

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.

Maestría en Ciencia de los Materiales



Tesis:

Síntesis de nanomateriales híbridos de ZnO/Ag y estudio de sus propiedades
eléctricas

Alumno: Germán Vidal López

Director de tesis: Dra. Margarita Sánchez Domínguez

Co-asesor: Dr. Alfredo Morales Sánchez

Apodaca, Nuevo León a 31 de Enero del 2014

Agradecimientos

Pienso que es primordial agradecer a la vida misma que me ha permitido vivir la experiencia de la Tesis con brillantes obstáculos que fortalecieron tanto mi nivel académico como el carácter, una maravillosa etapa y sin pensarlo haría esta caminata por el mismo sendero, sí la elección nuevamente yo tuviera. Mi familia me enseñó una buena base como individuo y ha sido un constante soporte para llevar a cabo esta Tesis, mi padre, madre, hermano y hermana, Edmundo Vidal, Nely López, Ricardo y Rocío Vidal, respectivamente. Una familia que nutre en las aguas tranquilas, que jamás abandona en aguas oscuras y turbias, gracias a la cual he encontrado una motivación incansable, no ayer ni antier, si no desde palabras que escuche cuando era un niño que apenas almacena recuerdos en su haber.

Agradezco a mis asesores de Tesis, la Dra Margarita Sánchez y el Dr Alfredo por el apoyo brindado durante todo el periodo de esta investigación, indicándome que en ocasiones no veía con claridad, apoyándome en ciertos momentos cruciales. Quisiera agradecer de manera especial a la Dra Margarita con quien primeramente tuve la oportunidad de entrar a CIMAV como su practicante, donde hubo un buen ambiente de trabajo, siempre algo que aprender que alimento mi curiosidad por continuar con esta línea de investigación. Sus constantes comentarios optimistas, enseñanzas y estimulación científica, han sido una ayuda permanente tanto en mi crecimiento profesional como el personal. He visto la mejor cara de ciencia a la cual a ella le encanta mirar.

He pertenecido a un gran grupo de investigación a quien le agradezco mucho y obtuve mucho jugo, en diferentes puntos me han apoyado de diversas maneras, he de decir que sin ellos la buena o mala calidad de esta investigación, seguramente sería inferior, gracias a Maira Moreno, Andrea Vela, Arturo Rodríguez, Flavio Flores, Jessica Romero y Fátima Pardo con quien aunque solo conviví en la etapa final recibí apoyo por su parte. Además quisiera agradecer a Miguel Velasco quien me ha apoyado en responder diversas dudas, estuvo presente en momentos que requería de ayuda y como un niño pequeño me alegró muchas veces con sus ingeniosas sátiras.

Además, agradezco a la Prof. Conxita Solans y su grupo de investigación por su apoyo y paciencia hacia mi persona, observando un genuino gusto por la investigación que ha sido altamente motivante.

Un sincero agradecimiento a Karla Ixchel quien estuvo presente durante todo el desarrollo de esta investigación, en momentos de especial dificultad me extendió la mano, lo cual fue de gran ayuda. Comentarios y observaciones puntuales que me permitieron crecer en diversos ámbitos.

Recuerdo al Sr. José Luis quien los fines de semana preguntaba con gran curiosidad sobre lo aprendido en la semana, compartiéndome sus ideas con sinceridad, alentándome y siempre con buena cara. Recibí gran apoyo de su parte, siempre admiraré su gran capacidad para vivir con alegría todos los días, le agradezco sinceramente. Lamento enormemente no haber podido tener esa última platica prometida, descanse en paz.

Agradezco a mis sinodales por sus acertados comentarios y sugerencias que siempre fueron de manera positiva, a todo el cuerpo de investigadores y técnicos que estuvieron involucrados en mi formación académica y a mis compañeros de maestría.

Finalmente, agradezco tanto al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACy) por el apoyo económico que otorgó para mis estudios de Maestría y al Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C. (Unidad Monterrey) por sus instalaciones y su apoyo reflejado en investigadores, técnicos, alumnos y todo el personal en general.

Contenido

1.	Introducción.....	14
1.1	El método de reacción en microemulsión.....	15
2.	Antecedentes.....	18
2.1	Nanopartículas de ZnO	18
2.2	Nanopartículas de Ag.....	20
2.3	Nanomaterial híbrido ZnO/Ag.....	21
3.	Hipótesis.....	27
4.	Objetivo General.....	27
4.1	Objetivos específicos	27
5.	Parte Experimental	28
5.1	Materiales.....	28
5.2	Síntesis de nanopartículas de ZnO por microemulsión O/W.....	28
5.3	Síntesis de nanopartículas de Ag por microemulsión W/O	29
5.4	Síntesis del nanomaterial híbrido ZnO/Ag.....	29
5.5	Lavado del sustrato	30
5.6	Fabricación del dispositivo	31
5.7	Caracterización	31
6.	Resultados y Discusión	33
6.1	Formulación de microemulsiones.....	33
6.2	Caracterización de microemulsiones.....	35
6.3	Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el método de reacción en microemulsión O/W.....	41
6.4	Crecimiento de las nanoestructuras de ZnO	50
6.5	Síntesis de nanopartículas de plata por microemulsión W/O	56

6.6	Síntesis del nanomaterial híbrido.....	59
6.6.2	Síntesis del nanomaterial híbrido ZnO/Ag por el método de impregnación.....	59
6.6.2	Preparación del nanomaterial híbrido ZnO/Ag por el método de síntesis in-situ.....	71
6.7	Análisis del nanomaterial híbrido por Microscopio Cytoviva con detección hiperespectral.....	80
6.8	Estudios de Fotoluminiscencia y Fluorescencia.....	88
6.9	Curvas I-V de las nanoestructuras.....	108
7.	Conclusiones.....	120
7.1	Trabajo Futuro.....	121
8.	Apéndice A.....	123
9.	Referencias.....	126

Índice de Figuras

Figura 1. Micrografía de FE-SEM de (a,b) flores ZnO, (c) flores ZnO/Ag y (d) TEM de flores ZnO/Ag.....	22
Figura 2. Espectro DRX de (a) ZnO, (b) Ag, (c) ZnO (99)/Ag (1), (d) ZnO (97)/Ag (3), (e) ZnO (95)/Ag (5), (f) ZnO (90)/Ag (10), (g) ZnO (80)/Ag (20), (h) ZnO (70)/Ag(30), (i) ZnO (60)/Ag (40) and (j) ZnO (50)/Ag (50).....	24
Figura 3. Diagrama del dispositivo para mediciones eléctricas.	31
Figura 4. Foto de los experimentos de optimización de HCl 0.8M requerido.....	34
Figura 5. Microemulsiones de a) sistema Ag1 y b) sistema Ag2.	35
Figura 6. Distribución de tamaño por DLS de la ME O/W para síntesis de ZnO.	36
Figura 7. Distribución de tamaño por DLS de la ME W/O para síntesis de Ag. ..	37
Figura 8. Distribución de tamaño por DLS de la ME W/O para síntesis de Ag. ..	37
Figura 9. Estudio de conductividad de la ME O/W con 3 zonas, 1) Microemulsión (O/W), 2) Fase lamelar y 3) Microemulsión bicontinua.....	39
Figura 10. Estudio de conductividad de la ME Ag1.	40
Figura 11. Estudio de conductividad de la ME Ag2.	41
Figura 12. Micrografías de SEM de la síntesis usando NaOH 2.5 M, a) nanoflores de ZnO, b) nanomoras de ZnO ₂ y c) nanomoras de ZnO.....	41
Figura 13. Espectro de difracción de rayos X del ZnO ₂	42
Figura 14. Espectro de difracción de rayos X del ZnO obtenido con y sin H ₂ O ₂ .	43
Figura 15. Micrografías de SEM del ZnO sintetizado a pH 8 con TMAH.	44
Figura 17. Espectro XRD de las nanopartículas de ZnO sintetizadas con TMAH a diferentes valores de pH.	45
Figura 18. Micrografías de SEM del ZnO sintetizado a partir de NH ₄ OH.	46
Figura 19. Espectro de XRD de nanopartículas de ZnO sintetizadas con NH ₄ OH.	46

Figura 20. Micrografías de TEM de las nanoflores de ZnO.	47
Figura 21. Micrografías de TEM de las nanomoras de ZnO.	48
Figura 22. Micrografías de TEM de las nanogalletas de ZnO.	49
Figura 23. Micrografías de TEM de los nanomoños de ZnO.	50
Figura 24. Dirección de crecimiento-c en una estructura hexagonal.	51
Figura 25. Esquema propuesto de la formación de diferentes morfologías auto-ensambladas de ZnO.	54
Figura 26. Comparativo de los espectros XRD de los diferentes experimentos de ZnO.	55
Figura 27. Micrografías de a) SEM, b) y c) TEM, d) es el zoom de c) de Nps de Ag sintetizadas por el 1er sistema (Ag1) $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ / Brij L4 / isooctano.	57
Figura 28. Micrografía de SEM de Nps de Ag sintetizadas por el 2do sistema (Ag2) $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ / Brij O2 // Brij O20 / alcohol bencílico / hexano.	58
Figura 29. Espectro de difracción de las Nps de Ag.	59
Figura 30. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I1.	60
Figura 31. Fotografía del sólido obtenido de la síntesis del nanomaterial híbrido por el método de impregnación.	60
Figura 32. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I4.	62
Figura 33. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I5.	63
Figura 34. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I6.	63
Figura 35. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I7.	64
Figura 36. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I8.	64
Figura 37. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I9.	65
Figura 38. Espectro de DRX de nanogalletas y nanomateriales híbridos con nanogalletas de ZnO como material soporte.	65

Figura 39. Espectro de DRX de los nanomateriales híbridos ZnO/Ag I3 (nanogalletas con 5% de Ag) y ZnO/Ag I6 (nanogalletas con 1% de Ag).	67
Figura 40. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I6.....	68
Figura 41. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I7.....	69
Figura 42. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I8.....	70
Figura 43. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I9.....	71
Figura 44. Imagen del experimento exploratorio para la síntesis in-situ.....	72
Figura 45. Espectro de DRX del ZnO/Ag S2.	73
Figura 46. Espectro de DRX del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S3.....	75
Figura 47. Micrografía de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag in-situ con 5% de Ag.....	76
Figura 48. Micrografía SEM del ZnO/Ag in-situ con 1% de Ag.....	77
Figura 49. Micrografía SEM del ZnO/Ag in-situ con 0.5% de Ag.	77
Figura 50. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S4.	78
Figura 51. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S5.	79
Figura 52. Mapeo químico del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I1.	81
Figura 53. Imagen hiperespectral de una muestra de nanogalletas de ZnO con 5% de Ag.....	82
Figura 54. Espectros típicos de a) nanopartículas de Ag y b) nanopartículas de ZnO.	82
Figura 55. Mapeo hiperespectral de ZnO de las nanogalletas de ZnO con 5% Ag.....	83
Figura 56. Mapeo hiperespectral de Ag de las nanogalletas de ZnO con 5% de Ag.....	83

Figura 57. Mapeo del nanomaterial híbrido ZnO/Ag (nanomoras de ZnO con 5% de Ag), a) Mapeo de ZnO y Ag, b) zoom del cuadro 1, c) zoom del cuadro 2 y d) Espectro del nanomaterial híbrido ZnO/Ag.	84
Figura 58. Análisis hiperespectral de las nanogalletas de ZnO con 1% de Ag, a) imagen hiperespectral, b) mapeo de ZnO y c) mapeo de Ag.	85
Figura 59. Mapeo del nanomaterial híbrido (nanogalletas de ZnO con 1% Ag), a) Mapeo de ZnO en verde y Ag en rojo, b) zoom del cuadro 1, c) zoom del cuadro 2 y d) zoom del cuadro 3.	86
Figura 60. Mapeo del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S4, a) Mapeo de ZnO en verde y Ag en rojo, b) zoom del cuadro 1, c) zoom del cuadro 2 y d) zoom del cuadro 3.	87
Figura 61. Mapeo del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S5, a) Mapeo de ZnO en verde y Ag en rojo, b) zoom del cuadro 1, c) zoom del cuadro 2 y d) zoom del cuadro 3.	88
Figura 62. Dispersiones de ZnO (nanogalletas), Ag (sistema Ag2) y ZnO/Ag I6 en isopropanol.	88
Figura 63. Fotoluminiscencia de las nanogalletas de ZnO.	89
Figura 64. Fotos de los materiales sintetizados bajo luz UV de 365 nm. * sistema Ag1 y ** sistema Ag2.	90
Figura 65. Fotoluminiscencia en películas de a) blanco (vidrio), b) y c) nanomoras de ZnO embebidas en PVK en relación 1:1 y 1:2 respectivamente.	91
Figura 66. Espectro de fluorescencia de las nanogalletas de ZnO.	92
Figura 67. Espectro de fluorescencia de nanogalletas de ZnO con y sin tiol.	93
Figura 68. Espectro de fluorescencia comparativo del sistema de nanogalletas de ZnO con 1 (ZnO/Ag I6) y 5% de Ag (ZnO/Ag I3) con 1-dodecanotiol.	94
Figura 69. Espectro de fluorescencia comparativo entre las nanoestructuras de ZnO.	95

Figura 70. Espectro de fluorescencia de las nanomoras de ZnO con y sin tiol. .	96
Figura 71. Espectro de fluorescencia de las nanoflores de ZnO con y sin tiol....	97
Figura 72. Espectro de fluorescencia de los nanomoños de ZnO con y sin tiol..	98
Figura 73. Espectro de fluorescencia de los nanomoños de ZnO y los nanomoños de ZnO con 1% de Ag.	99
Figura 74. Espectro de fluorescencia de las nanoflores de ZnO y los nanoflores de ZnO con 1% de Ag.	100
Figura 75. Espectro de fluorescencia de las nanomoras de ZnO y las nanomoras de ZnO con 1% Ag.	101
Figura 76. Espectro de fluorescencia del ZnO/Ag I6 con y sin tiol.....	102
Figura 77. Espectro de fluorescencia del ZnO/Ag I7 con y sin tiol.....	102
Figura 78. Espectro de fluorescencia de las nanoflores de ZnO con 1% Ag con y sin tiol.	103
Figura 79. Espectro de fluorescencia del ZnO/Ag I9 con y sin tiol.....	104
Figura 80. Espectro de fluorescencia del ZnO/Ag. S4 y S5 corresponden a 5 y 1% de Ag, respectivamente.	105
Figura 81. Espectro de fluorescencia comparativo del ZnO/Ag S5 con y sin tiol.	106
Figura 82. Fotoluminiscencia de películas de a) PVK, b) PVK con nanomoras, nanoflores, nanogalletas y nanomoños de ZnO, c) nanogalletas de ZnO, ZnO/Ag I3 (con 5% Ag) y ZnO/Ag (con 1% Ag) y d) nanoflores de ZnO, ZnO/Ag S4 (con 5% Ag) y ZnO/Ag S5 (con 1% Ag).....	108
Figura 83. Curvas I-V del PVK a) escala lineal y b) escala logarítmica.	109
Figura 84. Curvas I-V de las nanomoras de ZnO a) escala lineal y b) escala logarítmica.....	110
Figura 85. Curvas I-V de las nanoflores de ZnO a) escala lineal y b) escala logarítmica.....	110

Figura 86. Curvas I-V de las nanogalletas de ZnO a) escala lineal y b) escala logarítmica.....	111
Figura 87. Curva I-V de las nanogalletas de ZnO.....	112
Figura 88. Curvas I-V de los nanomoños de ZnO a) escala lineal y b) escala logarítmica.....	113
Figura 89. Curvas comparativas de I-V de los experimentos de ZnO.	114
Figura 90. Curvas comparativas de I-V de las nanogalletas de ZnO, los nanomateriales híbridos ZnO/Ag I3 (nanogalletas de ZnO con 1% Ag) y ZnO/Ag I6 (nanogalletas de ZnO con 1% Ag).	115
Figura 91. Curvas comparativas de I-V de las nanoflores de ZnO, los nanomateriales híbridos sintetizados por el método de semilla ZnO/Ag S4, S5 y S6 con 5, 1 y 0.5% de Ag respectivamente.....	116
Figura 92. Micrografía de SEM del espesor de la película de PVK con nanogalletas de ZnO.....	117
Figura 93. Imágenes de puntos luminiscentes en los dispositivos a) y b) PVK, c) y d) nanogalletas de ZnO, e) y f) nanogalletas de ZnO con 5% Ag, g) e h) nanogalletas de ZnO con 1% Ag, i) y j) ZnO/Ag S (por el método de semilla con 5% Ag) y K) y l) Ag a partir del Sistema 1.	118
Figura 94. Microscopio óptico de alta resolución y análisis espectral Cytoviva[79].	124

Abreviaturas

ME – Microemulsión

Nps – Nanopartículas

PVK – Poli(9vinilcarbazol)

SEM – Microscopía electrónica de barrido

TEM – Microscopía electrónica de transmisión

XRD – Difracción de Rayos-X

FFT – Transformadas rápidas de Fourier

FL – Fotoluminiscencia

EI – Electroluminiscencia

Resumen

En este trabajo se ha investigado el método de reacción en microemulsión para la preparación de un nanomaterial híbrido ZnO/Ag, buscando los parámetros adecuados para la síntesis individual de cada material así como los parámetros para la síntesis del nanomaterial híbrido ZnO/Ag. El propósito es que a partir del conocimiento de las diferentes morfologías, tamaños de nanopartícula (NP) y porcentaje de plata en el material se pueda modular las propiedades ópticas y eléctricas. El nanomaterial híbrido ZnO/Ag se sintetizó mediante 3 métodos, el primero consiste en sintetizar las nanopartículas de ZnO mediante una reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W), y sobre el polvo obtenido, se depositan las nanopartículas de Ag sintetizadas en una microemulsión agua-en-aceite (W/O); a éste método en dos pasos se le ha denominado método de “impregnación”. El segundo método es en un sólo paso (“one-pot”) y consiste en sintetizar primero las nanopartículas de Ag en una microemulsión W/O, y sobre ésta mezcla de reacción, sin aislar las Nps de Ag, se añade más microemulsión W/O conteniendo el precursor de Zn, y se precipitan las Nps de ZnO en presencia de las de Ag, añadiendo una base. A éste método se le ha denominado método de “semilla W/O”. El tercer método, es muy similar a éste último excepto que se utilizaron microemulsiones O/W tanto para la síntesis de Ag como de ZnO (“semilla O/W”). Los estudios de difracción de Rayos-X son consistentes con la estructura cristalina hexagonal para el ZnO y la estructura cúbica para la Ag. Las micrografías de SEM han demostrado que la morfología del ZnO depende del agente precipitante utilizado. Se han obtenido estructuras de nanomoras, nanoflores, nanomoños y nanogalletas para el ZnO, las cuales están constituidas por nanopartículas individuales de un tamaño de 10-15 nm. Se encontró una buena distribución de Ag en el nanomaterial híbrido, pues el ZnO y Ag se encuentran dispersos y no en zonas específicas, lo cual se observó mediante el microscopio Cytoviva con detector hiperespectral. Por otro lado, se hicieron mediciones de fluorescencia encontrando que esta propiedad puede ser modificada en función de las variables de síntesis, el contenido de Ag y el uso de agentes funcionalizantes. Se observó el pico del excitón del ZnO alrededor de 380 nm y una banda de emisión en el rango de 450-600 nm debido a defectos de superficie. Las Nps de ZnO, Ag y los nanomateriales híbridos se dispersaron en PVK como matriz polimérica para fabricar un dispositivo y medir sus propiedades eléctricas. Se encontró que al aplicar cierto voltaje a los dispositivos, estos presentaban luminiscencia en forma de puntos.

1. Introducción

En los últimos años los materiales nanoestructurados han recibido una gran atención debido a que presentan propiedades novedosas con respecto a los materiales en bulto; algunas de las propiedades que pueden ser mejoradas son las eléctricas, ópticas, magnéticas y catalíticas [1]. Por lo cual, se requiere de técnicas para la síntesis de nanomateriales que permitan controlar el tamaño y la forma de partícula, de una forma reproducible y a bajo costo.

El óxido de zinc (ZnO) es un material que ha adquirido gran atención por sus propiedades, ya que es un material semiconductor con un ancho de banda directa en bulto de 3.37eV y una alta energía de excitón de 60 meV [2]. El ZnO tiene un gran potencial en aplicaciones como dispositivo emisor de luz y ha sido usado como diodo, varistor, sensor de gas y catalizador [2]. Además de que sus propiedades tanto electrónicas como ópticas se pueden ver afectadas en función de su morfología y el tamaño de cristal.

Algunos de los métodos de síntesis utilizados para la obtención de nanopartículas de ZnO son sol-gel [3], crecimiento por deposición química en fase vapor (CVD) [4], por microemulsión inversa (agua-en-aceite) [5], vía electroquímica [6] e hidrotermal [7].

Debido al interés en el ZnO por sus aplicaciones potenciales se ha buscado el mejoramiento de sus propiedades, una opción es la fabricación de nanomateriales híbridos de ZnO/Ag, ya que la plata ha demostrado el mejoramiento de las propiedades antibacteriales [8] y ópticas [8, 9] del ZnO. El nanomaterial híbrido de ZnO/Ag tiene una aplicación potencial como rectificador con un bajo voltaje de umbral [10]. Las características del ZnO/Ag dependen fuertemente tanto del tamaño como la forma de partícula así como de la distribución de sus componentes, por lo que es muy importante el diseño de métodos de síntesis que permitan un buen control sobre éstas características. Este material ha sido preparado por deposición láser [11], método hidrotermal [12], cerámica de polvos convencional [10], por plasma [13], y reacciones en estado sólido [14], líquido [15], y vapor [16].

