



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS COLOIDALES DE
ZnO A PARTIR DE ÁCIDO CÍTRICO COMERCIAL”**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

SILVINO EDGAR JUÁREZ LÓPEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSE ALBERTO ALVARADO GARCÍA

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA CASTRO

PUEBLA, PUE. OCTUBRE 2025

DEDICATORIA

Esta tesis la dedico a **DIOS**, porque, gracias a el logre culminar mis estudios universitarios.

Beatriz Maribel López Matías y Francisco Juárez Chimalhua

Mamá, papá: Este trabajo representa la culminación de mis estudios universitarios y es fruto de su apoyo incondicional. Me guiaron desde mis primeros pasos hasta el momento en que decidí seguir esta carrera; compartieron conmigo desvelos, alegrías y lágrimas. En cada etapa de mi vida académica me alentaron a no rendirme y me aconsejaron para ser no solo un mejor profesionista, sino también una mejor persona. Gracias por este regalo, que considero el mayor legado que podría recibir: el resultado de su esfuerzo y dedicación. Ustedes son mi mayor inspiración; verlos cada día trabajar y entregarse a la familia, a pesar de las dificultades, me llena de orgullo.

Mamá, gracias por tu amor y paciencia; por enseñarme a ser independiente en mis estudios, a actuar con empatía y a creer en mis propias capacidades. Papá, gracias por tu amor y por tu incansable esfuerzo para que mi educación fuera posible, así como por inculcarme responsabilidad y compromiso.

Los quiero con todo mi corazón.

Francisco Juárez López

Hermanito, gracias por acompañarme en los momentos más difíciles y por tus valiosos consejos. Compartir cada día contigo ha sido una experiencia llena de satisfacción y aprendizaje. Tus palabras siempre me alientan a seguir adelante, y me siento profundamente agradecido de que seas mi hermano. Te quiero mucho.

Leticia Matías Aguilar y Silvino López Elvira

Abuelitos gracias por su apoyo, sus consejos y su ejemplo, y sé que desde donde estes abuelita, siempre me mandas tus bendiciones. Los quiero.

Isabel Juárez Chimalhua y Eron Cueyactle Macario

Abuelita gracias por siempre creer en mí y por tu cariño, abuelito a pesar de que nunca nos conocimos sé qué harías lo mismo. Los quiero.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios**, gracias por darme salud, fortaleza y la capacidad para llegar hasta este momento, por guiarme en cada decisión y brindarme la oportunidad de cumplir este sueño.

Agradezco a la **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**, por abrirme sus puertas, me formo desde que ingrese a la **Preparatoria Alfonso Calderón Moreno**, también agradezco a la **Facultad de ingeniería Química** por mi formación profesional, a todos los docentes que formaron parte de mi formación académica.

Al **Dr. José Alberto Alvarado García** mi director de tesis, le agradezco por haberme aceptado como su tesista y por brindarme su esfuerzo, dedicación y paciencia durante el desarrollo de este trabajo. Gracias por su guía y por sus valiosos consejos en cada una de las etapas que hicieron posible la realización de esta tesis.

A la **VIIEP** por su apoyo económico en esta investigación.

A mis **padres y hermano** por todo su apoyo incondicional en toda mi vida académica desde la primaria hasta hoy.

A mis amigos, **Iván V.P., Luis G.G.T., J. Joel V. V., P. Itzel R. T., Ma. Fernanda A. J., Pablo C. S. A., Brian U. P. M., Arleth C. V., Noé E., Anahí A. R.**, les agradezco por acompañarme y apoyarme en compartir sus conocimientos a lo largo de toda la carrera, gracias por su amistad y sin ustedes estos años en la universidad hubieran sido más difíciles.

A mi jurado la **Dra. Eva Águila Almanza y la Dra. María De Lourdes Saldaña Blanco** por sus comentarios y aportaciones a este trabajo.

Índice

Introducción	4
Planteamiento del problema	5
Hipótesis	5
Objetivo general.....	5
Objetivos particulares	5
Capítulo 1: Antecedentes y técnicas de caracterización.....	6
1.1 Estructura del ZnO.....	6
1.2 Estructura metaestable del ZnO-Wurtzita.....	8
1.3 Métodos de obtención.....	10
1.3.1 SOL-GEL	11
1.3.2 Técnica coloidal	14
1.4 Antecedentes.....	20
1.5 Técnicas de caracterización.....	24
1.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)	25
1.5.2 Microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM).....	29
1.5.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	31
1.5.4 Fotoluminiscencia (FL)	33
Capítulo 2: Desarrollo experimental	35
2.1 Equipos.....	36
2.2 Etapas del proceso de síntesis (Propuesta).....	37
2.3 Síntesis.....	38
2.4 Reducción de solvente y purificación	44
2.5 Tratamiento térmico.....	46
Capítulo 3: resultados y discusión	47
3.1 Análisis estructural y determinación del tamaño promedio de cristal (DRX).....	47
3.2 Análisis morfológico mediante la Microscopía Electrónica de Barrido	56
3.3 Caracterización composicional a través de EDS	63
3.4 Fotoluminiscencia	70
Conclusiones.....	80
Bibliografía.....	83
Bibliografía Imágenes	87

Introducción

En la última década, el fascinante campo de las nanopartículas coloidales ha experimentado un crecimiento exponencial en su estudio y aplicación, gracias a su versatilidad y a las potenciales aplicaciones en diversas disciplinas como lo es la electrónica, medicina y remediación ambiental, entre otras [1,2]. Estas diminutas estructuras, cuyas dimensiones se sitúan en la escala de nanómetros, exhiben propiedades singulares y altamente deseables, derivadas de su tamaño reducido y la excepcional relación superficie-volumen en comparación con los materiales obtenidos a escalas micro y macrométricas [3]. Dentro de este amplio espectro de materiales nanométricos, los óxidos metálicos, como TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , Gd_2O_3 y ZnO, han capturado la atención debido a sus propiedades distintivas y diversas aplicaciones [4,5,6].

Entre estas nanopartículas coloidales, el óxido de zinc (ZnO) destaca especialmente, gracias a sus propiedades semiconductoras, ópticas y antibacterianas, entre otras [7]. La síntesis de nanopartículas coloidales de ZnO, empleando fuentes comerciales como el acetato de zinc (Zn), ha emergido como un enfoque destacado, no solo por su viabilidad económica, sino también por la disponibilidad y facilidad de acceso a los reactivos. Este método posibilita el control preciso de las propiedades de las partículas resultantes, permitiendo la variación de parámetros de síntesis tales como la concentración, la temperatura y el tiempo de reacción. Este nivel de control proporciona una oportunidad única para diseñar y optimizar las características de las nanopartículas de ZnO de acuerdo con los requisitos específicos de diversas aplicaciones.

La presente investigación se sumerge en la síntesis de nanopartículas coloidales de ZnO utilizando acetato de zinc comercial como precursor y ácido cítrico comercial como agente fuertemente reductor. Mediante un proceso meticuloso y reproducible, se busca no solo controlar y optimizar las características morfológicas y estructurales de las nanopartículas resultantes, sino también explorar la correlación entre estas propiedades respecto a la purificación y tratamiento térmico post-síntesis del material. Este enfoque integral no solo enriquecerá nuestra comprensión de las propiedades fundamentales de las nanopartículas de ZnO, sino que también abrirá nuevas perspectivas en campos de vanguardia como la nanotecnología y la nanomedicina, ofreciendo posibilidades innovadoras y prometedoras para el avance tecnológico y científico.

Para lograr este objetivo, se llevarán a cabo diversas síntesis con diferentes condiciones de concentración del precursor de zinc y del ácido cítrico.

Planteamiento del problema

El desafío actual radica en desarrollar nuevas técnicas de síntesis para semiconductores a partir de nanopartículas coloidales, que sean más eficientes, económicas y respetuosas con el medio ambiente. Este enfoque no solo impulsará la innovación en estos campos, sino que también abrirá nuevas oportunidades en áreas como la electrónica avanzada, la nanomedicina y la energía renovable.

Hipótesis

A través del uso del ácido cítrico como reactivo y agente reductor en la síntesis de las nanopartículas de ZnO, así como en la variación de la concentración del mismo respecto al precursor de zinc el cual se mantendrá constante, para obtener nanopartículas libres de contaminantes.

Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de ZnO a diferentes concentraciones del ácido cítrico como agente reductor y utilizando el acetato de Zinc como precursor.

Objetivos particulares

- Optimizar las condiciones de síntesis variando la concentración del ácido cítrico en la síntesis coloidal de ZnO.
- Evaluar las propiedades estructurales y de tamaño de las nanopartículas a través de DRX antes y después del tratamiento térmico.
- Analizar las características morfológicas a través de HRSEM y su correlación con EDS anterior y posterior al tratamiento térmico.
- Relacionar los resultados ópticos por fotoluminiscencia respecto al papel del AC durante el proceso de síntesis para observar los defectos antes y después del tratamiento térmico.
- Realizar una caracterización elemental EDS, para determinar su composición química elemental antes y después de tratamiento térmico.
- Determinar el efecto post-síntesis de la temperatura en cada una de las propiedades del material.

Capítulo 1: Antecedentes y técnicas de caracterización

1.1 Estructura del ZnO

El ZnO es posible obtenerlo en tres estructuras cristalinas diferentes, zinc blenda, rocksalt y wurtzita cada una de ellas se pueden obtener mediante síntesis a diferentes condiciones [8], la wurtzita también conocida como estructura hexagonal, es la más metaestable termodinámicamente a condiciones ambientales [9].

Por otra parte, la estructura zinc blenda (figura 1.1) sólo puede ser obtenida, mediante el crecimiento sobre sustratos cúbicos, es metaestable y solamente es estabilizada a través de un crecimiento heteroepitaxial; posee una simetría, Hermann-Mauguin y Schönflies, mientras que la estructura rocksalt (figura 1.2) solo puede ser sintetizada a altas presiones [10, 11].

La notación Hermann-Mauguin es una notación utilizada por los cristalógrafos para describir la simetría de los cristales. Este sistema utiliza símbolos para los elementos de simetría individuales y los utiliza como componentes para construir el símbolo del grupo puntual, con la posición de cada componente del símbolo refiriéndose a una dirección única o varias direcciones diferentes. La dirección a la que se refiere depende del sistema cristalino al que pertenece el grupo puntual. Esta notación se basa en la identificación de los elementos de simetría presentes en un cristal, como los ejes de rotación, los planos de reflexión y los centros de inversión. Cada elemento de simetría se representa mediante un símbolo específico, como "m" para un plano de reflexión o "2" para un eje de rotación binario, siendo esta una de las dos notaciones principales utilizadas para describir la simetría de los cristales, junto con la Schönflies [12,13]. La notación Schönflies es utilizada por los espectroscopistas para describir la simetría de las moléculas. Esta notación se basa en la identificación de los elementos de simetría presentes en una molécula, como los ejes de rotación, los planos de reflexión y los centros de inversión. Cada elemento de simetría se representa mediante un símbolo específico, como "C2" para un eje de rotación binario o "σv" para un plano de reflexión vertical. La notación Schönflies es una de las dos notaciones principales utilizadas para describir la simetría molecular. [12]

La organización simétrica de la estructura zinc blenda se caracteriza por el grupo espacial $F - 43m$ según la notación de Hermann-Mauguin y T_{2d} según la notación de Schönflies. Esta estructura se compone de dos redes cúbicas centradas en la cara (*fcc*) que se entrelazan y se desplazan a lo largo de la diagonal del cuerpo en una cuarta parte de su

longitud. En cada celda unitaria, hay cuatro átomos, y cada átomo de un tipo (grupo II) se encuentra conectado tetraédricamente a otros cuatro átomos de otro tipo (grupo VI), y viceversa [10].

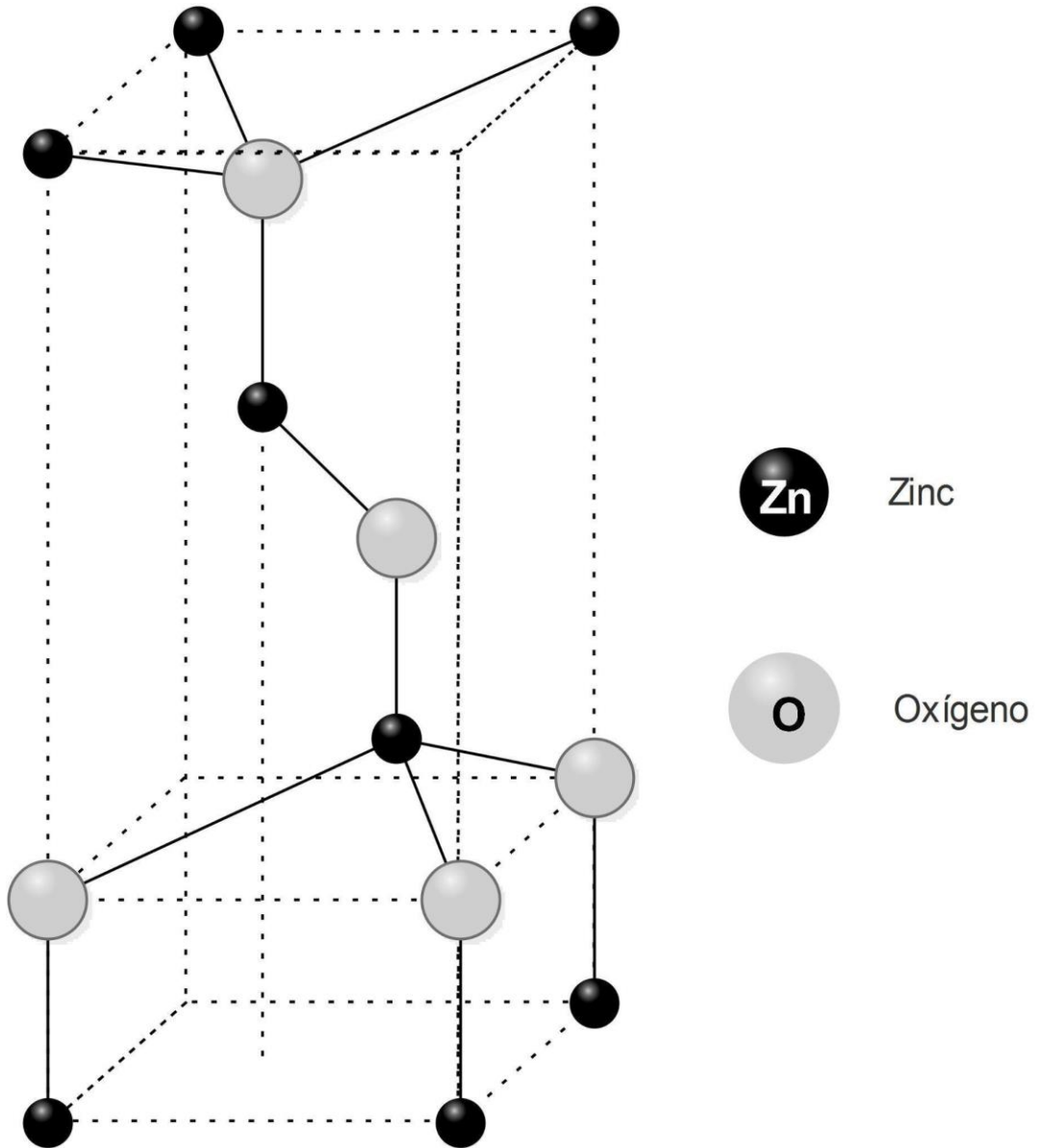


Figura 1.1 Estructura zinc blenda

ref. sección imágenes (1)

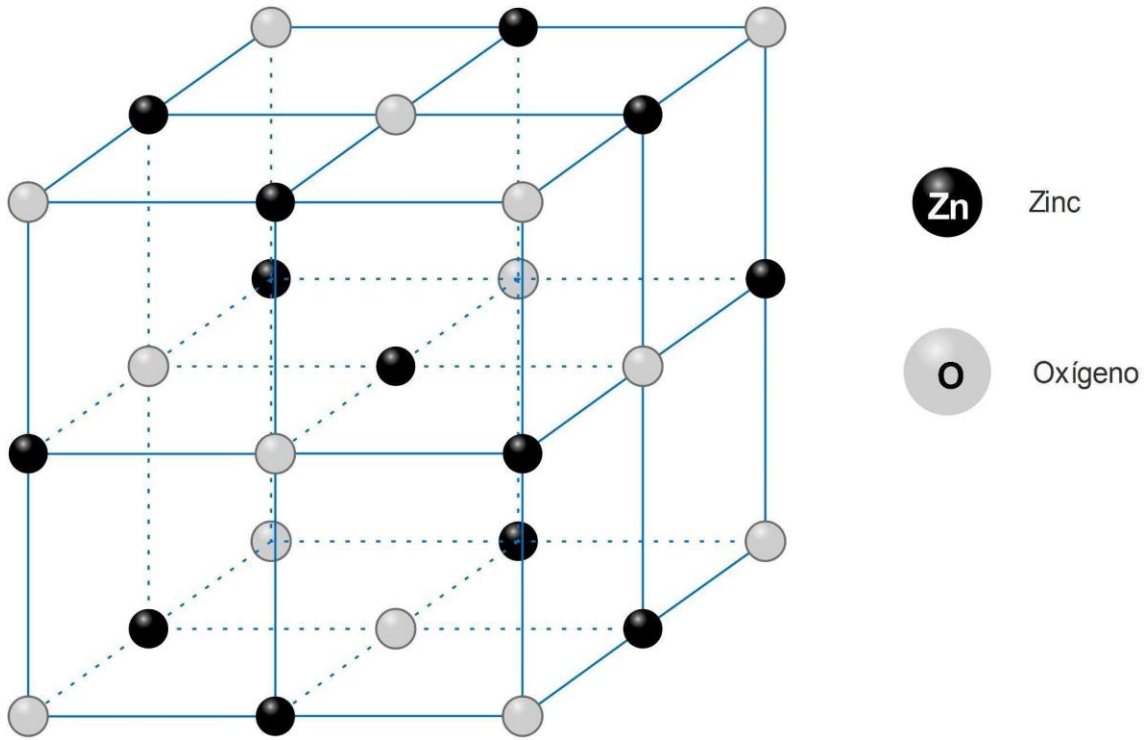


Figura 1.2 Estructura rocksalt

ref. sección imágenes (1)

También es importante mencionar que el ZnO puede presentar diferentes morfologías, algunas en una dimensión (1D), otras en dos dimensiones (2D) y otras en tres dimensiones (3D). Las estructuras 1D incluyen nanorods, agujas, hélices, resortes, anillos, cintas, tubos, cinturones, hilos y peines. Por otro lado, el ZnO puede adoptar estructuras 2D, como nano placas, nano hojas y nano pellets. Además, existen ejemplos de estructuras 3D de ZnO, como flores, dientes de león, copos de nieve y estructuras en forma de erizo de coníferas, entre otras [14].

1.2 Estructura metaestable del ZnO-Wurtzita

Como ya se mencionó en el apartado anterior la estructura wurtzita es la estructura más estable de las tres, y más fácil de obtener, ya que se puede adquirir bajo condiciones normales, con ello nos referimos a presiones atmosféricas y a temperaturas no tan altas como las que se necesitan para conseguir las anteriores dos estructuras [9,10].

La estructura wurtzita es un tipo específico de disposición atómica en un cristal en la que se caracteriza por tener una celda unitaria con forma hexagonal donde dos parámetros de red, a y c , guardan una relación $\frac{c}{a}$ que es aproximadamente 1.633, esto sucedería en una

estructura ideal [10,11]. Esta celda unitaria contiene dos subredes hexagonales compactas que se entrelazan, y cada una de ellas está formada por un tipo de átomo desplazado con respecto al otro a lo largo del eje vertical c , con una separación de $3/8$ de la altura de la celda (o 0.375 en coordenadas fraccionarias). En cada subred, hay cuatro átomos presentes por celda unitaria y cada átomo de un tipo **a**, está rodeado por cuatro átomos del otro tipo **b**, formando una disposición en los bordes de un tetraedro [10].

El arreglo espacial del ZnO en una estructura de red hexagonal (figura 1.3), conocida como wurtzita, se clasifica en el grupo $P6_3mc$, con constantes de red de $a = 0,3296$ nm y $c = 0,52065$ nm. La estructura wurtzita del ZnO exhibe una característica distintiva debido a su centro asimétrico, lo que le confiere propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. Estas propiedades son esenciales ya que potencian las aplicaciones del ZnO, especialmente en dispositivos como actuadores mecánicos y sensores piezoeléctricos [8].

En lo que respecta a la estructura de wurtzita del ZnO, se ha observado una notable coherencia entre las constantes de red determinadas a temperatura ambiente mediante diversas mediciones experimentales y cálculos teóricos. Estas constantes de red suelen fluctuar en un rango estrecho, específicamente entre $3,2475$ y $3,2501$ Å para el parámetro de red "a", y entre $5,2042$ y $5,2075$ Å para el parámetro "c". Es interesante notar que los datos recopilados de investigaciones previas y examinados por Reeber9 también corroboran estos valores, como se muestra más adelante en la Tabla 1.1.

En cuanto a las relaciones entre las longitudes de los ejes de la celda unitaria, la razón c/a y el parámetro "u" muestran cierta variabilidad en un rango ligeramente más amplio, oscilando entre $1,593$ y $1,6035$ para la relación c/a , y entre $0,383$ y $0,3856$ para el parámetro "u", respectivamente.

Esta desviación con respecto a la estructura ideal de wurtzita posiblemente se origina debido a la estabilidad de la red y la naturaleza iónica del material. Se ha reportado que los iones libres juegan un papel dominante en la expansión de la red, de forma proporcional al potencial de deformación en el mínimo de la banda de conducción, e inversamente proporcional a la densidad de portadores y al módulo de elasticidad volumétrica. Además, ciertos defectos puntuales, como los anti-sitios de zinc (defectos puntuales en una estructura cristalina de ZnO) y las vacancias de oxígeno, junto con defectos extendidos como lo son las dislocaciones en hélice, los cuales también contribuyen al aumento de la constante de red, aunque este efecto es más pronunciado en capas heteroepitaxiales [11].

La medida del borde del hexágono en el plano basal, conocida como parámetro de red "a", es una representación comúnmente usada. Así mismo, el parámetro de red "c", que es la altura de la celda unitaria perpendicular al plano basal, también es ampliamente referido. En cada subred, hay cuatro átomos presentes en una celda unitaria. Cada átomo de un tipo (del grupo II) está rodeado por cuatro átomos del otro tipo (grupo VI), y viceversa, formando una estructura similar a un tetraedro (ver figura 1.3). Los vectores cristalográficos en la estructura de wurtzita se expresan como $\vec{a} = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$, $\vec{b} = a(1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$, y $\vec{c} = a(0, 0, c/a)$. En coordenadas cartesianas, las posiciones de los átomos son $(0, 0, 0)$, $(0, 0, uc)$, $a(1/2, \sqrt{3}/6, c/2a)$, y $a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{[u+\frac{1}{2}]c}{a}\right)$ [10].

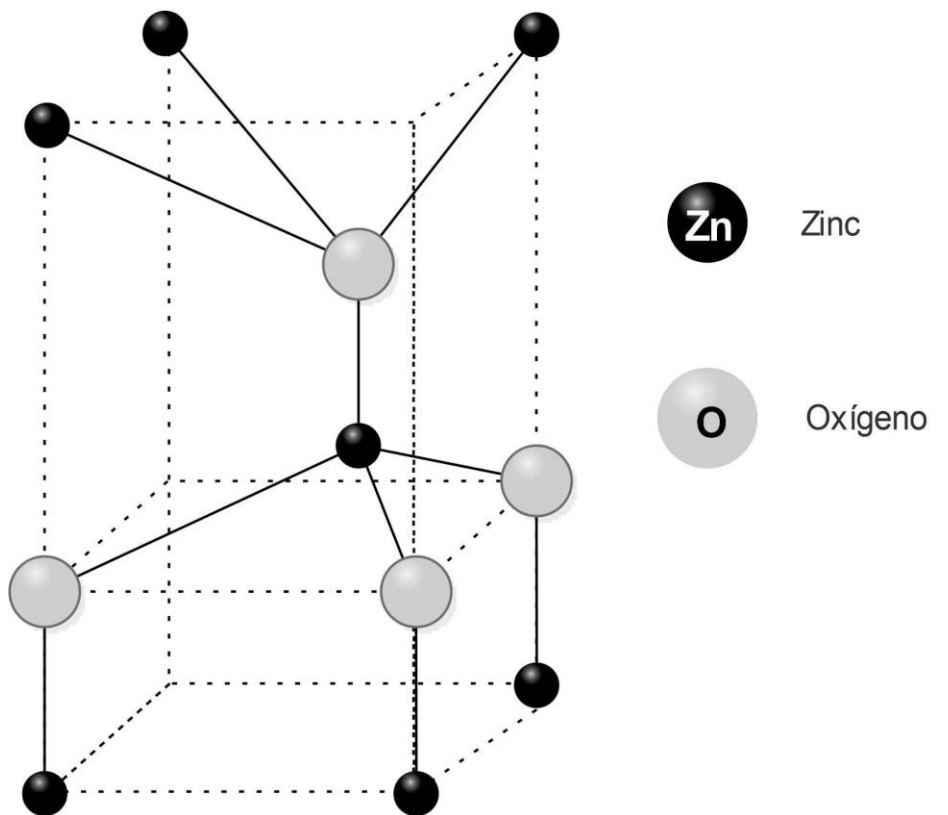


Figura 1.3 Representación esquemática de la estructura Wurtzita

ref. sección imágenes (1)

1.3 Métodos de obtención

El óxido se ha obtenido través de diferentes técnicas tanto físicas como químicas (ver diagrama 1.1), entre las físicas se encuentran: síntesis asistida por ultrasonido, método por

Arco de plasma, PVD (Physical Vapor Deposition), [3] entre otras; por otro lado, en el caso de métodos químicos se encuentran las de baño químico, sol-gel y coloides. Estos últimos han resultado de enorme interés debido a sus considerables ventajas que presentan comparados con los físicos, los cuales se detallarán a continuación [3].

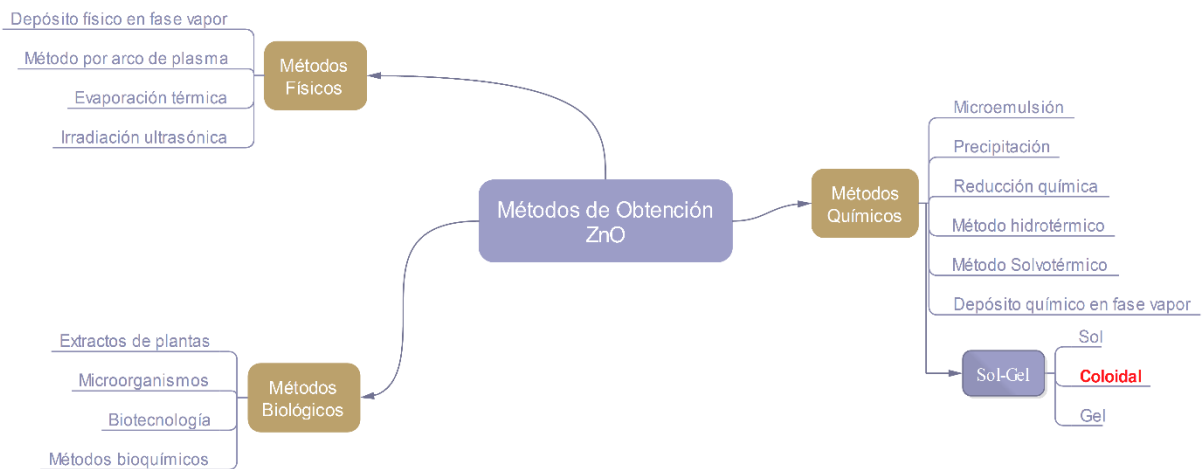


Diagrama 1.1 Métodos de Obtención del ZnO

Información tomada de la ref. [47]

Para comprender la síntesis coloidal es necesario establecer o definir la técnica de sol-gel en primer lugar, puesto que esta forma parte de la síntesis coloidal.

