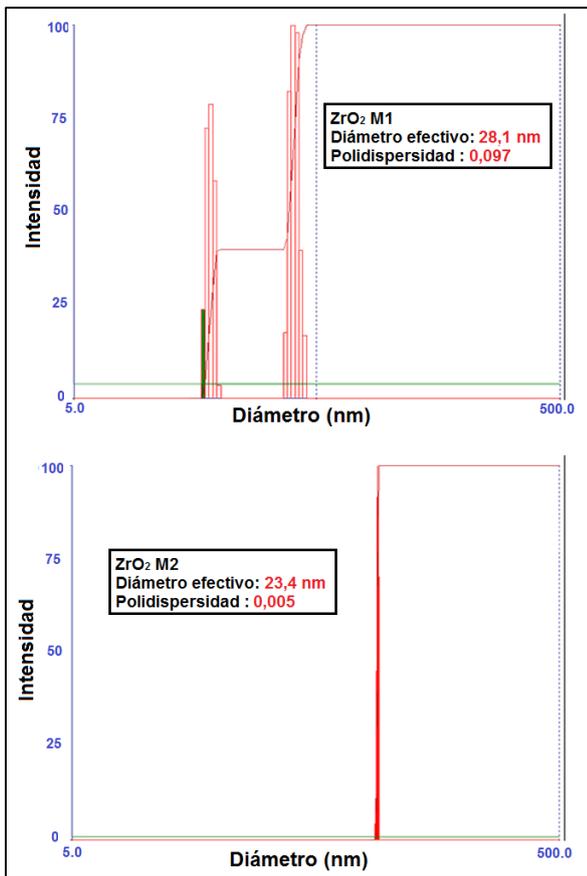


Figura 4. Distribución del diámetro efectivo de M1 y M2 dispersadas en metanol.

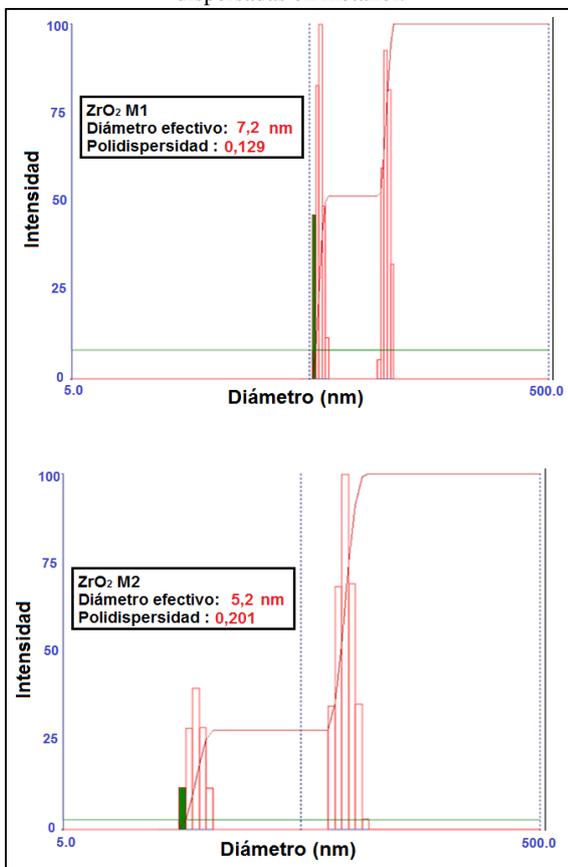


Figura 5. Distribución del diámetro efectivo de M1 y M2 dispersadas en etanol.

Como se observa en las Figuras 3 - 5, el medio utilizado como dispersante tiene una influencia apreciable en la distribución de tamaños y el tamaño promedio de los polvos cerámicos estudiados por DLS. Tanto las nanopartículas M1 y M2 dispersadas en agua así como las nanopartículas M2 dispersadas en metanol son monodispersas. Es decir, que corresponden a una población con tamaños de partícula homogéneos. Las nanopartículas dispersadas en etanol así como las nanopartículas M1 dispersadas en metanol presentan mayores valores de polidispersidad obteniéndose así una distribución de tamaño de partícula con dos poblaciones.