Muchas investigaciones se han llevado a cabo para mejorar la luminiscencia del ZnO, en especial en la región del UV, y aunque el dopaje del ZnO con Ag es prometedor para el mejoramiento de las propiedades ópticas, su efecto ha sido poco estudiado. La síntesis por el método hidrotérmal ha demostrado que la deposición de plata sobre la superficie del ZnO mejora la emisión en el UV y las propiedades fotocatalíticas del ZnO [12]. Sin embargo, aún no existen estudios sobre la síntesis de nanomateriales híbridos ZnO/Ag obtenidas a través del método de reacción en microemulsión.

En este proyecto de tesis se plantea la síntesis de nanomateriales híbridos ZnO/Ag por el método de reacción en microemulsión. Este método permite la síntesis de una gran cantidad de materiales nanoestructurados, es posible obtener nanopartículas con buena cristalinidad, una gran área superficial, buen control del tamaño de partícula y de composición. Además, es una técnica suave donde no se requieren condiciones de presión y temperatura altas, ya que las reacciones son llevadas a cabo a temperaturas cercanas a la ambiente, por lo cual el costo es bajo al no requerir de equipos especiales. El método tradicional de microemulsión se basa en un sistema agua-en-aceite y puede ser usado para sintetizar nanopartículas inorgánicas, de óxidos metálicos, puntos cuánticos, tipo núcleo-coraza, etc.

1.1 El método de reacción en microemulsión

Una microemulsión es una dispersión coloidal la cual es transparente y termodinámicamente estable en la cual dos líquidos inicialmente inmiscibles (típicamente agua y aceite) coexisten en una fase debido a la presencia de una monocapa de moléculas de surfactantes con propiedades hidrófilo-lipófilo (HLB) equilibradas [17]. A diferencia de las emulsiones que requieren de energía para su formación, las microemulsiones se forman espontáneamente al mezclar sus componentes, una vez que el sistema tiene las condiciones adecuadas de composición y temperatura.

Las microemulsiones pueden existir como una fase de aceite dispersa en agua (microemulsión aceite-en-agua o O/W), como una fase de agua dispersa en aceite (microemulsión agua-en-aceite o W/O), dependiendo del balance HLB del surfactante y la relación de aceite : agua. A composiciones y balance HLB intermedios, pueden existir estructuras bicontinuas con estructura tipo esponja en las cuales ambas fases se presentan como canales continuos separados entre sí por una monocapa de surfactante. Cuando las condiciones de componentes, HLB y temperatura son adecuadas se forman microemulsiones con una fase en forma de dominios discretos (O/W o W/O) con una estrecha distribución de tamaños de gota, en el orden de 2-50 nm [17].

Cabe mencionar que las microemulsiones son sistemas dinámicos donde ocurren colisiones entre las gotas constantemente debido al movimiento Browniano típico de los sistemas coloidales [18]. Las capas de surfactante pueden romperse debido a la fuerza con que suceden estos choques, provocando la formación de dímeros transitorios que permiten el intercambio del interior de las gotas. Este intercambio de reactivos ocurre en el orden de microsegundos [18, 19].

La estrategia para la síntesis por reacción en microemulsión W/O (método convencional) consiste en la mezcla de dos microemulsiones, una que contenga el precursor y otra con el agente precipitante en la fase interna acuosa. Al mezclarlas, los reactivos entran en contacto por las colisiones y coalescencia de las gotas; por tanto la reacción sucede de manera confinada y el producto se obtiene como nanopartículas. Así, las gotas en las microemulsiones pueden ser concebidas como nanoreactores, donde sucede la reacción de manera confinada, por lo que el tamaño de las nanopartículas puede ser controlado en función del tamaño de la gota, además de que la morfología de la misma puede generar diferentes formas de las nanopartículas y en ocasiones estructuras jerárquicas de partículas autoensambladas.

Por otro lado existe un nuevo método desarrollado recientemente [20] por nuestro grupo de investigación, se trata del método de síntesis por reacción en microemulsión aceite-en-agua O/W, el cual consiste en disolver un precursor metalo-orgánico en gotas de aceite de orden nanométrico, estabilizadas por un tensoactivo, y

dispersas en una fase continua acuosa. La principal ventaja del método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) es el uso de agua como fase continua, lo que lo hace más amigable con el medio ambiente y más barato en comparación con el método de microemulsión agua-en-aceite puesto que usa menor cantidad de solventes orgánicos[21]. Otra ventaja de este novedoso método es el uso de una sola microemulsión ya que la mayoría de los agentes precipitantes son solubles en agua, lo que hace posible que a la microemulsión con el precursor se le añada el agente precipitante directamente o en solución acuosa sin alterar la estabilidad o el tamaño de gota, en contraste con el método convencional que por lo general requiere de una microemulsión para el precursor y otra para el agente precipitante[22].

En este trabajo de investigación se plantean 3 métodos para la síntesis del nanomaterial híbrido ZnO/Ag, los cuales no han sido reportados hasta ahora. El primer método ha sido denominado “método de impregnación”; el primer paso consiste en sintetizar nanopartículas de ZnO por medio de una reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W). El segundo paso consta de la síntesis de nanopartículas de Ag mediante una reacción en microemulsión agua-en-aceite (W/O), a esta microemulsión se agrega las nanopartículas de ZnO en polvo de tal manera que funcionen como soporte de las nanopartículas de Ag. El segundo método ha sido denominado método de “semilla W/O”; dicho método se basa en la síntesis de nanopartículas de Ag en una microemulsión W/O y sin aislar las nanopartículas de Ag, se añade más microemulsión de igual composición pero con el precursor de Zn, para formar el ZnO se añade un agente precipitante (base). Se espera que la Ag actúe como semilla para la formación de las Nps de ZnO.

El tercer método, es similar al segundo pero en este caso las microemulsiones utilizadas para la síntesis de ZnO y Ag son aceite-en-agua (O/W), por lo cual es denominado método de “semilla O/W”. Por lo que en este caso, se espera que el ZnO presente sitios activos que funcionen como semilla para el crecimiento de Ag.

2. Antecedentes

2.1 Nanopartículas de ZnO

En el 2011 Deepa Sarkar y colaboradores [5] sintetizaron nanopartículas de ZnO por el método de microemulsión agua-en-aceite (W/O), utilizando nitrato de zinc como precursor, hexano como fase oleosa y Triton X-100 como surfactante (no iónico). Encontraron que en función del tipo de agente precipitante (NaOH o NH₄OH) y la concentración de precursor se puede controlar la morfología y el tamaño de partícula, el cual también fue influenciado por R (donde $R = \frac{\text{moles de agua}}{\text{moles de surfactante}}$). El uso de una base débil favorece la monodispersidad y forma esférica. La reacción con una base fuerte, resulta en la formación de nanobarras a baja concentración del precursor y Nps facetadas (polihédricas) a alta concentración de precursor. Las Nps obtenidas tienen una estructura cristalina tipo wurtzita y presentan un espectro de fotoluminiscencia donde se observaron tres bandas de emisión, una entre 383-389 nm, otra en 426 nm y una más en 488 nm.

En el 2010 Caner Durucan y colaboradores [23], mediante el uso de microemulsiones con AOT como surfactante, glicerol como fase polar y heptano como fase no polar realizó la síntesis de nanopartículas de ZnO a una temperatura entre 60-70°C, usando como precursor acetato de zinc dihidratado y NaOH como agente precipitante. Las muestras se sometieron a un recocido térmico final (300, 400 o 500°C), obteniendo NPs de 15 y 24 nm para una temperatura de 300 y 500°C, respectivamente. Por lo que el efecto de la calcinación provoca un incremento en el tamaño de partícula. Por otro lado, obtuvieron un tamaño de NP estrecho con morfología esférica, la cual puede ser modificada según la cantidad de surfactante.

En el 2012 Seong-Geun y colaboradores [7] sintetizaron partículas de ZnO por el método hidrotermal usando dodecil sulfato de sodio (SDS) y alcohol iso-butílico como surfactante y co-surfactante, respectivamente. Encontraron que su material presenta una banda de emisión principal en 422 nm, que atribuyeron al oxígeno y zinc intersticial. Observaron una segunda banda de emisión en el verde (550 nm) relacionada con defectos en la superficie del ZnO y a la recombinación de un hueco

fotogenerado con un estado de carga ionizada. Los investigadores sintetizaron partículas cristalinas y amorfas, donde éstas últimas no presentaron fotoluminiscencia.

En el 2009 R. Sreeja y colaboradores [24] obtuvieron NPs de ZnO por vía química húmeda usando una base fuerte (NaOH) como agente precipitante, las cuales fueron añadidas a una solución de polimetilmetacrilato (PMMA) y luego depositado sobre vidrio mediante spin coating. A medida que incrementaron la concentración de NaOH se incrementó el tamaño de partícula. Las NPs mostraron una fuerte emisión en el UV-visible, atribuida a la emisión del excitón y una fuerte emisión en el verde y el azul causado por defectos en las NPs. Además, observaron que al disminuir el tamaño de partícula el ancho de banda aumentó; por ejemplo, para NPs de 10.25 nm obtuvieron un ancho de banda de 3.41 eV, mientras que para 3.61 nm el ancho de banda correspondiente fue de 3.59 eV y para 2.79 nm el ancho de banda fue 3.72 eV. Por lo cual, modificando el tamaño de partícula se puede obtener un ancho de banda particular. Para las mediciones de luminiscencia las NPs fueron embebidas en PMMA el cual provee las propiedades mecánicas necesarias para la fabricación de dispositivos. Además de que la estabilidad de las NPs en la matriz polimérica es mayor que las NPs dispersas en medio líquido.

En el 2010 B. Kulyk y colaboradores [25] investigaron la fabricación de un nanocompósito de ZnO:PMMA mediante spin-coating. El nanocompósito fue obtenido a través de una solución de 1,2,2-tricloroetano que contenía el PMMA y las NPs de ZnO, el cual se depositó sobre vidrio BK7 (vidrio óptico que contiene SiO_2 , B_2O_2 , Na_2O , K_2O y BaO). Observaron una baja emisión en el verde (debido a defectos intrínsecos); encontrando que cuando la estructura del ZnO monocristal cambia a nanobarra o nanotubo, la intensidad del pico de emisión excitónica se incrementa y que la posición del pico puede variar debido al cambio de la localización de los estados del excitón en los diferentes materiales (nanobarra o nanotubo). Por lo tanto, puede ser posible que en base a la morfología se pueda establecer una posición para el pico de energía de emisión. Este puede ser influenciado por el tamaño de partícula y el autoensamblaje de las partículas individuales.

En el 2011 Kiyoshi Matsuyama y colaboradores [26] sintetizaron un nanocompósito de ZnO:PMMA, sintetizando por separado sus componentes. Los puntos cuánticos de ZnO y el PMMA fueron dispersados en tetrahidrofurfano (THF), luego se colocó en una lámina de teflón dejándose evaporar a temperatura ambiente para obtener una película híbrida. El compuesto de puntos cuánticos y PMMA fue estable en el THF debido a que el PMMA presente recubrió las nanopartículas de ZnO. Se observó una fuerte emisión en el azul para el compuesto en THF además de un rendimiento cuántico del 57%. La película híbrida es transparente bajo la luz ambiente, pero bajo irradiación UV presenta emisiones amarilla, azul o verde, según la concentración de LiOH usado para la síntesis de los puntos cuánticos de ZnO.

2.2 Nanopartículas de Ag

En el 2003 Yie Xie y colaboradores [27] sintetizaron Nps de Ag mediante reacción en ME W/O, utilizando una mezcla de surfactantes: (SDS) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Usaron ácido ascórbico como agente reductor, encontrando que según la concentración es posible obtener diferentes morfologías. A mayor concentración de ácido ascórbico se favorece la reducción de AgNO_3 y la velocidad de reacción es más rápida que a bajas concentraciones, obteniendo un sistema fuera del equilibrio que favorece la formación de dendritas. A menor concentración obtuvieron nanocables (25 nm de diámetro y de largo en el rango de μm) debido a que se detiene el crecimiento en el eje preferencial [111].

En el 2006 Xueliang Qiao y colaboradores [28] obtuvieron Nps de Ag mediante el método de ME W/O, el surfactante utilizado fue bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) y como fase oleosa el dodecano. Como precursor usaron AgNO_3 e hidrato de hidrazina como agente reductor. Obtuvieron Nps de Ag esféricas de 2 a 5 nm con buena estabilidad puesto que las moléculas de AOT sobre la superficie de las Nps Ag proveen estabilidad electroestérica. Estudiaron el efecto de R (donde $R = \frac{\text{moles de agua}}{\text{moles de surfactante}}$) y la concentración de precursor, encontrando que el tamaño de partícula disminuye al incrementar la concentración de AgNO_3 hasta una cantidad óptima, después de ésta el tamaño de partícula aumenta. A partir del TEM confirmaron la formación de agregados de Ag, lo cual puede deberse a impurezas en el

AOT o al poder reductor del mismo AOT. Un valor bajo de R favorece la síntesis de Nps con una distribución de tamaños estrecha. Sin embargo, al incrementar el valor de R el tamaño de partícula aumentó y la distribución de tamaños se hizo menos estrecha. Corroborando que a tamaños mayores de gota se obtienen partículas de mayor tamaño. Las Nps de Ag tuvieron un tamaño de 2-5 nm.

En el 2007 Wanzhong Zhang et al [29] mediante una reacción en microemulsión inversa obtuvieron NPs de Ag, usando dodecil sulfato de sodio (SDS) como surfactante, alcohol isoamílico como co-surfactante y ciclohexano como fase oleosa. Los reactivos usados fueron el nitrato de plata y el hidrato de hidracina. Encontraron que el tamaño de partícula aumentó (de 6.5 a 12.1 nm) al incrementar la concentración de AgNO_3 y que valores bajos de R (donde $R = [\text{moles de agua}] / [\text{moles de surfactante}]$) permitieron una distribución de tamaños más estrecha. Sin embargo, los investigadores concluyeron que aunque el SDS forma una capa protectora que evita la formación de aglomerados, esta es relativamente débil. En el espectro UV-visible, las NPs de Ag mostraron dos bandas de absorción, una centrada en 265 nm debido a la formación de agregados de Ag_4^+ y otra en 400 nm, atribuida a NPs de Ag que se formaron a partir de los agregados de Ag_4^+ . Además, dichas bandas fueron más intensas a mayor concentración de precursor.

2.3 Nanomaterial híbrido ZnO/Ag

En el 2012 Jianzhong Chen y colaboradores [30] estudiaron el nanomaterial híbrido ZnO/Ag, sintetizando primero el ZnO por química húmeda y posteriormente la Ag por el método de fotoreducción. El ZnO presentó morfología de flores formada por una especie de conos, mientras que la Ag fue esférica. Con el fin de apreciar la distribución de Ag sobre el ZnO y si su morfología se veía afectada, los autores hicieron un estudio por FE-SEM y TEM, mismo que se muestra en la Figura 1. Las partículas de ZnO presentaron un tamaño en el orden de micras y la Ag varió desde 200 nm hasta valores por encima de 1 micrómetro. Comparando el ZnO puro y el ZnO/Ag se observa que la morfología no fue afectada de manera significativa, además que la Ag se encuentra dispersa uniformemente. En la Figura 1(c) y (d) se observan los pétalos de ZnO y partículas esféricas de Ag. Por otro lado, la distancia interplanar del ZnO es de

0.26 nm, la cual corresponde al plano (002) lo que indica el crecimiento preferencial [001] (eje-c). Mientras que la distancia interplanar de 0.23 nm corresponde al plano (111), mismo que pertenece a Ag FCC. De tal modo, que mediante TEM es posible diferenciar un material de otro al conocer las distancias interplanares las cuales pueden ser correlacionadas con uno de los planos del material correspondiente.

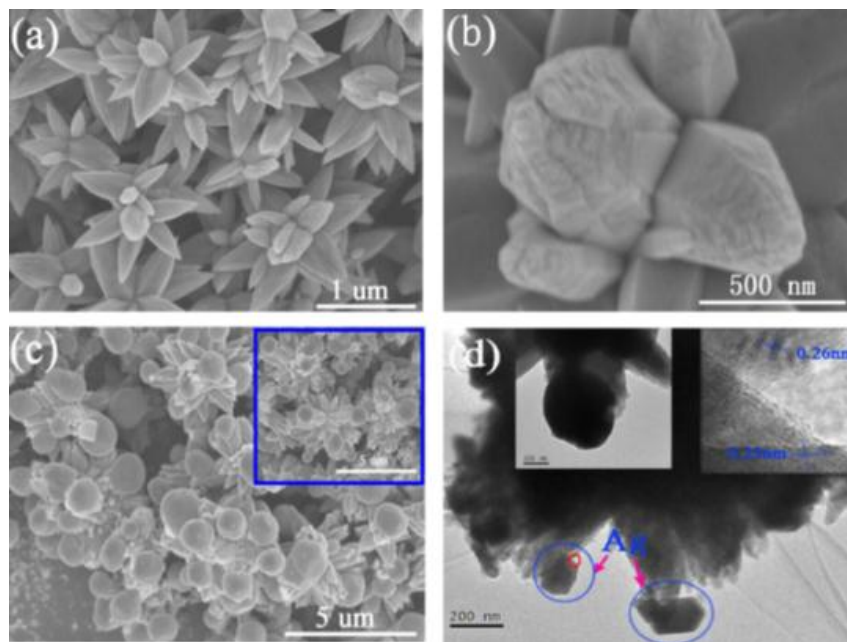


Figura 1. Micrografía de FE-SEM de (a,b) flores ZnO, (c) flores ZnO/Ag y (d) TEM de flores ZnO/Ag

En 2013 Zhenjiang Li y colaboradores[31] sintetizaron un nanomaterial híbrido ZnO/Ag (7.5% mol Ag) por el método de precipitación en fase líquida. Encontraron que no existe desplazamiento en el espectro XRD del ZnO debido a la incorporación de Ag. Por otro lado, observaron mediante TEM que hay una interfase clara entre el ZnO y Ag, mostrando buena adherencia de la Ag sobre la superficie del ZnO. Los autores piensan que los núcleos individuales de ZnO y Ag pueden proveer sitios favorables para el otro durante el proceso de síntesis. Además investigaron la estabilidad de dispersiones del nanomaterial híbrido en isopropanol, usando ácido esteárico, polivinilpirrolidona K17 (PVP de peso molecular entre 7000-11000) y polivinilpirrolidona K30 (PVP de peso molecular entre 44000-54000). Encontraron que el PVP tanto K17 como K30 son mejores dispersantes que el ácido esteárico en isopropanol (partículas cuasi-esférica de 27.5 nm), puesto que el PVP puede adherirse a la superficie del nanomaterial al

formar un enlace con el carbonilo, resultando así en una dispersión más estable por el efecto estérico. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de PVP de 10 a 30, la estabilidad disminuye, pues se cree que llega a un punto de saturación y la molécula de PVP podría formar otro enlace con otra partícula de tal modo que dé lugar a la coagulación.

En 2013 A. Stephen y colaboradores [32] estudiaron el sistema ZnO/Ag variando la relación de Ag: 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 y 50. Estudiaron el efecto de la Ag en la cristalinidad del ZnO; mediante DRX obtuvieron reflexiones que corresponden a una estructura hexagonal wurtzita para el ZnO y cúbica para Ag. La intensidad de las reflexiones de Ag fue en aumento a medida que la cantidad de la misma incrementó. Los parámetros de red que encontraron los autores se resumen en la Tabla 1 (los tamaños de cristal se calcularon con la ecuación de Scherrer).

Tabla 1. Parámetros de red y tamaños de cristal de las muestras ZnO, Ag y ZnO/Ag.

Muestra	ZnO hexagonal		Ag cúbica	Tamaño de cristal (nm)	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	ZnO	Ag
ZnO	3.262	5.206	-	24	-
Ag	-	-	4.101		42
ZnO/Ag (1)	3.259	5.21	-	25	-
ZnO/Ag (3)	3.259	5.207	4.1	27	43
ZnO/Ag (5)	3.258	5.204	4.097	28	35
ZnO/Ag (10)	3.256	5.2	4.094	20	27
ZnO/Ag (20)	3.258	5.199	4.09	26	37
ZnO/Ag (30)	3.261	5.203	4.094	29	39
ZnO/Ag (40)	3.262	5.212	4.099	26	34
ZnO/Ag (50)	3.263	5.214	4.102	24	32

Existe una desviación significativa en los parámetros de red del ZnO/Ag con respecto a lo observado en el ZnO y Ag, sugiriendo un acoplamiento intragranular entre el ZnO y la Ag, lo que provee un contacto más estrecho entre ambas fases. Por otro lado, en la Figura 2 es posible apreciar que aún en cantidades pequeñas de Ag hubo un corrimiento a ángulos menores en las reflexiones del ZnO. Los autores no discuten este hecho, aunque discuten acerca de la cercanía de las fases. Este corrimiento en la

reflexión podría indicar la entrada de Ag en la red del ZnO, tal como se ha reportado anteriormente [33].