1.3.1 SOL-GEL

El método sol-gel es altamente versátil para obtener nanomateriales, método el cual es clasificado dentro de los métodos químicos [3]. Este método primordialmente consiste en convertir precursores a un sol mediante hidrólisis. Posteriormente, si la cinética de la reacción no se detiene, prosigue la polimerización el cual permite que este sol líquido se convierta en un gel sólido. Al final, se obtiene un polvo ultrafino, uniforme y homogéneo [3].

En el proceso de sol-gel, se crea un sol primordialmente utilizando precursores que contienen un metal rodeado de ligandos que no contienen otro metal. Estos precursores pueden ser sales inorgánicas u orgánicas, siendo los alcóxidos, una clase de sales orgánicas, los más comúnmente utilizados. Los alcóxidos son compuestos orgánicos en los que el hidrógeno de un grupo hidroxilo se reemplaza por un metal, pero no son

organometálicos, ya que no tienen enlaces metal-carbono. Al entrar en contacto con el agua, los alcóxidos metálicos reaccionan fácilmente liberando una molécula de alcohol [1].

El método sol-gel es muy atractivo para crear nanopartículas debido a su facilidad de control, su bajo costo y la baja temperatura a la que se pueden obtener. Este método se divide en dos tipos: gel de alquilo xido y gel polimérico. En la segunda variante, algunos ácidos alfa-hidroxi carboxílicos, como el ácido cítrico (CA), forman quelatos polibásicos con cationes metálicos, que luego se polimerizan con un alcohol polihidroxilado. Después de calcinar el gel, se obtienen polvos de tamaño nanométrico. En comparación con el gel de alquilo xido, el método del gel polimérico muestra una mejor uniformidad en la composición, menor toxicidad y costos más bajos [15].

Esta técnica representa un enfoque económico y directo utilizado para la producción de nanopartículas de ZnO. El cual implica la creación de un **sol coloidal** derivado de un precursor de zinc a través de una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización catalizadas por un ácido o una base. Posteriormente, la fase líquida experimenta condensación, transformándose en un gel viscoso. Un procedimiento típico de sol-gel puede desglosarse en dos fases principales: solvatación y polimerización. Inicialmente, el precursor de zinc se disuelve en un disolvente, seguido por la adición de un agente quelante para iniciar una reacción. La mezcla se deja reposar hasta que se formen sustancias similares a gel al final del proceso [8].

Las características superficiales de las nanopartículas de ZnO resultantes pueden ajustarse finalmente al gestionar cuidadosamente los parámetros de síntesis del método sol-gel, como la temperatura de calcinación y el tipo de agente quelante utilizado. Por ejemplo, Nagar et al. [16] lograron la exitosa fabricación de nanopartículas de ZnO con una distintiva morfología en forma de flor utilizando triton X-100 como surfactante a través del método sol-gel. Sus resultados demostraron que la morfología en forma de mini flor (figura 1.4) contribuyó significativamente a un rendimiento superior como emisores de efecto de campo, mostrando una densidad de corriente notablemente alta de 30.5 mA/cm² y un excelente factor de mejora [16].

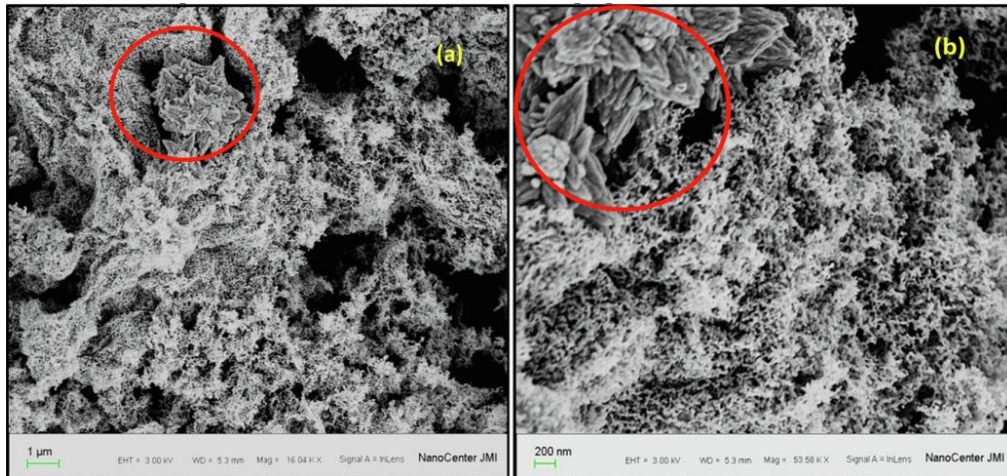


Figura 1.4 FESEM Nano Flor de ZnO [16]

ref. sección imágenes (2)

en la tabla 1.1 se muestran las diversas síntesis exitosas, para la obtención de ZnO con una estructura tipo wurtzita, mediante esta técnica:

Materiales	Condiciones de síntesis	Morfología	Tamaño de partícula	Aplicación	Referencia
Acetato de Zinc dihidratado Hidróxido de sodio	Reacción sol-gel 80 °C Calcinación a 300 °C por 2 horas	Esférica	60-120 nm	Estudio de distribución de trampas	[17]
Acetato de zinc Ácido cítrico	Reacción sol-gel 80 °C Calcinación a 800 °C o 1000 °C	Flor	59 nm	Fertilizante	[18]
Nitrato de Zinc Ácido cítrico	Reacción sol-gel a 70 °C por 2 h	Esférica	20.2 nm	Degradación fotocatalítica	[19]

	Calcinación a 450 °C por 4 h				
Acetato de Zinc dihidratado Ácido oxálico Diclorometano Metanol	Reacción sol-gel 60 °C Secado 80 °C por 24 h Calcinación 500 °C	Varilla	L: ~500 nm D: ~100 nm	Descontaminación de sarín (agente neurotóxico)	[20]
Acetato de zinc dihidratado Dietanolamina Etanol	Reacción sol-gel temperatura ambiente; Recocido del sol: 2 h, 500 °C	Nanotubos	70 nm	-----	[21]

Tabla 1.1 Experimentos realizados mediante la técnica Sol-gel

Una vez comprendido que el sistema coloidal forma parte del método sol gel, se va a describir en el siguiente apartado, puesto que esta es la utilizada en el presente trabajo de investigación.

1.3.2 Técnica coloidal

Una vez descritas las técnicas y las características intrínsecas del material es necesario conocer lo referente a lo reportado en la literatura por diversos autores acerca de la síntesis del ZnO a través de varias técnicas, pero de manera fundamental a través de coloides asistido por diversas fuentes de radiación o de temperatura, así como por el uso de diversos precursores, ya que estos influyen drásticamente en las características finales del material sintetizado.

Esta técnica coloidal, como se mencionó antes, forma parte de una de las 2 rutas que tiene la síntesis por medio de Sol-gel, es utilizado comúnmente cuando se necesita obtener nanopartículas con características de tamaño, forma y con excelentes propiedades ópticas-eléctricas [1,15].

Como ya se describió anteriormente los coloides de ZnO son partículas microscópicas suspendidas en un líquido o gas que tienen un tamaño intermedio entre las partículas individuales de un sólido y las partículas disueltas en el medio. Estas partículas tienen un diámetro en el rango de nanómetros a micrómetros y exhiben propiedades únicas debido a su tamaño y distribución en el medio [22]. Un aspecto esencial de las partículas coloidales en tamaño nanométrico es que tienen una gran área superficial en comparación con su volumen, lo que les confiere propiedades especiales debido a las interacciones superficiales y las fuerzas que actúan en esta escala [23].

Estas partículas a menudo muestran comportamientos de dispersión y agregación en función de las fuerzas de repulsión y atracción entre ellas. Las fuerzas electrostáticas, van der Waals y otras interacciones superficiales son fundamentales para su comportamiento y estabilidad en suspensión. Debido a estas características, las partículas coloidales encuentran aplicaciones en diversas áreas, como la química, la farmacia, la biotecnología y la industria alimentaria [2].

En el siguiente diagrama (1.2), se mostrará de manera general el proceso coloidal:

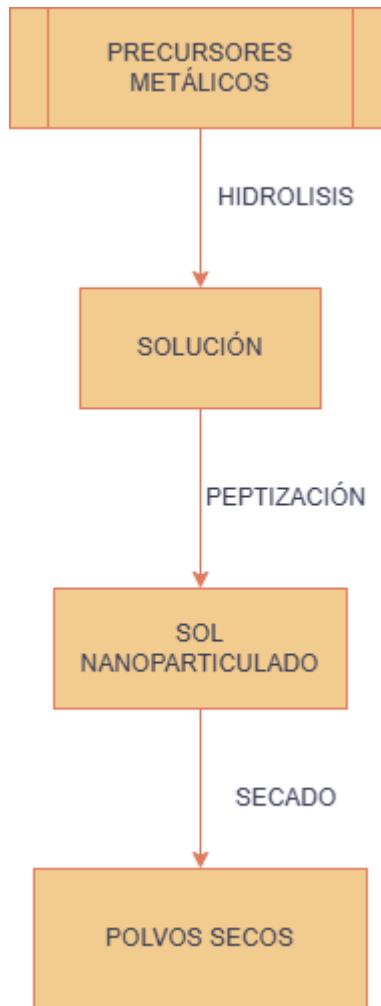


Diagrama 1.2 Proceso coloidal reportado en literatura

La técnica está compuesta por 3 etapas, que son las siguientes [1]:

1. Hidrólisis
2. Peptización
3. Técnicas de deposición/Técnicas de secado

En la primera parte, en la hidrólisis, concurren variables que afectan tanto la velocidad de la hidrólisis como la calidad del producto, por ello es necesario profundizar un poco en esta etapa del proceso.

1.3.2.1 Hidrólisis

1.3.2.1.1 Precursores metálicos

En esta etapa, se emplean con frecuencia precursores metálicos, destacando entre ellos los alcóxidos metálicos, por su naturaleza estos son propensos a experimentar hidrólisis, un fenómeno en el cual se descomponen fácilmente al entrar en contacto con el agua; dando a lugar a la formación de un precipitado de hidróxido metálico. Es esencial que dicho precipitado sea metálico, ya que desempeña un papel crucial en la regulación de la velocidad de la hidrólisis. La elección de los alcóxidos en lugar de otros compuestos se fundamenta en su mayor propensión a este fenómeno. En conjunto, estos aspectos son fundamentales en la precisión del control del proceso [1].

En este contexto, no todos los tipos de alcóxidos metálicos reaccionan de manera uniforme ante el agua, y esta variabilidad está vinculada al tamaño del grupo orgánico. La hidrólisis, que constituye la descomposición al entrar en contacto con el agua, ocurre de manera más acelerada cuando el grupo orgánico dona más electrones, debilitando la unión entre el metal y el oxígeno.

Aunque actualmente existe una amplia gama de alcóxidos metálicos disponibles, en ocasiones resultan costosos y no satisfacen los requisitos necesarios para ciertas síntesis, como la síntesis sol-gel. Por consiguiente, para obtener alcóxidos metálicos, suele ser necesario sintetizarlos a partir de otro tipo de sustancia metálica. Los cloruros metálicos son reactivos y reaccionan fácilmente con alcoholes o ácidos débiles, generando alcóxidos como producto. A modo de comparación, Bischoff et al. [24] llevaron a cabo la hidrólisis directa del isopropóxido de titanio, mientras que Falk et al. [25] primero añadieron cloruro de niobio a un exceso de ácido acético y luego hidrolizan el producto de esa reacción. En ambos casos, lograron completar exitosamente el proceso de peptización, obteniendo soluciones coloidales de nanopartículas. Es importante destacar que existen algunos factores que afectan de manera directa a la hidrólisis, destaca uno de ellos el cual se describe a continuación.

1.3.2.1.2 Parámetros que influyen en la hidrólisis

Efecto del catalizador: pH

El catalizador es fundamental en el proceso de Peptización, comenzando su influencia en la hidrólisis. Su principal función es ajustar el nivel de pH, ya que no todas las cerámicas

son estables en todo el rango de pH. Antes de utilizar catalizadores básicos, es importante examinar la solubilidad o el diagrama de especies predominantes según el pH. Además, en catalizadores básicos, los grupos hidroxilo pueden participar en la reacción de hidrólisis.

Cantidad de agua: Efecto de concentración

Siempre se usa una cantidad abundante de agua, siendo determinante en la reacción de hidrólisis. A medida que aumenta la cantidad de agua, los precursores metálicos se hidrolizan más rápidamente. A veces, debido al volumen de los precipitados, parte del precursor metálico no se hidroliza de inmediato, lo que aumenta la posibilidad de una hidrólisis parcial y condensación antes de la hidrólisis completa, resultando en partículas más grandes.

1.3.2.2 Peptización

La Peptización es una fase esencial que sigue a la precipitación de hidróxidos metálicos en partículas durante la reacción de hidrólisis. En esta etapa, un coloide coagulado experimenta una transformación hacia un estado disperso. Inicialmente, la descomposición de los conglomerados de partículas se inicia mediante agitación mecánica, donde los iones H^+ o OH^- interactúan con la superficie de las nanopartículas, generando cargas positivas o negativas, respectivamente. La repulsión electrostática resultante contribuye a la desintegración de los aglomerados.

Una vez completada esta fase, el sistema se vuelve translúcido debido al menor tamaño de partícula obtenido. La estimación del tiempo de Peptización suele realizarse mediante inspección óptica, aunque se han implementado esfuerzos para cuantificar mediante técnicas como la difracción láser y la dispersión de luz. Estas técnicas permiten medir el tamaño de las partículas y la luz transmitida en función del tiempo, proporcionando una comprensión más detallada del proceso.

Dos momentos distintivos durante este proceso son el tiempo de transición, que marca el inicio de la descomposición de los conglomerados y la transición de un coloide inestable a uno estable (aunque esto pueda requerir tiempos de síntesis más prolongados), y el tiempo de peptización, que se refiere al momento en el cual las partículas alcanzan su tamaño mínimo y máxima estabilidad. En resumen, se pueden identificar tres fases claves en la evolución del tamaño de las partículas a lo largo del tiempo durante el proceso de peptización [1].

1. La separación de grupos grandes de partículas en el rango micrométrico se debe principalmente a la agitación mecánica y la temperatura durante la síntesis. Mientras estos grupos estén presentes, no se observan cambios significativos en las propiedades ópticas.
2. Las propiedades ópticas cambian drásticamente y rápidamente a medida que las partículas pasan de ser grandes (micrométricas) a pequeñas (nanométricas). Se identifica un punto de transición en la curva de retrodispersión, marcando el momento en que el sistema puede evolucionar sin agitación mecánica.
3. Finalmente, las propiedades ópticas y el tamaño de las partículas alcanzan un estado constante, indicando la estabilidad del sistema. El tiempo necesario para llegar a esta condición se llama tiempo de peptización. Este tiempo varía según diferentes factores de síntesis, y la combinación de métodos puede acelerar este proceso.

Aumentar la temperatura en un sistema se reconoce comúnmente como un medio para incrementar la movilidad de átomos, moléculas y partículas, generando una mayor energía cinética y, por ende, acelerando el proceso de peptización. Sin embargo, cabe destacar que el uso de temperaturas elevadas puede tener efectos diversos, ya que, aunque acelera la cinética del proceso, también puede llevar a la estabilización del sistema en estados alternativos, como una mayor aglomeración de partículas. Esta complejidad se atribuye a la capacidad de la temperatura para proporcionar la energía necesaria para vencer la repulsión de la doble capa que podría mantener a las partículas dispersas.

Un estudio realizado por Xu et al. [26] proporciona ejemplos ilustrativos. En este caso, se caracterizaron soluciones coloidales (sols) de TiO_2 y ZrO_2 que fueron peptizadas a dos temperaturas distintas: 80 °C y temperatura ambiente. Curiosamente, las partículas en los sols peptizados a 80 °C eran hasta 10 veces más grandes que las peptizadas a temperatura ambiente. A pesar de este aumento en el tamaño de partícula, el tiempo de peptización a 80 °C fue de 10 horas, mientras que a temperatura ambiente se extendió a tres días, según la inspección visual simple.

Resultados similares se observaron en otra investigación liderada por Colomer et al. [27], donde el aumento de la temperatura de 25 a 50 °C resultó en un aumento del tamaño de partícula de 13 a 30 nm y en una disminución del tiempo de peptización de 97 a 9 horas.

En el caso específico de los sols de Nb_2O_5 [28], se destacó que a 65 °C el sol no experimentaba peptización, mientras que a 35 y 50 °C, el proceso se completaba en 5 y 4 días, respectivamente. Los autores atribuyeron la falta de peptización a 65 °C a la

evaporación del agua, que, al generar una mayor presión de agua debido a las condiciones cerradas, intensificaba las interacciones entre las partículas, promoviendo la aglomeración y/o inhibiendo la peptización.

Adicionalmente, diversos estudios han informado de tiempos de peptización más cortos a temperaturas más altas. Algunos investigadores también han optado por extender el tiempo de peptización con el propósito de ajustar las características de los nanopulvos [16,17]. Este fenómeno ilustra la complejidad de la relación entre la temperatura y el proceso de peptización, que va más allá de una simple aceleración cinética y se ve influenciado por diversas interacciones y condiciones específicas de cada sistema [1].

1.4 Antecedentes

Los materiales semiconductores son aquellos que tienen una conductividad eléctrica intermedia entre los conductores (como los metales) y los aislantes (como el vidrio) (Ver figura 5). Estos materiales tienen una banda de energía estrecha, lo que significa que los electrones no pueden moverse libremente a través del material, pero pueden ser excitados para saltar hacia la banda de conducción y así conducir electricidad. La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores se puede controlar mediante la adición de impurezas, un proceso conocido como dopaje. Los semiconductores son ampliamente utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos, como diodos, transistores y celdas solares. Ejemplos comunes de semiconductores incluyen silicio [29], germanio [30], arseniuro de galio [31] y el ZnO [32,33,15].

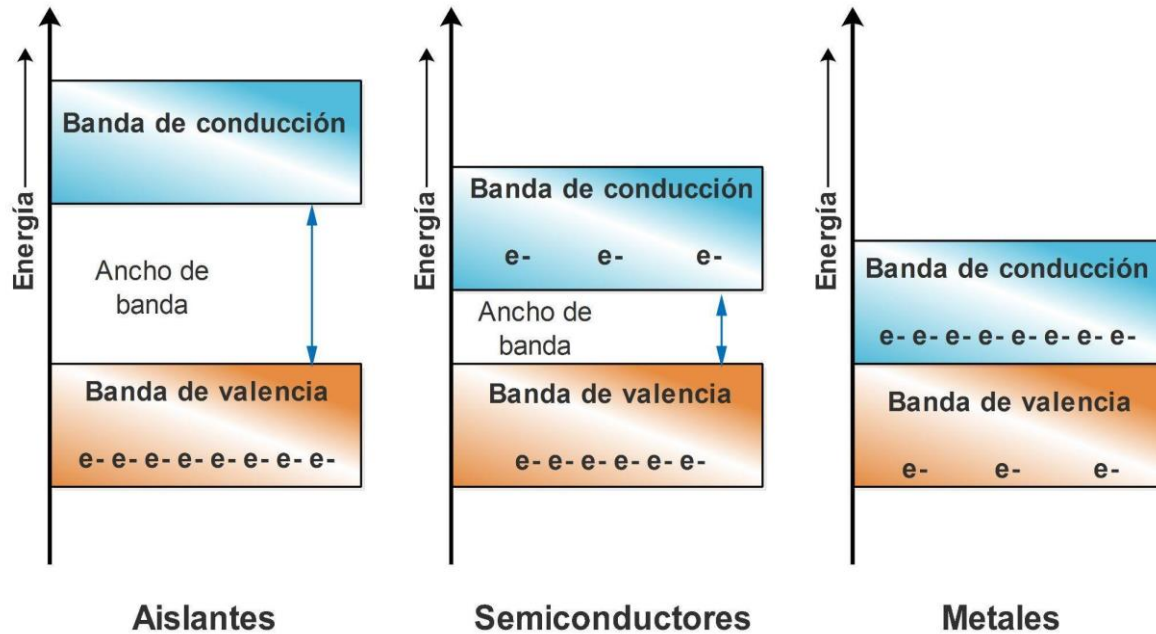


Figura 1.5 Diagrama de bandas (Conductor, semiconductor y aislante)

ref. sección imágenes (3)

Como ya se mencionó anteriormente existen diversos óxidos que se clasifican como semiconductores, entre ellos se menciona al ZnO él es un compuesto químico formado por zinc y oxígeno. El zinc es un elemento químico que se encuentra en la naturaleza y es extraído principalmente de minerales de zinc, como la esfalerita (también conocida como blenda). Estos minerales se encuentran en depósitos geológicos y se extraen mediante procesos mineros.

Una vez extraído el zinc, puede ser procesado para obtener diferentes compuestos químicos como el ZnO, sulfato de zinc ($ZnSO_4$), cloruro de zinc ($ZnCl_2$), sulfuro de zinc (ZnS), acetato de Zinc ($Zn(CH_3COO)_2$), nitrato de Zinc ($Zn(NO_3)_2$).

Generalmente el ZnO es un compuesto químico que se presenta en forma de cristales blancos (polvo blanco). En su forma más común este material es inoloro e incoloro, es conocido por su apariencia similar a la del polvo de talco o al almidón, en el área farmacéutica es usado como componente en los protectores solares y en polvos faciales, debido a sus propiedades absorbentes de la radiación ultravioleta (UV) y protectoras de la piel. Sumado a ello como es un compuesto versátil, este se utiliza en diversas aplicaciones

industriales, como en la fabricación de caucho, cerámica, pinturas, productos farmacéuticos, productos electrónicos y más.

En términos de estructura cristalina, el ZnO puede presentar varias formas, siendo la forma más común la estructura cristalina de tipo wurtzita como se mencionó anteriormente. A nivel nanométrico, el ZnO puede formar nano cristales y nanopartículas con propiedades ópticas y electrónicas únicas debido a su tamaño reducido algunas de ellas pueden ser 0D, 1D y 2D los cuales engloban a los puntos cuánticos, nanopartículas y las películas ejemplos de ellos se muestran en la figura 6.

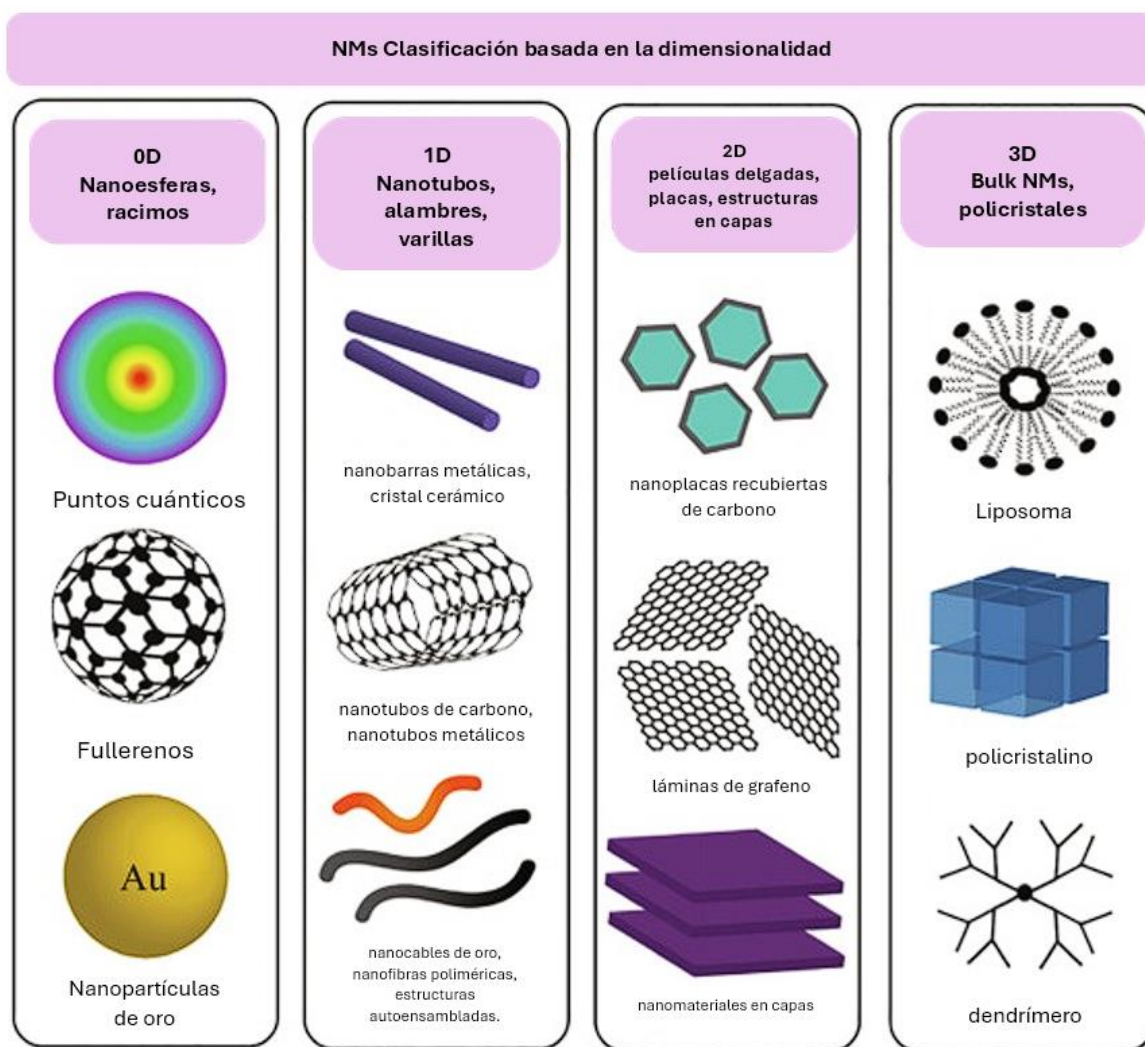


Figura 1.6 NMs Clasificación basada en su dimensionalidad.

ref. sección imágenes (4)

El ZnO es un material multifuncional con propiedades físicas y químicas únicas, como una gran estabilidad química, un elevado coeficiente de acoplamiento electroquímico, una amplia gama de absorción de radiaciones, una gran foto estabilidad y un amplio espectro de absorción de radiaciones y una notable fotoestabilidad [32,34]. Está clasificado como semiconductor de la familia II-VI en la tabla periódica [35], en la ciencia de los materiales y tiene una amplia gama de aplicaciones potenciales en diversas industrias, como la del caucho, la farmacéutica, la cosmética, la textil, la electrónica y la electrotecnia, y la fotocatalisis. El ZnO también se utiliza ampliamente en la producción de diversos tipos de medicamentos, sustancias dermatológicas contra la inflamación y el picor, y pastas dentales. También se utiliza en cremas solares por su capacidad para absorber la radiación UVA y UVB [14,36,37].

Su covalencia se sitúa en el límite entre los semiconductores iónicos y covalentes. Su banda de energía es de 3,37 eV [14,35,38], y una energía de enlace de 60 meV, y estabilidad en aspectos térmicos y mecánicos a temperatura ambiente, han despertado el interés por sus perspectivas de aplicación en electrónica, optoelectrónica y tecnología láser [33,15,8].

Las propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas del ZnO le confieren utilidad como sensor, convertidor, generador de energía y fotocatalizador especialmente en la producción de hidrógeno [39,40]. Su adopción en el sector cerámico se debe a su dureza, rigidez y notable constante piezoeléctrica [14]. Además, su biocompatibilidad, baja toxicidad y biodegradabilidad han despertado el interés por su integración en la biomedicina y los sistemas ecológicamente conscientes como ya mencionó en un párrafo anterior [38,41,42].

Los métodos químicos más comunes para preparar ZnO incluyen el proceso mecánico, químico, la precipitación controlada, el método sol-gel, el método solvotérmico e hidrotérmico [33], el método que utiliza el entorno de emulsión, micro emulsión, y la síntesis coloidal [8,14,43].