De igual manera se establece que se consiguen diámetros efectivos de partícula más pequeños al utilizar etanol como dispersante. En este caso se obtuvieron diámetros efectivos promedio de 7,2 nm para la muestra M1 y de 5,2 nm para la muestra M2. Estos tamaños de partícula son menores a los determinados con los otros dos dispersantes. Por lo tanto, el etanol es el dispersante más efectivo. Esto se debe a que el etanol provocó una mayor repulsión entre las nanopartículas del óxido de zirconio (Berrones y Lascano, 2009). También se estableció experimentalmente que para obtener una mejor distribución de tamaño de partícula de las muestras sintetizadas de zirconia estabilizada se debe utilizar como dispersante etanol en una relación 0,052 g de óxido en 3,5 ml de dispersante.

En la Tabla 1 se resumen los resultados determinados por DLS para el diámetro efectivo promedio de las nanopartículas sintetizadas. Como se puede observar en esta tabla, para las muestras M2 se obtienen diámetros efectivos de partícula menores en comparación con los obtenidos para las muestras M1 para cada uno de los dispersantes empleados. Esto se debe a que al incrementar la temperatura y tiempo de calcinación se producen contracciones y movimientos de los poros entre las nanopartículas que determinan una reducción de tamaño (Duran, 1999).]

Tabla 1. Diámetro efectivo promedio de partícula de las nanopartículas de zirconia estabilizada sintetizadas por el método de sol-gel

Muestra	Tamaño de partícula (nm)		
	Dispersión en agua	Dispersión en metanol	Dispersión en etanol
M ₁	54,4	28,1	7,2
M ₂	44,3	23,4	5,2

Mediante difracción de rayos X se determinó la estructura cristalina de los polvos sintetizados por el método de sol-gel. En la Figura 6 se muestran los difractogramas del óxido sintetizado de zirconia estabilizado y tratado térmicamente a 550 y 600 °C, en ambos casos durante 30 min. Como se puede observar, los compuestos sintetizados presentan una estructura ligeramente amorfa.

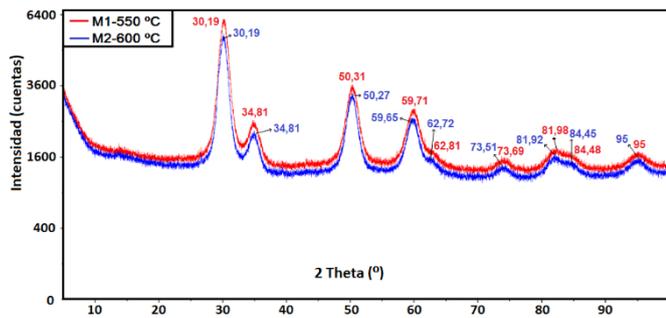


Figura 6. Diffractograma del óxido de zirconio estabilizado con calcio tratado térmicamente a 550 °C y 600 °C.

Los picos en los difractogramas presentados en la Figura 6 revelan la obtención de óxido de zirconio estabilizado con calcio en fase cúbica. Esto se puede verificar comparando los valores de los ángulos 2θ de cada pico con valores de los picos del difractograma de zirconia mostrado en bibliografía. En la Tabla 2 se muestran los valores de los ángulos 2θ de los picos de cada difractograma.

Tabla 2. Ángulos 2θ de cada pico para los difractogramas de las muestras M1 y M2

Datos de bibliografía*	M ₁	M ₂
30,15	30,19	30,19
34,95	34,81	34,81
50,22	50,31	50,27
59,68	59,71	59,65
62,63	62,61	62,72
73,72	73,69	73,51
81,67	81,98	81,92
84,28	84,48	84,45
94,61	95,00	95,00

*(Díaz, 2007, p. 97)

Como se observa en la Tabla 2, los valores de los ángulos 2θ de las muestras M1 y M2 son similares a los de los ángulos mostrados en bibliografía. La diferencia en el valor de los ángulos 2θ y la intensidad de los picos entre de la muestra M1 y la muestra M2 de la Figura 5 se puede explicar por cierta orientación preferencial de los cristalitas.

Para la síntesis de la zirconia se utilizó acetato de calcio monohidratado como estabilizante para la estructura cúbica; por tanto, éste forma parte de la estructura final del óxido de zirconio sintetizado. Sin embargo, en los difractogramas obtenidos los picos correspondientes al óxido de calcio no se pueden apreciar, ya que su intensidad es baja en comparación con los del óxido de zirconio. Además, la concentración de calcio utilizada en el proceso de síntesis es muy baja respecto a la del óxido de zirconio obtenido.

En la Figura 7 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras M1 y M2, las cuales fueron dispersadas en etanol.