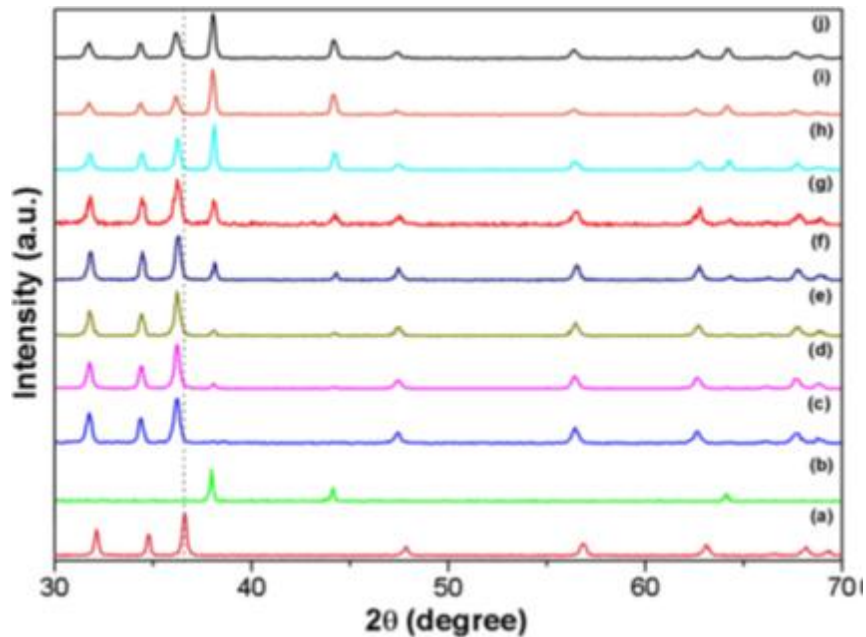


Figura 2. Espectro DRX de (a) ZnO, (b) Ag, (c) ZnO (99)/Ag (1), (d) ZnO (97)/Ag (3), (e) ZnO (95)/Ag (5), (f) ZnO (90)/Ag (10), (g) ZnO (80)/Ag (20), (h) ZnO (70)/Ag(30), (i) ZnO (60)/Ag (40) and (j) ZnO (50)/Ag (50).

En general, se ha observado el mejoramiento de las propiedades del ZnO por la incorporación de Ag en diferentes concentraciones. La concentración de Ag es muy importante, en el sentido que el efecto sobre las propiedades puede ser beneficiado al aumentar la concentración de Ag hasta un punto óptimo y luego provocar un efecto negativo. En fotoluminiscencia se ha encontrado que la banda de emisión debida al excitón puede ser intensificada e incluso desplazado por el dopaje de ZnO con Ag, pero a concentraciones mayores la intensidad disminuye. Lo anterior se debe a que la Ag se comporta como donador e incrementa la concentración de excitones, mientras que el desplazamiento de la banda puede ser influenciado por la variación del ancho de banda prohibida al incorporar Ag [34]. Además, se ha reportado emisión en el azul del ZnO puro causada principalmente por la existencia de vacancias de Zn^{2+} (2.6eV), al incrementar la cantidad de Ag esta podría compensar las vacancias de Zn^{2+} por lo que la emisión disminuye [34]. Además, se ha observado un incremento en la conducción

de corriente en dispositivos donde el material activo es ZnO dopado con Ag, mejorando a mayor contenido de Ag (0, 2 y 4%). De tal modo que la Ag puede influenciar fuertemente en las propiedades eléctricas del ZnO debido a que un dopante metálico es capaz de actuar como donador [35].

Por otro lado, se ha estudiado las propiedades antibacteriales en *E. Coli* [36], donde se ha observado que las propiedades antibacteriales mejoran bajo luz UV debido a la mejor eficiencia para generar especies reactivas en fotocatalisis [36, 37], efecto observado para muestras con 5% en mol de Ag en adelante (hasta 10%). Este mismo estudio se realizó en condiciones de oscuridad donde no se encontró una mejora significativa en la propiedad antibacterial. Además que un área superficial grande también puede mejorar el efecto antibacterial [37] inclusive con porcentajes en mol pequeños (0.1%). De tal modo que la síntesis de ZnO/Ag puede mejorar propiedades como las eléctricas, fotocatalíticas, antibacteriales y de fotoluminiscencia. Por otro lado, existen estudios que han reportado una disminución de tamaño en el ZnO por la inclusión de Ag [37, 38] y la morfología [12]. De tal modo que la Ag puede modificar la morfología y tamaño de partícula, debido a que esta es capaz de segregar sobre los límites de grano del ZnO limitando así el crecimiento de los cristales. Para encontrar el porcentaje molar óptimo de Ag, es necesario experimentar con diferentes cantidades pues se ha encontrado que las propiedades finales están fuertemente ligadas a dicho porcentaje. Un porcentaje molar óptimo permitiría mejorar las propiedades antibacteriales, fluorescencia o eléctricas del ZnO antes mencionadas, además en las propiedades fotocatalíticas se han encontrado porcentajes óptimos de 3% [39] y 5% [9].

En el 2007 Wei-Hsing Tuan y colaboradores [40] sintetizaron un material híbrido de ZnO/Ag, moliendo polvos de plata y óxido de zinc en alcohol etílico. La cantidad de plata que se agregó al óxido de zinc fue del rango de 0.1 a 10%, estos fueron sinterizados entre 800 y 1200°C por una hora. La evidencia del incremento de Ag, se observó en las reflexiones del espectro de XRD del ZnO, donde las reflexiones correspondientes a los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) presentaron un corrimiento hacia la derecha progresivamente. Otro efecto es que el volumen de la celda unitaria decrece

al incrementar el dopaje de Ag (pequeñas cantidades <0.76 % mol) y el efecto se detiene a valores mayores a 0.76 % mol.

Es importante resaltar que para aplicar este tipo de materiales en algún dispositivo (por ejemplo, un emisor de luz), se requiere conocer sus propiedades eléctricas para elucidar el comportamiento del nanomaterial (ZnO/Ag).

Estudios de esta índole fueron realizados en el 2007 por Rui Deng y colaboradores [10], quienes sintetizaron ZnO dopado con Ag mediante un proceso de cerámica de polvos convencional y éste se depositó sobre un substrato de Si a temperaturas desde 300 a 600°C. Observaron que todas las películas presentaban una reflexión del ZnO en (0 0 2) y otro adicional debido al Si (1 1 1) en el espectro de difracción de rayos-x (DRX), indicando que las películas tuvieron una sola fase de wurtzita y una orientación preferencial en el eje-c. Las películas mostraron bandas de FL ($\lambda_{ex}=325$ nm) en 380 nm debido a la recombinación del excitón y 500 nm cuya emisión está relacionada con los defectos del oxígeno, como vacancias y oxígeno intersticial. Las propiedades eléctricas de estos materiales también fueron estudiadas. Obtuvieron curvas I-V donde se observó un comportamiento de rectificación. Los investigadores concluyeron que los huecos en la zona tipo-p pueden difundir a la zona tipo-n, formando una corriente de difusión, de tal modo que la heterounión p-n puede activarse con un voltaje de umbral bajo (alrededor de 1V).

Se han realizado algunas investigaciones a partir de dispositivos con estructura general ITO/polímero:NPs/contacto metálico con el fin de estudiar las propiedades eléctricas de los nanomateriales, algunos ejemplos de los materiales sujetos a estudio son $CuInS_2/ZnS$ [41], CdS [42] y ZnO [43]. En estas estructuras, se depositan la película polimérica sobre el ITO mediante spin-coating y posteriormente un contacto metálico por sputtering o deposición térmica. Además, con estructuras de este tipo se han estudiado curvas I-V y electroluminiscencia (EL) del PVK las cuales han sido mejoradas por inclusión de Nps de oro [44]. En la literatura existen estudios donde usan el ZnO para dispositivos luminiscentes y una de las matrices comúnmente usadas para el ZnO es el PVK. Además, para mejorar la inyección de huecos en dispositivos

con PVK se ha usado el poli (3-4-etilendioxitiofeno): poli(stirenosulfonato) (PEDOT:PSS) [45-47].

Para poder incorporar las Nps en la matriz polimérica se requiere poder dispersar éstas en solventes orgánicos. Los tioles se han usado como agentes dispersantes en solventes orgánicos para materiales semiconductores como CdS [48] o metales como Au [49] y Ag [50, 51]. La molécula de tiol puede adherirse a la superficie de las Nps formando una capa que le provee estabilidad, tal es el caso de la Ag, donde el tiol se adhiere a las Nps por medio de enlaces S-Ag [51].

3. Hipótesis

La síntesis de un nanomaterial híbrido de ZnO/Ag por el método de microemulsión permitirá mejorar las propiedades eléctricas del material. Dichas propiedades podrán ser moduladas en función de la morfología, el tamaño de las nanopartículas y el porcentaje de plata, lo que se puede lograr variando la composición de la microemulsión y las condiciones de reacción.

4. Objetivo General

Sintetizar un nanomaterial híbrido ZnO/Ag por el método de reacción en microemulsión y estudiar sus propiedades eléctricas en función de sus características (forma, tamaño, concentración de Ag, etc).

4.1 Objetivos específicos

- Establecer la estrategia para la fabricación del nanomaterial híbrido (ZnO/Ag) a partir del método de microemulsión.
- Sintetizar nanoestructuras híbridas de ZnO/Ag con diversos tamaños y morfologías mediante la variación de condiciones de síntesis (composición de la microemulsión, agentes precipitantes, etc).
- Variar la concentración de Ag en el nanomaterial híbrido (ZnO/Ag).
- Establecer las condiciones para la deposición de una capa polimérica y de un nanocompósito polimérico (PVK:ZnO/Ag) con un espesor controlado.

- Fabricar un dispositivo a través de estructuras capacitivas (Ag/Silicio/PVK:Nps/Ag) para medir las propiedades eléctricas.
- Estudiar las propiedades eléctricas de las NPs en función de su composición, tamaño y forma.

5. Parte Experimental

5.1 Materiales

Los tensoactivos Synperonic® 91/6 (HLB=13), el Brij L4 (HLB=9.7), el Brij O20 (HLB=15.3) y el Brij O2 (HLB=4.9) fueron donados por CRODA. El precursor 2-etilhexanoato de Zinc (Zn-EH), con una concentración del 80% en aceite mineral y el alcohol benzílico al 99% fueron comprados a Alfa Aesar. El peróxido de hidrogeno al 30%, el hidróxido de sodio al 98%, el hidróxido de amonio 28-30%, el hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) al 25% en agua, el AgNO_3 al 99%, el NaBH_4 al 99.99%, el 1-dodecanotiol $\geq 98\%$, el poli(9-vinilcarbazol) con un peso molecular promedio de 1,100,000 g/mol y ciclohexanobutirato de plata fueron adquiridos con Sigma Aldrich. El n-hexano al 95% se adquirió con TEDIA, el isooctano al 99.29% fue adquirido con Honeywell y el isopropanol 99.5% fue comprado a J.T. Baker.

5.2 Síntesis de nanopartículas de ZnO por microemulsión O/W.

Las NPs de ZnO se sintetizaron utilizando el sistema de agua / Synperonic 91/6 / hexano con la siguiente composición: 64.5: 21.5: 14. Al preparar la microemulsión con agua, tensoactivo, aceite y precursor de Zn, la muestra enseguida se tornaba un poco turbia, y se cree que esto ocurrió por una parcial hidrólisis u oxidación del precursor. Para evitar este efecto y poder obtener de inicio microemulsiones totalmente transparentes, en la parte acuosa se añadió HCl 0.8M. Como precursor de zinc se usó el Zinc-2-etilhexanoato y se disolvió en hexano para obtener una solución con 2% de zinc. La microemulsión fue transparente a temperatura ambiente. Para llevar a cabo la reacción se agregó una base como agente precipitante dejándose en agitación por 24h. Para separar las Nps de ZnO se desestabiliza la ME añadiendo isopropanol en relación 1:1 con respecto al volumen total de ME, provocando la precipitación del ZnO. Como una variante a la síntesis, 1 horas después de haber agregado NaOH como base, se adicionó H_2O_2 al 30%; con esta metodología se obtuvieron Nps de ZnO_2 . La NPs se

recuperaron por medio de centrifugación y se lavaron con agua : isopropanol (1:1) hasta pH neutro, finalmente se realizan 3 lavados extras con isopropanol para descartar algún residuo de surfactante. A excepción de la síntesis donde se usó NaOH como agente precipitando los lavados fueron suficientes, para el resto de los experimentos fue necesario hacer lavados adicionales usando cloroformo, debido a que los espectros de XRD mostraron la presencia de un producto residual (se piensa fue precursor sin reaccionar o un intermedio). Finalmente las partículas se dejaron secar a temperatura ambiente y se molieron utilizando un mortero de ágata. En el caso de las nanopartículas de ZnO₂, éstas fueron calcinadas utilizando una rampa de 5°C/min hasta una temperatura de 300°C la cual se mantuvo por 2 horas, con el fin de obtener NPs de ZnO.

5.3 Síntesis de nanopartículas de Ag por microemulsión W/O

Las Nps de Ag fueron sintetizadas por medio de dos sistemas, AgNO₃ (ac) / Brij L4 / isooctano y AgNO_{3(ac)} / Brij O2 / Brij O20 / alcohol bencílico / hexano de composición 4.62 / 28.60 / 66.78 y 6 / 15.32 / 2.79 / 0.69 / 75.20, respectivamente. Se prepara una ME que contiene el precursor de plata en la fase acuosa. Una segunda microemulsión de igual composición se requiere para la síntesis, la cual contiene borohidruro de sodio (agente reductor) como fase acuosa. La primera composición fue transparente mientras que la segunda fue ligeramente translúcida a temperatura ambiente. Una vez preparadas las MEs, la ME de AgNO₃ se agregó a goteo continuo a la ME de NaBH₄ bajo agitación, después de la adición la agitación se mantuvo 5 minutos más. Por otro lado, la relación molar de NaBH₄ y AgNO₃ usada fue de 2:1, para tener el agente reductor en exceso y con ello favorecer la reducción de la plata.

5.4 Síntesis del nanomaterial híbrido ZnO/Ag

Método de impregnación. El nanomaterial híbrido fue sintetizado a partir de la ME de reacción de Ag. Una vez finalizada la reacción y con las Nps de Ag en la ME, se añadió NPs de ZnO sintetizadas previamente en microemulsión O/W (secas, en polvo) directamente a la ME, y se mantuvo la agitación por 10 min. Finalmente se agregó acetona para desestabilizar la ME y que así precipitaran las NPs de Ag presentes. Lo anterior con el fin de depositar las NPs de Ag sobre las NPs de ZnO, las cuales

funcionan como soporte para formar el nanomaterial híbrido.

Método de síntesis in-situ: Semilla W/O, ZnO sobre Ag. Este método se basa en la síntesis de ZnO por ME W/O con la misma formulación usada en la síntesis de Ag pero $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como precursor. La ME formada fue transparente a temperatura ambiente. Se realizó una segunda microemulsión de misma composición con NH_4OH 1M en la fase acuosa, posteriormente esta ME se fue agregando a la ME con el precursor de zinc hasta obtener un pH de 8. Posteriormente el pH fue ajustado a 7 con una ME de HCl 0.8M. Una solución de AgNO_3 0.4M se adicionó a la ME de ZnO y debe agregarse una ME con NaBH_4 con porcentaje de fase acuosa ajustado según la solución de AgNO_3 añadida con la finalidad de mantener la estabilidad. El agente reductor se agregó en un exceso (2:1) y recién preparado.

Método de síntesis in-situ: Semilla O/W, Ag sobre ZnO. La síntesis por esta estrategia consistió en la preparación del ZnO en base a la ME, tal como se describe en la síntesis de NPs de ZnO por microemulsión O/W. Una vez sintetizadas las NPs de ZnO, se ajustó el pH a 7 para prevenir la formación de hidróxido de plata. Posteriormente se agregó el precursor de plata, el AgNO_3 en una cantidad molar definida en relación con el ZnO, después de 30 min para reducir a plata elemental se agregó NaBH_4 . El agente reductor se agregó en exceso (relación molar de 2:1) para favorecer la formación de la plata.

Método de síntesis in-situ: Semilla O/W, ZnO sobre Ag. Este método consiste en la síntesis de Ag por microemulsión O/W utilizando ciclohexanobutirato de plata como precursor. Después de 24 horas, se prepara la ME con el precursor de zinc (2-etilhexanoato de Zinc) a la cual se le agrega la ME que contiene Ag. Una vez que ambas microemulsiones se encuentran bien homogenizadas se añade NaOH al 10% a pH 12 para formar el ZnO, el cual se mantiene en agitación por 24 h.

5.5 Lavado del sustrato

Para preparar el sustrato es necesario extrema limpieza, puesto que con la más mínima contaminación la calidad y adherencia de la película se puede ver afectada.. El proceso de las obleas de Si, consistió en un lavado con una mezcla HF y H_2O

desionizada en una relación de 1:7 hasta que este fuera hidrófobo. Finalmente, se lavó con H₂O desionizada y se dejaron secar en la campana.

5.6 Fabricación del dispositivo

Se fabricó un dispositivo del nanomaterial híbrido ZnO/Ag a través de estructuras capacitivas con el fin de estudiar las propiedades eléctricas. Se tomó como base un sustrato de Si, al cual se le depositó una capa de PVK con Nps. Para ello, se dispersaron 3 mg de NPs en PVK con una relación 1:1 en 1mL de THF:Tolueno (1:5). Después, mediante spin coating a 3000 rpm durante 20 segundos se depositaron las Nps embebidas en la matriz polimérica y finalmente se le depositó un contacto de plata con un área de 32 mm² mediante sputtering. Los depositos se realizaron a 1x10⁻² torr y 150 watts a una tasa de crecimiento de 21.3 Å/s durante 3min.

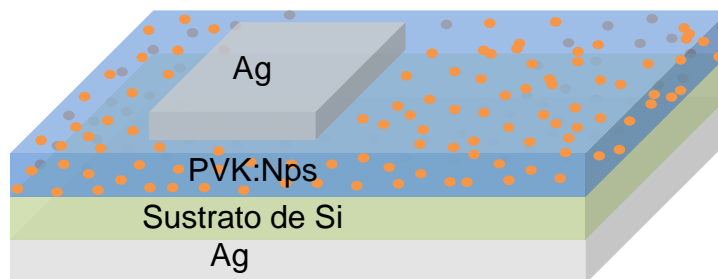


Figura 3. Diagrama del dispositivo para mediciones eléctricas.

5.7 Caracterización

La morfología y el tamaño de partícula fueron estudiados mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (SEM) Nova nanoSEM 200 FEI de alta resolución. Adicionalmente se estudiaron las NPs mediante difracción de rayos X (DRX) Philips X'Pert MPD para conocer la cristalinidad, la estructura cristalina y el tamaño del cristal.

Para las microemulsiones se realizó dispersión dinámica de luz por correlación cruzada mediante un espectrofotómetro de correlación de fotones (PCS) LS instruments 3D DLS Spectrometer. Con esta técnica se determinó el tamaño de gota hidrodinámico de los sistemas de microemulsión aceite-en-agua (O/W) para la síntesis

de ZnO y de microemulsión agua-en-aceite (W/O) en la síntesis de ZnO y Ag. Además de aportar información acerca de la distribución del tamaño de gota.

Adicionalmente, las MEs fueron caracterizadas por medio de un conductímetro, permitiendo conocer el tipo de microemulsión, puesto que una microemulsión aceite-en-agua (O/W) presenta mayor conductividad que la microemulsión agua-en-aceite (W/O), y las microemulsiones bicontinuas presentan valores intermedios. Los experimentos de conductividad se llevaron a cabo usando el conductímetro GLP-31. La celda de conductividad fue el modelo 52-92 (Crison) con electrodos de Pt y una constante de celda de 1 cm^{-1} . La Temperatura fue controlada a $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ por un sensor de temperatura CAT modelo 55-31(Crison). Las mediciones se llevaron a cabo en función de la temperatura, típicamente de 10 a 60°C .

Se hicieron medidas de fluorescencia a las nanopartículas por medio del espectrofotómetro de fluorescencia Varian Cary Eclipse con el fin de evaluar si existe alguna respuesta debido a la estimulación con luz, y si ésta puede verse afectada por la morfología o el tamaño de partícula. Además fue posible evaluar la influencia del porcentaje de plata en el nanomaterial híbrido, y el efecto de la adición de un agente funcionalizante, el 1-dodecanotiol. Se hicieron mediciones de las diferentes nanoestructuras en isopropanol a una $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$. El isopropanol se eligió con el fin de usar un solvente que permitiera hacer las mediciones puesto que, para la incorporación de las Nps en PVK, se usa una mezcla de Tolueno:THF misma que es muy volátil.

Finalmente, se usó el Microscopio óptico con detección hiperespectral CytoViva, Inc. V10E, para comprobar la formación de ZnO y Ag, así como la distribución de ambos materiales. El equipo cuenta con un espectro de trabajo 400 nm a 1000 nm lo que nos permite diferenciar mediante un mapeo espectral los materiales que componen el nanomaterial híbrido, ZnO y Ag, para ello se toma una colección de espectros de material puro, ZnO y Ag respectivamente, debido a que cada material presenta un espectro característico fue posible diferenciar los dos materiales (APENDICE A).

Para conocer el espesor de las películas poliméricas se usó un Filmetrics F20UV y el SEM, mientras que la caracterización eléctrica se realizó con una fuente de poder Keithley 6430.