Por ejemplo, *Grasza y su equipo [44]* obtuvieron cristales puros de óxido de zinc mediante el crecimiento desde una fase gaseosa utilizando diferentes gases y temperaturas. Estudiaron cómo la superficie de los cristales cambia cuando interactúa con el aire, el oxígeno y el zinc gaseoso. Encontraron que al calentar el gas de zinc produce una superficie más suave, mientras que el gas de arsénico deteriora la superficie. Además, observaron que la porosidad de la superficie aumenta con la temperatura y el tiempo de calentamiento.

Wei y su equipo [45] produjeron una capa delgada de óxido de zinc mediante un método llamado deposición por láser pulsado, utilizando polvo y cerámica de ZnO. Descubrieron que la mejor capa se obtiene a 700 °C con polvo de ZnO y a 400 °C con cerámica de ZnO.

Zhao y su equipo [46] usaron un método de pirólisis de aerosol para obtener partículas ultrapuras de ZnO. Descubrieron que el proceso de descomposición del precursor de zinc ocurre entre 210 y 250 °C.

Hu y su equipo [47] produjeron varillas de ZnO utilizando un proceso sonoquímico y calentamiento por microondas. Encontraron que estos métodos son eficientes y no requieren surfactantes, lo que los hace adecuados para aplicaciones a gran escala en electrónica y optoelectrónica. Además, sugirieron que el método sonoquímico podría usarse en el futuro para sintetizar estructuras unidimensionales de otros óxidos metálicos.

1.5 Técnicas de caracterización

En el vasto campo de la caracterización de materiales, existe una amplia gama de técnicas diseñadas para cuantificar propiedades que escapan a la capacidad de medición convencional, especialmente cuando se trata de nanopartículas. En este contexto, es imperativo emplear equipos especializados que permitan realizar mediciones precisas y específicas.

El avance acelerado en el ámbito de los nanomateriales ha generado la necesidad de desarrollar nuevas técnicas de caracterización. Estas técnicas son esenciales para obtener datos precisos, los cuales son fundamentales para diversas investigaciones en diversos campos. Cada técnica de caracterización evalúa aspectos particulares de los materiales, y, en consecuencia, requiere equipos específicos diseñados para cumplir con sus objetivos particulares [48].

En esta sección, nos enfocaremos en cuatro técnicas específicas que se utilizarán en el presente trabajo los cuales involucran la determinación de las características de estructura, tamaño, morfología, composición y emisión. Exploramos los equipos asociados a cada técnica, abordaremos la teoría subyacente que fundamenta el cálculo de los datos, discutiremos la información proporcionada por cada técnica y examinaremos cómo cada equipo realiza la caracterización de los materiales en cuestión en forma general. Este análisis detallado nos permitirá comprender a fondo la utilidad y aplicabilidad de estas técnicas en el estudio y caracterización de nanopartículas del presente trabajo de tesis.

1.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica (ver imagen 1.7) es utilizada en el análisis de materiales sólidos, para estudio de sus estructuras, esta técnica se basa en el análisis de la muestra y su emisión de rayos X, esta técnica mide el espacio entre las capas del material que se está estudiando, para la DRX, el cual está en función de la intensidad de difracción que muestre el material, midiéndose respecto del ángulo 2θ , esta difracción mostrará un patrón que servirá para poder conocer sus propiedades estructurales. [49]

El espaciado que tenga el material será calculado, además de que el material tendrá cierta disposición atómica que le permitirá dar difracciones características, así es como un equipo determina sus características, el equipo trabaja en un rango de 5° a 80° theta.

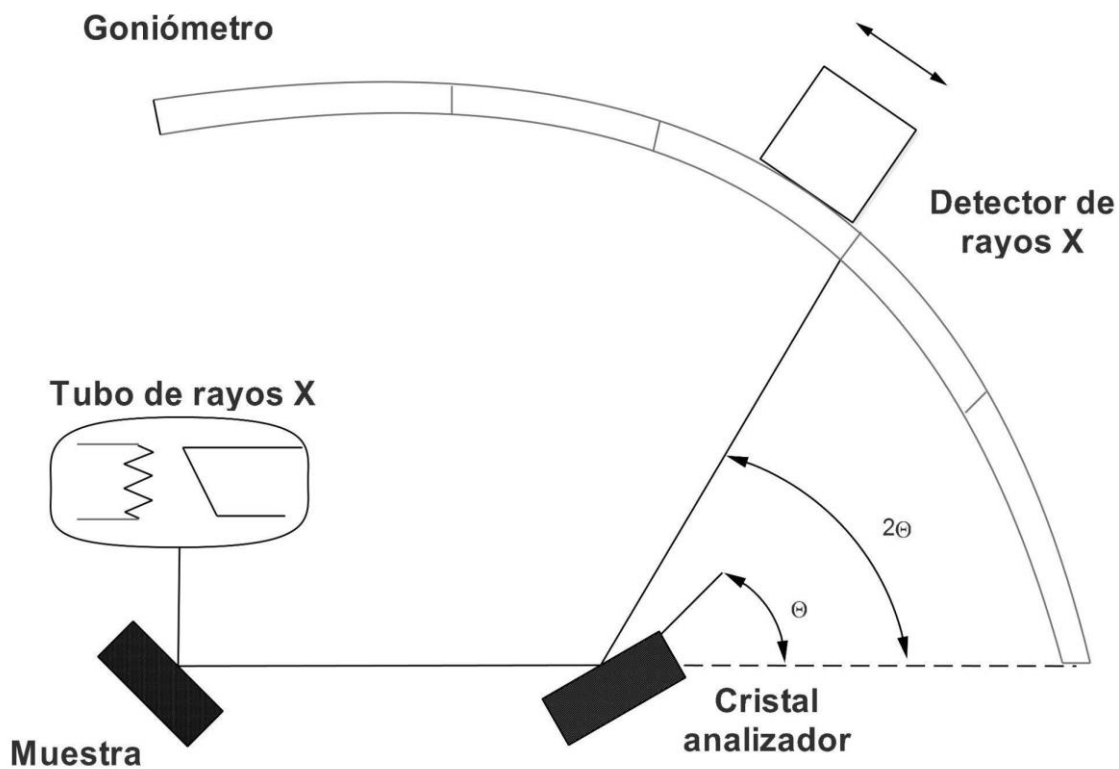


Figura 1.7 Parte interna de un equipo de DRX

ref. sección imágenes (5)

Las ventajas de utilizar la difracción de rayos X en la caracterización de materiales son [49]:

- Identificación rápida y precisa de materiales cristalinos desconocidos.
- Preparación de muestra mínima y no destructiva.

- Interpretación de datos relativamente sencilla.
- Capacidad para caracterizar materiales cristalinos, policristalinos y amorfos.
- Disponibilidad de estándares para miles de sistemas de materiales.

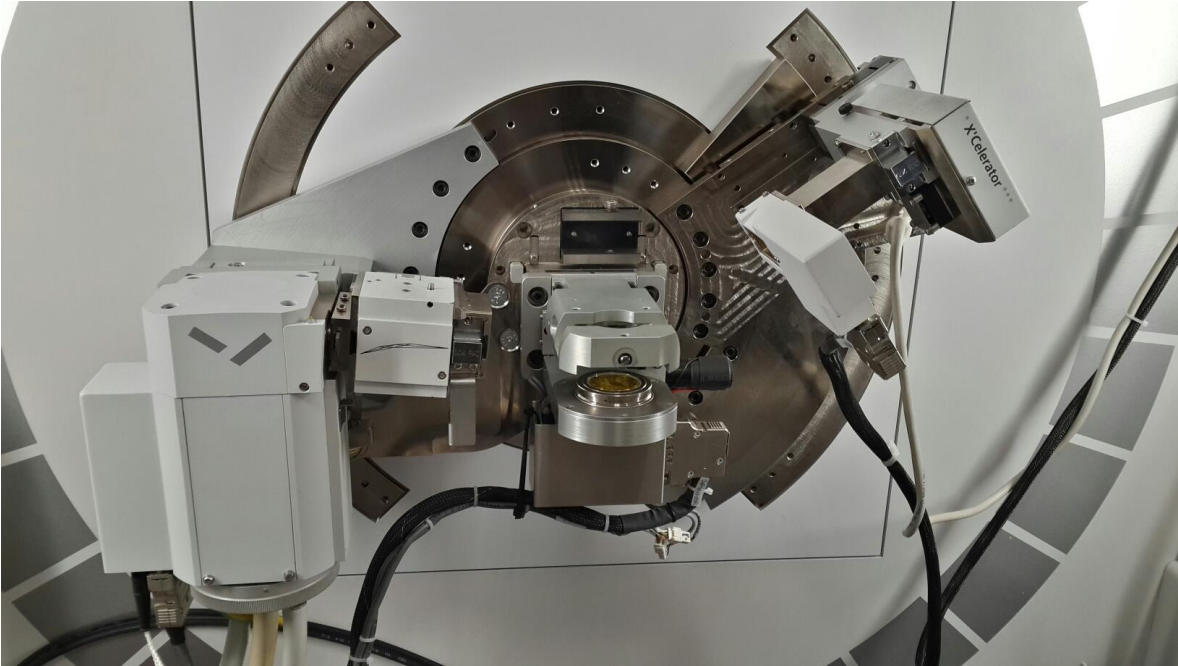


Figura 1.8 Equipo de DRX

ref. sección imágenes (6)

Con el fin de enfatizar la importancia de esta técnica, se mencionan algunos trabajos referentes al ZnO, donde esta técnica se ha utilizado, por ejemplo, el trabajo de Nagar et al. (2020) [16] se enfoca en la exhaustiva evaluación de los patrones de difracción de rayos X de nanoestructuras de ZnO, destacando su consistencia con los estándares de la fase hexagonal de wurtzita, según los registros JCPDS. La meticulosa observación de picos definidos revela una cristalinidad efectiva en las nanoestructuras de ZnO, siendo especialmente pronunciado el pico asociado al plano (102), indicando una marcada orientación cristalina en dicha dirección. De manera complementaria, se identifica un pico a un ángulo de Bragg de 45 grados, atribuido a una fase desconocida de ZnO presente en la muestra obtenida. Este hallazgo subraya la complejidad intrínseca de la nanoestructura y plantea la posibilidad de la existencia de una fase adicional durante el proceso de crecimiento.

La variación en la intensidad de los picos relacionados con los planos (100), (110) y (201) revela disparidades en los grados de cristalinidad en estas direcciones específicas. Se destaca una baja intensidad en estos planos en comparación con el pico (102), respaldando la hipótesis de un crecimiento preferencial en la estructura de wurtzita de las nanopartículas de ZnO.

En resumen, el minucioso análisis de los patrones de difracción de rayos X proporciona valiosa información acerca de la estructura cristalina de las nanoestructuras de ZnO. Se confirma la presencia de la fase hexagonal de wurtzita y se plantea la sugerente posibilidad de una fase desconocida durante el proceso de crecimiento, enriqueciendo así la comprensión de la complejidad de estas nanoestructuras [16].

Como menciona Delice et al. (2019) [17] Las nanopartículas de ZnO exhiben varios picos de difracción que pueden ser identificados como ZnO hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red $a = 3.244 \text{ \AA}$, $c = 5.1904 \text{ \AA}$. No se detectaron picos de difracción correspondientes a Zn, $Zn(OH)_2$ u otras fases de ZnO, lo que indica que se formaron nanopartículas puras de ZnO con una fase hexagonal de wurtzita. Sin embargo, el patrón de difracción de las muestras de ZnO tratadas térmicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos muestra un pequeño pico a $2\theta \sim 44.5^\circ$, que corresponde al portamuestras y no tiene relación con la fase hexagonal del ZnO.

Es importante destacar que las intensidades de los picos de Bragg de las muestras de ZnO tratadas térmicamente son agudas y estrechas en comparación con las nanopartículas de ZnO recién preparadas, confirmando la alta calidad cristalina y el aumento en el tamaño de partícula de la muestra tratada térmicamente [17].

El ZnO sintetizado mediante el método de sol-gel, muestra perfiles de pico y ángulo de difracción 2θ correspondientes a esta fase, indicando que el nano polvo se sintetizó a partir de acetato de zinc, además se examinaron ángulos de 20° a 80° , y se identificaron picos distintivos de ZnO que concuerdan con datos previamente publicados (ficha JCPDS n° 36-1451) [15,34].

En la figura 1.9 se presenta un patrón de difracción de rayos X reportado en la literatura, con picos correspondientes al ZnO y de algunas impurezas debidas al método de obtención [50].

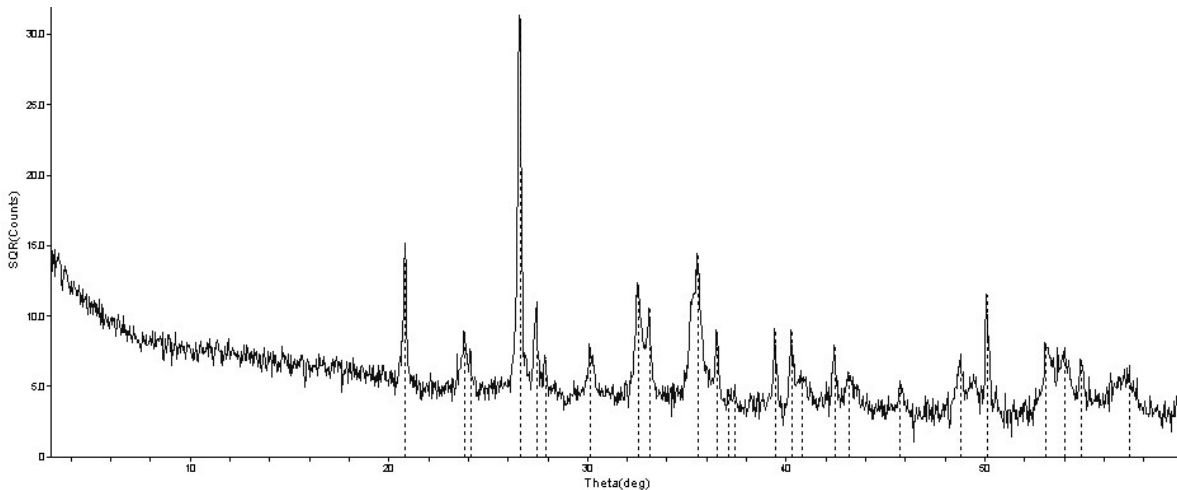


Figura 1.9 Ejemplo de una gráfica de DRX.

ref. sección imágenes (7)

El difractograma de partículas de ZnO, tanto las preparadas como las tratadas térmicamente, se obtiene mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación 1.1 Ley de Bragg

Donde, n es un entero, λ es la longitud de onda de la radiación $Cu K\alpha 1$, d es el espaciado interplanar y θ es el ángulo de difracción.

El tamaño del cristal y la anchura del pico pueden ser relacionados utilizando la ecuación de Scherrer [39].

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 1.2 Ecuación de Scherrer

Donde K es un número que casi siempre es igual a 1 (principalmente 0.9), d_{hkl} es el tamaño de los cristalitos, λ es la longitud de onda de los rayos X usada (1.54 Å cuando la fuente es cobre para generar los rayos X), θ es la mitad del ángulo en la posición del pico observado o ángulo de Bragg. La fórmula de Scherrer se aplica específicamente a muestras en polvo cuando el tamaño de los cristales es muy pequeño, en la escala nanométrica [39].

1.5.2 Microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM)

La técnica High Resolution Scanning Electron Microscopy (HRSEM por sus siglas en inglés) es una técnica avanzada de microscopía que permite obtener imágenes detalladas de muestras a una escala nanométrica. A diferencia de la microscopía óptica, que utiliza luz visible, la HRSEM utiliza haces de electrones para generar imágenes de alta resolución (ver imagen 1.11). Esta técnica es especialmente útil para estudiar la morfología superficial de una amplia gama de muestras, como materiales biológicos, sintéticos y semiconductores, proporcionando imágenes detalladas de la topografía de la muestra a una escala muy pequeña como se muestra en la imagen 1.11. La HRSEM se utiliza en diversos campos de investigación y desarrollo, como la ciencia de materiales, biología celular, nanotecnología y ciencias de la vida, donde la visualización de estructuras a escala nanométrica es crucial para comprender mejor las propiedades y el comportamiento de los materiales y muestras biológicas [51].



Figura 1.10 Microscopio electrónico de barrido.

ref. sección imágenes (8)

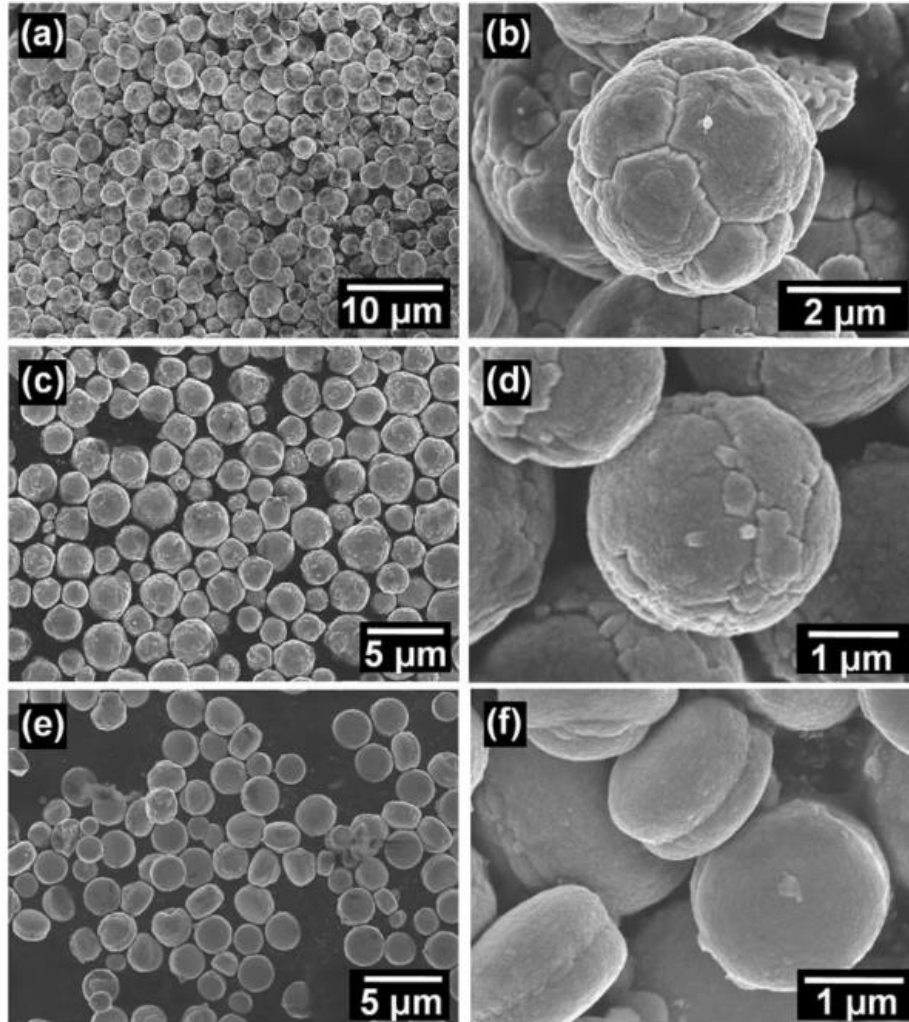


Figura 1.11 Imágenes de SEM de las estructuras de ZnO formadas en una solución de 0.01 M de acetato dihidratado de zinc, 0.16 M de amoníaco-agua y x M de ácido cítrico a 90 °C durante 1 h: (a) y (b) $x = 0.00025$; (c) y (d) $x = 0.001$; (e) y (f) $x = 0.005$.

ref. sección imágenes (9)

1.5.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El Espectrómetro de Dispersión de Energía (EDS) constituye una valiosa herramienta para examinar los rayos X a nivel microscópico, permitiendo obtener rápidamente el análisis completo del material a través de los rayos X de interés en breves lapsos de tiempo, un espectro característico es presentado en la figura 1.12. Guardar cada espectro completo es fundamental para futuras evaluaciones de la composición del material, lo que ofrece la oportunidad de detectar componentes inesperados, especialmente dentro de estructuras microscópicas complejas. Aunque el detector tiene una alta eficiencia en un cierto rango de

energía, su resolución energética relativamente limitada puede complicar la distinción de picos de baja energía (detección de elementos de baja energía). La identificación de elementos desconocidos se simplifica al examinar la distribución de picos según su energía. Es crucial analizar los espectros de elementos simples para reconocer los patrones de picos y mejorar la resolución de los elementos desconocidos, una tarea que habitualmente no abordan los sistemas automáticos de análisis cualitativo [52].

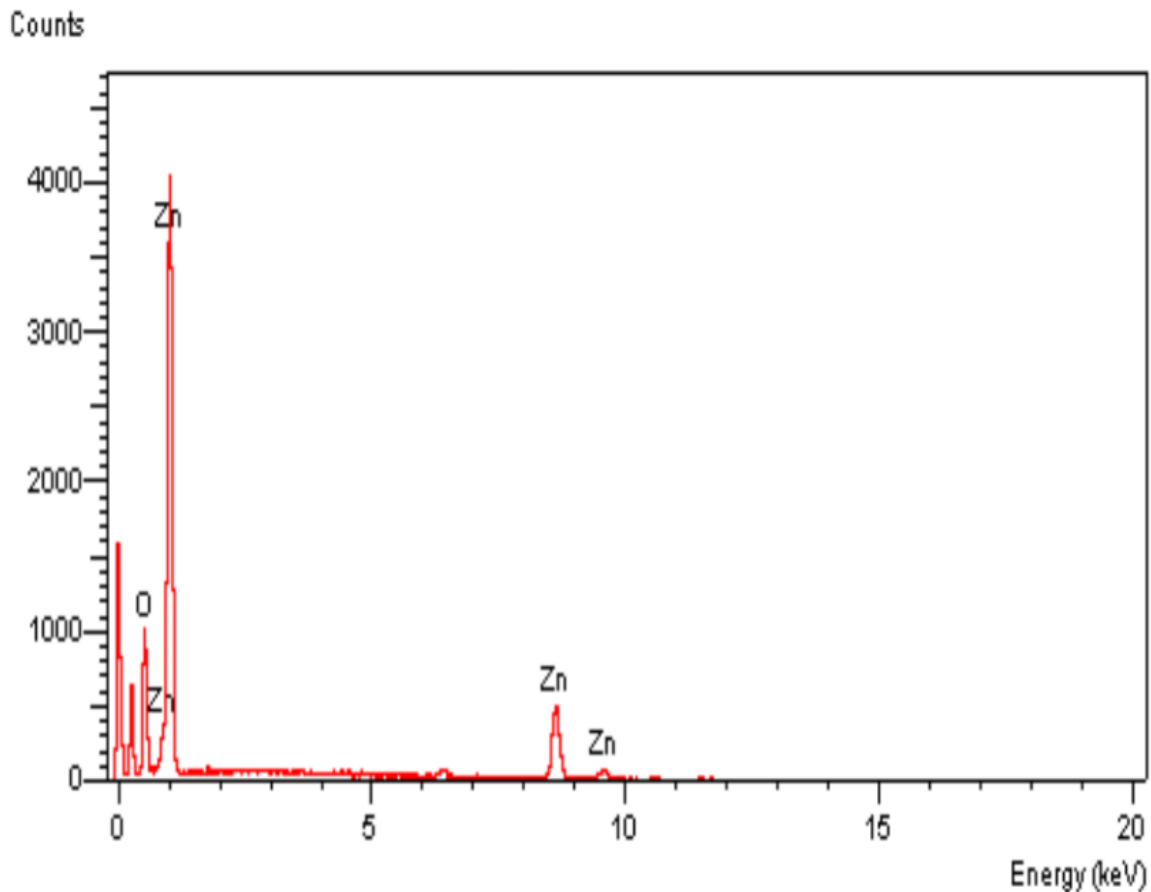


Figura 1.12 Gráfico de EDX del nano-polvo de ZnO utilizando Acetato de Zinc como precursor.

ref. sección imágenes (10)

Según se puede apreciar en la Figura 1.12, como indico Goldstein et al. (2003), los resultados revelan una baja presencia de impurezas. Teóricamente, se espera que la proporción de masa estequiométrica de zinc y oxígeno sea del 80.3% y 19.7% [53], respectivamente. La composición del zinc es mayor que la encontrada en el nano-polvo de ZnO sintetizado. Este resultado coincide con la investigación realizada por Tarwal et al. (2011), quienes afirmaron que el nano-polvo de ZnO es prácticamente estequiométrico [34].

1.5.4 Fotoluminiscencia (FL)

Otra técnica que nos permite analizar profundamente al material es la FL, el cual es un fenómeno en el que los materiales emiten luz después de ser excitados por una fuente de energía, como la luz. Se utiliza en la investigación para estudiar las propiedades ópticas asociadas a sus características eléctricas intrínsecas de los materiales. Este método proporciona información sobre la estructura de bandas electrónicas, la presencia de impurezas, defectos, y su correlación con la eficiencia de emisión de luz del material. Es una técnica no destructiva y requiere poca preparación de la muestra, lo que lo hace ampliamente aplicable. Sin embargo, su eficacia depende de la capacidad del material para emitir luz eficientemente y de la fuente de excitación del equipo de FL y con ello relacionado al ancho de banda del material, lo que puede limitar su uso en algunos casos [54].

Dado que hay diferentes métodos para sintetizar cristales de ZnO, los materiales que se obtienen pueden variar mucho en su tamaño y morfología, desde unos pocos nanómetros hasta algunos milímetros. Esto significa que las propiedades ópticas también pueden cambiar considerablemente [8,55].

La luminiscencia de las nanoestructuras de ZnO, tanto individuales como en conjunto, ha sido objeto de muchos estudios, cuando miramos el espectro de fotoluminiscencia típico del ZnO nanoestructurado, vemos dos cosas importantes: una parte que emite luz en la región ultravioleta debido a los excitones, que son como "paquetes" de energía, y otra parte que emite luz verde, relacionada con defectos en la estructura del material como se puede observar en la figura 1.13.

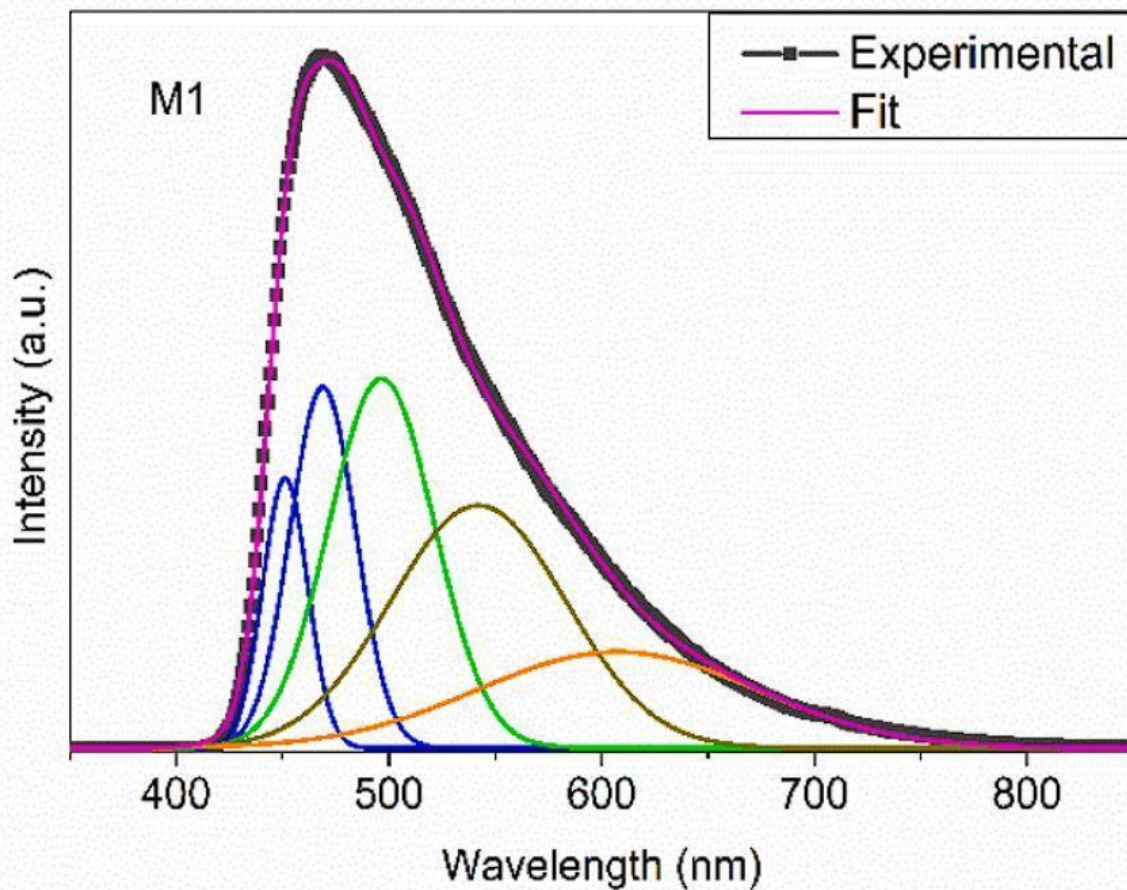


Figura 1.13 Espectro PL de ZnO de zumo de limón deconvolucionado (M1)

ref. sección imágenes (11)

La energía necesaria para crear los excitones en el ZnO es bastante alta a través de la fuente de excitación, lo que significa que incluso a temperatura ambiente el material puede seguir emitiendo luz. Esto nos permite estudiarlo incluso a diferentes temperaturas. Además, podemos utilizar la relación entre las intensidades de estas dos partes del espectro para entender mejor cómo interactúan los defectos intrínsecos en el material y cómo afectan la emisión de luz.