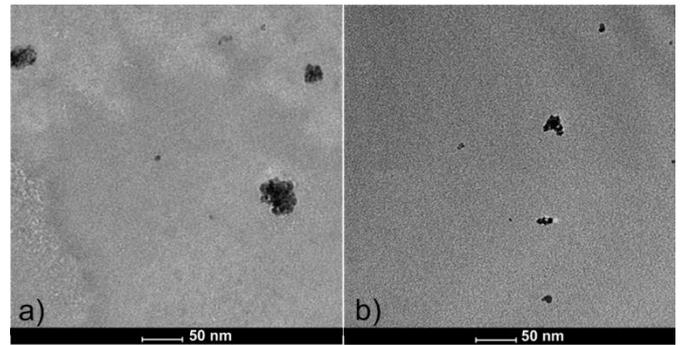


Figura 7. Micrografías (TEM) del óxido de zirconio estabilizado y calcinado a: (a) 550 °C, (b) 600 °C. En ambas figuras el marcador de escala tiene un tamaño de 50 nm.

En la micrografía (a) se aprecian aglomerados con un tamaño aproximado de 50 nm y partículas dispersadas con tamaños de partícula de unos 7 nm. En la micrografía (b), se observa que las nanopartículas están más dispersas que en la micrografía (a), y se tienen aglomerados con un tamaño igual a 20 nm aproximadamente y partículas con un tamaño de unos 5 nm, corroborando así los resultados obtenidos por DLS.

4. CONCLUSIONES

Los resultados mostrados permiten afirmar que la síntesis mediante sol-gel constituye un método efectivo para obtener nanozirconia cúbica estabilizada con calcio. Las nanopartículas sintetizadas tienen tamaños similares a los obtenidos por otros autores y menores a 10 nm, lo que hace pensar en que pueden ser utilizadas de manera efectiva en diversas aplicaciones, incluyendo recubrimientos protectores contra la corrosión, catalizadores y dieléctricos.

El tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas es de 5 o 7 nm aproximadamente, dependiendo de si la calcinación se realiza a 600 o 550 °C. La microscopía electrónica de transmisión permitió evidenciar también aglomerados de unos 50 nm.

Los análisis realizados mediante DLS permiten concluir que el etanol es un medio efectivo para dispersar las nanopartículas sintetizadas. En este caso se obtuvieron diámetros efectivos promedio menores a los que se observan al usar agua o metanol como medios dispersantes.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. Alexis Debut, profesor de la Universidad de las Fuerzas Armadas (UFA-ESPE) por su colaboración en los análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET) llevados a cabo en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología.

REFERENCIAS

Babiarz B., Szcurek A., Donesz A., Rutkowska I., Krzak J. (2015). The influence of an acid catalyst on the morphology, wettability, adhesion and chemical structure properties of TiO₂ and ZrO₂ sol-gel thin films.