6. Resultados y Discusión

6.1 Formulación de microemulsiones

La microemulsión para la síntesis de ZnO fue preparada mediante la mezcla de agua desionizada, Synperonic 91/6 y hexano (incluyendo el precursor metalorgánico), en una relación en peso de 64.5: 21.5: 14, respectivamente; dicha composición fue elegida en base a estudios anteriores [20, 52]. Así mismo la concentración del precursor organometálico (Zn-EH) es importante, puesto que la concentración altera la estabilidad y esta puede disminuir al aumentar la concentración. Para obtener una ME estable (25°C) se agregó HCl 0.8M. Este sistema se usó para la síntesis del ZnO cuando el agente precipitante fue NaOH. Sin embargo, para sintetizar ZnO con otros agentes precipitantes (TMAH y NH₄OH) fue necesario optimizar la cantidad de HCl 0.8M, de tal modo que fuera posible alcanzar el pH requerido usando TMAH y NH₄OH. El experimento consistió en preparar 4 microemulsiones con diferente cantidad de HCl 0.8M para encontrar la cantidad mínima de HCl que permitiera obtener una ME estable. En los experimentos se agregaron 0, 0.5, 0.65 y 0.8 g de HCl 0.8M en un total de 12 g de microemulsión, mientras que en la formulación original se utilizaba 1g de HCl, para impedir la hidrólisis temprana del precursor de Zn que ocurre en la microemulsión sin HCl. Con el fin de conocer la temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción, se realizó un estudio de comportamiento fásico. Este procedimiento consistió en colocar un vial con la ME de estudio en un baño de agua, manteniendo una agitación constante y variando lentamente la temperatura. La muestra sin ácido fue turbia (por la hidrólisis del precursor), mientras que la muestra con 0.5 g de HCl resultó ser transparente (30°C) al igual que el resto de las muestras que contenían ácido. La Tabla 2 resume la cantidad de HCl 0.8M requerida y la temperatura para formar una ME estable. Además, en las Figura 4 a) y b) se muestra el aspecto visual de los experimentos de optimización del HCl 0.8 M con 0.5 g y 0.8 g, respectivamente.

Tabla 2. Formación de la microemulsión en función de la temperatura.

Experimento	gramos HCl 0.8M	Temperatura (°C)
1	1	25
2	0.8	30
3	0.5	30
4	0	-

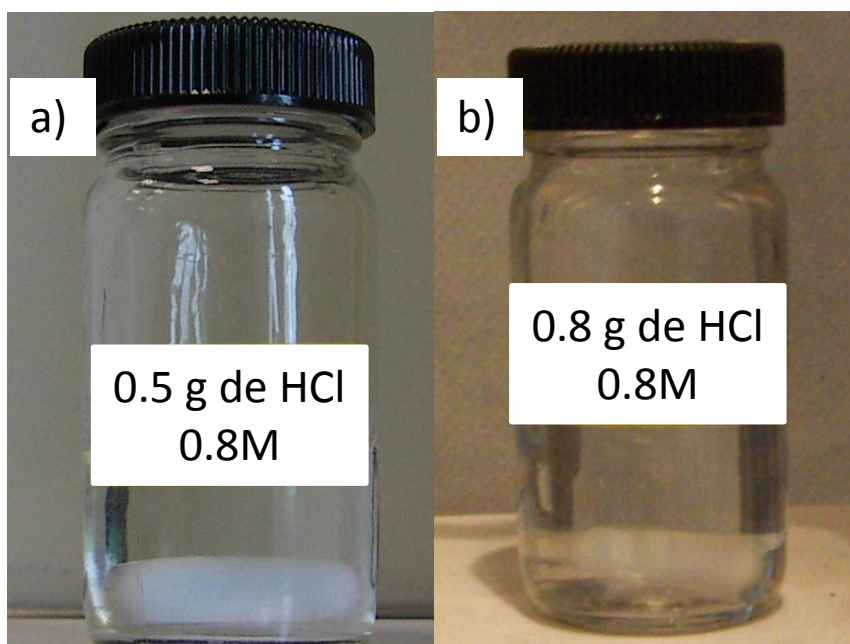


Figura 4. Foto de los experimentos de optimización de HCl 0.8M requerido.

Por otro lado, las MEs para la síntesis de Ag fueron transparentes y presentaron una tonalidad café-amarillo como se aprecia en la Figura 5. La composición del primer sistema, Ag1, fue $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ /Brij L4 / isooctano en una relación en peso de 4.62 / 28.60 / 66.78, mientras que el segundo sistema, Ag2, fue $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ / Brij O2 / Brij O20 / alcohol bencílico / hexano de composición con una relación en peso de 6 / 15.32 / 2.79 / 0.69 / 75.20. Cabe mencionar que para el sistema Ag2, se requiere sonicar para mezclar adecuadamente sus componentes y que estos coexistan en una sola fase.

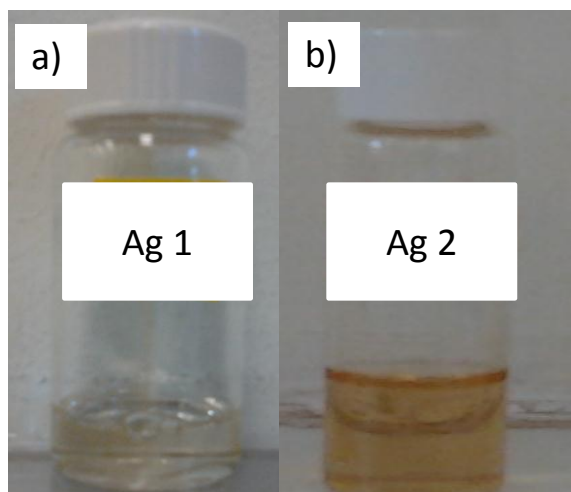


Figura 5. Microemulsiones de a) sistema Ag1 y b) sistema Ag2.

Se piensa que la coloración que van adquiriendo las MEs es debido a un efecto reductor que ejercen los grupos etoxilos de los surfactantes no iónicos sobre el precursor de Ag, de tal modo que lentamente se empiezan a formar Nps de Ag. Por esta razón, tanto la ME del sistema Ag1 como el Ag2 se preparan justo antes de hacer la reacción. Además, la cantidad de precursor que se utilizó en dichos sistemas obedece tanto a la cantidad de Ag requerida en la obtención del nanomaterial híbrido como a un volumen apropiado para uso del método de impregnación, lo cual se discutirá más adelante.

6.2 Caracterización de microemulsiones

Con el fin de conocer las microemulsiones utilizadas para cada caso de síntesis, estas fueron caracterizadas por medio de DLS y conductimetría. En la Figura 6 se muestra una gráfica donde se puede apreciar la distribución de tamaño de gota de la ME. Dicha ME tiene un diámetro hidrodinámico de 8.57 nm y un IPD (índice de polidispersidad) de 0.28 lo que confirma que su tamaño corresponde a una microemulsión.

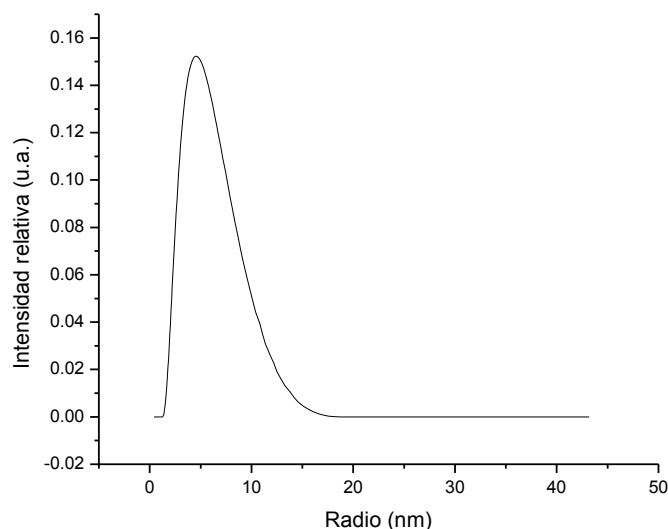


Figura 6. Distribución de tamaño por DLS de la ME O/W para síntesis de ZnO.

Así mismo fueron caracterizadas las ME's usadas para la síntesis de Ag, la distribución de tamaño para la ME W/O usando Brij L4 como surfactante se observa en la Figura 7, con un promedio de 7 nm de diámetro hidrodinámico y un IPD de 0.21. En la Figura 8 se aprecia la distribución de tamaños del sistema basado en el BrijO2/BrijO20 como surfactante, teniendo un tamaño de gota promedio de 117.4 nm con un IPD de 0.45; este índice de polidispersidad relativamente alto proviene de la presencia de dos poblaciones de tamaños: una población principal centrada en alrededor de 90 nm, y otra población minoritaria, centrada alrededor de 380 nm. Este último sistema debe ser clasificado como una nanoemulsión y no como una microemulsión; comparado con los otros dos sistemas, estos son transparentes a macroescala (característico de las MEs), mientras que el tercer sistema es ligeramente translúcido. Al comparar el tamaño de gota, este es mayor en el sistema 3 y para formarlo es necesario aportar energía al sistema mediante sonicación, y por definición, las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables las cuales no requieren aporte de energía para su formación.

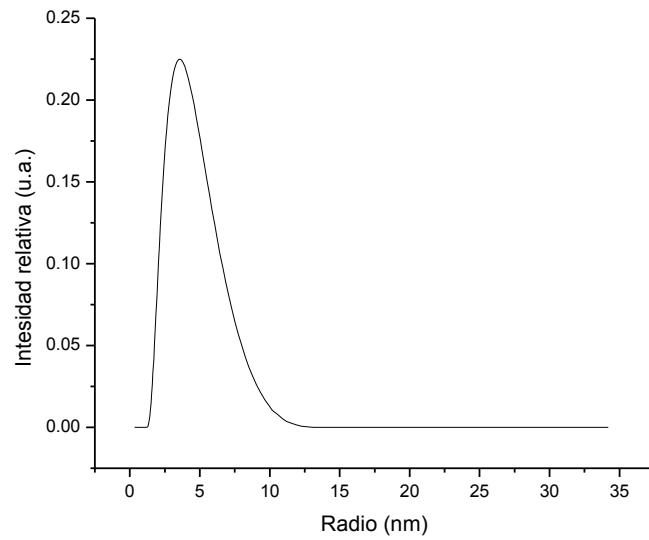


Figura 7. Distribución de tamaño por DLS de la ME W/O para síntesis de Ag.

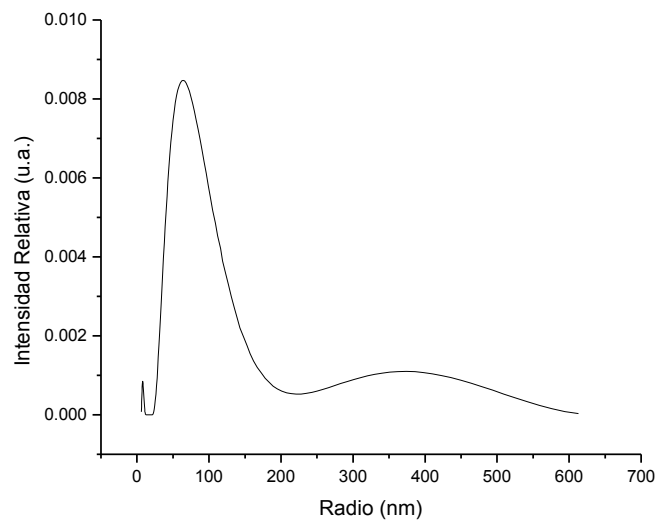


Figura 8. Distribución de tamaño por DLS de la ME W/O para síntesis de Ag.

Al tener tamaño de gota pequeños nos puede permitir obtener nanopartículas de tamaño pequeño y controlado, pues su tamaño estará fuertemente influenciado por el tamaño de gota que se utiliza como "nanoreactor". Para corroborar el tipo de microemulsión al cual pertenecen los sistemas (agua-en-aceite, aceite-en-agua o bicontinuas) se realizaron estudios de conductividad para cada caso.

En la Figura 9 se observa la curva de conductividad de la ME O/W usada para la síntesis de Nps de ZnO en función de la temperatura. A temperaturas bajas el sistema presenta un aspecto lechoso y alta conductividad. El sistema fue transparente de 25 a 32°C (rango en que es ME O/W) como se observa en la Figura 9 (I) y la conductividad alta se mantiene, sin embargo hubo una caída en la conducción misma que comienza con el inicio de la turbidez tal como se aprecia en la Figura 9 (II). Este comportamiento es típico de la formación de estructuras de cristal líquido, primero una zona multifásica y viscosa conteniendo una fase de cristal líquido hexagonal (estructuras con menor curvatura que las gotas de ME O/W), y luego, al aumentar aún más la temperatura, ocurre la transición a una estructura de curvatura cero, correspondiente a un cristal líquido lamelar, menos viscoso que el cristal líquido hexagonal, y con conductividad muy baja, ya que las láminas de cristal líquido impiden el movimiento de los iones presentes en el sistema. Finalmente al aumentar la temperatura hasta 55°C el sistema vuelve a ser fluido y transparente; mientras que la conductividad presentó un valor intermedio entre la ME y la estructura lamelar, lo cual es característico de una ME bicontinua, la cual sigue presentando una curvatura neta de cero. Esta estructura persiste por pocos grados, para luego formar estructuras con curvatura inversa (W/O), fenómeno acompañado de una disminución de la conductividad. Estos cambios de curvatura y conductividad son típicos de la modulación del balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de los sistemas de surfactantes no iónicos, los cuales al incrementarse la temperatura se vuelven menos hidrofílicos, más lipofílicos. Esto ocurre debido a que al aumentar la temperatura, se rompen los puentes de hidrógeno que existen entre las moléculas de agua y los grupos de óxido de etileno; disminuyendo así el volumen de la vaina de hidratación del grupo polar del tensioactivo. Con esto el parámetro de empaquetamiento y el HLB se va modificando gradualmente, conforme aumenta la temperatura. A la temperatura HLB o temperatura de inversión de fases, se presentan estructuras de curvatura cero, primero cristal líquido laminar y luego microemulsión bicontinua; a esta temperatura el tensoactivo presenta igual afinidad por el agua que por el aceite. Por arriba de ésta temperatura, la cadena de óxido de etileno retiene sólo pocas moléculas de agua, y la curvatura se invierte para formar estructuras de agua-en-aceite, cuya conductividad resulta baja porque la fase continua es el aceite.

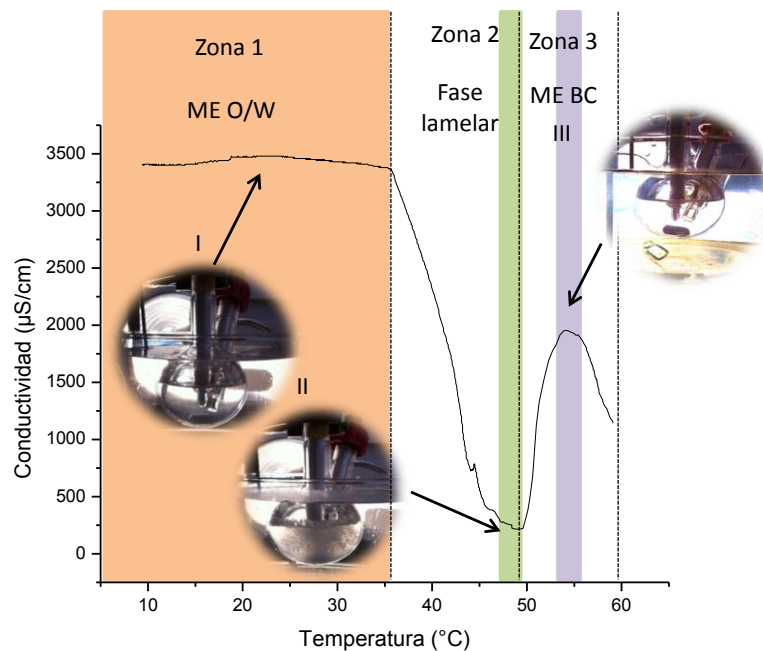


Figura 9. Estudio de conductividad de la ME O/W con 3 zonas, 1) Microemulsión (O/W), 2) Fase lamelar y 3) Microemulsión bicontinua.

La ME Ag1 formulada con Brij L4 (Figura 10) y MEAg2 formulada con BrijO2/BrijO20 (Figura 11), corresponden a una ME agua-en-aceite (W/O) puesto que la conductividad que presentaron es baja. En la Figura 10 (I) muestra que a 25 $^{\circ}\text{C}$ el sistema ME Ag1 es transparente y este aspecto se mantuvo hasta 62.5 $^{\circ}\text{C}$ donde se apreció cierta turbidez (Figura 10 (II)), finalmente a temperaturas más altas la turbidez continuó aumentando.

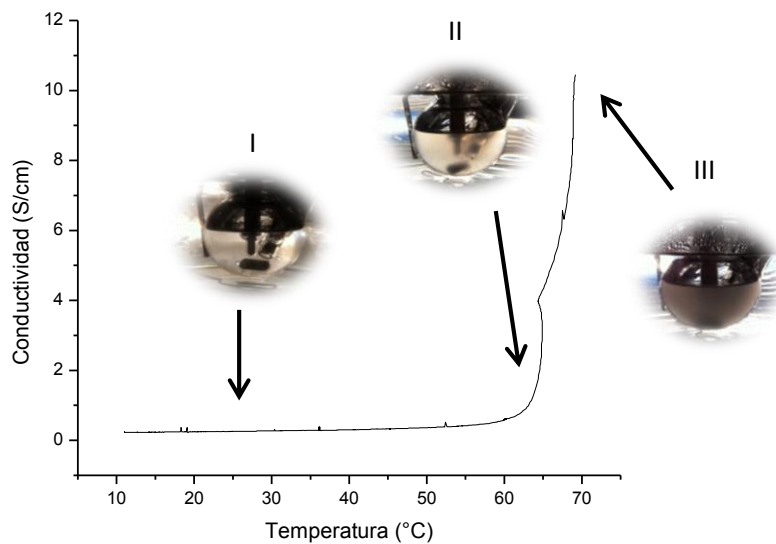


Figura 10. Estudio de conductividad de la ME Ag1.

La ME Ag2 igualmente presentó valores de conductividad bajos, congruente con una microemulsión agua-en-aceite (W/O). La Figura 11 (I) y (II) muestra un aspecto translúcido, a diferencia de los dos casos anteriores esta ME se mantiene sin turbidez desde temperaturas bajas hasta las más altas. Cabe recordar que los tensoactivos utilizados para las microemulsiones reportadas en las Figura 10 y Figura 11, presentan un menor HLB que el de los tensoactivos utilizados en la microemulsión reportada en la Figura 9. Los tensoactivos fueron seleccionados de esta manera porque la formulación que se pretendía desarrollar para los dos primeros era agua-en-aceite, mientras que para la otra microemulsión se pretendía una estructura aceite-en-agua. Por tanto, la temperatura HLB de las microemulsiones de las Figura 10 y Figura 11 se encuentran seguramente en temperaturas mucho más bajas y no se alcanzan a detectar. Por otro lado, la ME Ag2 presentó una tonalidad naranja, lo cual puede ser provocado por la presencia de grupos etoxilos (mayor presencia que en la ME Ag1) del surfactante causando con ello una reducción lenta del precursor de Ag.

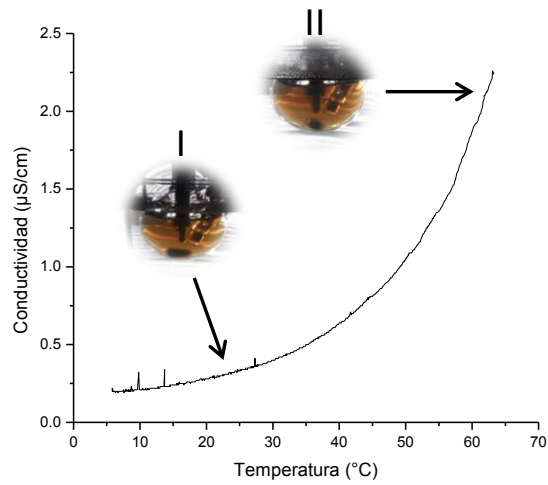


Figura 11. Estudio de conductividad de la ME Ag2.

6.3 Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el método de reacción en microemulsión O/W

La síntesis de NPs de ZnO es posible puesto que al agregar una base se incrementa la concentración de los iones hidroxilo (OH^-) en el medio, estos difunden y favorecen la formación de núcleos que posteriormente crecen y se auto-ensamblan para formar nanoestructuras de ZnO. La Figura 12 muestra micrografías de SEM con el uso de NaOH como agente precipitante. La reacción se llevó a cabo a pH 12.

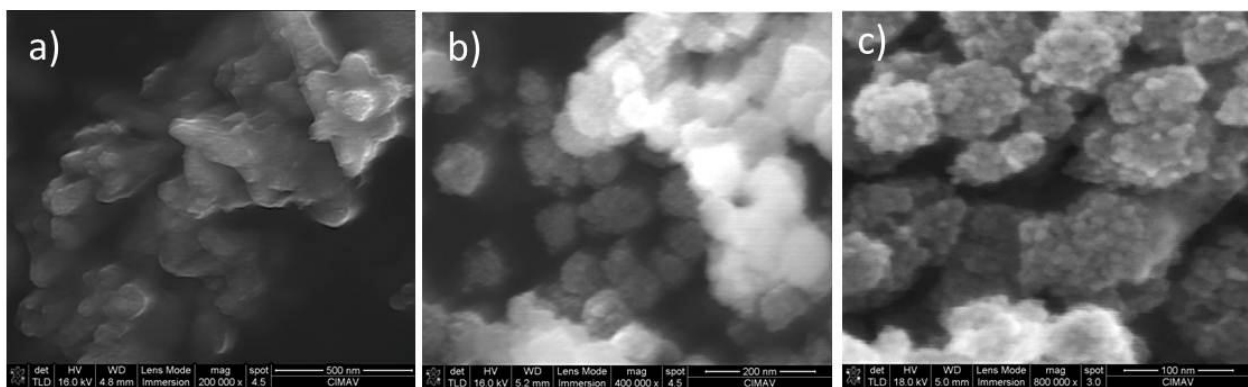


Figura 12. Micrografías de SEM de la síntesis usando NaOH 2.5 M, a) nanoflores de ZnO, b) nanomoras de ZnO_2 y c) nanomoras de ZnO

La Figura 12(a) muestra nanoestructuras autoensambladas de ZnO, donde la reacción se llevó a cabo ajustando el pH a 12 obteniendo estructuras en forma de "nanoflores" que están constituidas por nanopartículas individuales de un tamaño de alrededor de 10 nm. Sin embargo, en una variante del experimento se agregó H_2O_2 después de una hora de iniciada la reacción obteniendo partículas en forma de "nanomoras" de ZnO_2 (Figura 12 (b)). Las NPs de ZnO tienen un crecimiento preferencial en el eje-c Figura 12 (a). Mientras que con la presencia de H_2O_2 se obtiene ZnO_2 , mismo que crece en forma globular con un tamaño de 5 a 10 nm y estas se autoensamblan en forma de moras (80-100 nm). Las nanomoras de ZnO_2 fueron calcinadas a $300^\circ C$ por 2 horas para obtener nanoestructuras de ZnO. Después de la calcinación la morfología se mantuvo y el tamaño de partícula (10-15 nm) no se vio afectado de manera importante como se muestra en Figura 12(c).