Sin embargo, en las nanoestructuras de ZnO, donde la superficie es muy importante en comparación con el volumen del material, la situación se vuelve más complicada. Las imperfecciones en la superficie pueden interferir con la forma en que el material emite luz ya que algunos defectos pueden actuar como centros de recombinación no radiactivas cercanos a la banda de conducción (trampas), lo que hace que el estudio de la fotoluminiscencia en estos casos sea un poco más desafiante [55].

Una vez presentada de manera general las técnicas utilizadas en este trabajo de tesis para el análisis del material obtenido en la siguiente sección nos enfocaremos en explicar brevemente el procedimiento experimental el cual fue optimizado para la obtención de las nanopartículas coloidales de ZnO.

Capítulo 2: Desarrollo experimental

Para la síntesis de ZnO (ver diagrama 2.1), se emplean como reactivos el Acetato de Zinc (ZnAc) y el Ácido Cítrico (AC) al 99.5% como precursores, utilizando Etanol como solvente.

Las concentraciones usadas fueron 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 M para AC, y 0.3 M para ZnAc, en un volumen de 0.05 L (50 ml) de solvente. La concentración de ZnAc se mantuvo constante, mientras que se varió la concentración de AC para observar los cambios en la obtención de ZnO.

Para determinar la cantidad necesaria de ZnAc y AC, se realizaron cálculos basados en el volumen a utilizar, la molaridad deseada y el peso molar de ZnAc y AC.

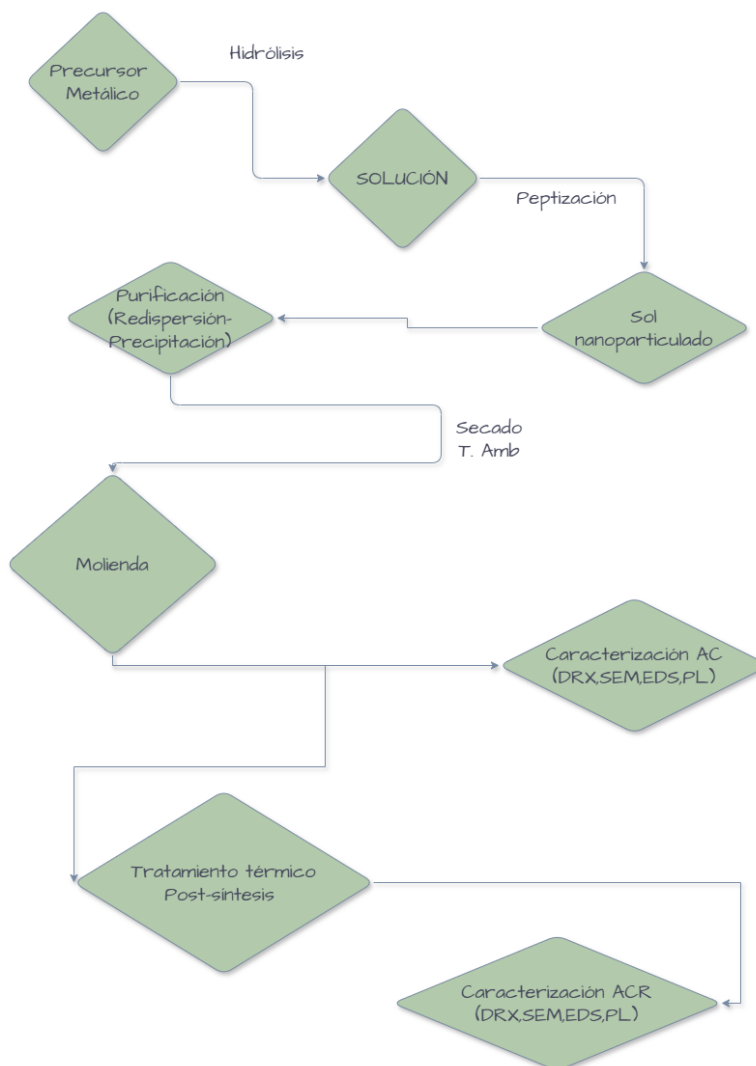


Diagrama 2.1 Proceso coloidal (Propuesto)

2.1 Equipos

Los siguientes equipos se utilizarán en la síntesis y purificación.

Para las mediciones:

- Balanza
- Espátula
- Probeta de 100 ml

Síntesis:

- Matraz con doble entrada
- Soporte universal
- Parrilla
- Condensador de Graham
- Bomba de agua
- baño maría (como medio de calentado)
- parrilla con Agitador magnético

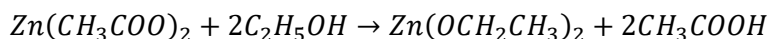
Para la purificación

- Centrífuga
- Tubos Eppendorf
- Pipeta de plástico

2.2 Etapas del proceso de síntesis (Propuesta)

La síntesis de ZnO se lleva a cabo en cuatro etapas sucesivas, que combinan reacciones ácido–base, formación de complejos y descomposición térmica.

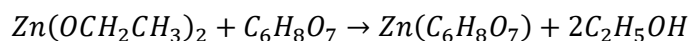
Etapa 1 – Alcoholólisis del acetato de zinc



Ecuación 1 Etapa Hidrólisis

El acetato de zinc reacciona con etanol, generando etóxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OEt})_2$) y ácido acético como subproducto. Esta reacción es favorecida bajo calentamiento leve o medio básico.

Etapa 2 – Reacción del etóxido con ácido cítrico (disuelto en etanol)

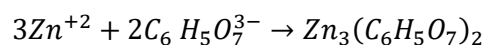


Ecuación 2 Etapa Peptización

El etóxido de zinc actúa como una base fuerte y reacciona con el ácido cítrico, desplazando los grupos –OH del metal. La reacción ocurre en medio etanólico, donde el etanol actúa como disolvente, y genera un citrato de zinc monometálico con liberación de etanol.

Después de la formación inicial del citrato de zinc monometálico en la etapa 2, este compuesto no actúa como subproducto, sino como intermediario clave. Bajo condiciones adecuadas de pH, temperatura y concentración, las especies de $ZnC_6H_5O_7$ interactúan entre sí y con otros iones Zn^{2+} para formar complejos polinucleares más estables.

Etapa 3 – Formación del complejo citrato de zinc trimetálico

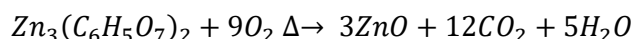


Ecuación 3 Etapa Formación del complejo citrato de zinc trimetálico

Bajo agitación y calentamiento suave, los citratos metálicos individuales pueden reorganizarse para formar un complejo más estable de citrato de zinc trimetálico. Este complejo es precursor directo del ZnO en la etapa térmica.

Etapa 4 – Descomposición térmica del citrato de zinc

Tipo de reacción: Reacción de combustión controlada / pirólisis



Ecuación 4 Etapa Calcinación

Finalmente, el complejo de citrato de zinc se somete a un tratamiento térmico, donde ocurre la descomposición oxidativa. Se eliminan los componentes orgánicos en forma de CO_2 y H_2O , mientras que el zinc permanece como óxido de zinc (ZnO), producto final de la síntesis.

2.3 Síntesis

Para la síntesis primero ensamblamos los equipos, iniciando por colocar dentro de una campana de extracción, un soporte universal, después sobre de su base colocamos la parrilla, y la conectamos y la encendemos para que empiece a calentar (ver figura 2.1).

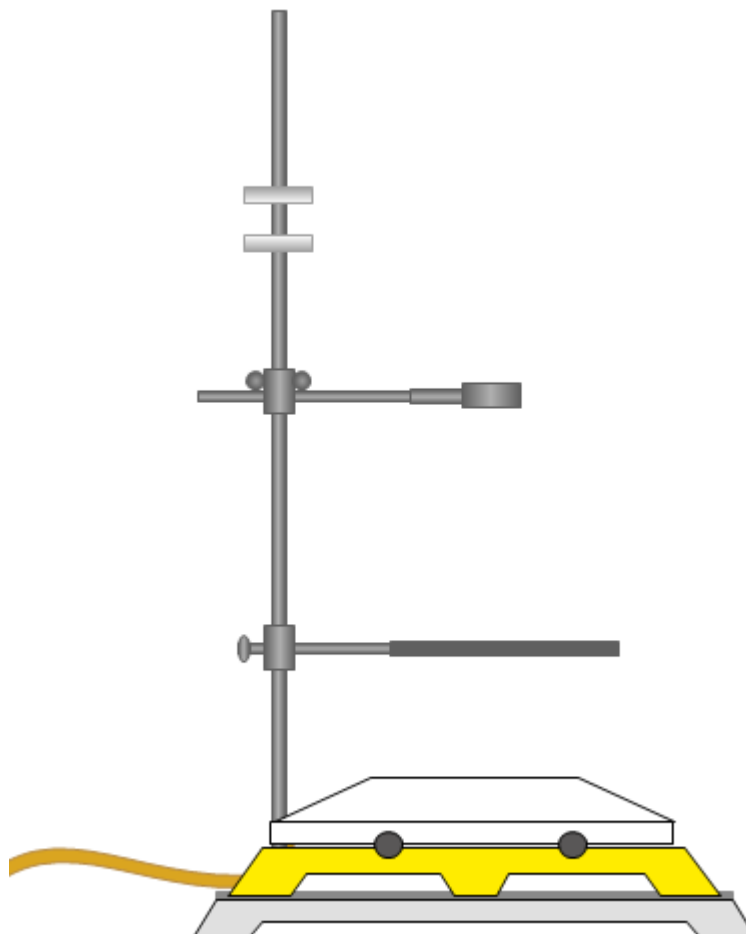


Figura 2.1 Ensamble de soporte universal y parrilla.

Para que se logre la síntesis del ZnO se necesita que la reacción se mantenga dentro de un rango de temperatura de 70 °C, utilizaremos un recipiente de vidrio llenado al 35% de baño maría como se muestra en la figura 2.2, para que el calor que emite la parrilla cubra la mayor área superficial posible del matraz y el calor por lo tanto sea lo más constante posible, así que deberemos de estar monitoreando constantemente que la temperatura alcance ese valor, y que no lo sobrepase fijándose a un valor correspondiente a la parrilla.

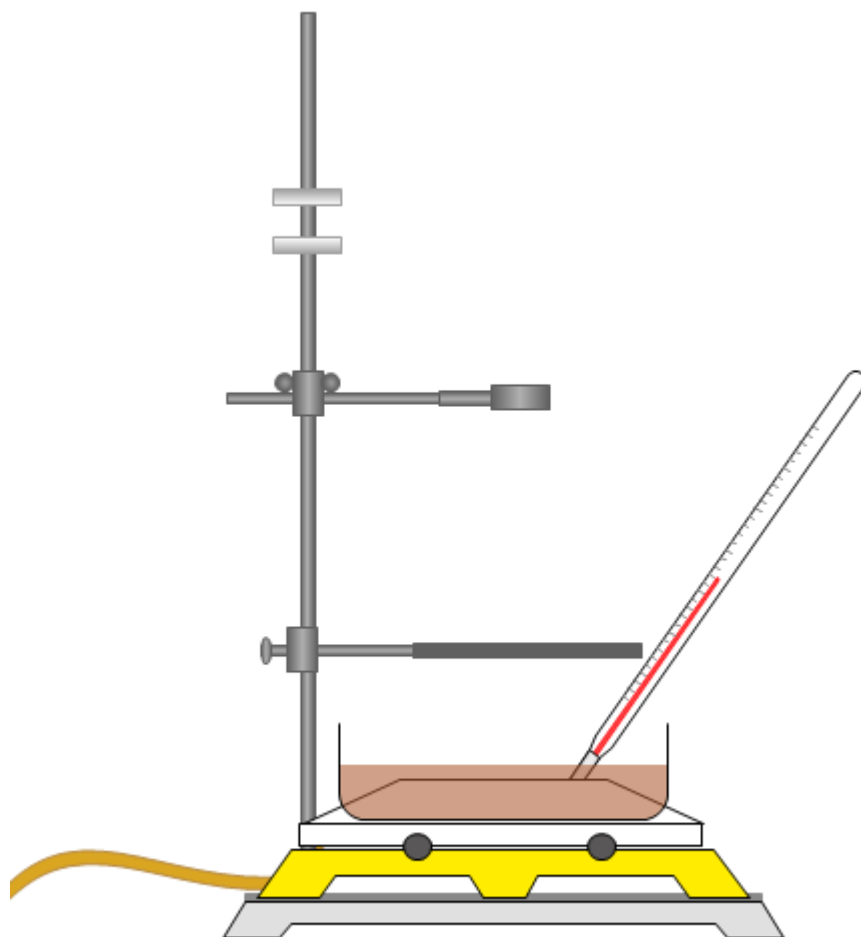


Figura 2.2 Calentamiento del aceite a la temperatura requerida.

Para la parrilla del laboratorio que utilizaremos para estas síntesis, ya previamente la caracterizamos para conocer la temperatura y tiempo estimado en la que esta mantiene al aceite en el rango de temperatura deseada, en este caso es a 120 °C (valor nominal del equipo) por 30 minutos.

En lo que se calienta el baño maría, se procede a colocar el sistema de enfriamiento de la síntesis, en el soporte con unas pinzas sujetaremos el condensador de Graham, para fluido de enfriamiento utilizamos agua a temperatura ambiente; para ello, en una tina pequeña la llenamos con agua y colocamos la bomba con su salida conectada con una manguera de hule a la entrada del condensador que está en la parte de abajo, y su salida que sería la parte superior conectada a una manguera que desembocara en la tina para la recirculación, como se muestra en la figura 2.3.

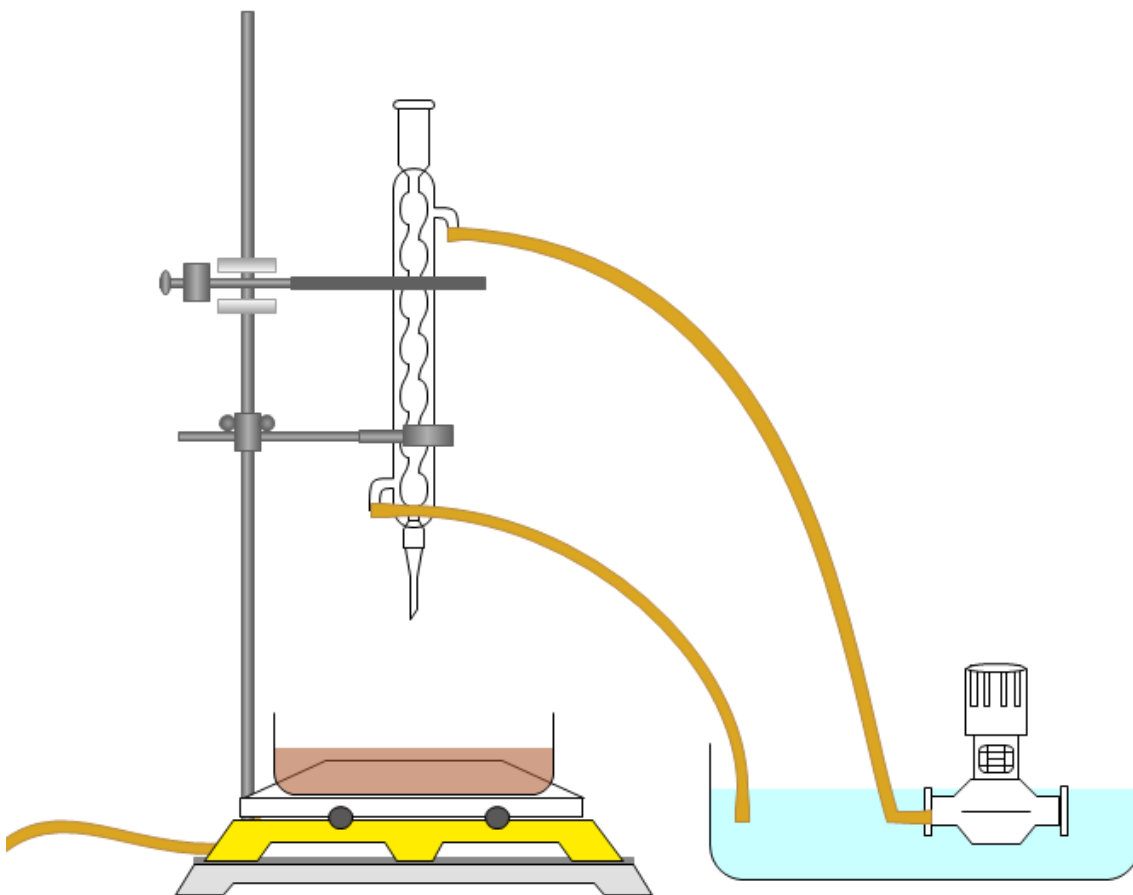


Figura 2.3 Ensamble condensador y bomba de agua.

Una vez colocado todo el sistema, procedimos a pesar los reactivos empezando con el Acetato de Zinc (ZnAc), como ya se mencionó anteriormente la molaridad del ZnAc se mantuvo constante.

En una probeta medimos el volumen de 50 ml de etanol y lo vertimos en el matraz con doble entrada, en el mismo matraz metimos un agitador magnético y vaciamos el ZnAc ya pesado, una de las entradas del matraz la tapamos con un corcho (la entrada lateral), ver figura 2.4, la solución procedimos a colocarla dentro del recipiente de vidrio con aceite.

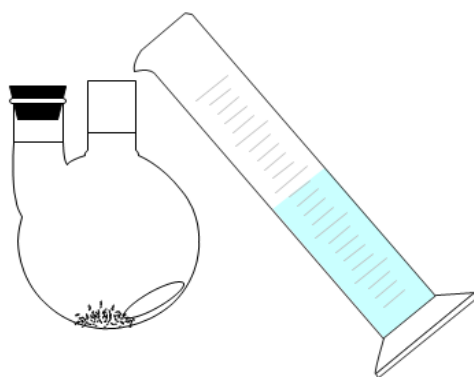


Figura 2.4 Preparación de solución ZnAc y etanol.

El momento que la solución de ZnAc, entra en contacto con el aceite como se muestra en la figura 2.5, se tomó el tiempo, ya que la solución se encontraba en constante agitación, a una temperatura constante 70 °C, durante 1 hora; posteriormente, se pesó el AC necesario para la síntesis, y en un matraz independiente se vació 50 ml de etanol y el AC, y lo agitamos hasta que el soluto se disuelve.

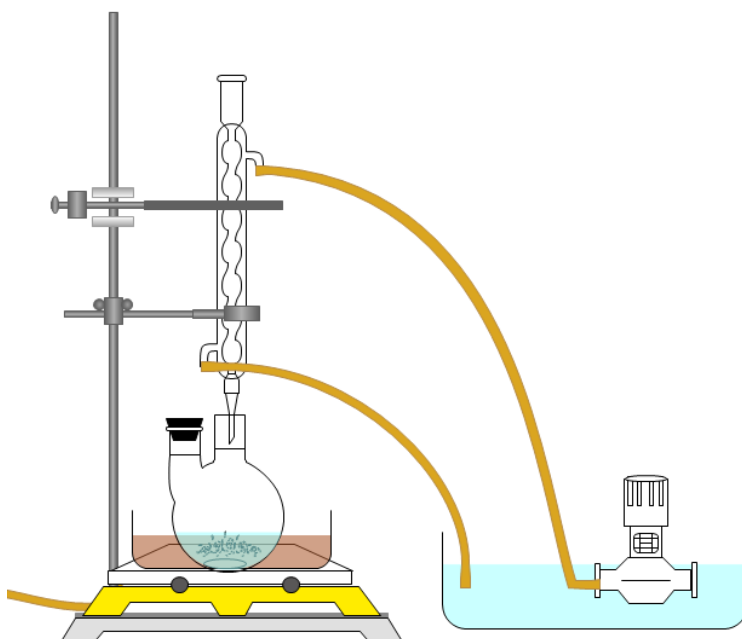


Figura 2.5 Inicio de síntesis (ensamble final).

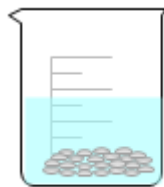


Figura 2.6 Preparación de solución A.C. y etanol.

En el momento que haya transcurrido la hora (disolución del ZnAc) inmediatamente se agregó con un embudo por la segunda entrada del matraz de la síntesis la solución de AC (figura 2.7), la reacción se llevó a cabo durante 30 minutos; al agregar el AC se notó un cambio en la apariencia de la mezcla tomando un color blanco y esta se ve más espesa.

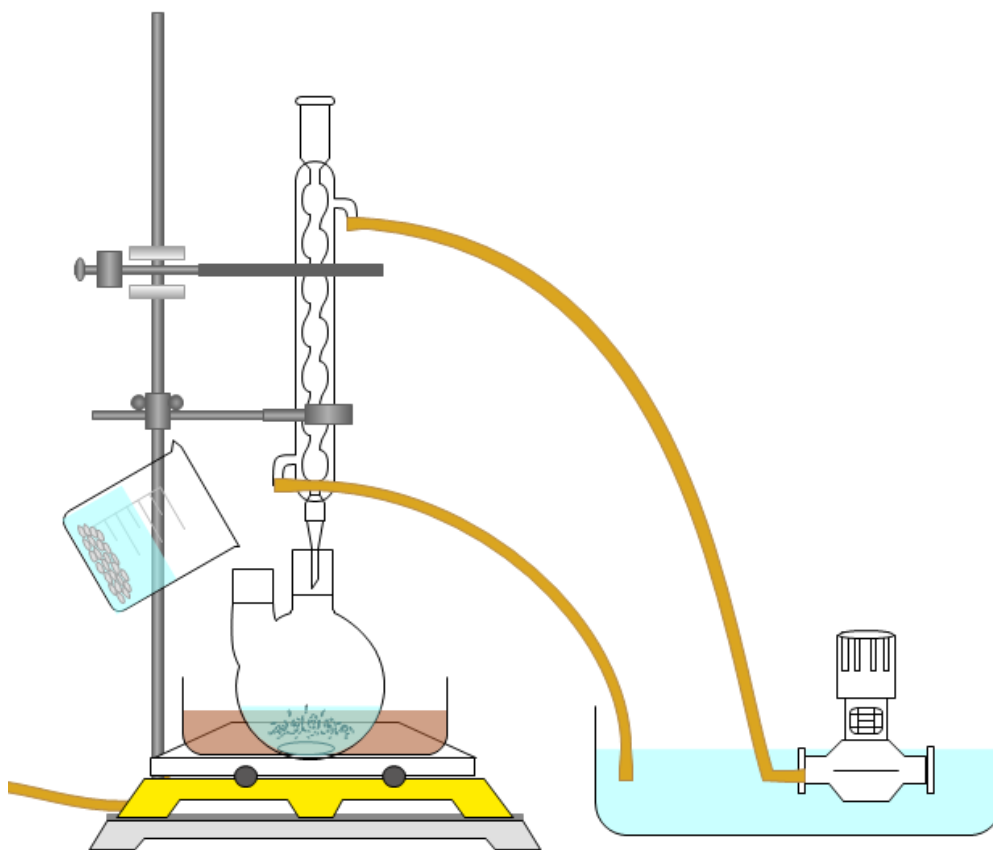


Figura 2.7 Incorporación de la solución A.C. al AcZn.

Cuando ya se cumplieron los 30 minutos, retiramos lo más rápido posible el matraz del baño maría, para que así nos aseguramos de que la reacción ya no continúe, y no exista

transferencia de calor, lo dejamos en un soporte para que enfríe un poco (ver figura 2.8), para continuar con la siguiente etapa.

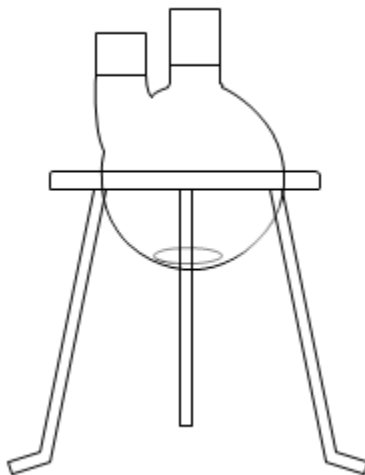


Figura 2.8 Reposo de la solución obtenida de la síntesis.

2.4 Reducción de solvente y purificación

Para esta etapa necesitaremos 10 tubos eppendorf y una centrifugadora, así que empezamos por llenar los tubos hasta la línea superior de la solución obtenida de la síntesis, esto con ayuda de una pipeta plástica, así como se observa en la figura 2.9.

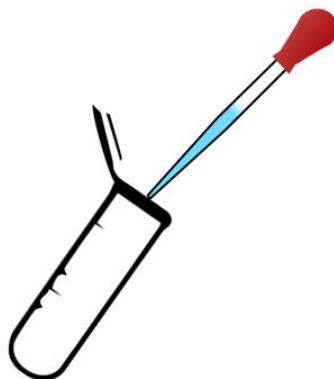


Figura 2.9 Llenado de tubos eppendorf con solución resultante de síntesis.



Figura 2.10 Colocación de tubos eppendorf en la centrifugadora.

Cuando ya se realizó la anterior acción para los 10 tubos, los ingresaremos a la centrifugadora, que se tuvo que programar previamente a una velocidad de 10,000 RPM, con un tiempo de 5 minutos, después de que la centrifugadora termino de detener por completo su ciclo, retiramos los tubos notando que, el soluto se separó del solvente, esto gracias a la fuerza centrífuga, al fondo del tubo quedara el producto que es de color blanco y en la parte superior el solvente; lo que sigue es que con una pipeta retiramos la mayor cantidad de solvente del tubo, sin tocar el ZnO, hicimos esto con todos los tubos.

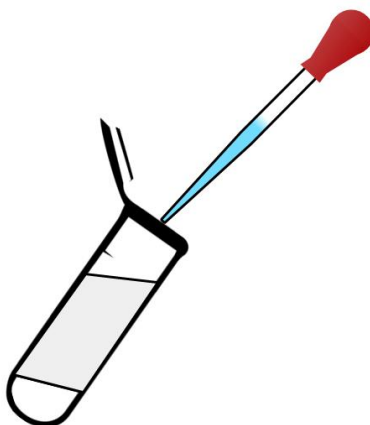


Figura 2.11 Extracción de solvente.

Cuando ya habíamos retirado el solvente a todos los tubos, de nuevo se rellenará con la misma solución de la síntesis, esto sin haber retirado el ZnO que está en el fondo del tubo, y se repetirá el mismo procedimiento de ingresarlo a la centrifugadora y el retiro de solvente,

hasta que la solución se acabe. Todas las muestras obtenidas serán etiquetadas con las letras AC, seguidas de un número en orden a su concentración de A.C. utilizado.

Al finalizar todo este proceso de purificación se realizó un tratamiento post-síntesis que se detalla a continuación.