- Surface & Coatings Technology, 285(2015), 134-145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.030>
- Berrones, M., Lascano, L. Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada. *Escuela Politécnica Nacional*, 30(1), 91-99. 2009.
- Bruni, Y., (2013). Compósitos del sistema ZrO₂-CaO-Al₂O₃ obtenidos por reacción-sinterización del zirconia y cemento de alta alúmina. (Tesis previa a la obtención del título de Doctor en Química). Universidad Nacional de la Plata, Ciudad de la Plata, Argentina.
- Cubillos, I., Olaya, J., Bethencourt, M., Cifredo, G., Francisco, J., (2012). Producción y caracterización de películas de óxido de circonio por spray pirolisis. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 33 (1), 116-130.
- Díaz, C. (2007). Obtención de nanopartículas mediante el método de precipitación controlada: Caracterización e incorporación en matrices termoestables. (Tesis previa a la obtención del título de Magíster en Materiales, Diseño y Producción). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Duran, P., (1999). El procesado de polvos cerámicos nanoparticulados, *Cerámica y Vidrio*, 38(5), 403-415.
- Holister, P., Willem, J., Roman, C. y Harper, T. (2003) Nanoparticles, *Technology White Papers*. Científica, (3), 1-11. Estado Unidos.
- Jung Y., Kim H., Park J., Park D., Park J.H. (2015). Effect of heat-treatment on phase formation and crystallization of sol-gel derived Al₂O₃, ZrO₂-Y₂O₃, and Ta₂O₅ oxide coatings. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(2015), 217-220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2015.03.002>
- Li, F., Li, Y., Song, Z., Ma, F., Xu, K., Cui, H. (2015). Evolution of the crystalline structure of zirconia nanoparticles during their hydrothermal synthesis and calcination: Insights into the incorporation of hydroxyls into the lattice. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2015), 2361-2367. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.017>
- Negahdary, M., Habibi-Tamijani, A., Asadi, A., Ayati, S. (2013). Synthesis of Zirconia Nanoparticles and Their Ameliorative Roles as Additives Concrete Structures. *Journal of Chemistry*, 2013(2013), 1-7. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/314862>
- Nouri, E., Shahmiri, M., Rezaie, H., Talayian, F., (2011). Investigation of structural evolution and electrochemical behavior of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process. *Surface & Coatings Technology*, 205(2011), 5109-5115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.024>
- Orozco, G., Pérez, A., (2013). Síntesis y Caracterización de ZrO₂. *Quimiart*, 1-14.
- Pabón, E., Borja, S., Ordoñez, J., Ramírez, A. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA*, 10(19), 123-132.
- Pineda, F., Vargas, E., Martínez, C., Sancy, M., Rabagliati, F., Pavez, J., Páez, M. (2008) Recubrimientos de zirconia dopados con nanopartículas para la protección de acero inoxidable. Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.
- Riquezes, G., Liscano, S., Jiménez, H., Mata, A. (2012) Influencia de la granulometría en la microestructura de los recubrimientos cerámicos de base zirconia obtenidos por termorociado. *DIP*, 352-356.
- Sánchez, T., Rodríguez, V., Martínez, M. (2005) Nanociencia y Nanotecnología, *La Tecnología Fundamental del siglo XXI. Física para Todos/ Física no Mundo*, 19-22.
- Santos, J., Trivinho, R., Pereira, E. (2013). The influence of experimental conditions on the morphology and phase composition of Nb-doped ZrO₂ films prepared by spark anodization. *Corrosion Science*, 73(2013), 99-105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.029>
- Slonska, A., Kaszewski, J., Wolska-Kornio, E., Witkowski, B., Wachnicki, L., Mijowska, E., Karakitsou, V., Gajewski, Z., Godlewski, M., Godlewski, M.M. (2016). Luminescent properties of ZrO₂:Tb nanoparticles for applications in neuroscience. *Optical Materials*, Artículo en prensa. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.027>
- Wan, W., Feng, Y., Yang, J., Bu, W., Qiu, T. (2016). Microstructure, mechanical and high-temperature dielectric properties of zirconia-reinforced fused silica ceramics. *Ceramics International*, 42 (5), 6436-6443 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.063>



Iván Eduardo Villarreal Bolaños. Ingeniero químico de la Escuela Politécnica Nacional, es el último de 11 hermanos y el cuarto ingeniero químico de la familia; nació en el Playón de San Francisco, cantón Sucumbios. La primaria la realizó en la Escuela Eugenio espejo de la localidad, a los 12 años de edad se mudó a la ciudad de Quito para estudiar la secundaria en el Colegio Experimental Juan Montalvo y posteriormente sus estudios universitarios. Su proyecto de titulación fue realizado en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la Escuela Politécnica Nacional en el área de materiales y nanotecnología.



Nelly María Rosas Laverde. Ingeniera Química graduada en la Escuela Politécnica Nacional, realizó sus estudios de maestría en el área de nanomateriales en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia. Actualmente se encuentra cursando sus estudios de Doctorado en la misma universidad. Se desempeñó como Jefa del Laboratorio de Materiales Cerámicos y Profesora Auxiliar con dedicación a tiempo completo en el Departamento de Materiales de la EPN. Ha trabajado como investigadora y directora de proyectos de investigación en el área de nanomateriales y materiales compuestos ejecutados con financiamiento de la EPN y cofinanciamiento de entidades tales como SENACYT y MEER.



Víctor Hugo Guerrero Barragán. Doctor en Ingeniería Mecánica (Ph.D.) graduado en la University at Buffalo, SUNY, Nueva York, E.E.U.U. Actualmente se desempeña como Decano de la Facultad de Ingeniería Mecánica, como Profesor Principal con dedicación a tiempo completo en el Departamento de Materiales y Jefe del Laboratorio de Nuevos Materiales de la EPN. Como docente, ha impartido varios cursos a nivel de pregrado y postgrado. Tiene una experiencia significativa en la dirección, ejecución y evaluación de proyectos de investigación en torno a la ciencia e ingeniería de materiales y a la mecánica de materiales, aplicados en particular a materiales compuestos y nanoestructurados.