El ZnO_2 presentó una estructura cristalina tipo cúbica consistente con la carta cristalográfica JCPDS No. 13-0311 con un tamaño de cristal (d_{xyz}) de 9 nm, mientras que el ZnO tiene una estructura tipo wurtzita (carta cristalográfica JCPDS No. 80-0075). El ZnO obtenido directamente de la microemulsión (sin la necesidad de calcinar) tiene un tamaño de cristal de 41 nm.

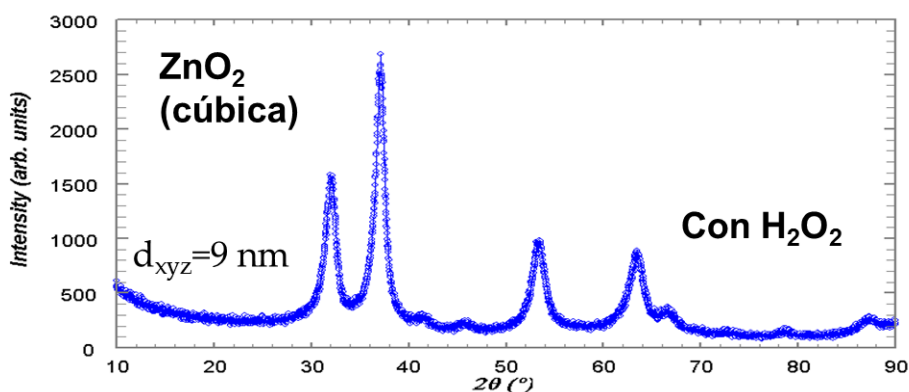


Figura 13. Espectro de difracción de rayos X del ZnO_2 .

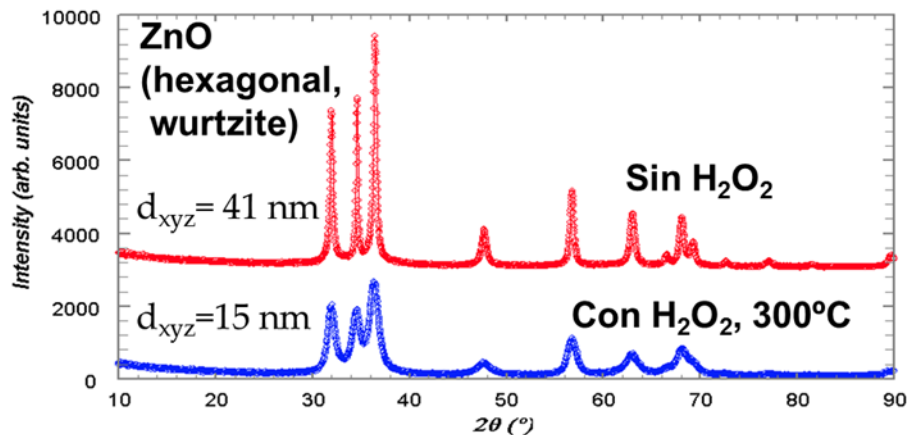


Figura 14. Espectro de difracción de rayos X del ZnO obtenido con y sin H₂O₂.

Por otro lado, se investigó el uso de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) e hidróxido de amonio (NH₄OH) como agentes precipitantes. Como el TMAH es una base menos fuerte que la utilizada anteriormente (NaOH), se buscó optimizar el HCl 0.8M como ya se ha mencionado. Una vez optimizada la formulación se buscó el pH indicado para llevar a cabo una reacción con TMAH y otra con NH₄OH. Para ello, se realizaron dos experimentos donde se fue agregando el agente precipitante observando el cambio en el aspecto. Para el caso del NH₄OH, se apreció una ligera turbidez en pH 7 y esta se fue haciendo mayor hasta pH 9, al continuar agregando NH₄OH se encontró que a valores de pH a 9 la turbidez empieza a disminuir hasta tornarse transparente. Sin embargo, este comportamiento difiere al de TMAH puesto que, una vez iniciada la turbidez esta aumenta y se mantiene turbia a pH 12. La turbidez observada es de un color blanco indicando la formación de NPs de ZnO, mientras que cuando la ME se vuelve transparente (en el caso de NH₄OH), indica que las partículas se vuelven solubles en este sistema lo que es posible debido al comportamiento anfótero del ZnO. Es importante mencionar que para obtener ME transparentes con la cantidad de HCl ajustada, se requirió de un baño de agua para mantener la temperatura de la microemulsión a 30°C.

En base a los estudios de pH, se eligió hacer la reacción a pH 8, 10 y 12 para el caso del TMAH, mientras que para el NH₄OH se realizó una síntesis a pH 8.

Las nanopartículas de ZnO fueron caracterizadas por SEM, DRX y TEM. La caracterización por SEM para el ZnO a pH 8 (con TMAH como agente precipitante) se muestra en las Figura 15 a) y b) donde se observa que la morfología es homogénea, se piensa que la estructura en forma de moños creció a base de nanopartículas individuales de ZnO mismas que primero se auto-ensamblaron en una especie de láminas o discos y estos se fueron agregando unos con otros para dar la forma final a la cual se le denominó "nanomoños". El tamaño de la estructura va desde los 200 nm hasta 600 nm de largo y de 100 a 190 nm de ancho.

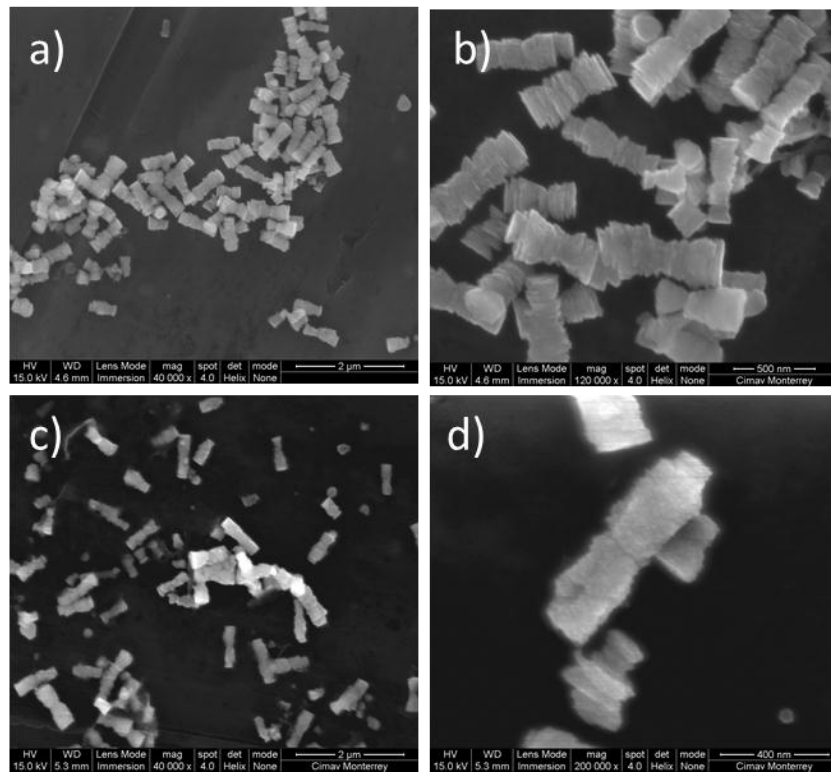


Figura 15. Micrografías de SEM del ZnO sintetizado a pH 8 con TMAH.

Para el ZnO sintetizado a pH 12 la estructura que se forma es similar, observan a su vez láminas o discos que se auto-ensamblan en forma de "nanomoños". En base a las Figura 15 c) y d) es posible afirmar que la morfología es homogénea aunque el tamaño de la estructura es relativamente grande (380-877nm de largo y 135 a 218 nm de ancho).

La sospecha de que la estructura esté formada de partículas individuales se reafirma con los resultados de DRX, los cuales muestran tamaños de cristal menores a los 100 nm en todos los casos, por lo que la estructura de más de 100 nm que se observa en el SEM es resultado de la formación de agregados de ZnO. Esto es más evidente para la muestra sintetizada a pH 8 que muestra reflexiones de XRD relativamente anchas.

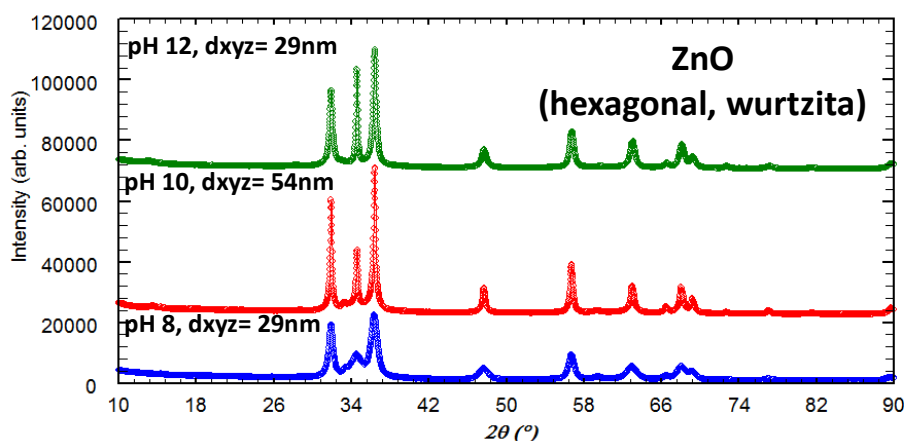


Figura 16. Espectro XRD de las nanopartículas de ZnO sintetizadas con TMAH a diferentes valores de pH.

Las Nps de ZnO sintetizadas con TMAH presentan una estructura cristalina tipo wurtzita consistente con la carta cristalográfica JCPDS No. 80-0074 (Figura 16). El pH utilizado para la síntesis influyó en el tamaño final de la nanopartícula, encontrando que para favorecer un tamaño de cristal (d_{xyz}) más pequeño es mejor usar un pH menor, este comportamiento se encuentra resumido en la Tabla 3. El tamaño de cristal fue estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer usando preferentemente las reflexiones de mayor intensidad.

Tabla 3. Tamaño del cristal según el cambio de pH para nanopartículas de ZnO sintetizadas con TMAH.

Experimento	pH	Base	d_{xyz}
ZnO B1	12	TMAH	29 nm
ZnO B2	8	TMAH	16 nm
ZnO B3	10	TMAH	54 nm

Finalmente para la síntesis de las Nps de ZnO se usó NH_4OH como agente precipitante, obteniendo como resultado Nps de ZnO auto-ensambladas en forma de "nanogalletas". La Figura 17 muestra micrografías de SEM de las nanogalletas de ZnO, donde Nps de ZnO individuales se auto-ensamblan hasta formar una estructura entre 110 y 200 nm.

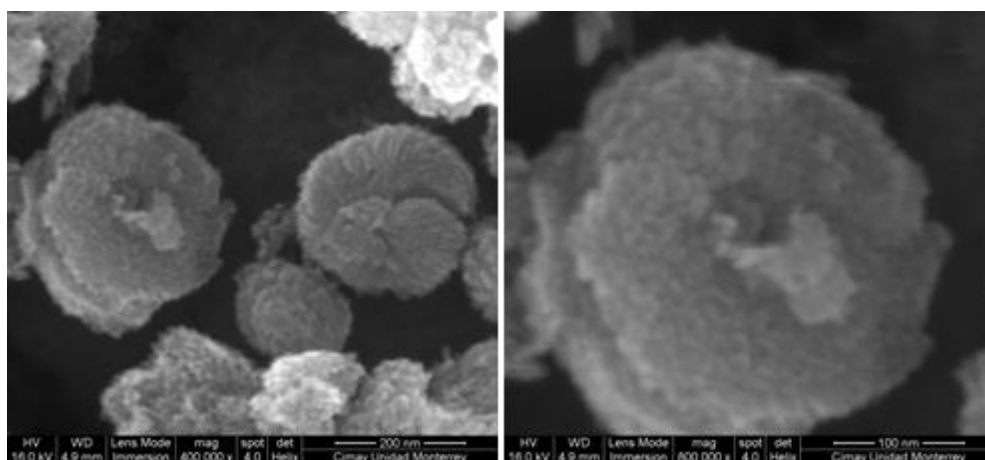


Figura 17. Micrografías de SEM del ZnO sintetizado a partir de NH_4OH .

En las caracterizaciones por SEM, se observa que según el agente precipitante utilizado es la morfología final de las Nps sintetizadas así como el tamaño de partícula. De tal manera que es posible sintetizar ZnO en forma de nanoflores, nanomoras, nanomoños y nanogalletas variando las condiciones de reacción. Para conocer si las nanogalletas corresponden con la estructura cristalina mostrada en los experimentos anteriores se realizó XRD, mismo que se muestra en la Figura 18.

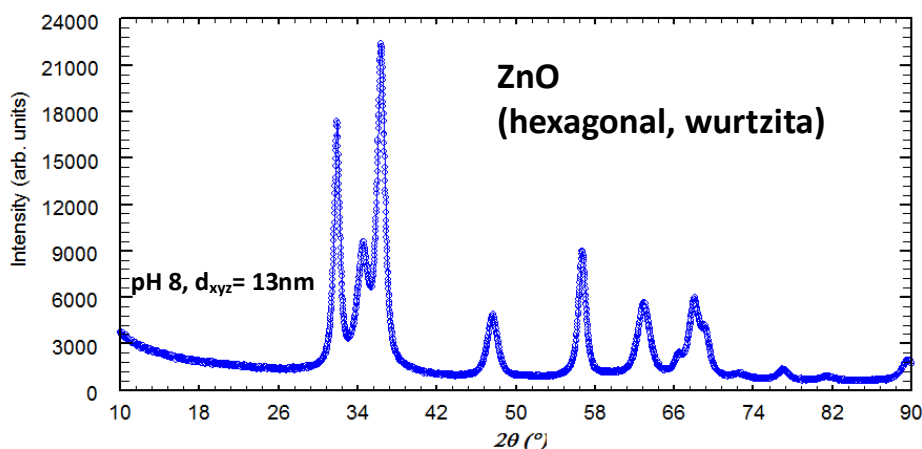


Figura 18. Espectro de XRD de nanopartículas de ZnO sintetizadas con NH_4OH .

Los espectros de XRD muestran que todas las Nps de ZnO sintetizadas corresponden a una estructura cristalina hexagonal wurtzita, lo que demuestra que la síntesis vía microemulsión permite la obtención de Nps cristalinas.

Mediante estudios de TEM es posible apreciar tanto la morfología de las Nps sintetizadas como la cristalinidad de las mismas. En la Figura 19 a) y b) se observa la morfología en forma de nanoflor del ZnO sintetizado con NaOH. La Figura 19 c) muestra el plano cristalino del cual se obtuvo el FFT mostrado en la Figura 19 d) de donde se encontró que la distancia interplanar de las nanoflores de ZnO es de 0.28 nm lo que corresponde al plano (100), el cual es la cara expuesta en las micrografías de TEM.

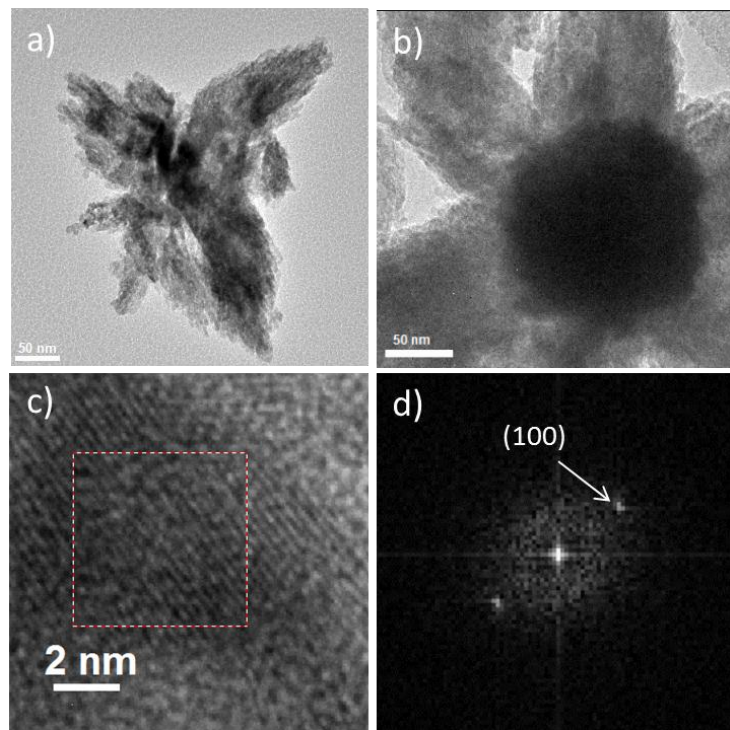


Figura 19. Micrografías de TEM de las nanoflores de ZnO.

Las nanomoras de ZnO se muestran en la Figura 20, observando que Nps globulares individuales forman los agregados de ZnO. A partir de la Figura 20 c) se obtuvo una distancia interplanar de 0.27 nm debido al plano (100) del ZnO hexagonal.

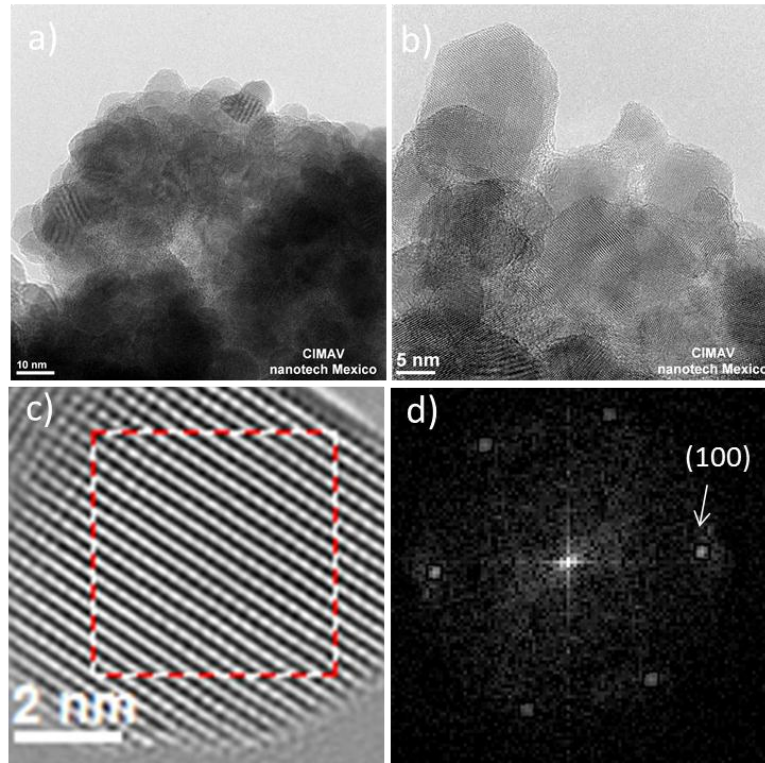


Figura 20. Micrografías de TEM de las nanomoras de ZnO.

En Figura 21 a) y b) se observa la morfología en forma de galletas (ZnO C2) y es posible observar que en efecto Nps individuales se auto-ensamblan. Por otro lado, se logró observar los planos cristalinos del ZnO (ver Figura 21 C)) con una distancia interplanar de 0.25 nm correspondiente al plano (101) del ZnO.

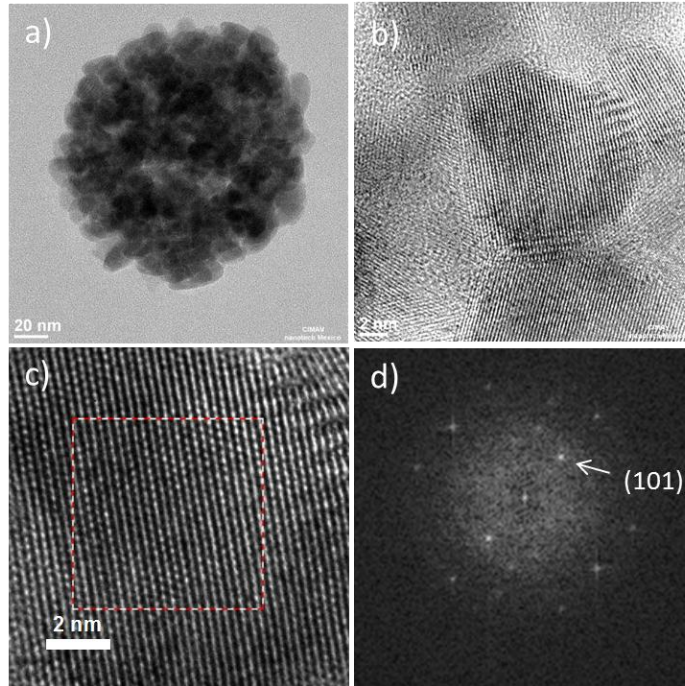


Figura 21. Micrografías de TEM de las nanogalletas de ZnO.