2.5 Tratamiento térmico

Este tratamiento térmico como lo dice su nombre es un procedimiento que se llevó a cabo en un horno para calcinar los polvos resultantes de la purificación, esto con la intención de observar si existe algún cambio significativo en sus propiedades con respecto a las que no reciban este tratamiento es por ello que las muestras secadas a temperatura ambiente se dividieron en dos partes, unas se conservan y se almacenaron etiquetados como AC y las otras se llevaron a su postratamiento.

Para reconocer estos ejemplares de los demás, se etiquetan con las letras ACR (recocidas). Para comenzar, se utilizó un pequeño recipiente donde se deposita la muestra (polvos obtenidos de la síntesis AC), como se muestra en la figura 2.12. Esta se introdujo cuando el horno alcanzó una temperatura de 700 °C, por lo que fue necesario controlar el tiempo. Después de tres horas, con mucho cuidado y utilizando un gancho, se retiró el recipiente del horno y se dejó reposar sobre una superficie resistente al calor.

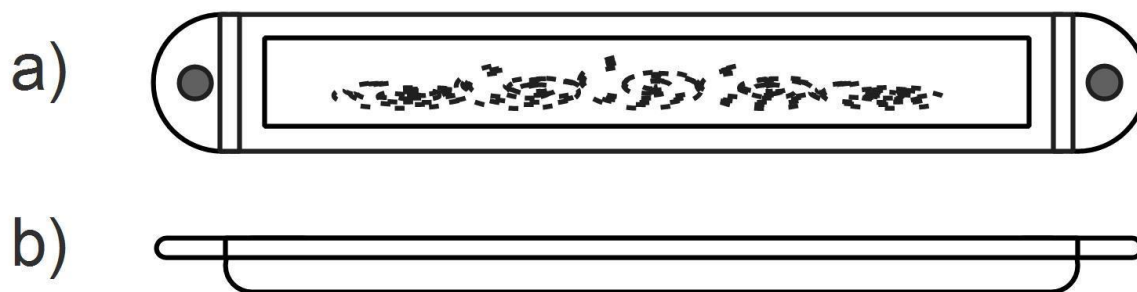


Figura 2.12 Recipiente donde se colocará la muestra, y será depositado en el horno, a) vista superior, b) vista lateral.

Debemos de observar que el polvo con el tratamiento térmico debe de tener un color blanco, para finalizar, con ayuda de un mortero, se molieron los polvos, se almacenó en un recipiente con tapa y se etiquetó para proceder con las caracterizaciones pertinentes.

Capítulo 3: resultados y discusión

3.1 Análisis estructural y determinación del tamaño promedio de cristal (DRX)

Una vez obteniendo el material, a través de la ruta de síntesis propuesta en este trabajo, usando los reactivos mencionados en la parte experimental, es necesario tener la certeza que el producto obtenido corresponde al material deseado, en este caso es el ZnO, ya que, a través de la reacción química propuesta de manera teórica, existe la certeza de que si fuera efectiva esta síntesis.

Una manera de corroborar esta hipótesis es a través de la técnica DRX, el cual como ya se mencionó es una técnica no destructiva y rápida. A través del patrón obtenido en la muestra AC1 la cual corresponde a una concentración de 0.3 y 0.1 M de ZnAc y AC respectivamente.

Para la muestra obtenida de la síntesis y secada a temperatura ambiente después del proceso de purificación figura 3.1a sin tratamiento térmico, se puede observar que el patrón de difracción presenta características del tipo amorfas ya que algunos picos no se pueden apreciar de forma tan clara y estas presentan una intensidad de ruido bastante alta, lo cual nos daría a suponer que dicha muestra aún contiene una gran cantidad de intermediarios y/o subproductos y no es posible la identificación clara de si existe el ZnO en dichos polvos.

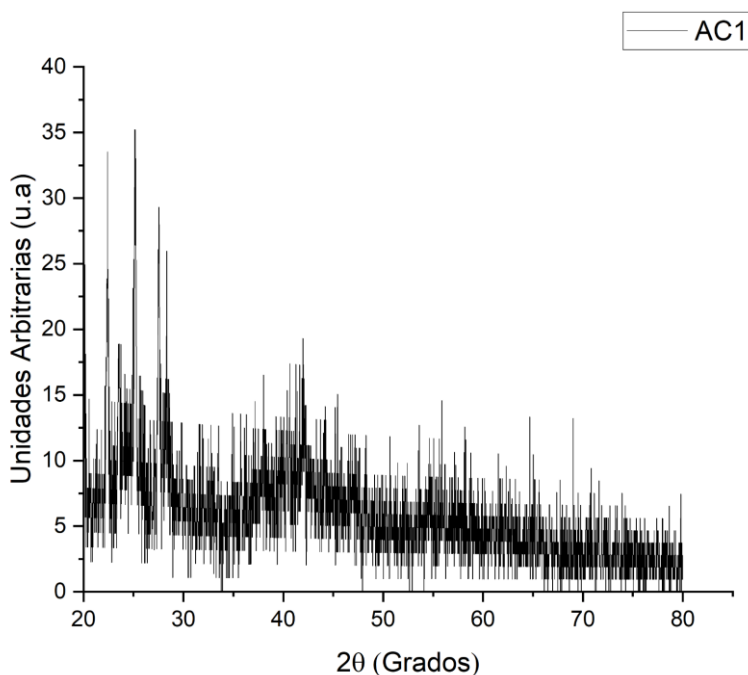


Figura 3.1a AC1 DRX

Posterior a este análisis, la muestra se somete a un tratamiento térmico (AC1R) a una temperatura de 700 °C, con la finalidad de eliminar dichos subproductos y si es posible el poder recrystalizar a dicha muestra, con ello poder estudiar el efecto de la temperatura en función a la propiedad estructural del ZnO.

A dicha muestra se le realiza de nueva cuenta la caracterización correspondiente (ver figura 3.1b), observando que se obtiene como resultado un difractograma con picos característicos al ZnO con una gran calidad cristalina, sin la presencia de ningún otro pico ajeno a este nanomaterial. Estos picos están identificados como (d,h,l) en las direcciones, (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (202), en 2θ grados 31.7, 34.4, 36.2, 47.5, 56.6, 62.8, 66.3, 67.9, 69.1 y 76.9, los cuales son plenamente identificados a través de la ficha cristalográfica JCPDS 36-1451, con ello podemos deducir que realmente es posible obtener bajo estas condiciones el ZnO con buena calidad y libre de subproductos de reacción.

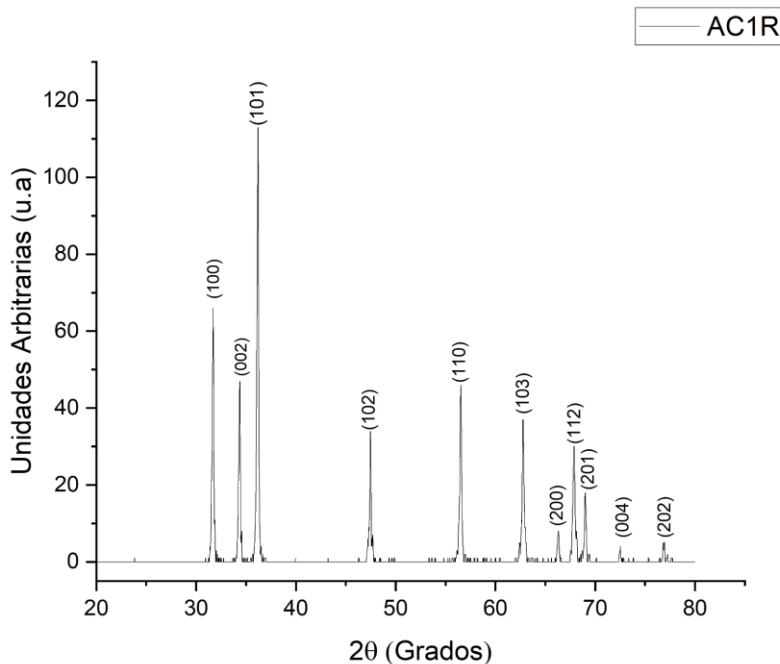


Figura 3.1b AC1R DRX

Pero también con ello y a través del cálculo del FWHM (Ancho Completo a la Mitad del Máximo) se pudo obtener el tamaño promedio del cristal, dichos resultados se resumen en la siguiente tabla 3.1. Estos resultados nos ayudarán a establecer y comparar si existe de

manera específica algún cambio en cuanto estructura y tamaño asociado a las diversas concentraciones de AC y su relación al tratamiento térmico.

AC1R	Posición del pico	FWHM	Tamaño de cristal D (nm)
(100)	31.702	0.4	20.6452
(002)	34.375	0.4	20.7886
(101)	36.198	0.4	20.8940
(102)	47.465	0.4	21.6948
(110)	56.532	0.4	22.5490
(103)	62.769	0.4	23.2639
(200)	66.304	0.4	23.7215
(112)	67.881	0.42	22.7990
(201)	69	0.38	25.3668
(004)	72.517	0.42	23.4567
(202)	76.95	0.38	26.7033

Tabla 3.1 Tamaños de cristal a través de FWHM de la muestra AC1R

Es necesario mencionar que de la figura 3.19 a (AC1), no es posible hacer la determinación de dicho tamaño ya que no es posible identificar ninguno de los picos asociados al ZnO, sin embargo, para el caso de las muestras tratadas térmicamente y utilizando los valores mencionados en la tabla 3.1, se obtuvo un tamaño de cristal promedio de 22.9 nm para AC1R.

Terminada la caracterización de la muestra AC1, procederemos a analizar las propiedades estructurales del AC2, obtenida con el mismo método de síntesis con una variación en la concentración del AC, de 0.1 a 0.2 M, manteniendo constante la concentración de ZnAc, la figura 3.2a nos muestra el resultado obtenido por DRX de los polvos sin uso del tratamiento térmico, la cual presenta el mismo comportamiento que AC1, sin tomar en cuenta la intensidad de los picos, ambas tienen el mismo comportamiento. A pesar de que existió un incremento en la concentración del AC, las muestras siguen presentando una gran cantidad de subproductos y/o intermedios de reacción, que provocan la gran cantidad de ruido en el patrón de difracción, siendo también la característica de un material amorfo, por lo que en esta muestra al igual que en la muestra analizada anteriormente, si existiese la formación de una pequeña cantidad de ZnO la señal que se pudiese obtener en DRX, sería apantallada por los subproductos, por lo que se le realizó el tratamiento térmico manteniendo las mismas condiciones que la primer muestra, para ver el cambio en la misma.

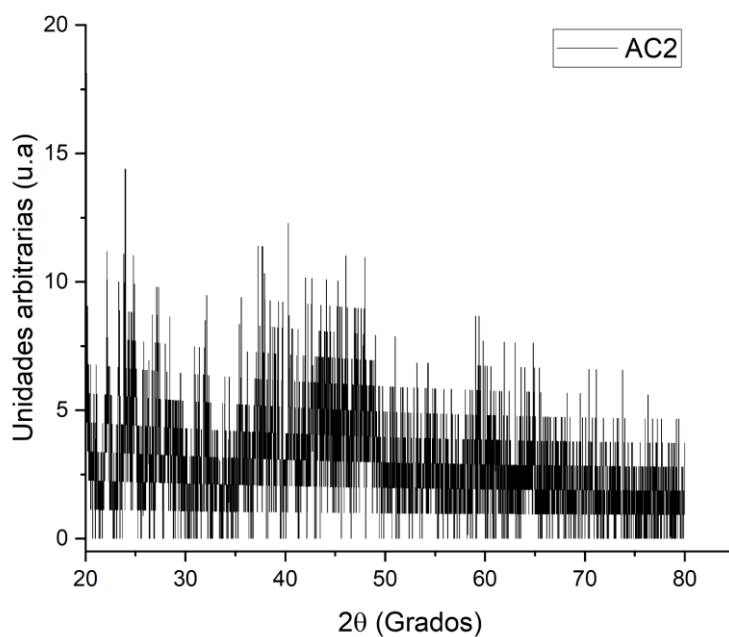


Figura 3.2a AC2 DRX

Posterior al tratamiento térmico, los resultados de la DRX de AC2R muestra que las nanopartículas, ya presentan los picos característicos del ZnO, los cuales coinciden de igual manera al JCPDS 36-5431, en sus respectivos grados como se muestra en la figura 3.2b, también nos indica que nuestra muestra AC2R presenta una buena cristalinidad, así como la nula presencia de subproductos similar a la muestra AC1R.

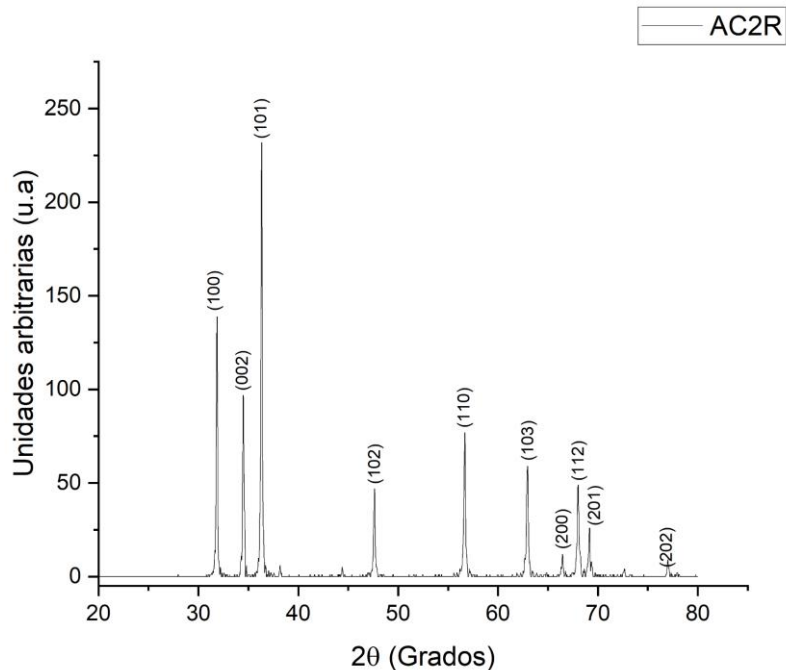


Figura 3.2b AC2R DRX

Al momento de analizar el tamaño de partícula a través de la ecuación Scherrer, en la muestra AC2 es imposible determinarla, ya que no es posible encontrar los picos respectivos del ZnO, mientras que para el patrón que se presenta en la figura 3.2b que corresponde a la muestra AC2R, es posible gracias a lo limpio que se encuentran los picos, en la tabla 3.2, se muestran los valores obtenidos de FWHM, y con ello fue posible obtener el tamaño de partícula promedio que es 24.32 nm.

AC2R	Posición del pico	FWHM	Tamaño de cristal D (nm)
(100)	31.859	0.38	21.7403
(002)	34.489	0.36	23.1055
(101)	36.342	0.38	22.0028
(102)	47.64	0.36	24.1216
(110)	56.674	0.36	25.0711
(103)	62.949	0.36	25.8736
(200)	66.457	0.38	24.9919
(112)	68.015	0.4	23.9579
(201)	69.158	0.4	24.1214
(202)	77.012	0.36	28.1990

Tabla 3.2 AC2R tamaños de cristal

De forma similar se llevaron a cabo las caracterizaciones de la muestra etiquetada como AC3 y AC3R, la muestra anterior al tratamiento térmico tiene el mismo comportamiento respecto a AC1 y AC2, con ello suponemos que presenta similares características composicionales, como podemos observar en la figura 3.3a, la muestra sigue el mismo patrón que las figuras 3.2a y 3.1a, aunque con una diferente intensidad, siendo que estas partículas no tienen o presentan cristalinidad.

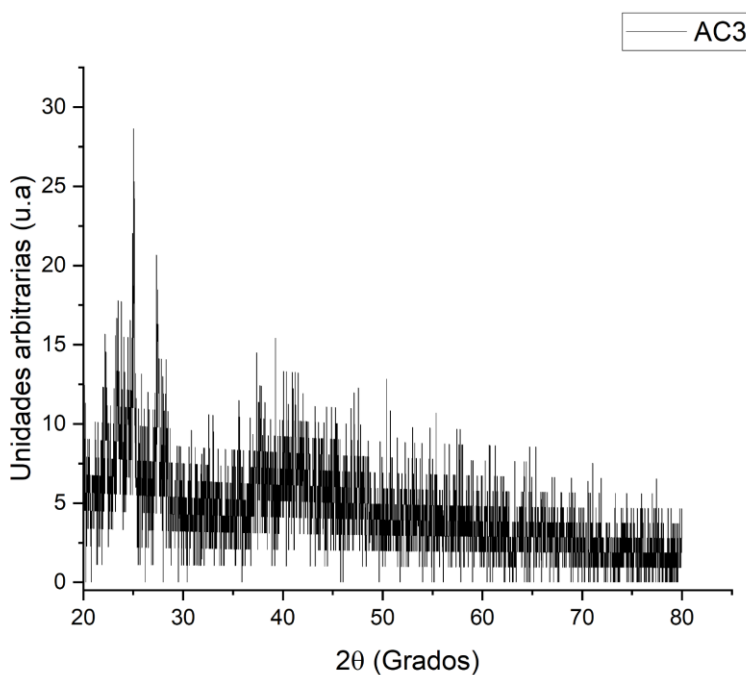


Figura 3.3a AC3 DRX

Esta muestra tiene un incremento en la molaridad del AC, estableciéndose en 0.3 M, y la misma del ZnAc a las dos anteriores. Esta variación no muestra un cambio en el resultado de las partículas previas al tratamiento térmico. Siguiendo con el análisis de la muestra tratada térmico, se puede observar una buena cristalinidad, como se logra apreciar en la figura 3.3b, estos picos fueron comparados con la ficha JCPDS 36-5431, haciendo posible calcular el tamaño de partícula promedio, siendo 22.28 nm, dato que fue obtenido a partir de los FWHM reportados en la tabla 3.3, una vez más el material obtenido posterior al tratamiento térmico, corresponde a una estructura hexagonal tipo wurtzita.

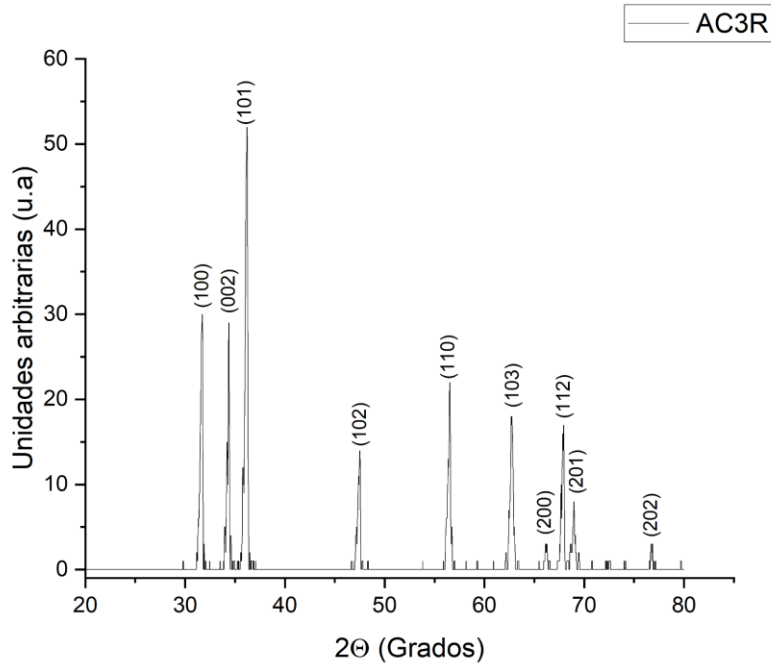


Figura 3.3b AC3R DRX

AC3R	Posición del pico	FWHM	Tamaño de cristal D (nm)
(100)	31.675	0.38	21.7304
(002)	34.38	0.4	20.7888
(101)	36.202	0.4	20.8943
(102)	47.497	0.4	21.6975
(110)	56.516	0.42	21.4736
(103)	62.714	0.44	21.1428
(200)	66.129	0.44	21.5436
(112)	67.859	0.4	23.9359
(201)	68.978	0.42	22.9479
(202)	76.865	0.38	26.6876

Tabla 3.3 AC3R tamaños de cristal

Para finalizar esta sección, se analizará la muestra AC4, partículas obtenidas a partir de 0.3M y 0.4M de ZnAc y AC respectivamente, como se mencionó antes se espera obtener nanopartículas de ZnO, así que analizando la figura 3.4a donde se ve la gráfica de DRX de la misma, donde de la misma manera reporta el mismo comportamiento de las anteriores 3 muestras, siendo partículas amorfas o compuestos intermediarios mezclados 3

con una gran cantidad de subproductos. Deduciendo que a pesar del cambio en la concentración del AC como reactivo y/o agente precursor, no mejora las características de las partículas, previas al tratamiento térmico, siendo que muestran demasiadas impurezas, esto lo podemos decir por la gran cantidad de picos en las 4 caracterizaciones siendo las AC1, AC2, AC3 y AC4.

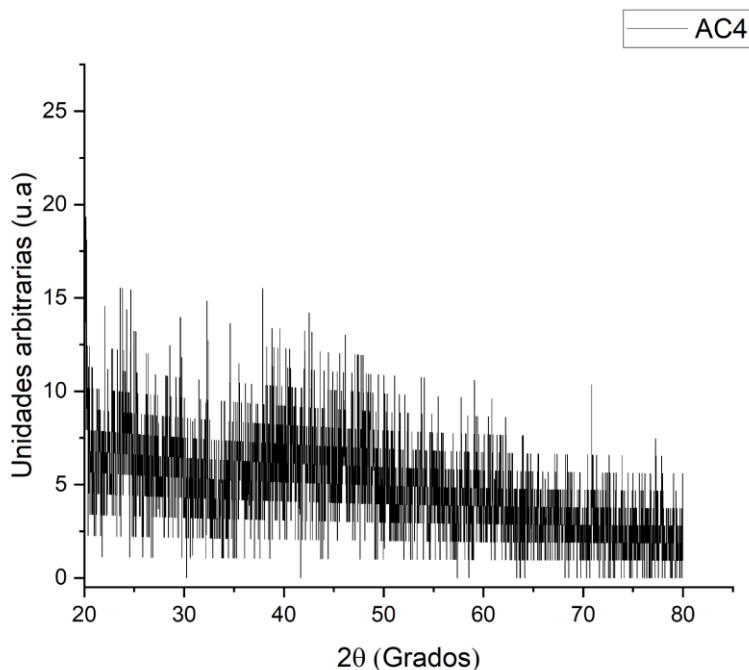


Figura 3.4a AC4 DRX

Continuamos con las partículas AC4R, con el mismo tratamiento térmico realizado a las anteriores 3, con el mismo resultado, en donde la figura 3.4b, nos muestra los picos propios del ZnO presentes en la ficha JCPDS, mismos picos que las anteriores muestras (AC1R, AC2R, AC3R y AC4R), desapareciendo o disminuyendo los indicios de subproductos y/o intermedios, esto mostrándonos un buen resultado, al momento de realizar el tratamiento térmico, indicando que la temperatura como variable, si afecta en la estructura de las nanopartículas.

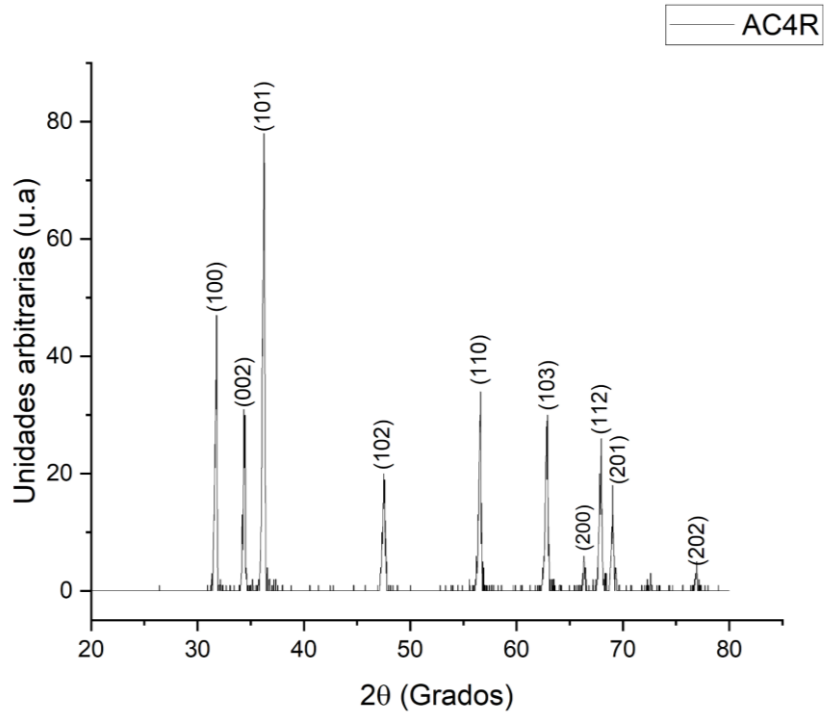


Figura 3.4b AC4R DRX

Con esto en la tabla 3.4, podemos ver los datos obtenidos de la figura 3.4b, donde se registra los FWHM y su tamaño de partícula, siendo el promedio, 24.48 nm.

AC3R	Posición del pico	FWHM	Tamaño de cristal D (nm)
(100)	31.794	0.36	22.9444
(002)	34.446	0.36	23.1028
(101)	36.256	0.36	23.2194
(102)	47.556	0.4	21.7024
(110)	56.588	0.38	23.7420
(103)	62.887	0.38	24.5037
(200)	66.338	0.36	26.3624
(112)	67.949	0.38	25.2090
(201)	69.23	0.4	24.1318
(202)	76.95	0.34	29.8449

Tabla 3.4 AC4R tamaños de cristal

En la tabla 3.5, vemos la comparativa del tamaño promedio de las partículas, como se puede leer, AC3R, es la nanopartícula más grande con un valor de 24.48, y AC4R la más pequeña con un tamaño de 24.36 nm.

Muestra	Tamaño de cristal promedio (nm)
AC1R	22.90
AC2R	24.32
AC3R	22.28
AC4R	24.48

Tabla 3.5 Tamaños promedio de cristal de las 4 muestras

En conclusión, al analizar las muestras mediante esta técnica, las nanopartículas tienen un efecto positivo posterior al tratamiento térmico, mostrando una mejora en su cristalinidad, además de mostrar que, previo al tratamiento térmico las nanopartículas revelan en sus patrones (AC1, AC2, AC3 y AC4) la presencia de subproductos y/o intermedios mismos que se propusieron en los productos de la síntesis. Por lo que podemos decir que las nanopartículas no son en su totalidad ZnO lo cual podría concordar con la reacción química propuesta, con ello podemos mencionar que la temperatura nos permite cristalizar las nanopartículas, permitiendo que los enlaces del citrato de zinc se rompan y así la formación del ZnO pueda llevarse a cabo, situación que podemos confirmar al visualizar los patrones (AC1R, AC21R, AC3R y AC4R), entendiendo que al final si obtuvimos ZnO con una buena pureza.

3.2 Análisis morfológico mediante la Microscopía Electrónica de Barrido

Una vez determinada la estructura y el tamaño de grano para diferentes partículas es necesario hacer el análisis morfológico y de composición de cada una de las muestras con y sin tratamiento térmico, a fin de ver si existe un cambio significativo como en el caso de la difracción de rayos X.

Se obtuvieron micrografías SEM de cada una de las muestras sintetizadas en el presente trabajo de investigación, con y sin tratamiento térmico, como se muestra en la figura 3.5a la cual se refiere a la muestra AC1, no existe una morfología definida, a una escala de 200 nm muestra una forma uniforme la cual podría ser atribuida a la serie de compuestos intermediarios derivados de la reacción propuesta en la ecuación número 2.1, ninguna partícula de forma definida puede ser observada, en comparación a la muestra AC1R la cual es tratada térmicamente (ver figura 3.5b), podemos identificar de manera clara, nanopartículas con un alto grado de cristalización y una dispersión cuasi-homogénea de tamaño, esto podría ser atribuido a que a través del efecto de temperatura nosotros logramos cristalizar el ZnO desde los compuestos intermediarios, suponemos que esta temperatura estamos logrando un arreglo cristalino muy fuerte y obtenemos el ZnO en

forma casi pura, bajo estas características no se logra observar para esta muestra en particular la formación de aglomerados, visualizando una mejora en su morfología a causa de la temperatura a la que se sometió. El proceso de sinterización que se lleva a cabo da lugar a tener partículas policristalinas hexagonales las cuales concuerdan con los resultados obtenidos y analizados en la DRX. Es por ello que para identificar qué tipo de componentes (subproductos) coexisten con estas partículas de manera específica antes y después del tratamiento térmico será necesario realizar un análisis composicional, dicho análisis se discutirá en la siguiente sección.