Además, en los nanomoños de ZnO también fue posible encontrar el plano (101) con una distancia interplanar de 0.25 nm, lo cual se muestra en la Figura 22 e) y f). Por otro lado, en la Figura 22 a), b), c) y d) se observa que los agregados en forma moños parecieran estar formados por placas que se auto-ensamblan. Este hecho se observa mejor en la Figura 22 d), pues en la nanoestructura en forma de nanomoños se aprecia que está formada por otras estructuras (placas) que se encuentran delimitadas. En el análisis por SEM se observaron Nps individuales formando los agregados en forma de moños y se sospechó de estas partículas a su vez forman una especie de placas que terminan por generar el auto-ensamblaje final, lo cual se discutirá en la sección de crecimiento de nanoestructuras de ZnO.

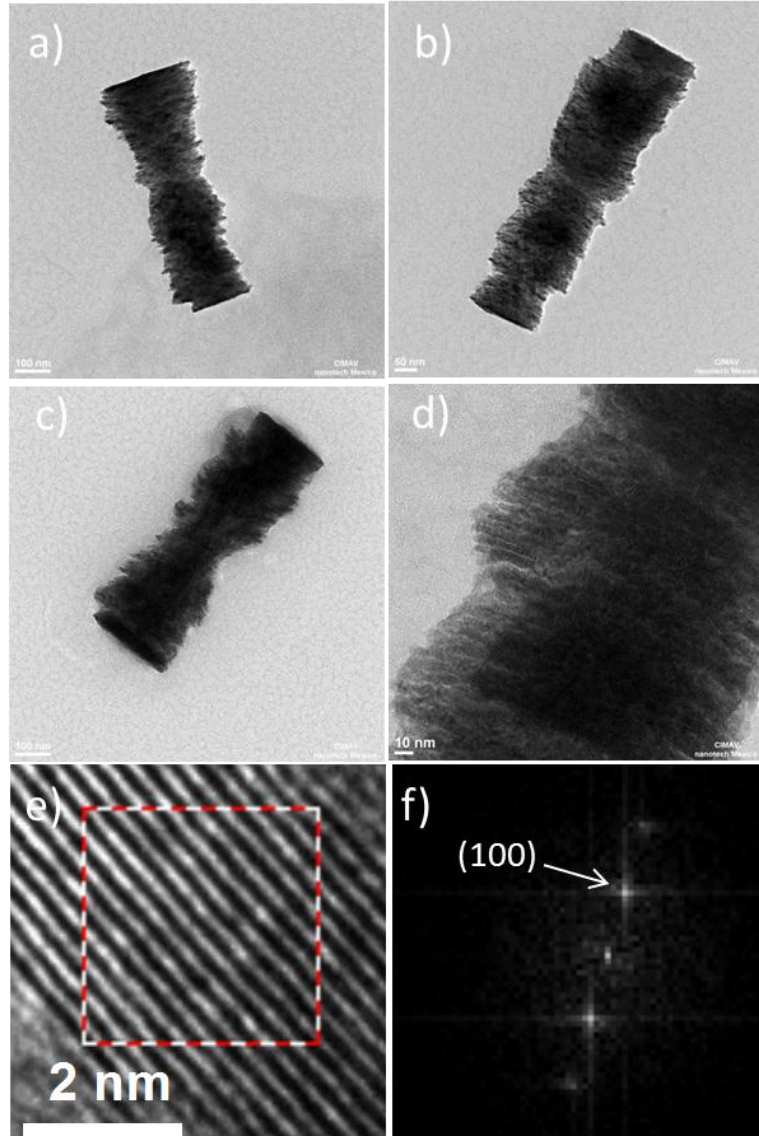
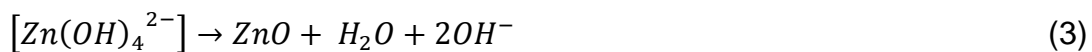
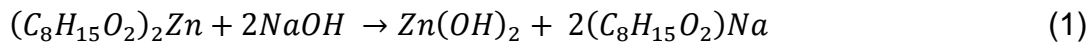


Figura 22. Micrografías de TEM de los nanomojos de ZnO.

6.4 Crecimiento de las nanoestructuras de ZnO

Los iones OH^- difunden desde la fase continua hasta la interfase de la fase continua y las gotas de aceite (con precursor de zinc), por lo que se cree que iones Zn^{2+} reaccionan en la interfase con los iones OH^- . Esta reacción produce unidades de ZnO que dan lugar a la nucleación y el posterior crecimiento, el cual puede estar influenciado por maduración de Ostwald [53]. Como se ha observado en las micrografías la base utilizada es un factor importante en la morfología del ZnO.

Se han realizado varias investigaciones donde usando un precursor de zinc (acetato de Zinc o alguna sal inorgánica de Zinc) y una base se forma ZnO a partir de intermediarios de crecimiento en forma de $Zn(OH)_4^{2-}$ [54-56]. Lo cual en nuestro caso en que utilizamos 2-etilhexanoato como precursor de Zinc sucede por medio de las siguientes reacciones:



En la ecuación (1) el catión de zinc reacciona con los iones hidroxilos para formar un intermediario de reacción $Zn(OH)_2$, el cual a su vez reacciona con más iones hidroxilos como se muestra en la ecuación (2), obteniendo así el $Zn(OH)_4^{2-}$ como intermediario de crecimiento. Por último, en la ecuación (3) se obtiene el ZnO.

Para el caso de las nanoflores de ZnO, la presencia de una base fuerte (NaOH) y un pH de 12, el crecimiento preferencial en el eje-c es favorecido, puesto que los iones OH^- son atraídos al plano (002) donde se encuentra con iones Zn^{2+} , es importante mencionar que el ZnO es un cristal polar donde el zinc y el oxígeno se encuentran sobre el eje-c; en la dirección [001] (parte superior) se encuentra el zinc mientras que el oxígeno en la dirección $[00\bar{1}]$ [53], tal como se ejemplifica en la Figura 23.

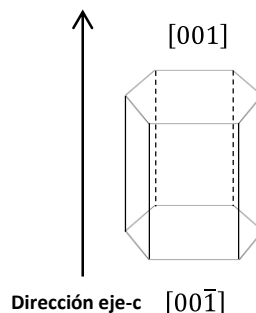
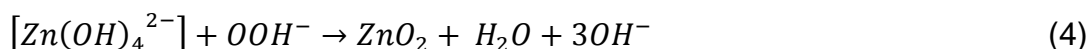


Figura 23. Dirección de crecimiento-c en una estructura hexagonal.

Por otro lado, en el auto-ensamblaje en forma de flores existe una interfase entre un núcleo y los pétalos. Dicho núcleo presenta planos que funcionan como sitios activos para el crecimiento de los pétalos. Por lo que se piensa que en la etapa de nucleación se forma una menor cantidad de núcleos que en el resto de los experimentos, de tal modo que el resto del precursor en el medio forma ZnO en los sitios activos en donde germinan los cristales, favoreciendo así la formación de pétalos. Posteriormente, en la etapa de crecimiento la alta concentración de OH^- favorece el crecimiento en la dirección [001], dando como resultado un crecimiento anisotrópico.

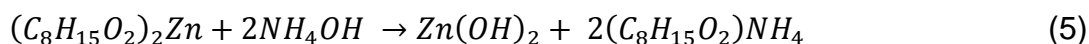
Con respecto a las nanomoras de ZnO, a pesar de usar una base fuerte como lo es NaOH, no se observó el crecimiento preferencial en el eje-c. En este caso, gracias a la adición de H_2O_2 , la presencia de los iones HOO^- da lugar a la síntesis de ZnO_2 cúbico, favoreciendo un crecimiento isotrópico, puesto que los planos de este sistema cúbico tienen energías de superficie similares en sus planos (en comparación con la estructura hexagonal del ZnO). Al no existir un crecimiento preferencial en alguna dirección se obtuvieron Nps globulares de ZnO_2 las cuales se auto-ensamblaron en forma de moras. Se piensa que existe una reacción similar a la ecuación (3), la cual se presenta a continuación:



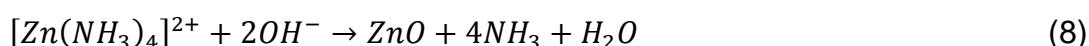
Mediante un paso extra de calcinación se obtuvieron Nps de ZnO, las cuales no tuvieron cambios significativos en tamaño y forma.

Por otro lado, el NH_4OH es una base débil que además es usada en una concentración menor que el NaOH y a un pH menor. De tal modo que la concentración de iones OH^- es menor que en el caso de las nanoflores, por lo que el crecimiento sobre el eje preferencial-c disminuye. Provocando que el crecimiento favorezca la formación de NPs globulares que se auto-ensamblan en forma de galletas. Sin embargo, a pesar de la morfología globular de las Nps individuales, puede existir un crecimiento preferencial dando como resultado estructuras auto-ensambladas en forma de nanogalletas, las cuales son planas. A su vez, esto permite un menor tamaño de cristal en comparación con las nanoflores. Además en el caso del uso de NH_4OH ; si

bien pueden suceder las reacciones mostradas en las ecuaciones (2) y (3), adicionalmente se proponen las siguientes reacciones:

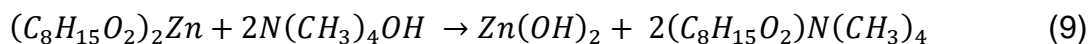


En la ecuación (5) se forma el intermediario $Zn(OH)_2$, mismo que reacciona según la ecuación (2) y (3).

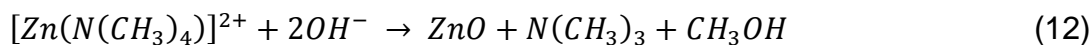
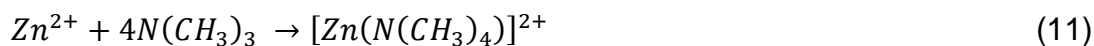


El complejo de zinc con el amoniaco mostrado en la ecuación (8) es otro intermediario de crecimiento probable para la formación de las nanogalletas de ZnO, mismo que ha sido reportado en otras investigaciones como intermediario de crecimiento para ZnO sintetizado mediante NH_4OH como agente precipitante [57, 58]. De hecho, el intermediario de crecimiento $Zn(OH)_4^{2-}$ se forma en presencia de una base fuerte [59]. Por lo que se piensa que es el intermediario de crecimiento principal al usar NaOH como agente precipitante.

Finalmente, los nanomoños de ZnO fueron sintetizados con TMAH una base intermedia entre el NaOH y el NH_4OH . Para la formación del ZnO con este agente precipitante se proponen las siguientes ecuaciones:



Una vez que se formó el intermediario $Zn(OH)_2$ este reacciona tal como se indica en las ecuaciones (2) y (3), para formar ZnO, además existen otras reacciones relacionadas:



Por lo que, tal como en el caso del uso de NH_4OH existe otro intermediario de crecimiento que se encuentra interactuando en el sistema, el cual se piensa es el que influye principalmente en la síntesis del ZnO cuando se usó TMAH como agente precipitante. Como se ha discutido durante el análisis por SEM y TEM, hay indicios que muestran una primera etapa de auto-ensamblaje formando unidades que en una segunda etapa de auto-ensamblaje se agregan para formar los nanomoños. En la primera etapa se obtuvieron Nps globulares, mostrando que no existe una diferencia significativa en el crecimiento de los cristales hacia alguna dirección determinada, debido tanto a la concentración de OH^- como al ser una base débil en comparación con el NaOH. La segunda etapa sucede cuando el auto-ensamblaje de la primera etapa llega a un equilibrio, quedando expuesto el plano (002) a una subsecuente agregación. De tal que las Nps auto-ensambladas en la primera etapa funcionan como una especie de blocks que a su vez se auto-ensamblan en una segunda etapa.

Los mecanismos de crecimiento propuestos se encuentran resumidos en la Figura 24.

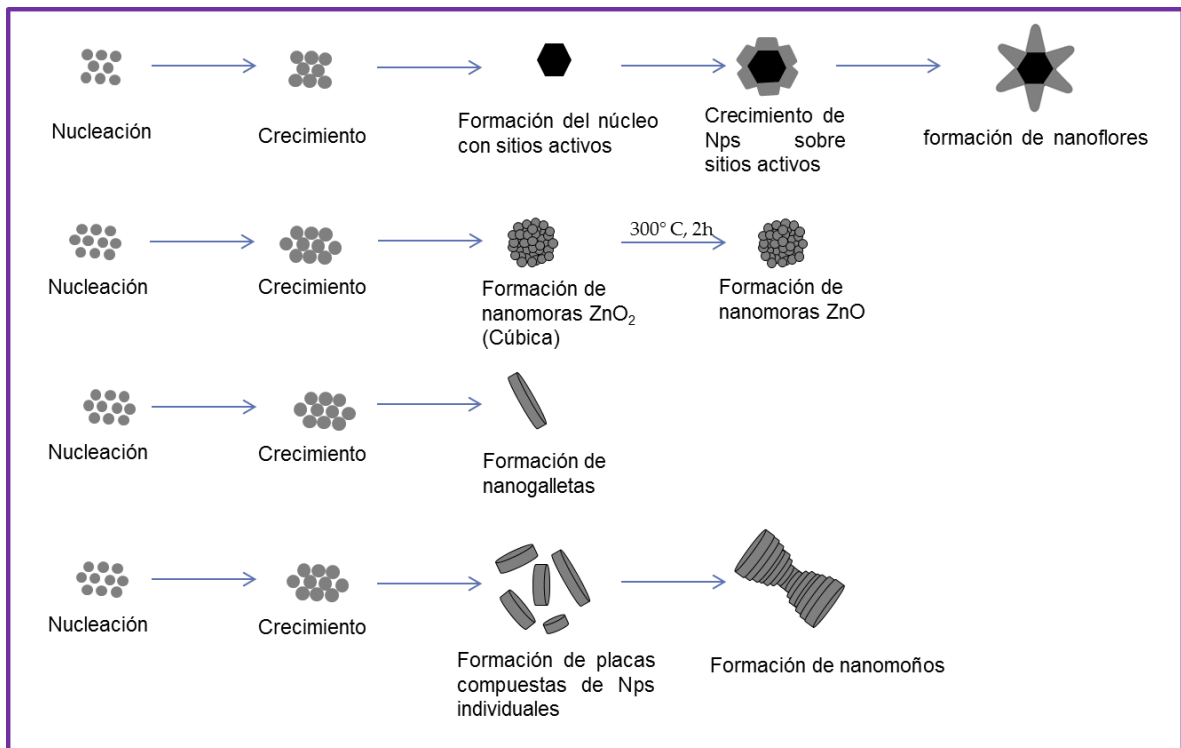


Figura 24. Esquema propuesto de la formación de diferentes morfologías auto-ensambladas de ZnO.

Es preciso mencionar que existe una gran similitud entre las estructuras formadas por el experimento con NH_4OH y TMAH. Esto puede apreciarse en la Figura 25, donde se muestra a que plano corresponde cada pico de difracción. Los picos en los ángulos 31.80, 34.45, 36.29, 47.58, 56.65, 62.91, 66.44, 68.02, 69.16, 72.63, 77.04 y 89.71 pertenecen a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104), respectivamente.

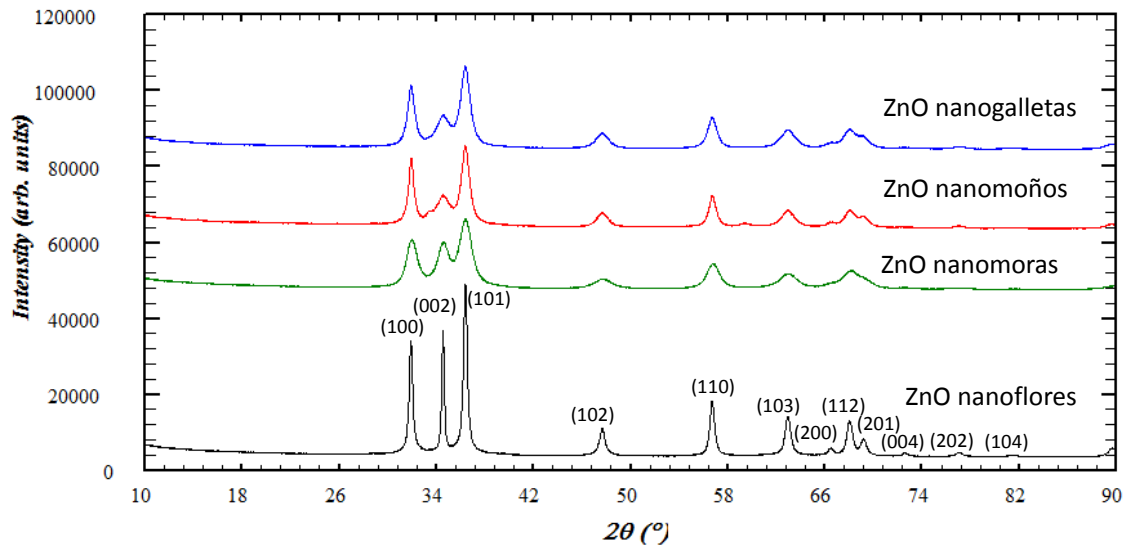


Figura 25. Comparativo de los espectros XRD de los diferentes experimentos de ZnO.

Con la evidencia de las micrográficas de SEM, TEM (incluyendo la distancia interplanar) y el XRD (presentan espectros iguales) se piensa que las nanogalletas están íntimamente relacionadas con los nanomoños; de tal modo que la segunda etapa de auto-ensamblaje de los nanomoños ocurre a partir de agregados similares a las nanogalletas. Además se observa que la reflexión correspondiente al plano (002) tiene una menor intensidad en comparación con las nanoflores. Esto es debido a que este plano está relacionado al crecimiento preferencial en el eje-c, el cual es favorecido en las nanoflores pero no así en los demás experimentos. Se piensa que los agregados formados en las nanogalletas son similares a los agregados formados en la primera etapa de auto-ensamblaje de los nanomoños, mismos que posteriormente se auto-ensamblan en forma de moños.

La mayor intensidad observada en el plano (101) en la Figura 25 es característica del ZnO hexagonal por lo que aunque las nanoflores de ZnO tienen un crecimiento preferencial en el eje-c, la intensidad del plano (002) es menor al (101). Esto corresponde con otras investigaciones donde se han obtenido nanoflores de ZnO[60, 61]. Con la finalidad de conocer la diferencia de crecimiento en los planos con respecto al ZnO hexagonal de la carta cristalográfica, se calcularon los cocientes mostrados en la Tabla 4. Se tomó el plano (101) como base, pues es el plano con mayor intensidad y al comparar los cocientes obtenidos por los datos de la carta cristalográfica, es posible observar cambios en el crecimiento en los planos de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas.

Tabla 4. Cocientes de intensidades de los experimentos de ZnO

Experimento	$I_{(100)}/I_{(101)}$	$I_{(002)}/I_{(101)}$
ZnO teórico	0.5790	0.4420
Nanoflores	0.6643	0.7660
Nanomoras	0.6880	0.6467
Nanogalletas	0.7562	0.3655
Nanomoños	0.8172	0.3510

Encontrando que, en el caso de las nanoflores de ZnO el plano (002) muestra un cambio de intensidad significativo con respecto al ZnO de la carta cristalográfica. Mientras que, para el resto de los experimentos este plano no es el más favorecido. A su vez se observa una vez más, relación estrecha entre las nanogalletas y los nanomoños. Para estos dos experimentos se observa inclusive una disminución en el cociente del plano (002) y aumento en el plano (100). Además, en las micrografías de TEM la distancia interplanar mostrada es la cara del plano expuesta, por lo que en el caso de las nanoflores aunque no se observa el plano (002), se encuentra el plano (100) el cual es perpendicular a la dirección [001].

6.5 Síntesis de nanopartículas de plata por microemulsión W/O

Para la síntesis de Nps de Ag, se utilizaron dos sistemas (ME W/O), el primero AgNO_3 (ac) / Brij L4 / isooctano de composición 28.60 / 66.78 / 4.62. Las Nps

sintetizadas se muestran en la Figura 26 las cuales tienen una morfología globular además de que se trata de un material cristalino (Figura 26 c) y d)).

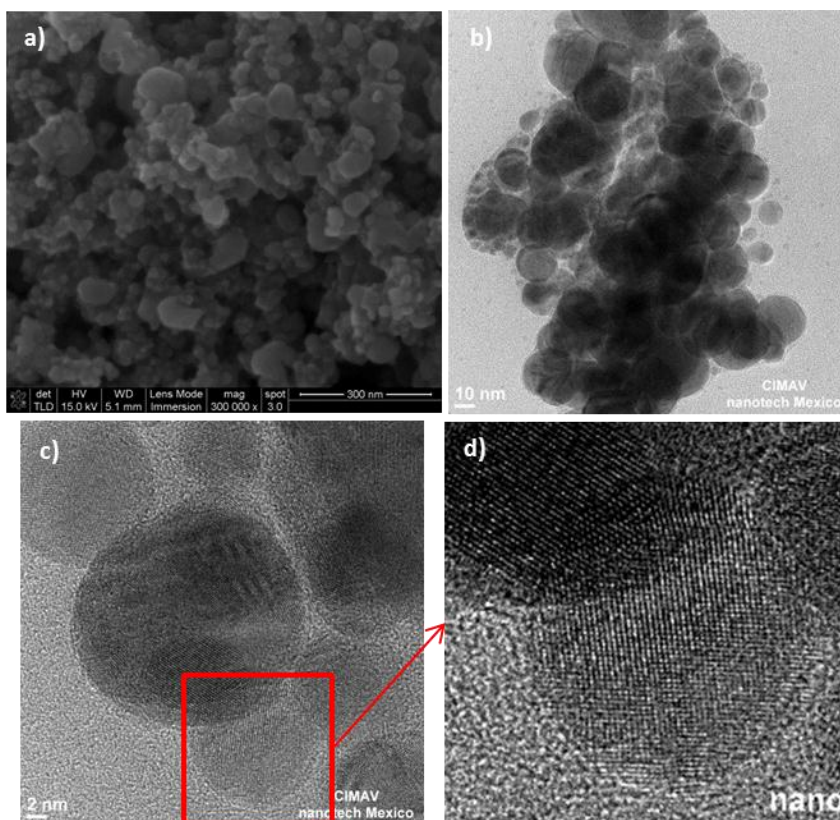


Figura 26. Micrografías de a) SEM, b) y c) TEM, d) es el zoom de c) de Nps de Ag sintetizadas por el 1er sistema (Ag_1) AgNO_3 (ac) / Brij L4 / isooctano.

Así mismo, por medio de un segundo sistema de microemulsión inversa, AgNO_3 (ac) / Brij O2 // Brij O20 / alcohol bencílico / hexano de composición 15.32 / 2.79 / 0.69 / 75.20 / 6, se sintetizó Ag. En la Figura 27 se observa que las Nps de Ag sintetizadas presentan una morfología globular y que es un material cristalino.

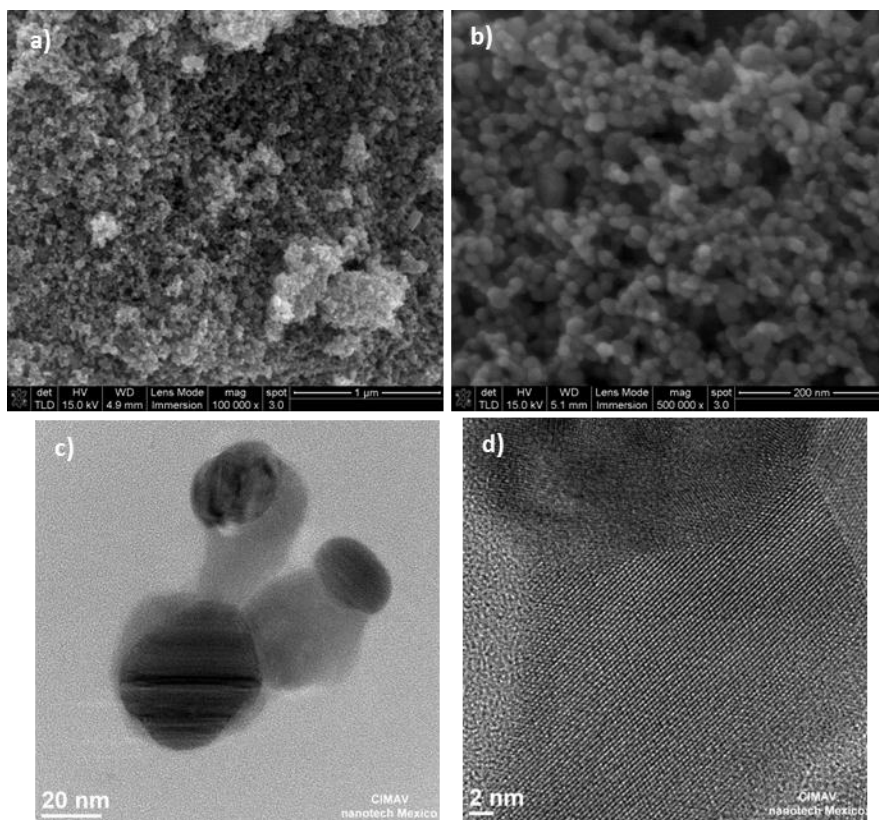


Figura 27. Micrografía de SEM de Nps de Ag sintetizadas por el 2do sistema (Ag₂) AgNO₃ (ac)/Brij O2//Brij O20/alcohol bencilico/hexano.

Adicionalmente se hicieron estudios por DRX donde ambos sistemas dieron como resultado Ag (cúbica) cristalina consistente con la carta cristalográfica JCPDS 01-071-4613. Para la Ag sintetizada mediante el primer sistema se obtuvo un tamaño de cristal de 18.5 nm, mientras que para el segundo sistema el tamaño de cristal fue de 16.5 nm. En la Figura 28 se muestran los espectros de DRX de las NPs de Ag sintetizadas, la cuales presentan el mismo espectro tanto para el sistema 1 como para el 2. Es preciso mencionar que tanto en morfología como en tamaño de cristal, no presentan diferencia significativa. Además en el caso del sistema Ag1 se encontraron algunas impurezas (NaAg₃O₂) en la Ag sintetizada, por lo que para la síntesis de Ag2 se añadieron lavados extras a los que se habían realizado para el primer experimento, eliminando así las impurezas. Por otro lado, la Ag del sistema 1 que posteriormente se usó para la síntesis del nanomaterial híbrido por impregnación se lavó de manera

adecuada con lo que en esos experimentos el nanomaterial híbrido se obtuvo sin impurezas.

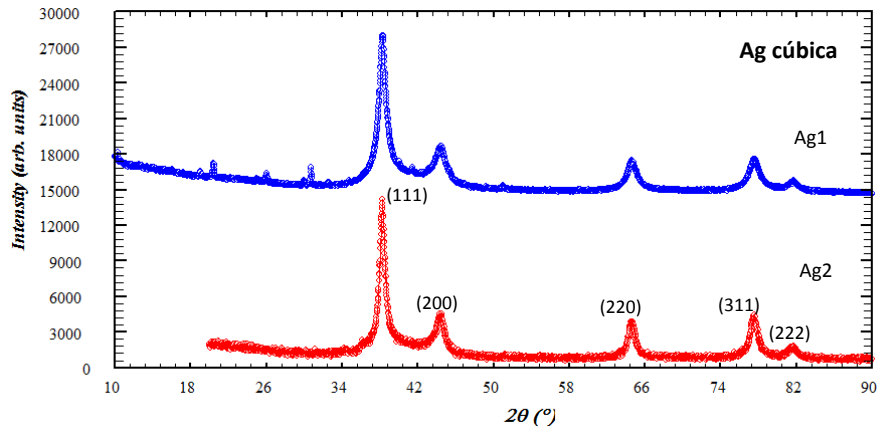


Figura 28. Espectro de difracción de las Nps de Ag.

6.6 Síntesis del nanomaterial híbrido.

6.6.2 Síntesis del nanomaterial híbrido ZnO/Ag por el método de impregnación.

Para la síntesis del nanomaterial híbrido ZnO/Ag se usaron dos estrategias, la primera es el método de impregnación el cual fue llevado a cabo por los dos sistemas de Ag sobre las diferentes estructuras de ZnO sintetizadas en ME O/W, y el segundo es la síntesis in-situ. En esta sección se discutirá la estrategia de impregnación.

En la Figura 29 se muestra un nanomaterial híbrido (con 5% Ag) que se sintetizó por impregnación donde se observa una morfología relativamente homogénea con un tamaño de partícula alrededor de 50 nm. Este experimento se realizó usando las nanoflores de ZnO como material soporte y el primer sistema de Ag (Ag1); al observar la morfología final del nanomaterial híbrido no se aprecian las nanoflores.

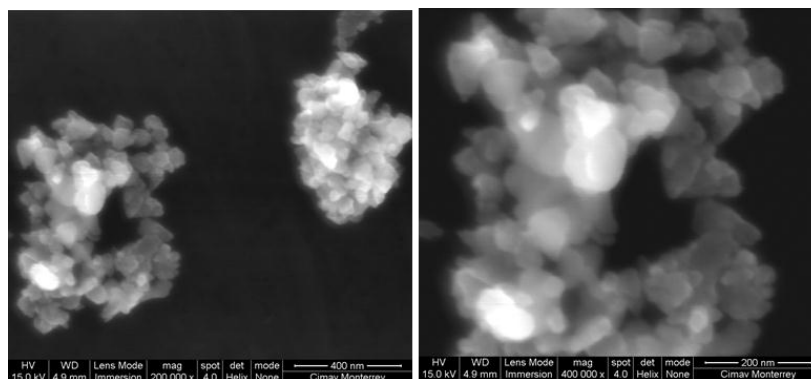


Figura 29. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I1.

Esto sugiere que la presencia de Ag afecta la morfología del ZnO, sin embargo el análisis por SEM muestra solo una zona del nanomaterial por lo que, no se puede afirmar que el ZnO haya perdido por completo la morfología de flores.

Macroscópicamente el material sintetizado muestra buena homogeneidad, es un polvo negro, no se aprecia algún polvo de otro color lo que es un indicio de la impregnación de la plata metálica sobre el óxido de zinc (Figura 30).

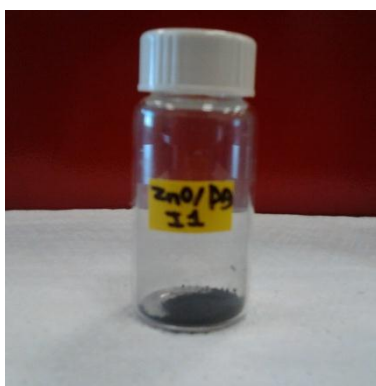


Figura 30. Fotografía del sólido obtenido de la síntesis del nanomaterial híbrido por el método de impregnación.

Usando el segundo sistema de Ag, se sintetizó ZnO/Ag por el método de impregnación. En la Tabla 5 se resumen los nanomateriales híbridos obtenidos, con el sistema de Ag 1 ($\text{AgNO}_3_{(ac)}$ / Brij L4 / isooctano) y sistema de Ag 2 ($\text{AgNO}_3_{(ac)}$ / Brij O2 // Brij O20 / alcohol bencílico / hexano).

Tabla 5. Resumen de muestras obtenidas por el método de impregnación.

Nanomaterial	ZnO de soporte	Sistema Ag	% Ag
ZnO/Ag I1	Flores	1	5
ZnO/Ag I2	Moras	1	5
ZnO/Ag I3	Galletas	1	5
ZnO/Ag I4	Moños	1	5
ZnO/Ag I5	Moños	2	5
ZnO/Ag I6	Galletas	2	1
ZnO/Ag I7	Moños	2	1
ZnO/Ag I8	Flores	2	1
ZnO/Ag I9	Moras	2	1

Es importante resaltar que una buena agitación durante el proceso de impregnación es vital, puesto que de ello depende que los materiales en cuestión puedan mezclarse de manera adecuada, de lo contrario se obtendría un polvo no homogéneo (con diferentes colores en diferentes zonas). Además, el volumen también es un factor importante, si el volumen es muy grande para la cantidad de ZnO usada como soporte obtendremos un material heterogéneo. Por el contrario, si el volumen es muy pequeño la agitación se puede ver afectada y por lo tanto el producto final no será homogéneo. Por esta razón, se buscó que la formulación de la ME de Ag pudiera corresponder con el volumen requerido para la cantidad de polvo de ZnO a impregnar.

En la sección de síntesis de Nps de plata se discutió acerca de la similitud de la Ag obtenida; sin embargo, cuando se experimentaba para el nanomaterial híbrido se observó que la estabilidad en la microemulsión es diferente, ya que al paso de 5 días, la ME con Nps de Ag presenta cierto precipitado para el sistema 1. Por otro lado, en el sistema 2 al paso de 5 días la estabilidad se mantiene y no se observa precipitado. Debido a esto, se optó por variar la concentración de Ag para la síntesis del ZnO/Ag mediante el segundo sistema.

Al variar el porcentaje de Ag para la síntesis del nanomaterial híbrido ZnO/Ag se vio afectado el volumen de ME debido a que al ser menor porcentaje de Ag requerido y

al ser la fase acuosa de 6% el volumen se reduce significativamente. Esto representó un problema para poder realizar la síntesis por impregnación. Para solucionarlo se hizo una ME con la misma formulación pero sin precursor de Ag (es decir, con agua desionizada como fase acuosa), de tal modo que ésta se pudiera añadir a la ME original (con Nps de Ag) y aumentar el volumen sin desestabilizar la ME.

Para conocer la morfología de los nanomateriales híbridos sintetizados, éstos se caracterizaron mediante SEM. En la Figura 31 se observa el nanomaterial híbrido sintetizado usando los nanomoños de ZnO como material soporte y Ag al 5% (sistema Ag1). La morfología de nanomoños característica del ZnO puro es modificada por la presencia de Ag. Además las NPs individuales mantienen una morfología globular y se observan algunas partículas de mayor tamaño. Al parecer, el proceso de impregnación con la microemulsión de Nps de Ag pudiera estar ayudando a dispersar las nanoestructuras, seccionando los nanomoños en estructuras más pequeñas.

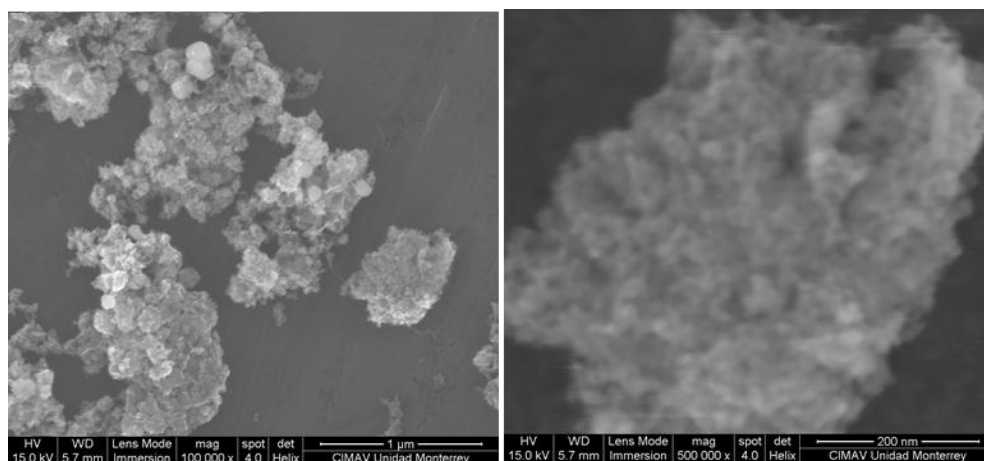


Figura 31. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I4.

De manera comparativa se analizó el ZnO/Ag I5 el cual es similar al ZnO/Ag I4 con la diferencia de que la Ag provienen del sistema Ag2 y no del Ag1 como el ZnO/Ag I4, pero ambos tienen un 5% de Ag. El nanomaterial híbrido ZnO/Ag I5 se muestra en la Figura 32, al igual que el ZnO/Ag I4, no se observa indicios de la presencia de auto-ensamblaje en forma de moños. Esto demuestra que independientemente del sistema usado para la obtención de Ag, la incorporación de Ag en el nanomaterial híbrido por el método de impregnación puede afectar la morfología final. Además también se encuentran partículas de mayor tamaño que el esperado.

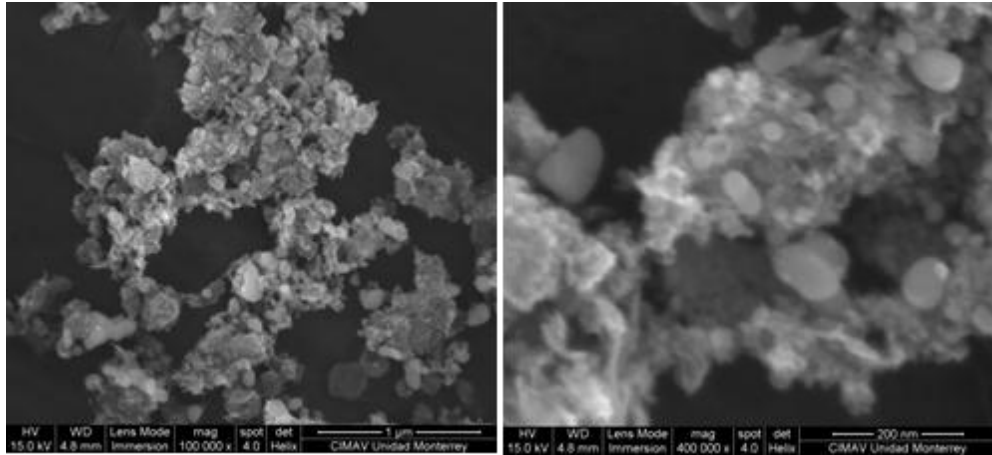


Figura 32. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I5.

A continuación en la Figura 33 se muestran micrografías de SEM, del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I6 al cual la incorporación de Ag no le afectó de manera significativa la morfología del ZnO. Cabe mencionar que no se observó aumento de tamaño en algunas partículas como en ZnO/Ag I4 e I5. Este material fue sintetizado utilizando ZnO en forma de nanogalletas, morfología que se sigue apreciando.

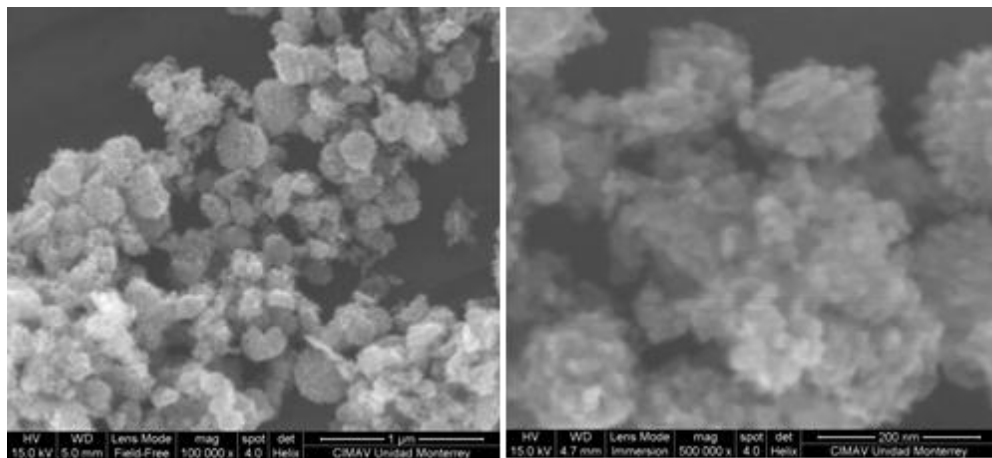


Figura 33. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I6.

El nanomaterial híbrido ZnO/Ag I7 está basado en los nanomoños de ZnO y contiene 1% de Ag. En la Figura 34 se puede ver el auto-ensamble en forma de moños no está presente. Lo que demuestra que aún a bajas concentraciones de Ag, el proceso de impregnación es capaz de modificar la morfología. Es posible que

estructuras similares a las que presenta el ZnO/Ag I7 sean la base de la formación de los moños; se observa que ésta morfología es similar a las nanogalletas de ZnO.

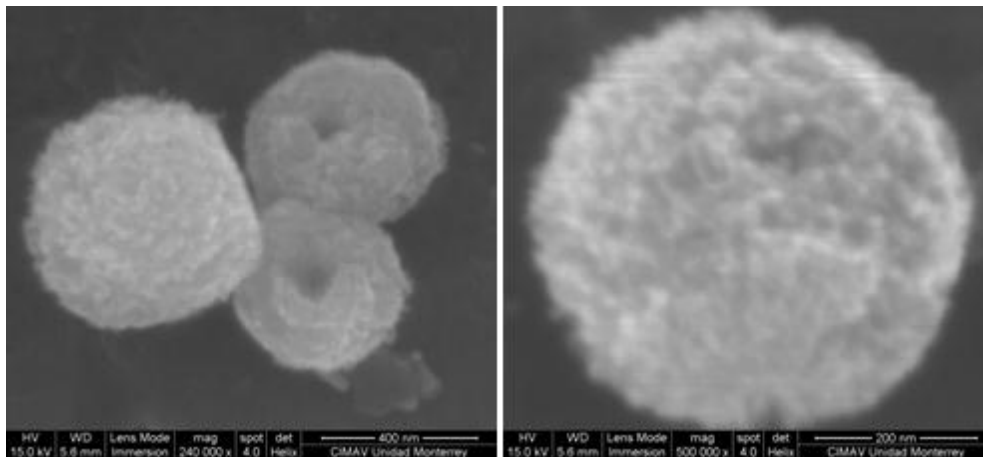


Figura 34. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I7.

En el caso del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I8 (correspondiente a las nanoflores de ZnO con 1% Ag), la morfología del ZnO puro aunque no está presente se logra apreciar agregados en forma de pétalos. Este hecho se puede apreciar en la Figura 35, por otro lado no es posible diferenciar las Nps de ZnO de las de Ag en ninguno de los experimentos realizados mediante micrografías de SEM.

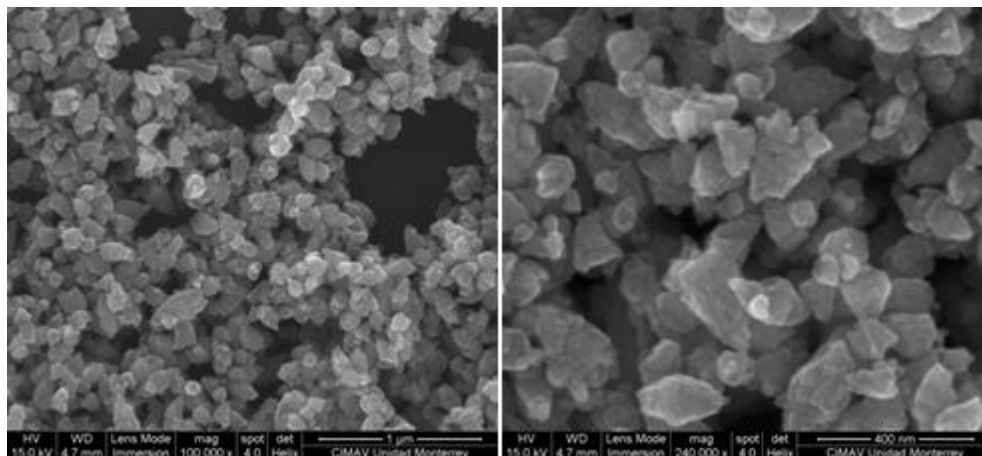


Figura 35. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I8.