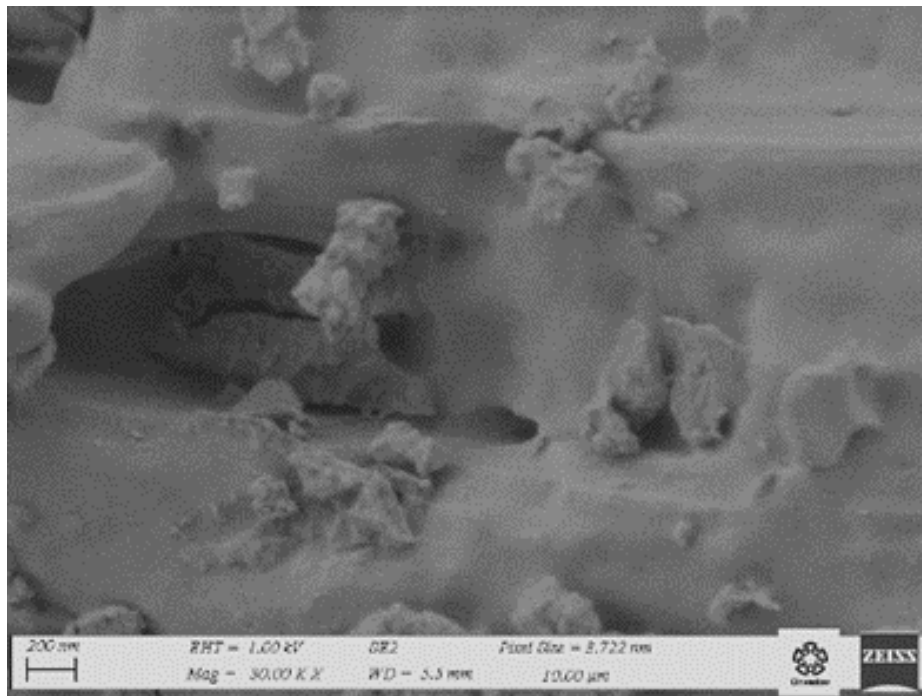


Figura 3.5a Imagen SEM Muestra AC1

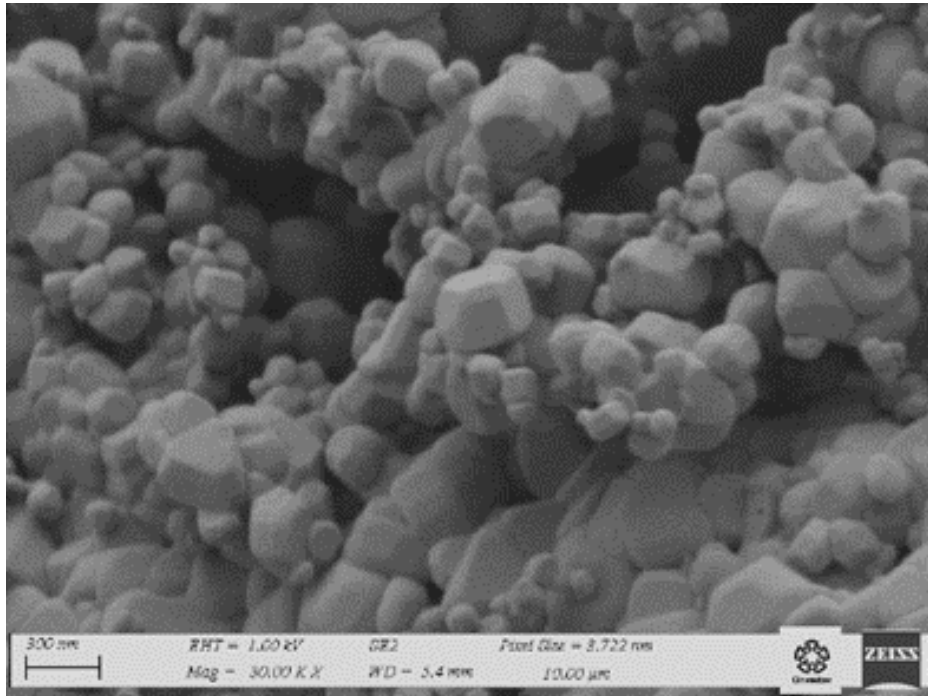


Figura 3.5b Imagen SEM Muestra AC1R

A continuación en la figura 3.6a y 3.6b se muestran las micrografías correspondientes a las muestras AC2 y AC2R respectivamente, la figura perteneciente a la muestra AC2 la cual es sin tratamiento térmico, se puede observar claramente que a pesar de no presentar una clara cristalización correspondiente al ZnO (ver la sección de DRX), esta presenta una morfología en forma de hojuelas apiladas, este material agrupado de forma característica, es provocada por la formación de subproductos no deseados y de los compuestos orgánicos sin reaccionar presente como producto de reacción, presentes después de la síntesis, lo que sí podemos destacar es que esta morfología es muy diferente en comparación de la muestra AC1.

Por otro lado a la muestra AC2R que se le dio el tratamiento térmico post-síntesis (figura 3.6b), podemos observar claramente, que al igual que la muestra etiquetada como AC1R, existe una mejor cristalización en las partículas, siendo una vez más la temperatura una variable significativa en la obtención del producto final, así como lo analizamos en la sección de DRX, este tratamiento provocó una mejor distribución de las nanopartículas, permitiendo observar formas hexagonales, vistas a una escala de 200 nm. Con la ayuda de este procedimiento, podemos mencionar que nos permitió la eliminación de subproductos, y con ello dar paso a la formación del ZnO, haciendo que las nanopartículas se cristalizaran.

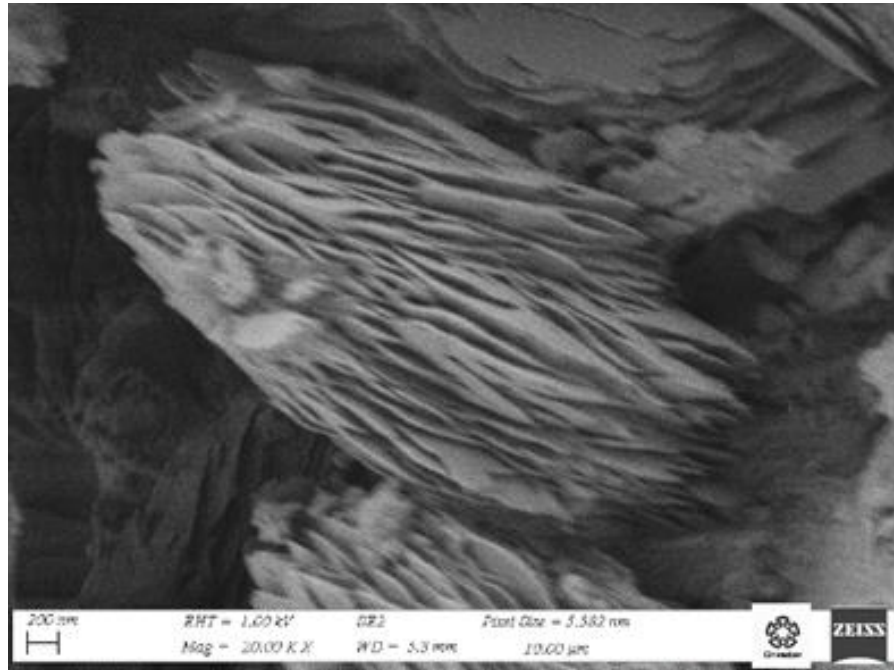


Figura 3.6a Imagen SEM Muestra AC2

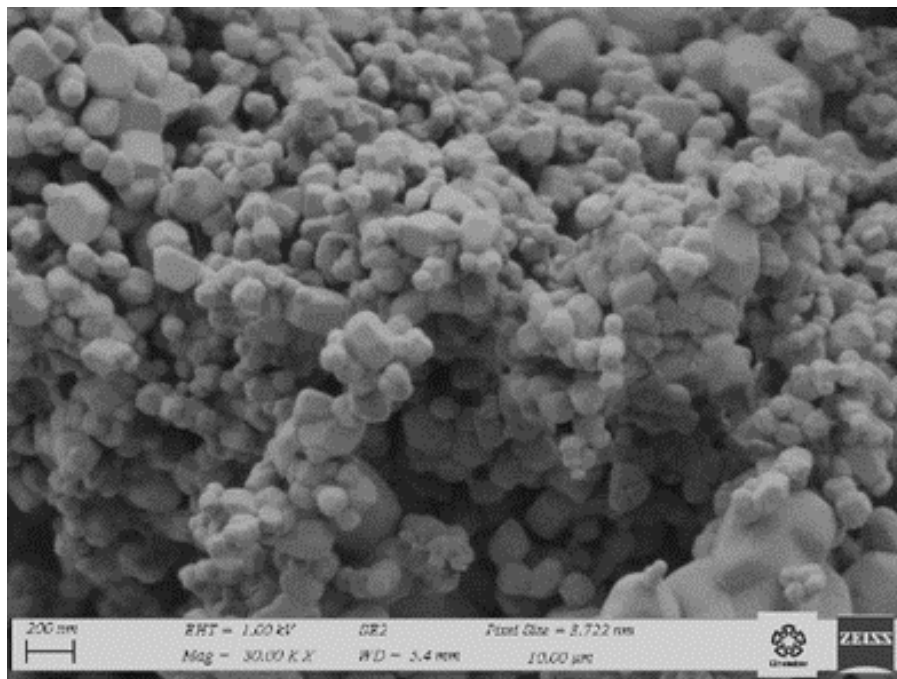


Figura 3.6b Imagen SEM Muestra AC2R

Continuando con la muestra AC3, si observamos detenidamente la figura 3.7a, esta morfología presenta una característica similar a la presentada en AC1, donde podemos observar una superficie uniforme, sin una forma específica, esto a una escala de 200 nm

considerando la misma escala de las anteriores, característica que podemos atribuir a los subproductos resultantes de la síntesis.

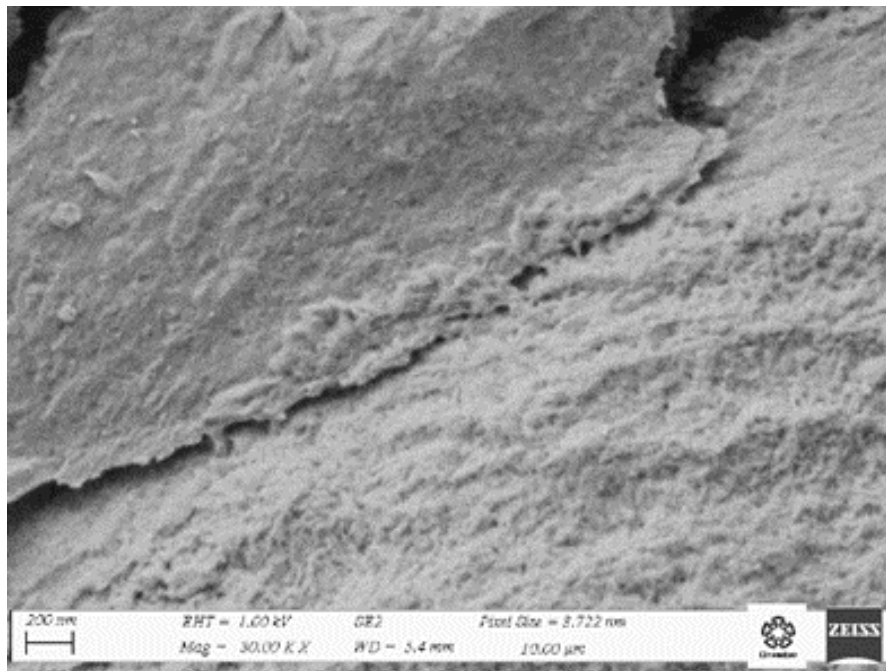


Figura 3.7a Imagen SEM Muestra AC3

Por otro lado, en la figura 3.7b, muestra a la muestra AC3R, esta sigue la misma tendencia que las 3 anteriores, donde se obtienen nanopartículas de forma hexagonal, aunque sus esquinas están algo suavizadas, otorgándoles a algunas, una apariencia casi esférica. A causa del tratamiento que se sometió, esta permitió que se distribuyeran nanopartículas con diferentes tamaños de partícula y agrupadas, de manera similar a las mostradas en AC1R y AC2R.

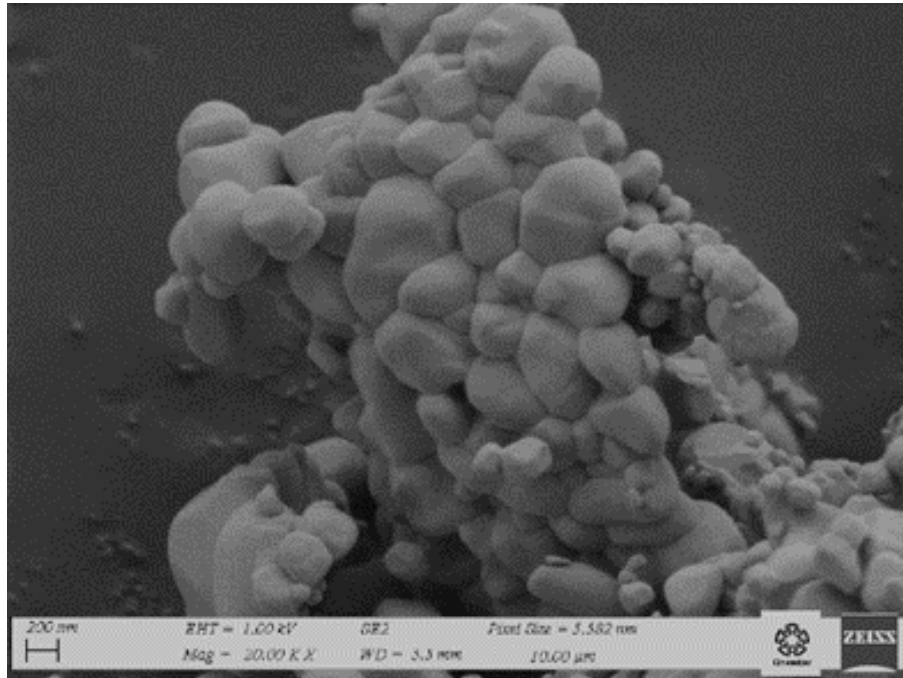


Figura 3.7b Imagen SEM Muestra AC3R

Por último, se realiza el análisis SEM de la muestra etiquetada como AC4 (ver figura 3.8a), esta muestra partículas que no tienen una forma establecida o definida, en otras palabras, son partículas amorfas, mismas que se asemejan a las figuras anteriores (3.5a, 3.6a y 3.7a) que son aquellas que no tienen tratamiento térmico.

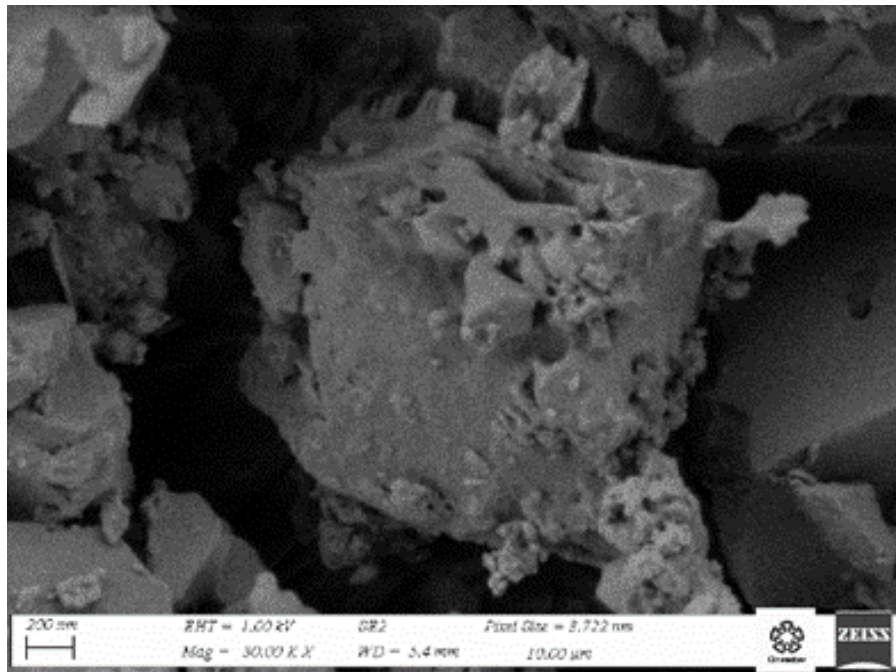


Figura 3.8a Imagen SEM Muestra AC4

De igual manera se analiza la muestra tratada térmicamente la cual se presenta en la figura 3.8b, donde se pueden ver nanopartículas con una forma hexagonal, todas ellas, con una dispersión de tamaño heterogéneo, y mismas que se encuentran agrupadas. Esta imagen exhibe como una presencia casi nula de subproductos y/o intermedios de la síntesis como se puede corroborar a través del patrón de difracción de rayos X.

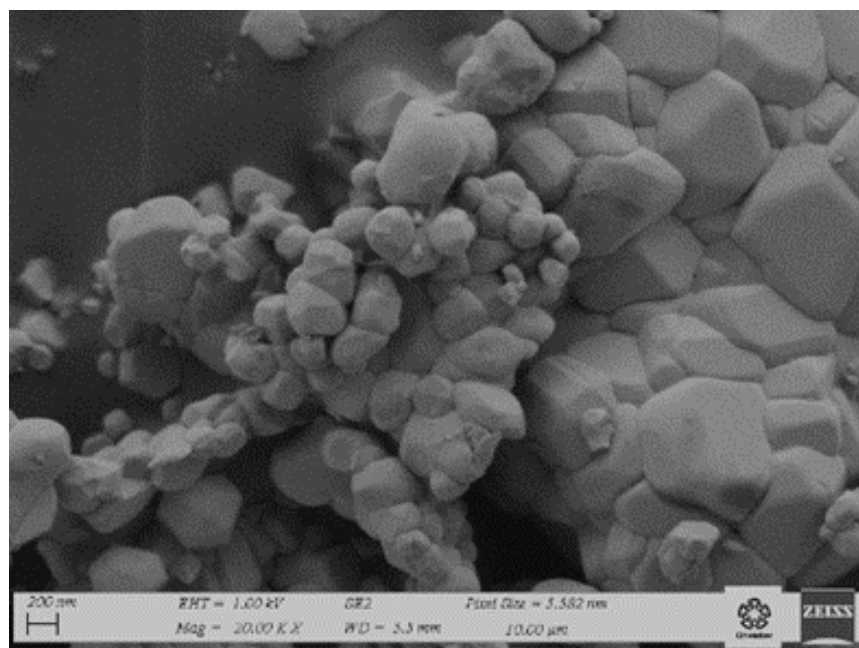


Figura 3.8b Imagen SEM Muestra AC4R

Como mini conclusión de esta sección, las muestras AC1, AC3, AC4, nanopartículas no presentan una forma específica, a excepción del AC2, que muestra una forma peculiar, mismas que nos dan a entender el por qué se definen de manera amorfa esto a través de la correlación de los resultados presentados en la sección de DRX, todas ellas con el mismo desarrollo experimental, la presencia de subproductos y/o intermedios provocan una deficiencia en la formación cristalina (síntesis del ZnO), además las características vistas en estas al parecer no es afectada por la variación en la concentración del AC.

Además, todas al recibir un tratamiento térmico, sufren una reestructuración en su forma, permitiéndoles cristalizar en la estructura y forma hexagonal, siendo la temperatura una variable significativa en la mejora tanto estructural como en su morfología.

Después del análisis morfológico y estructural de las partículas obtenidas a través de la síntesis coloidal asistido por el ácido cítrico, se realizan caracterizaciones composicionales

de las muestras a través de la técnica de EDS con ello el poder dilucidar si existen elementos o compuestos antes y después del tratamiento térmico y que forman parte de los subproductos que de manera hipotética afecta a la formación de ZnO cristalino.

3.3 Caracterización composicional a través de EDS

El SEM es una valiosa técnica que nos permitió observar la forma que obtienen las partículas, antes y después del tratamiento térmico, el EDS es una caracterización que va de la mano del SEM, esta nos permite conocer la composición química de las nanopartículas, información muy valiosa respecto a lo que nuestras muestras contienen ya que ello nos permitirá correlacionar nuestras caracterizaciones con la morfología y la DRX. Como ya sabemos de la ecuación 2.1, en los reactivos y productos, está presente el carbono (C) debido a la naturaleza de los precursores utilizados, esto es importante tomarlo en consideración, ya que nuestro objetivo como tal es obtener el ZnO con una gran calidad cristalina y pureza, es por ello que la concentración final del carbono o de cualquier subproducto asociado a las especies que no terminan de reaccionar debe de ser mínimo o nulo en el producto final. Por ello es necesario conocer la composición del producto obtenido antes y después del tratamiento térmico, y así poder corroborar lo mencionado en las anteriores técnicas, **“¿el efecto del tratamiento térmico post-síntesis influye en la composición, estructura y forma de las nanopartículas?”** y **“¿las conclusiones en DRX respecto a la pureza son acertadas respecto a la morfología?”**

Conservando el mismo orden y estilo del presente trabajo de tesis, empezaremos por la muestra AC1, la cual se refiere a la figura 3.9 podemos observar un espectro de EDS característico, el cual presenta 4 picos asignados a los elementos C, Zn y O, lo cual corresponde de manera directa a la presencia de los precursores utilizados en la síntesis coloidal, pero al analizar los resultados presentados en la tabla 3.6, se nota que existe la alta presencia de carbono, además de que la presencia en porcentaje en peso del Zn es baja con respecto a los otros dos elementos. Con ello podríamos deducir que el ZnO aún no se encuentra formado en su totalidad, si no que coexiste con los intermediarios, como se mencionó en DRX y en consecuencia aún no se podría tener ZnO cristalino.

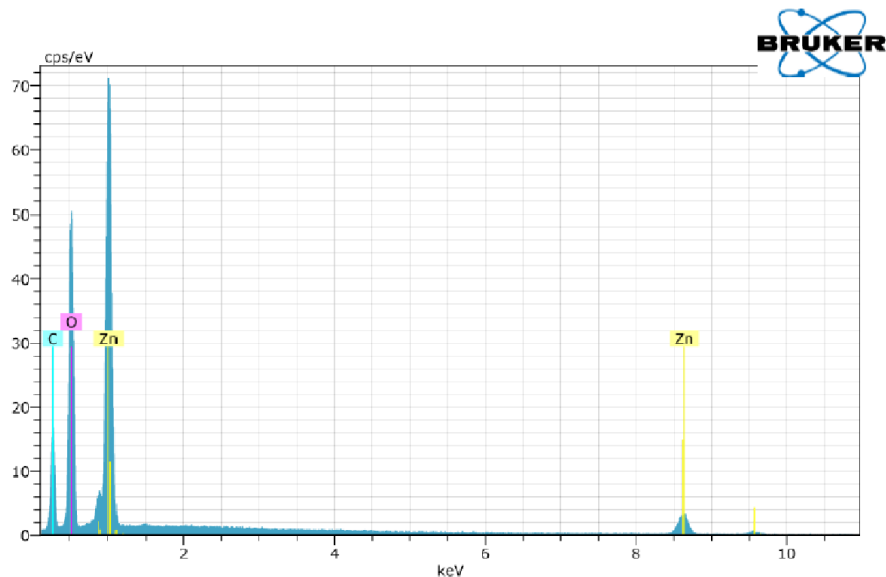


Figura 3.9 AC1 EDS

AC1	
Elemento	Composición normal (wt.%)
Carbono	27.16
Oxígeno	59.56
Zinc	13.28
Total	100.00

Tabla 3.6 Datos correspondientes a AC1 (EDS)

Sin embargo para la muestra tratada térmicamente AC1R, como se mencionó en DRX, se reestructuró, permitiendo que obtuviese ZnO policristalino, pero es necesario averiguar si cuenta con una calidad de pureza necesaria y que se verificará a través de la figura 3.10, que podemos ver que a pesar del tratamiento, aún existe la presencia del C como subproducto, pero este disminuye un 81.4 % respecto a la muestra sin tratamiento térmico, mientras que en el porcentaje en peso del Zn es de 77.86% el cual difiere de la muestra AC1, y del O respectivamente, este cambio en los valores de porcentaje son debidos a la formación de nanopartículas de ZnO y a la eliminación por efectos de temperatura de los compuestos orgánicos. Con estas composiciones podemos reafirmar que la muestra AC1R es ZnO de muy buena pureza.

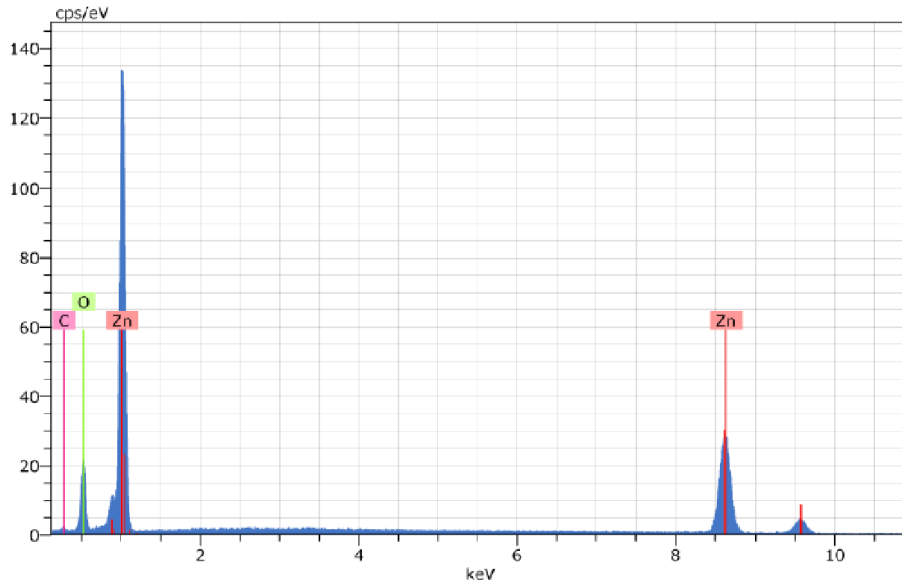


Figura 3.10 AC1R (EDS)

AC1R	
Elemento	Composición normal (wt.%)
Carbono	5.09
Oxígeno	17.05
Zinc	77.86
Total	100.00

Tabla 3.7 Datos correspondientes a AC1R (EDS)

Mientras, que en la muestra AC2, como se observa en la figura 3.11, contiene los mismos componentes de la muestra AC1, pero con una diferente composición, si las comparamos, está (AC2) tiene un mayor porcentaje en peso de Zinc que la muestra AC1, dato que podemos ver en la tabla 3.8, de igual manera la muestra contiene carbono (25.42 % wt), relativamente alto.

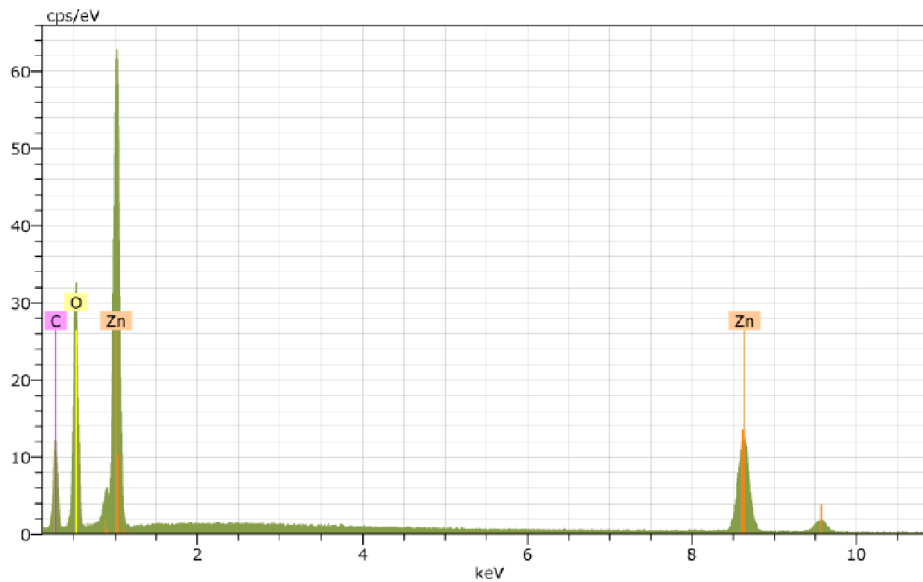


Figura 3.11 AC2 (EDS)

AC2	
Elemento	Composición normal (wt.%)
Carbono	25.42
Oxígeno	34.15
Zinc	40.43
Total	100.00

Tabla 3.8 Datos correspondientes a AC2 (EDS)

Esta concentración de Carbono para esta muestra disminuyó a cero, en comparación de la AC1R, es completamente Zn y O, gráficamente lo podemos ver en la figura 3.12.

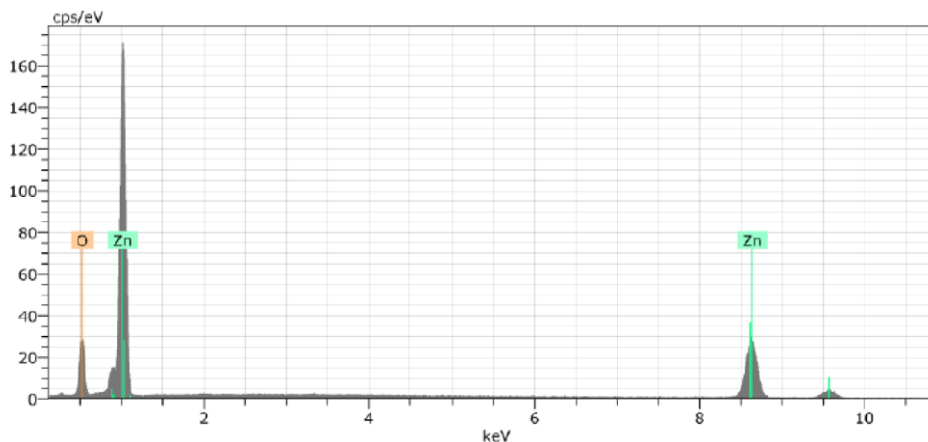


Figura 3.12 AC2R (EDS)

AC2R	
Elemento	Composición normal (wt.%)
Carbono	0
Oxígeno	21.98
Zinc	78.02
Total	100.00

Tabla 3.9 Datos correspondientes a AC2R (EDS)

De la figura 3.13 y 3.14 las cuales corresponden a las muestras AC3 y AC3R, podemos concluir que tienen el mismo comportamiento que las muestras AC1 y AC1R, en donde la cantidad de Zn en la muestra sin tratamiento térmico es baja con respecto a los otros 2 componentes (O y C) misma información dadas por la figura 3.13 y tabla 3.10.

Una vez que estas reciben un tratamiento térmico, presentan un efecto similar, aunque sigue presente el carbono la concentración es menor, siendo el Zinc el que predomina esto debido a la cristalización de ZnO (Ver figura 3.14), en la muestra AC3R, la cantidad de Zn presente es de 75.6% (ver tabla 3.11).

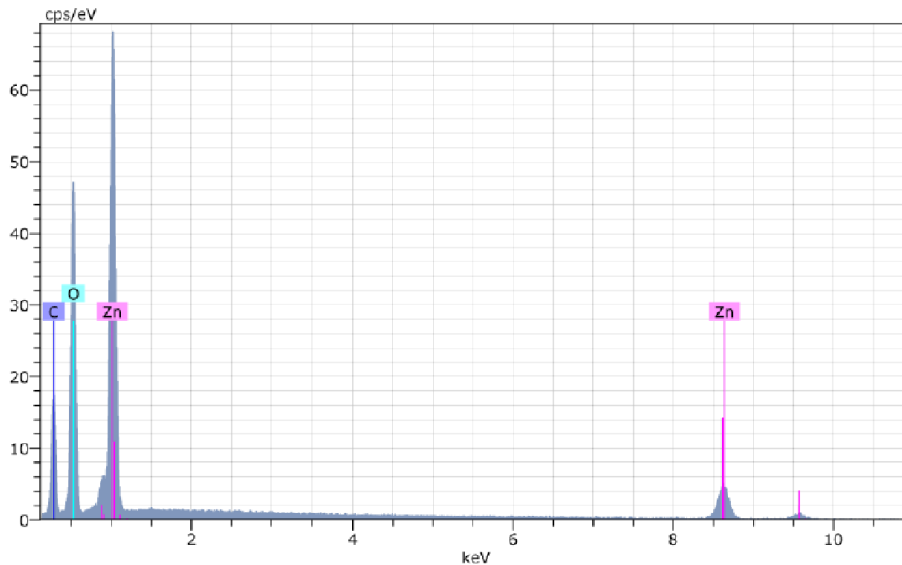


Figura 3.13 AC3 (EDS)

AC3	
Elemento	Composición normal (wt.%)
Carbono	29.27
Oxígeno	53.62
Zinc	17.11
Total	100.00

Tabla 3.10 Datos correspondientes a AC3 (EDS)

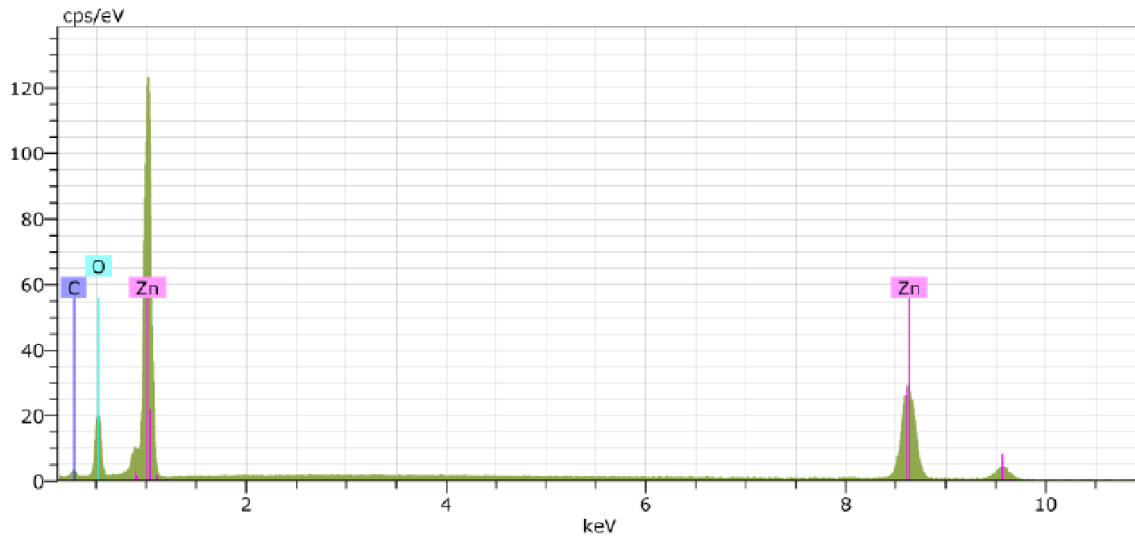


Figura 3.14 AC3R (EDS)

AC3R	
Elemento	Composición normal (wt.%)
Carbono	7.9
Oxígeno	16.5
Zinc	75.6
Total	100.00

Tabla 3.11 Datos correspondientes a AC3R (EDS)

Finalmente, del análisis de la muestra AC4, la cual se muestra la figura 3.15, igual notamos la presencia de Zn, C y O, dichos valores obtenidos se resumen en la tabla 3.12 identificando que la cantidad presente de oxígeno es mayor a comparación de los otros 2 elementos, resultando en 17.11% de Zn y 29.27% de C, información muy parecida a las muestras AC1 y AC3.

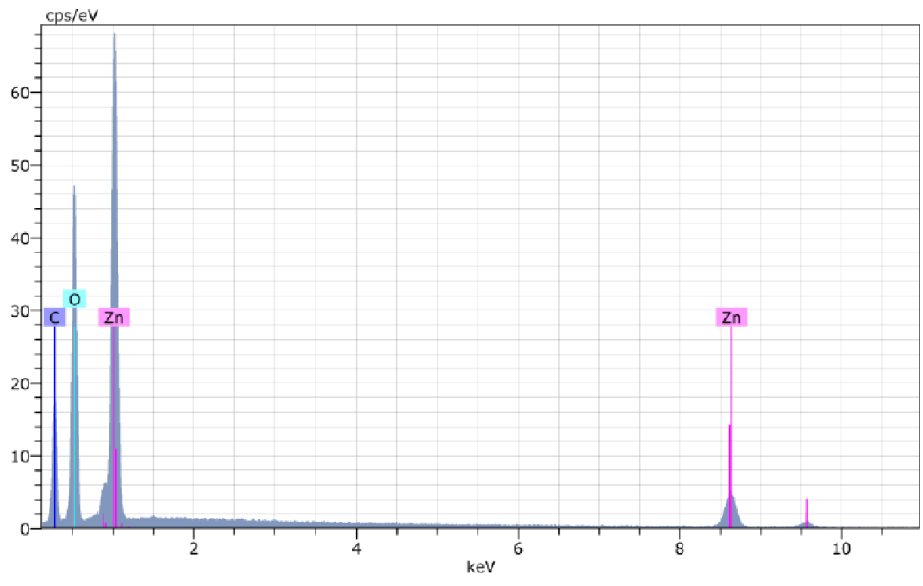


Figura 3.15 AC4 (EDS)

AC4	
Elemento	Composición normal (wt.%)
Carbono	29.27
Oxígeno	53.62
Zinc	17.11
Total	100.00

Tabla 3.12 Datos correspondientes a AC4 (EDS)

Respecto a la muestra AC4R, con el tratamiento térmico presentó una disminución en su porcentaje de Carbono en las nanopartículas (ver tabla 3.13), gráficamente también lo podemos observar en la figura 3.16.

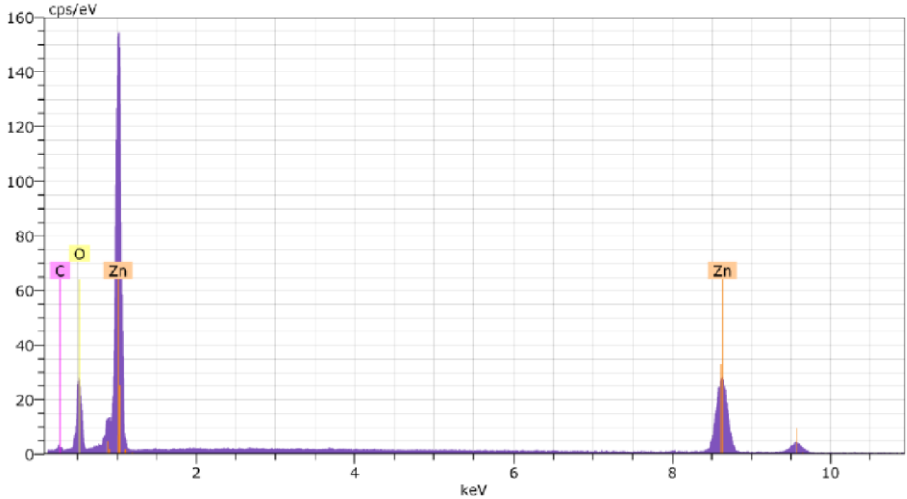


Figura 3.16 AC4R (EDS)

AC4R	
Elemento	Composición normal (wt.%)
Carbono	7.76
Oxígeno	21.1
Zinc	71.14
Total	100.00

Tabla 3.13 Datos correspondientes a AC4R (EDS)

En conclusión, al recibir un tratamiento térmico las muestras, como lo analizamos para cada una de las 4, la cantidad de carbono disminuye junto al oxígeno, provocado por la liberación de CO_2 y H_2O mismas producidas por la combustión, permitiendo que la cantidad de Zn inmerso en los subproductos sea liberado, se incremente participando de manera efectiva en la formación de enlaces Zn-O y contribuyendo fuertemente en el proceso de recristalización, esto se puede corroborar a través de los patrones RX, permitiendo la formación de las nanopartículas de ZnO, esta caracterización nos permite profundizar un poco más en la composición y pureza de las nanopartículas obtenidas a partir de la síntesis coloidal.

3.4 Fotoluminiscencia

Para una aplicación futura del material siempre es fundamental recurrir al análisis óptico del mismo en particular su comportamiento de absorción y de emisión de luz. La técnica de fotoluminiscencia (PL) como se describió al comienzo, es una herramienta útil que nos proporciona información clave sobre los estados electrónicos y defectos estructurales de estas nanopartículas, lo que resulta esencial para determinar su potencial en aplicaciones optoelectrónicas, sensores y fotocatalisis.

En esta sección, se presentarán los espectros de fotoluminiscencia obtenidos, analizando las principales bandas de emisión y posibles transiciones electrónicas en el material. Se discutirá y comparará los resultados referentes a las muestras obtenidas con y sin el proceso de calcinación.

Del análisis de los resultados obtenidos en DRX y EDS sabemos que las muestras previas a la calcinación muestran una alta presencia de residuos y subproductos formados durante las reacciones de síntesis, y es de suponerse que para las muestras AC y ACR, deben de existir diferencias en la emisión debido a estas impurezas, para ello empezaremos con la muestra AC1 y su correspondiente espectro de fotoluminiscencia como se muestra en la figura 3.17, este pico máximo de emisión fue deconvolucionada para así poder observar de manera específica las contribuciones que dan lugar a la misma, a través de ello se

obtuvieron 3 picos en donde su centro (punto máximo), se encuentran ubicados en 384, 430 y 495 nm respectivamente, valores que se encuentran en la región Violeta-azul.

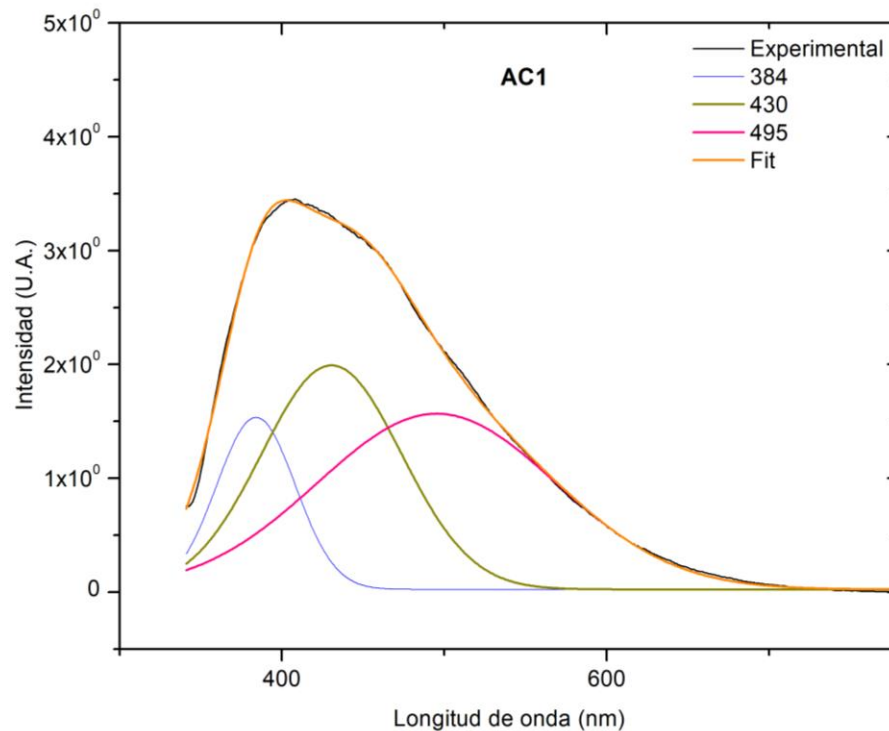


Figura 3.17 Emisión del ZnO (AC1) sintetizado por el método coloidal (Fotoluminiscencia)

Estos tres picos obtenidos del espectro de emisión al AC1 están asociados a diferentes transiciones en primer lugar para el pico de 384 nm corresponde a aquellas que son banda-banda (NBE por sus siglas en inglés), mientras que para el de 430 nm esta corresponde a transiciones de defecto tipo zinc intersticial el último que es de 495 nm está asignado a la emisión del color agua marina en las vacancias de oxígeno, esta identificación de transiciones se resume en la tabla 3.14.

Muestra	λ (nm)	Región	Color Visible	Tipo de transición en ZnO
AC1	384	UV cercano	Violeta	NBE (Near Band Edge – transición directa banda-banda)
AC1	430	Azul	Azul intenso	Defecto tipo Zn_i (zinc intersticial)
AC1	495	Verde-azulado	Aguamarina	Vacancia de oxígeno (V_O)

Tabla 3.14 Relación entre las longitudes de onda y las transiciones de la muestra AC1

Con el fin de correlacionar los datos antes y después del tratamiento dicho espectro presente en la figura 3.18, la cual corresponde a la misma muestra AC1 posterior al tratamiento térmico (700°C), al ser deconvolucionada nos dio 3 picos, el primero de menor intensidad y el cual no contribuye de manera directa al pico máximo de emisión y está asignada a las transiciones banda-banda está localizada en 385 nm, otro segundo pico aparece en 494 nm tienen transiciones de la banda de valencia a la vacancia de oxígeno y por último aparece un pico a 547 nm es una transición del Zn, información que se puede ver resumido en la tabla 3.15, es importante mencionar que a diferencia de la muestra sin tratamiento térmico está emitiendo fuertemente en la región del azul, mientras que al llevarlo a una calcinación a una temperatura mayor esta región de emisión se mueve a regiones mayores de longitud de onda (región verde-azul).

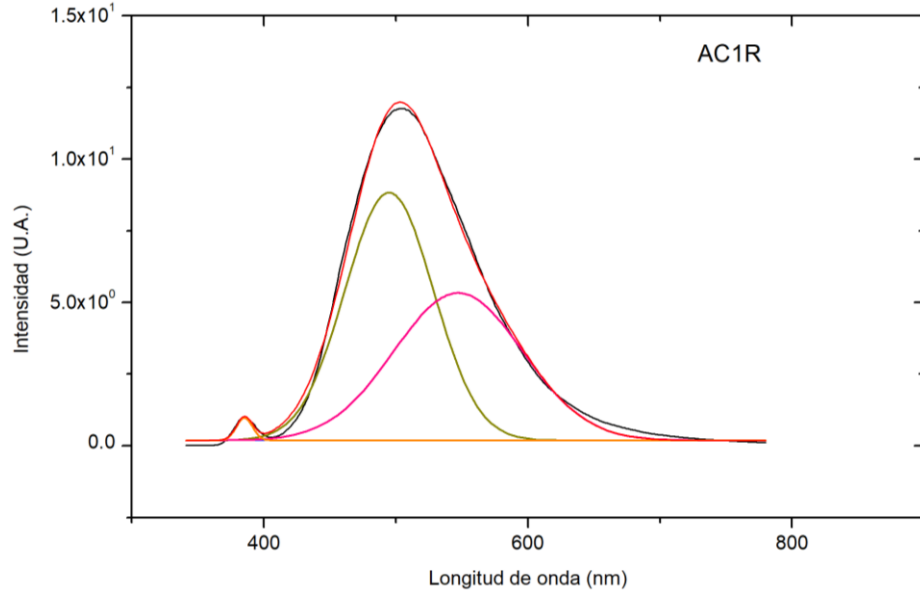


Figura 3.18 Emisión del ZnO (AC1R) sintetizado por el método coloidal (Fotoluminiscencia)

Muestra	λ (nm)	Región	Color Visible	Tipo de transición en ZnO
AC1R	385	UV cercano	Violeta	NBE (Near Band Edge – transición directa banda-banda)
AC1R	494	Verde-azulado	Aguamarina	Vacancia de oxígeno (V _O)
AC1R	547	Verde	Verde intenso	Vacancia de Zn (V _{Zn}) o defectos combinados

Tabla 3.15 Relación entre las longitudes de onda y las transiciones de la muestra AC1R

Continuando con la interpretación, el espectro de la muestra AC2 como se muestra en la figura 3.19, al igual que en la muestra AC1 (figura 3.17), presenta similares transiciones como lo es la de banda-banda localizada en 411 nm, además de ello se puede observar un pico que se puede asignar a transiciones de vacancias de Zn intersticial en 472 nm, a diferencia de la primera muestra (AC1) en donde al descomponer el espectro se obtuvieron 3 picos, en este caso solo 2.

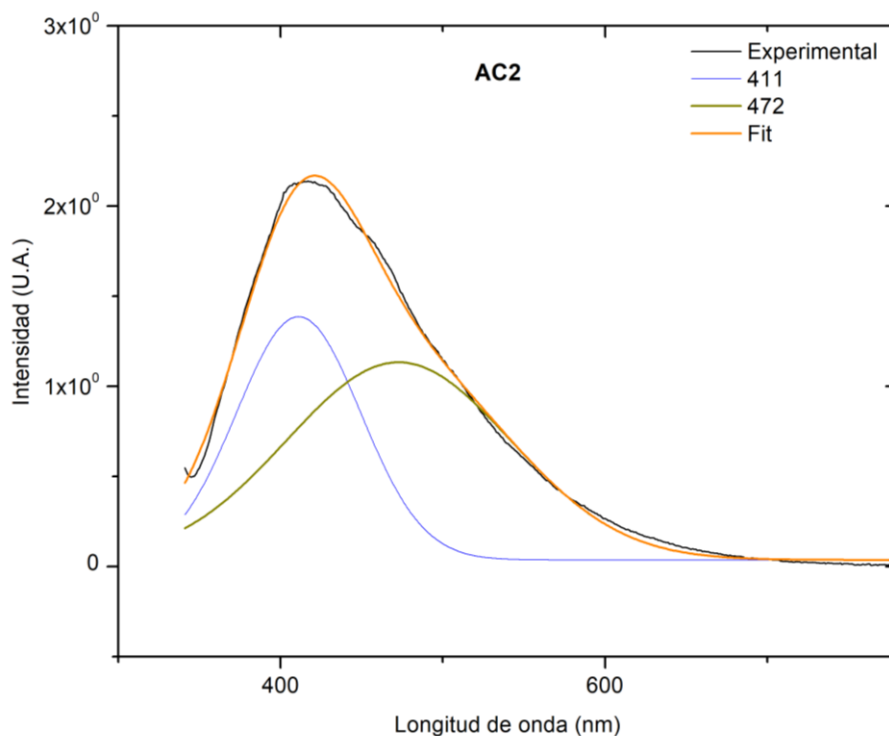


Figura 3.19 Emisión del ZnO (AC2) sintetizado por el método coloidal (Fotoluminiscencia)

Muestra	λ (nm)	Región	Color Visible	Tipo de transición en ZnO
AC2	411	Violeta-azulado	Azul violáceo	Zn _i superficial o transición intermedia
AC2	472	Azul-verde	Azul turquesa	Posible V _o (poca profundidad) o Zn _i

Tabla 3.16 Relación entre las longitudes de onda y las transiciones de la muestra AC2

Una vez recocida esta muestra, del espectro obtenido, se logró pudieron obtener 2 picos uno en 499 y el otro en 558 nm (ver figura 3.20), cabe mencionar que para esta muestra la transición NBE disminuyó en intensidad y que de igual manera que en AC1R esta no contribuye al pico máximo de emisión también se observa el mismo comportamiento de corrimiento del mismo hacia el visible, por último, es importante mencionar que dichos picos están asociados a las transiciones de vacancias de Zn y O.

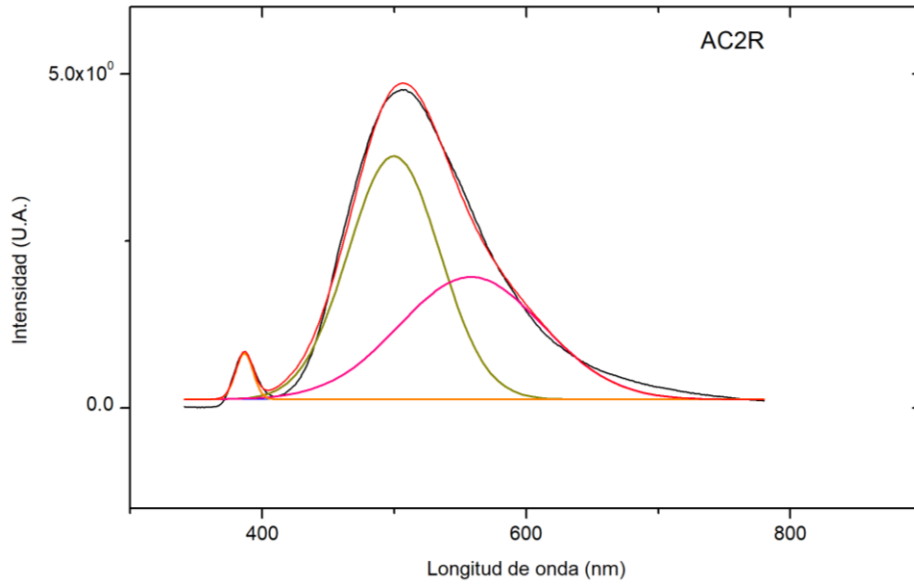


Figura 3.20 Emisión del ZnO (AC2R) sintetizado por el método coloidal (Fotoluminiscencia)

Muestra	λ (nm)	Región	Color Visible	Tipo de transición en ZnO
AC2R	386	UV cercano	Violeta	NBE (Near Band Edge – transición directa banda-banda)
AC2R	499	Verde-azulado	Verde agua	Vacancia de oxígeno (V _O)
AC2R	558	Verde-amarillo	Verde limón	Defectos profundos o complejos tipo V _{Zn} -V _O

Tabla 3.17 Relación entre las longitudes de onda y las transiciones de la muestra AC2R

Para la muestra AC3, los picos que presenta son de 380, 427 y 490 nm, estos presentan el mismo comportamiento que las muestras AC1 y AC2, donde las transiciones NBE y Zn_i y V_o son las únicas que aparecen, longitudes de onda que se encuentran en la región violeta-azul de luz visible.

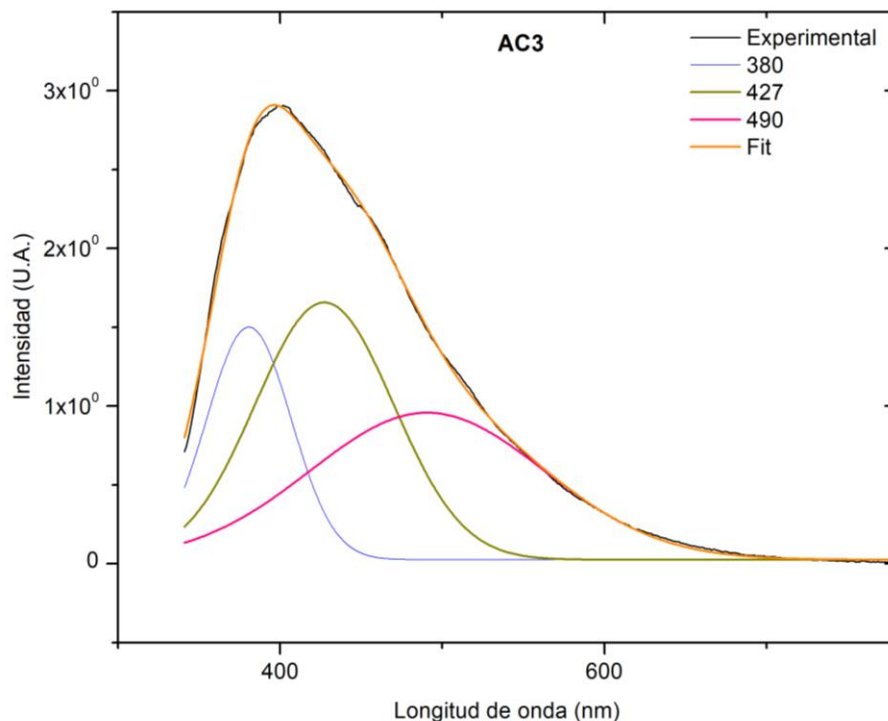


Figura 3.21 Emisión del ZnO (AC3) sintetizado por el método coloidal (Fotoluminiscencia)

Muestra	λ (nm)	Región	Color Visible	Tipo de transición en ZnO
AC3	380	UV	Violeta	NBE (Near Band Edge – transición directa banda-banda)
AC3	427	Azul-violeta	Azul	Zn _i o superficie defectuosa
AC3	490	Verde-azulado	Aguamarina	Vacancia de oxígeno (V _O)

Tabla 3.18 Relación entre las longitudes de onda y las transiciones de la muestra AC3

Por otro lado, para la muestra calcinada (AC3R), de igual manera, la transición NBE al igual que en AC1R y AC2R disminuye en su intensidad y no contribuye en la emisión principal, el espectro al igual que en los casos anteriores para las muestras tratadas térmicamente sufre un corrimiento, los picos que contribuyen a dicha emisión se encuentran localizadas en 500 y 557 nm, los cuales están asociados a transiciones V_o y V_{Zn} .

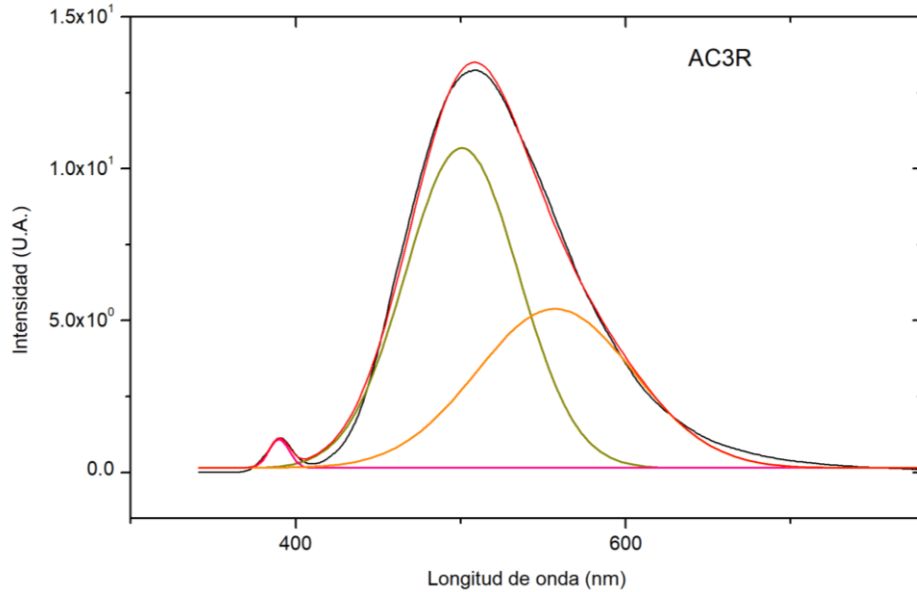


Figura 3.22 Emisión del ZnO (AC3R) sintetizado por el método coloidal (Fotoluminiscencia)

Muestra	λ (nm)	Región	Color Visible	Tipo de transición en ZnO
AC3R	390	UV cercano	Violeta	NBE (Near Band Edge – transición directa banda-banda)
AC3R	500	Verde-azulado	Verde agua	Vacancia de oxígeno (V _O)
AC3R	557	Verde	Verde intenso	V _{Zn} o defectos combinados

Tabla 3.19 Relación entre las longitudes de onda y las transiciones de la muestra AC3R

Finalmente tenemos a las últimas dos muestras a la AC4 (figura 3.23) y AC4R (figura 3.24), en la que comparten las mismas características que las anteriores, en el espectro de AC4, se obtuvieron 3 picos posterior a la deconvolución, siendo 390, 450 y 533, sus valores correspondientemente, estos picos son afines a las transiciones NBE, Zn_i y V_{Zn} . Mientras que, en el espectro de la muestra con tratamiento térmico, se hicieron visibles dos picos de 495 y 547 nm, sucediendo que solo se presentan dos transiciones V_o y V_{Zn} , mismos que se encuentran en la región azul-verde por su parte la transición de banda-banda tampoco contribuye al pico máximo de emisión.

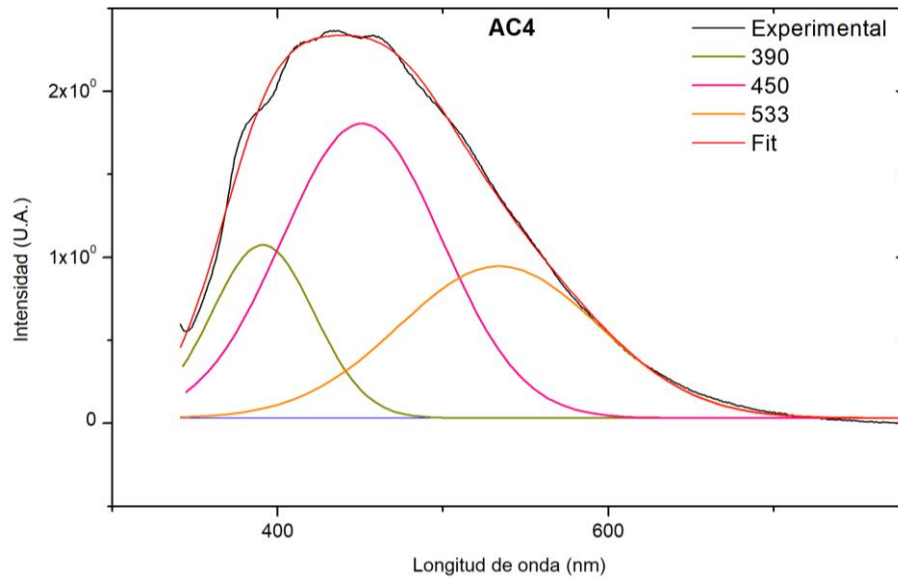


Figura 3.23 Emisión del ZnO (AC4) sintetizado por el método coloidal (Fotoluminiscencia)

Muestra	λ (nm)	Región	Color Visible	Tipo de transición en ZnO
AC4	390	UV/Violeta	Violeta tenue	NBE (Near Band Edge – transición directa banda-banda)
AC4	450	Azul	Azul fuerte	Zn _i o defecto superficial
AC4	533	Verde	Verde claro	V _{Zn} o defectos complejos

Tabla 3.20 Relación entre las longitudes de onda y las transiciones de la muestra AC4

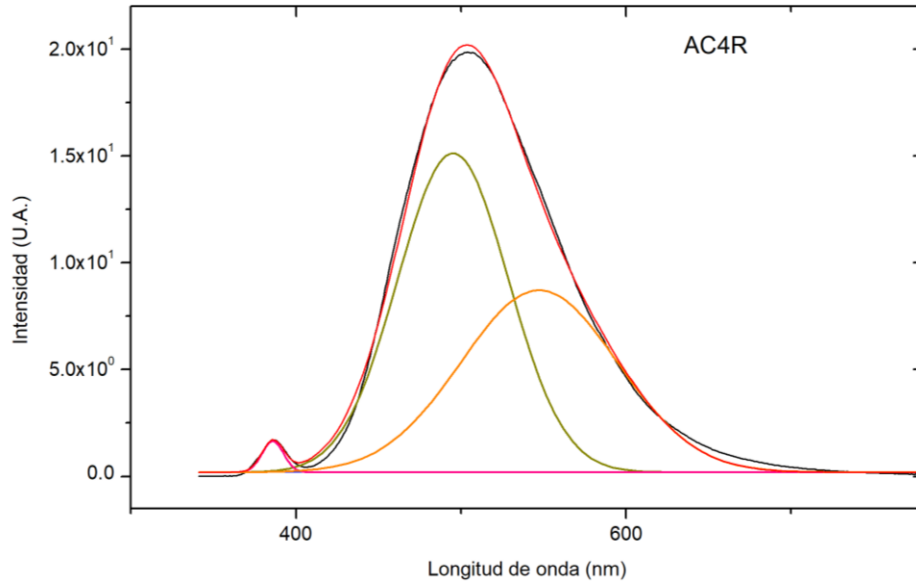


Figura 3.24 Emisión del ZnO (AC4R) sintetizado por el método coloidal (Fotoluminiscencia)

Muestra	λ (nm)	Región	Color Visible	Tipo de transición en ZnO
AC4R	385	UV cercano	Violeta	NBE (Near Band Edge – transición directa banda-banda)
AC4R	495	Verde-azulado	Aguamarina	V _O
AC4R	547	Verde	Verde intenso	V _{Zn} o defectos profundos

Tabla 3.21 Relación entre las longitudes de onda y las transiciones de la muestra AC4R

En conclusión, como se observó en las diversas muestras previas al tratamiento térmico, todas muestran una transición NBE, cercana a la región UV, las muestras AC1, AC2, AC3 y AC4, muestran un mínimo de longitud de onda de 380 nm, además muestran una transición de la vacancia Zn intersticial a una vacancia de oxígeno, presente en las 4, cómo se dio a conocer con las caracterizaciones DRX y EDS, las cuatro comparten la misma característica de presentar en su composición subproductos, propios de las reacciones químicas que están presentes en la síntesis.

Por otro lado, tenemos a las muestras AC1R, AC2R, AC3R y AC4R, todas con el tratamiento térmico, con este tratamiento como se mencionó en anteriores secciones, eliminaron las impurezas (productos no deseados), propios de los compuestos que no lograron tener una conversión al 100%.

Conclusiones

1.- En este trabajo de tesis se logró la síntesis efectiva del ZnO a través del uso de ácido cítrico como un agente reductor después de un tratamiento térmico y que sin el mismo estos presentaban características amorfas lo cuales confirmado por los patrones de difracción de rayos X. Antes del tratamiento térmico, los patrones correspondientes (AC1, AC2, AC3 y AC4) evidenciaron la presencia de subproductos o intermedios, lo cual sugiere que las nanopartículas no estaban completamente formadas como ZnO tal como se plantea en el mecanismo de reacción propuesto. Sin embargo, después del tratamiento térmico, se observó una mejora significativa en la cristalinidad, con la ruptura de los enlaces del citrato de zinc y la posterior formación de óxido de zinc (ZnO) (recristalización). Esto se corroboró mediante los patrones post-tratamiento (AC1R, AC2R, AC3R y AC4R), donde se identificó ZnO con una buena pureza y ningún pico ajeno al mismo fue identificado. Estos picos son característicos a la **estructura hexagonal tipo wurtzita**, lo cual confirma la fase cristalina del material sintetizado. Finalmente, se determinó que el tamaño de grano de las nanopartículas se encuentra en un rango de **22.28 nm a 24.48 nm**, respaldando la formación controlada de partículas a escala nanométrica. Estos resultados confirman que la temperatura desempeña un papel crucial en la cristalización, pureza y fase final de las nanopartículas sintetizadas sin embargo no interviene de manera drástica en el tamaño de cristal.

2.- Del análisis de los resultados obtenidos a través de SEM, y en correlación con la caracterización estructural, nos permitió confirmar que las nanopartículas obtenidas presentan un comportamiento coherente con lo propuesto en la reacción de síntesis. A través del análisis morfológico por SEM, se observó que las muestras AC1, AC3 y AC4 no presentan una forma definida, lo cual refuerza su naturaleza amorfa, mientras que la muestra AC2 mostró una morfología distintiva que podría estar relacionada con alguna etapa intermedia de la síntesis. Esta falta de orden estructural coincide con los resultados obtenidos en la caracterización por DRX, donde se identificó la presencia de subproductos y/o compuestos intermedios que dificultan la formación adecuada del ZnO cristalino. Cabe destacar que esta tendencia fue consistente en todas las muestras, independientemente de la variación en la concentración del reactivo AC, lo que sugiere que dicha variable no afecta de forma significativa la morfología previa al tratamiento térmico. No obstante, tras someterlas a tratamiento térmico, las nanopartículas sufrieron una reorganización significativa que favoreció su cristalización y el desarrollo de una morfología hexagonal bien definida, correspondiente a la estructura wurtzita. Esto confirma que la temperatura es un

factor determinante en la transformación estructural y morfológica de las nanopartículas sintetizadas.

3.- Del análisis elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS) evidenció que, tras el tratamiento térmico, las muestras presentaron una notable disminución en la cantidad de carbono y oxígeno. Este fenómeno se atribuye a la liberación de CO₂ y H₂O como resultado de la combustión de los compuestos orgánicos presentes, principalmente el citrato. Dicha liberación favoreció la eliminación de subproductos y permitió el reordenamiento del zinc, con el oxígeno. Como consecuencia, se observó un incremento en la proporción de Zn que participa activamente en la formación de enlaces Zn-O, impulsando el proceso de recristalización. Esta evolución en la composición química se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos por DRX, en los que se confirmó la formación de ZnO con alta pureza. Por tanto, la caracterización por EDS no sólo complementa los resultados estructurales y morfológicos, sino que también profundiza en la comprensión de la composición elemental y la eficiencia del proceso de síntesis coloidal y el tratamiento térmico.

4.- Mientras que del análisis por fotoluminiscencia permitió evaluar las propiedades de emisión óptica y el grado de defectos presentes en las nanopartículas sintetizadas. En las muestras previas al tratamiento térmico (AC1, AC2, AC3 y AC4), se identificó una emisión relacionada con la transición *near band edge* (NBE-banda a banda) cercana a la región UV, con un mínimo en torno a los **380 nm**, característica típica del valor del ancho de banda del ZnO. Además, se observó una emisión asociada a defectos estructurales, particularmente transiciones desde vacancias de zinc intersticiales hacia vacancias de oxígeno, lo cual está en concordancia con la presencia de subproductos detectados previamente por DRX y EDS. Estas emisiones confirman que, en su estado inicial, las muestras contenían impurezas y especies intermedias propias de la síntesis coloidal. Sin embargo, tras el tratamiento térmico (muestras AC1R, AC2R, AC3R y AC4R), dichas emisiones por defectos disminuyeron notablemente, lo que indica una mejora en la calidad estructural y óptica del material. Esta depuración es consistente con la eliminación de productos no deseados y la consolidación de la estructura cristalina del ZnO, tal como lo demuestran también las demás técnicas de caracterización aplicadas.

5.-En conjunto, los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización (DRX, HRSEM, EDS y PL) ponen de manifiesto la **importancia fundamental del tratamiento térmico** en el proceso de síntesis de nanopartículas de ZnO.

Este paso no solo favoreció la **eliminación de subproductos e impurezas orgánicas**, sino que también permitió la **crystalización efectiva del material**, la formación de la **estructura wurtzita** característica, y la mejora tanto de su **morfología como de su pureza elemental y comportamiento óptico**. Sin el tratamiento térmico, las nanopartículas permanecen en un estado amorfo, con defectos estructurales y composicionales que limitan su funcionalidad. Por lo tanto, este proceso representa un **punto crítico en la optimización de la síntesis coloidal**, asegurando la obtención de un ZnO con propiedades adecuadas para futuras aplicaciones tecnológicas. También es importante mencionar que dentro de esta obtención de partículas de ZnO se prescinde de un reactivo contaminante como lo es el KOH o del NaOH, haciendo este método más sencillo y económico.

Bibliografía

- [1] Borlaf, M., & Moreno, R. (2021). Colloidal sol-gel: A powerful low-temperature aqueous synthesis route of nanosized powders and suspensions. *Open Ceramics*, 8, 100200.
- [2] Wu, C., Fan, Q., & Yin, Y. (2022). Emulsion-confined self-assembly of colloidal nanoparticles into 3D superstructures. *Cell Reports Physical Science*.
- [3] Edelstein, A. S., & Cammarata, R. C. (Eds.). (1998). *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. CRC press.
- [4] Istadi, I., Prasetyo, S. A., & Nugroho, T. S. (2015). Characterization of K₂O/CaO-ZnO catalyst for transesterification of soybean oil to biodiesel. *Procedia Environmental Sciences*, 23, 394-399.
- [5] Lu, D., Jiang, Q., Jiang, Y., Li, J., Zhang, Q., Huang, Y., & Hou, B. (2023). Influencing factors for the migration of zinc ions in metal oxide powders. *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 1638-1652.
- [6] Lin, C. F., Kao, C. H., Lin, C. Y., Liu, Y. W., & Wang, C. H. (2020). The electrical and physical characteristics of Mg-doped ZnO sensing membrane in EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) for glucose sensing applications. *Results in Physics*, 16, 102976.
- [7] Mudunkotuwa, I. A., Rupasinghe, T., Wu, C. M., & Grassian, V. H. (2012). Dissolution of ZnO nanoparticles at circumneutral pH: a study of size effects in the presence and absence of citric acid. *Langmuir*, 28(1), 396-403.
- [8] Chan, Y. Y., Pang, Y. L., Lim, S., & Chong, W. C. (2021). Facile green synthesis of ZnO nanoparticles using natural-based materials: Properties, mechanism, surface modification and application. *Journal of environmental chemical engineering*, 9(4), 105417.
- [9] Bandyopadhyay, Sulalit. 2019. "Caracterización de nanopartículas metálicas". Cap. 8 en *Fabricación y Aplicación de Nanomateriales*. 1ª edición. Nueva York: McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781260132236/chapter/chapter8>
- [10] Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2009). *Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH.
- [11] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... & Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4).
- [12] Sharma, B. D. (1982). Crystallographic and spectroscopic symmetry notations. *Journal of Chemical Education*, 59(7), 554.
- [13] Breneman, G. L. (1987). Crystallographic symmetry point group notation flow chart. *Journal of Chemical Education*, 64(3), 216.

- [14] Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4), 2833-2881.
- [15] Farhadi-Khouzani, M., Fereshteh, Z., Loghman-Estarki, M. R., & Razavi, R. S. (2012). Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol–gel method: synthesis and characterization. *Journal of sol-gel science and technology*, 64, 193-199.
- [16] Nagar, A., Kumar, A., Parveen, S., Kumar, A., Dhasmana, H., Husain, S., ... & Jain, V. K. (2020). Zinc oxide nanoflowers synthesized by sol-gel technique for field emission displays (FEDs). *Materials Today: Proceedings*, 32, 402-406.
- [17] Delice, S., Isik, M., & Gasanly, N. M. (2019). Traps distribution in sol-gel synthesized ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 245, 103-105.
- [18] Yusefi-Tanha, E., Fallah, S., Rostamnejadi, A., & Pokhrel, L. R. (2020). Zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) as a novel nanofertilizer: Influence on seed yield and antioxidant defense system in soil grown soybean (*Glycine max* cv. Kowsar). *Science of the Total Environment*, 738, 140240.
- [19] Khan, M. M., Kumar, S., Alhazaa, A. N., & Al-Gawati, M. A. (2018). Modifications in structural, morphological, optical and photocatalytic properties of ZnO: Mn nanoparticles by sol-gel protocol. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 87, 134-141.
- [20] Mahato, T. H., Prasad, G. K., Singh, B., Acharya, J., Srivastava, A. R., & Vijayaraghavan, R. (2009). Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3), 928-932.
- [21] Yue, S., Yan, Z., Shi, Y., & Ran, G. (2013). Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol–gel method. *Materials Letters*, 98, 246-249.
- [22] Lu, P. J., & Weitz, D. A. (2013). Colloidal particles: Crystals, glasses, and gels. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 4(1), 217-233.
- [23] Ogemdi, I. K. (2019). Properties and uses of colloids: a review. *Colloid and Surface Science*, 4(2), 24.
- [24] Bischoff, B. L., & Anderson, M. A. (1995). Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO₂). *Chemistry of materials*, 7(10), 1772-1778.
- [25] Falk, G., Borlaf, M., Bendo, T., Novaes de Oliveira, A. P., Rodrigues Neto, J. B., & Moreno, R. (2016). Colloidal sol–gel synthesis and photocatalytic activity of nanoparticulate Nb₂O₅ sols. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(6), 1968-1973.
- [26] Q. Xu, M.A. Anderson, Synthesis of porosity controlled ceramic membranes, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1073–1081, <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.1073>.

- [27] M.T. Colomer, J. Guzmán, R. Moreno, Determination of peptization time of particulate sols using optical techniques: titania as a case study, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4161–4165, <https://doi.org/10.1021/cm703560x>.
- [28] G. Falk, M. Borlaf, T. Bendo, A.P. Novaes de Oliveira, J.B. Rodrigues Neto, R. Moreno, Colloidal sol-gel synthesis and photocatalytic activity of nanoparticulate Nb₂O₅ sols, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1968–1973, <https://doi.org/10.1111/jace.14217>.
- [29] Meier, C., Gondorf, A., Lüttjohann, S., Lorke, A., & Wiggers, H. (2007). Silicon nanoparticles: Absorption, emission, and the nature of the electronic bandgap. *Journal of applied physics*, 101(10).
- [30] Segura, R. A., Reyes-Gasga, J., & Cárdenas-Triviño, G. (2005). Germanium nanoparticles from solvated atoms: synthesis and characterization. *Colloid and Polymer Science*, 283, 854-861.
- [31] Hung, J., Lee, S. C., & Chia, C. T. (2004). The structural and optical properties of gallium arsenic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(4), 415-419.
- [32] Nehru, L. C., & Sanjeeviraja, C. (2013). ZnO nanoparticles by citric acid assisted microwave solution combustion method. *J Ceram Process Res*, 14, 712-716.
- [33] da Silva, G. T., Carvalho, K. T., Lopes, O. F., Gomes, E. S., Malagutti, A. R., Mastelaro, V. R., ... & Mourão, H. A. (2017). Synthesis of ZnO nanoparticles assisted by N sources and their application in the photodegradation of organic contaminants. *ChemCatChem*, 9(19), 3795-3804.
- [34] Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 19, 211-216.
- [35] Cho, S., Jang, J. W., Jung, S. H., Lee, B. R., Oh, E., & Lee, K. H. (2009). Precursor effects of citric acid and citrates on ZnO crystal formation. *Langmuir*, 25(6), 3825-3831.
- [36] Limsakul, S., Mahatnirunkul, T., Phomma, C., Chomtong, T., Cholnakasem, N., Yimklan, S., ... & Chimupala, Y. (2023). Novel physical sunscreen from one-dimensional TiO₂ nanowire: Synthesis, characterization and the effects of morphologies and particle size for use as a physical sunscreen. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 35, 101027.
- [37] Lyu, W., Qian, M., & Yang, F. (2022). Nanoparticles in sunscreen: exploration of the effect and harm of titanium oxide and zinc oxide. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 13, 155-162.
- [38] Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Seo, H. K., Kim, G. S., Khang, G., & Shin, H. S. (2007). Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. *Materials Research Bulletin*, 42(9), 1640-1648.

- [39] Hinge, S. P., & Pandit, A. B. (2017). Solar-assisted synthesis of ZnO nanoparticles using lime juice: a green approach. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 045006.
- [40] Anedda, R., Cannas, C., Musinu, A., Pinna, G., Piccaluga, G., & Casu, M. (2008). A two-stage citric acid–sol/gel synthesis of ZnO/SiO₂ nanocomposites: study of precursors and final products. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 107-120.
- [41] Zhang, Y. L., Yang, Y., Zhao, J. H., Tan, R. Q., Cui, P., & Song, W. J. (2009). Preparation of ZnO nanoparticles by a surfactant-assisted complex sol–gel method using zinc nitrate. *Journal of sol-gel science and technology*, 51, 198-203.
- [42] Soccol, C. R., Vandenberghe, L. P., Rodrigues, C., & Pandey, A. (2006). New perspectives for citric acid production and application. *Food Technology and Biotechnology*, 44(2), 141-149.
- [43] Noman, M. T., Amor, N., & Petru, M. (2022). Synthesis and applications of ZnO nanostructures (ZONSs): A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 47(2), 99-141.
- [44] Graszka, K., Łusakowska, E., Skupiński, P., Kopalko, K., Bąk-Misiuk, J., & Mycielski, A. (2007). Effect of annealing atmosphere on the quality of ZnO crystal surface. *physica status solidi (b)*, 244(5), 1468-1472.
- [45] Wei, X. Q., Zhang, Z., Yu, Y. X., & Man, B. Y. (2009). Comparative study on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by PLD using ZnO powder target and ceramic target. *Optics & Laser Technology*, 41(5), 530-534.
- [46] Zhao, X., Zheng, B., Li, C., & Gu, H. (1998). Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis. *Powder technology*, 100(1), 20-23.
- [47] Hu, X. L., Zhu, Y. J., & Wang, S. W. (2004). Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods. *Materials Chemistry and physics*, 88(2-3), 421-426.
- [48] Lyu, W., Qian, M., & Yang, F. (2022). Nanoparticles in sunscreen: exploration of the effect and harm of titanium oxide and zinc oxide. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 13, 155-162.
- [49] Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udriștioiu & Hassan Y. Aboul-Enein (2015) X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45:4, 289-299, DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [50] Lautarojosin. (2022, 22 septiembre). drx ejemplo | Centro de Geología Aplicada, Agua y Medio Ambiente. Centro de Geología Aplicada, Agua y Medio Ambiente |. <https://cgama.cic.gba.gob.ar/drx-ejemplo/>

- [51] Reimer, L. (2000). Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. *Measurement Science and Technology*, 11(12), 1826-1826.
- [52] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [53] Estrella, V., Olvera, M. L., Zaragoza, P., Maldonado, A., Vargas, B., & Barrientos, M. (2019). Síntesis y Caracterización de la Sensibilidad de las Nanopartículas de ZnO Mediante Precipitación Homogénea Impurificadas con Ni y Cu. *Química Hoy*, 9(1), 17-21.
- [54] Gfroerer, T. H. (2000). Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 67, 3810.
- [55] Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., & Dutt, A. (2020). Photoluminescence of ZnO nanowires: a review. *Nanomaterials*, 10(5), 857.

Bibliografía Imágenes

- [1] Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2009). Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH.
- [2] Nagar, A., Kumar, A., Parveen, S., Kumar, A., Dhasmana, H., Husain, S., ... & Jain, V. K. (2020). Zinc oxide nanoflowers synthesized by sol-gel technique for field emission displays (FEDs). *Materials Today: Proceedings*, 32, 402-406.
- [3] Bıyıklı, O. (2020). *Manufacturing and characterization of perovskite thin films using novel methods* (Doctoral dissertation, Izmir Institute of Technology (Turkey)).
- [4] Alkaç, İ. M., Çerçi, B., Timuralp, C., & Şen, F. (2021). Nanomaterials and their classification. In *Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cells* (pp. 17-33). Elsevier.
- [5] Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udriştioiu & Hassan Y. Aboul-Enein (2015) X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45:4, 289-299, DOI: 10.1080/10408347.2014.949616
- [6] *Laboratorio de Difracción de rayos X (DRX)*. (s. f.). CIMAV. <https://cimav.edu.mx/laboratorios/mty-rayos-x/>
- [7] Lautarojosin. (2022, 22 septiembre). *drx ejemplo | Centro de Geología Aplicada, Agua y Medio Ambiente*. Centro de Geología Aplicada, Agua y Medio Ambiente |. <https://cgama.cic.gba.gob.ar/drx-ejemplo/>
- [8] Microscopio Electrónico de Barrido SEM Jeol 7600F. (s. f.). Laboratorio Central Microscopia Electronica UAM-I. <https://microscopiaelectronicauami.izt.uam.mx/index.php/services/sem>

[9] Cho, S., Jang, J. W., Jung, S. H., Lee, B. R., Oh, E., & Lee, K. H. (2009). Precursor effects of citric acid and citrates on ZnO crystal formation. *Langmuir*, 25(6), 3825-3831.

[10] Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 19, 211-216.

[11] Reyes-Gracia, A., Alvarado, J. A., Pérez-Cuapio, R., & Juárez, H. (2023). Comparison from lemon juice and N-dipentene ZnO nanoparticles green synthesis: Influence of byproducts in morphology and size. *Materials Science and Engineering: B*, 290, 116335.