Por último en la Figura 36 se muestran el nanomaterial híbrido ZnO/Ag I9 el cual mantiene la morfología de moras del ZnO puro. Este hecho puede ser debido a que la presencia de Ag afecta principalmente en una de las caras de crecimiento o auto-

ensamble del ZnO, de tal modo que las nanogalletas y las nanomoras fueron los experimentos en los que no se apreció una influencia significativa en la morfología del nanomaterial híbrido con respecto al ZnO puro del cual proceden.

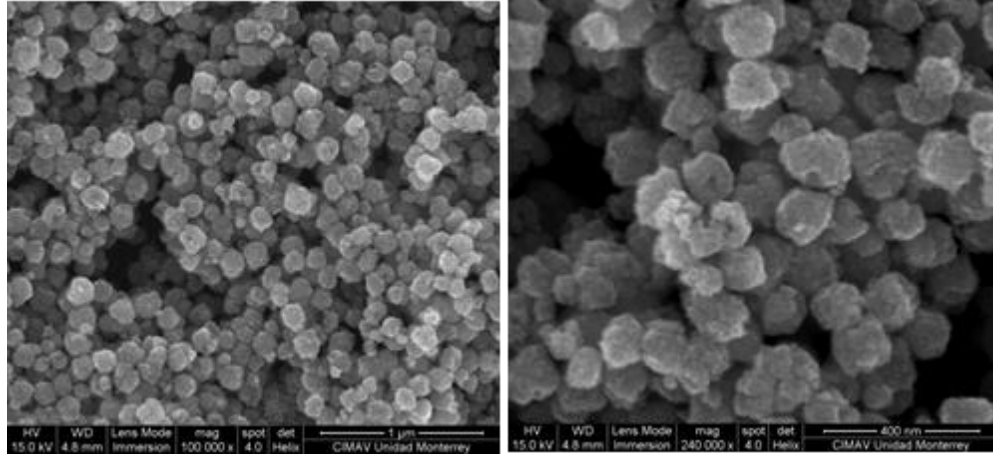


Figura 36. Micrografías de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I9.

Con fines comparativos entre el ZnO/Ag con 5% y 1% de Ag se realizó DRX para los experimentos de impregnación usando un mismo ZnO como soporte (nanogalletas). En la Figura 37 se observa un espectro de DRX comparativo donde se observa que se obtuvo un material híbrido compuesto por plata metálica y óxido de zinc, mostrando picos típicos para el ZnO y Ag. Con un asterisco azul se señalan los picos correspondientes al ZnO hexagonal y en rojo los picos típicos de Ag cúbica.

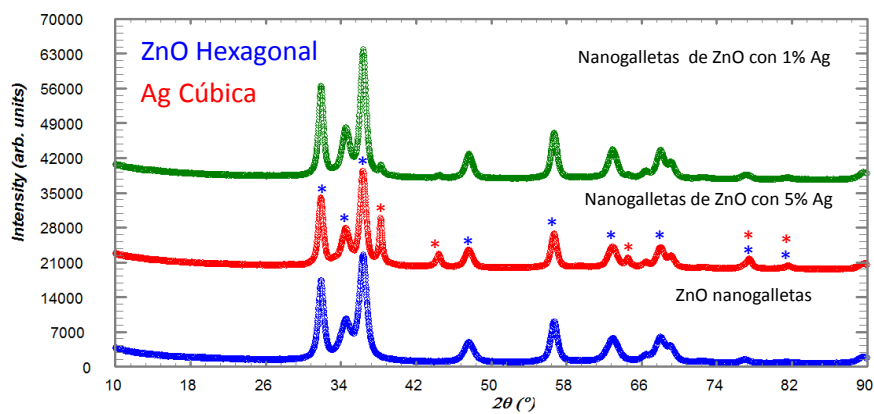


Figura 37. Espectro de DRX de nanogalletas y nanomateriales híbridos con nanogalletas de ZnO como material soporte.

Además, cuando el porcentaje de plata es menor las reflexiones características en el espectro de DRX se hacen apenas visibles, mientras que a 5% se aprecia con claridad los picos pertenecientes a Ag. Pero se puede decir que esos picos corresponden a Ag metálica, puesto que estos son los que aparecen en el DRX de la síntesis de Nps de Ag (véase Figura 28) y concuerdan con la estructura cristalina cúbica de Ag. Además, en la Figura 37 se compara los nanomateriales híbridos con 5 y 1% de Ag a sobre nanogalletas de ZnO con las nanogalletas puras. Encontrando que la incorporación de Ag no afecta la relación de intensidades de los ángulos donde se encuentran las reflexiones característicos del ZnO.

Debido a que el método de impregnación fue hecho mediante dos sistemas de ME de Ag, fue necesario seleccionar uno de ellos para las posteriores impregnaciones. La primera evidencia para la selección del segundo sistema es la mayor estabilidad de la ME conteniendo las Nps de Ag como anteriormente se comentó. La segunda evidencia puede apreciarse en Tabla 6, donde el ZnO/Ag I4 e I5 fueron al 5% de Ag, con el sistema 1 y 2 respectivamente, encontrando que el tamaño del cristal obtenido es más pequeño cuando se usa el segundo sistema de microemulsión.

Tabla 6. Tamaños de cristal del ZnO y Ag en los nanomateriales híbridos sintetizados por impregnación.

Experimento	d _{xyz}		Sistema Ag
	ZnO	Ag	
ZnO/Ag I1	31.05	17.39	Ag1
ZnO/Ag I3	15.65	19.41	Ag1
ZnO/Ag I4	15.18	32.69	Ag1
ZnO/Ag I5	14.87	21.97	Ag2
ZnO/Ag I6	16.16	N.A.	Ag2
ZnO/Ag I7	17.15	N.A.	Ag2
ZnO/Ag I8	27.71	N.A.	Ag2

Para los experimentos con 1% de Ag no fue posible calcular el tamaño del cristal, puesto que en el DRX las reflexiones características son apenas visibles, lo que complica su cálculo y de ser este posible, la confiabilidad del resultado no sería buena.

Como se ha discutido anteriormente existe una relación cercana entre las nanogalletas y los nanomoños de ZnO, de tal modo que los nanomateriales híbridos obtenidos a partir de ambos tienen similitudes entre sí. Para constatar este hecho, se realizó un comparativo mostrado en la Figura 38 donde se observan los espectros de DRX de los nanomateriales híbridos ZnO/Ag I3 (a partir de nanogalletas con 5% de Ag) y ZnO/Ag I5 (a partir de nanomoños con 5% de Ag) donde ambos muestran la misma relación entre sus picos e intensidades respectivas al ZnO hexagonal y Ag cúbica.

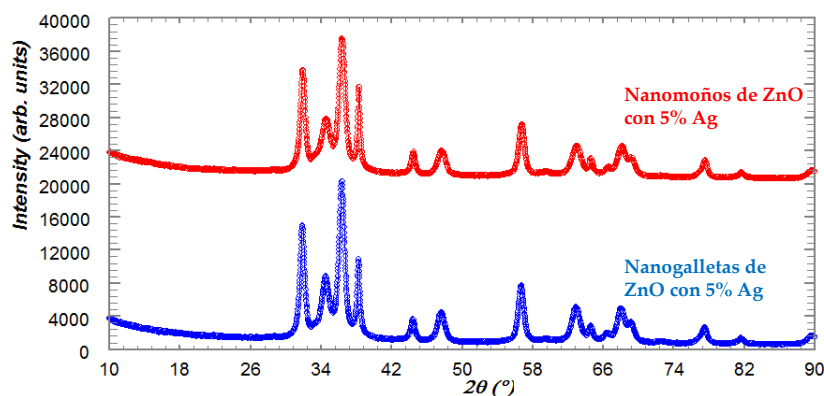


Figura 38. Espectro de DRX de los nanomateriales híbridos ZnO/Ag I3 (nanogalletas con 5% de Ag) y ZnO/Ag I6 (nanogalletas con 1% de Ag).

Con la finalidad de corroborar la buena cristalinidad, encontrar mayor evidencia sobre la morfología de los nanomateriales híbridos y diferenciar el ZnO y Ag se realizó caracterización por TEM. En la Figura 39 a) y b) se observa que el nanomaterial híbrido ZnO/Ag I6 mantiene la morfología de los agregados (nanogalletas) y Nps individuales. Además en la Figura 39 c) se observa un cuadro rojo que delimita la zona de análisis para la obtención de la distancia interplanar, primeramente mediante el software DigitalMicrograph (DM) se obtiene la transformada rápida de Fourier (FFT), misma que se muestra en la Figura 39 d). La distancia cristalina encontrada es de 0.25 nm la cual corresponde al plano (101) del ZnO.

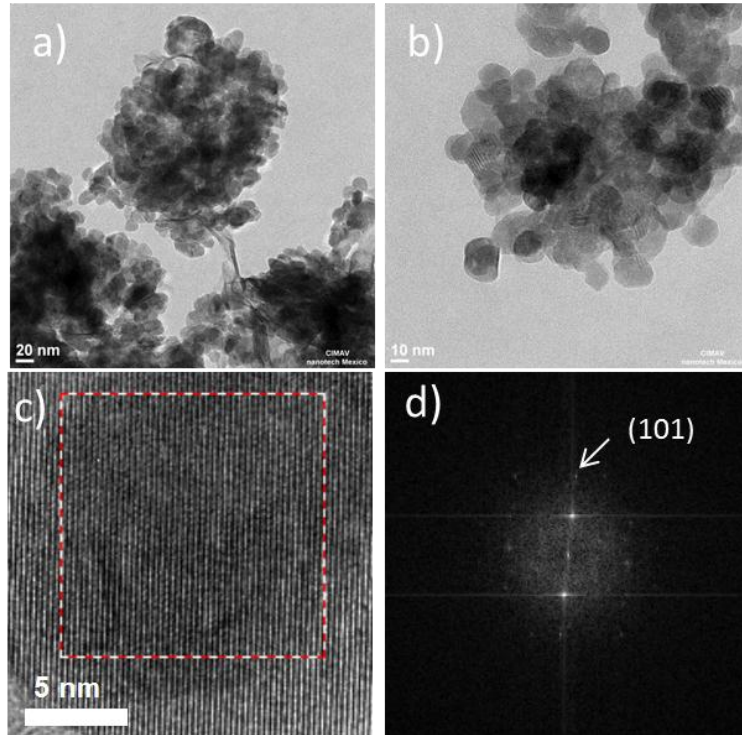


Figura 39. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I6.

Para el nanomaterial híbrido ZnO/Ag I7 por medio del SEM se demostró que los agregados en forma de moños ya no se presentan y esto se puede constatar con las micrografías de TEM en la Figura 40 a) y b), confirmando que los agregados están formados por Nps individuales; también se observa que los agregados ahora guardan similitud con la morfología de nanogalletas. Además, en la Figura 40 c) y d) se observa la buena cristalinidad del material. Mediante la FFT generada a partir de la zona mostrada en la Figura 40 c) fue posible determinar la distancia interplanar, la cual fue de 0.28 nm correspondiente al plano (100) del ZnO. Sin embargo, por la baja concentración de Ag no fue posible establecer en donde se encuentra la Ag.

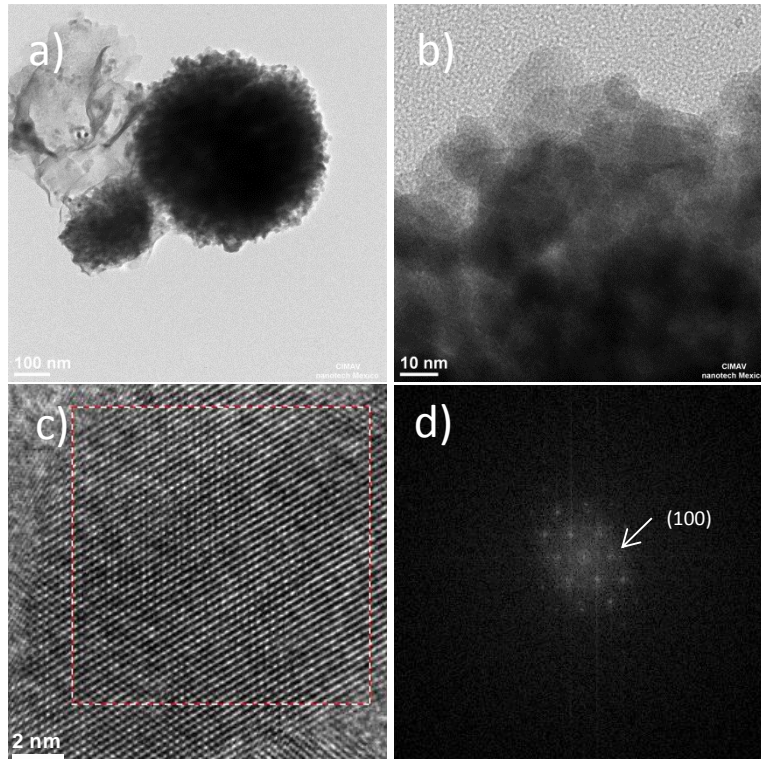


Figura 40. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag 17.

En la Figura 41 a) y b) se observa que la morfología de flor no se pierde por completo, encontrando agregados que tienen una forma triangular, los cuales podrían ser los pétalos de las flores. Adicionalmente, se determinó la distancia interplanar a partir del FFT de la Figura 41 d), la cual fue de 0.27 nm correspondiente al plano (100) del ZnO. Este nanomaterial tiene una concentración de Ag del 1%, misma que los dos experimentos discutidos anteriormente (ZnO/Ag I6 e I7) y por tanto, no fue posible encontrar Ag en la determinación de espaciado.

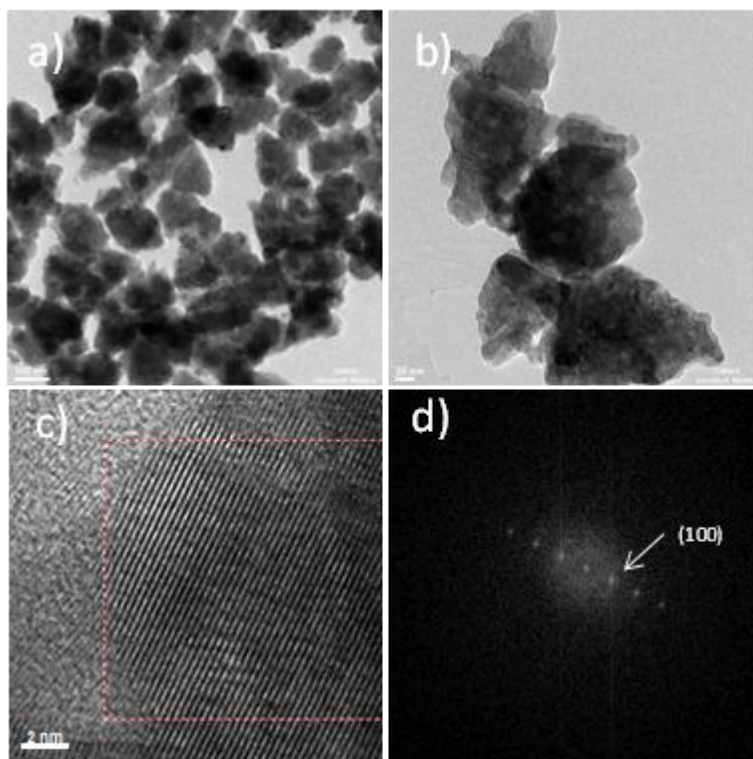


Figura 41. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag 18.

Finalmente el nanomaterial híbrido ZnO/Ag 19 se muestra en la Figura 42, el cual mantuvo la morfología en forma de moras. Con respecto a la distancia interplanar esta fue de 0.28 nm correspondiente al plano (100) del ZnO. Por otro lado, la Ag no pudo ser identificada.

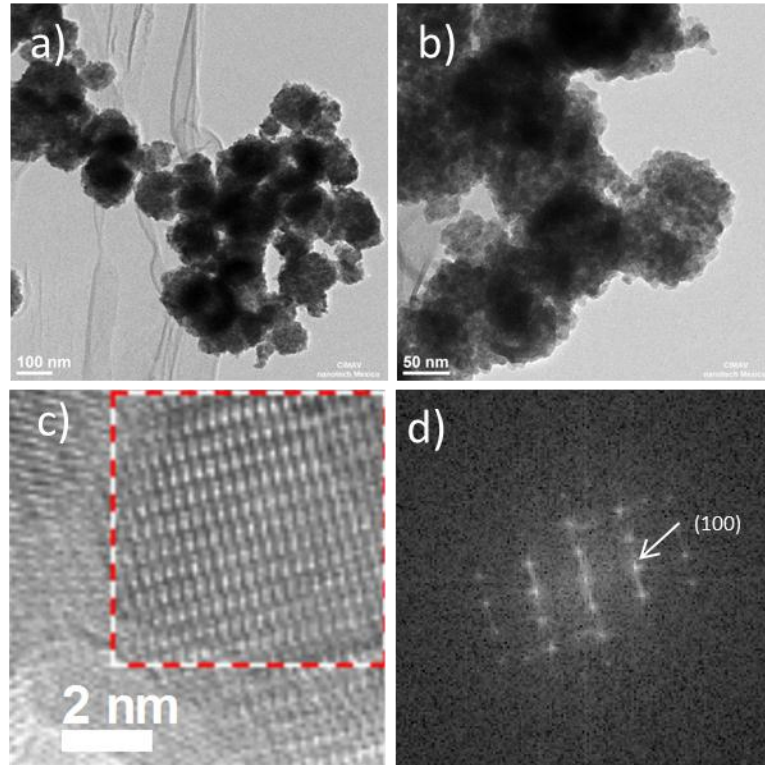


Figura 42. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag 19.

6.6.2 Preparación del nanomaterial híbrido ZnO/Ag por el método de síntesis in-situ.

La estrategia para esta síntesis fue tomar como base la síntesis del ZnO por microemulsión O/W y posteriormente agregar el AgNO_3 y un agente precipitante para formar plata metálica, ambos en medio acuoso. Al pensar que la reacción para la formación del ZnO sucede en la interfase, es posible que agregando una solución acuosa con el precursor este pueda encontrarse en la interfase con el ZnO y por medio del NaBH_4 reducirse a Ag metálica. Se realizó primero una prueba exploratoria para conocer el comportamiento del sistema. La Figura 43 es la primera prueba que se realizó, donde se hizo una ME sin precursor de Zn de manera de usarla como blanco. Con el fin de simular la síntesis de ZnO se ajustó el pH con TMAH a 8, posteriormente se adiciono AgNO_3 acuoso y se observó que la ME de ser transparente se torna de color blanco, lo que podría indicar la formación de AgOH . A este mismo experimento se

le agrego NaBH_4 acuso buscando conocer la posibilidad de formar Ag metálica con este sistema a pH 8.

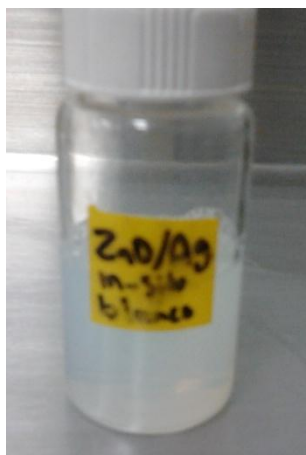


Figura 43. Imagen del experimento exploratorio para la síntesis in-situ.

La coloración paso de ser blanco a gris indicando formación de plata a su vez esta coloración indica un tamaño de partícula grande.

En base al blanco realizado se decidió que una vez hecha la reacción para el ZnO es necesario ajustar el pH a 7 para prevenir la formación del AgOH de tal modo que al realizar la reacción para la formación de Ag esta pueda ser más controlada.

Una primera síntesis fue llevada a cabo con un 5% de Ag con respecto al ZnO (ZnO/Ag S1). Para lo cual se sintetizó ZnO con TMAH a pH 8, dejando la reacción 24 horas. Una vez terminada la reacción el pH fue ajustado a 7 mediante HCl 0.8M en función de prevenir la posible formación de AgOH . A la ME (ajustada a pH 7) se le agrega el precursor de Ag y se dejó agitando media hora para homogenizar los componentes. Finalmente, se adicionó NaBH_4 recién preparado y se dejó agitando 15 minutos. Sin embargo, el polvo obtenido de la síntesis no es completamente homogéneo, pues se obtuvo un polvo negro/gris con algunas zonas blancas. Esto podría indicar que la reacción de formación de Ag metálica no sucedió preferentemente en la interfase o que para este sistema no existe buena afinidad entre el ZnO y la Ag.

Debido a lo cual se intentó una segunda estrategia, la cual consistió en realizar la síntesis de ZnO por ME W/O (usando el Brij L4 como surfactante). Para ello, se usó

Zn(NO₃)₂ como precursor de zinc y la ME formada fue transparente a temperatura ambiente. Para formar el óxido fue necesario hacer una microemulsión de misma composición con NH₄OH 1M en la fase acuosa; misma que fue añadida a una ME que tenía la sal de zinc para obtener un pH de 8. Una solución de AgNO₃ 0.4M se adiciono a la ME de ZnO y debe agregarse una segunda ME con NaBH₄ en un porcentaje de fase acuosa ajustado según la solución de AgNO₃ añadida, de tal modo que la estabilidad de la ME no se vea afectada, previamente el pH fue ajustado a 7 con una ME de HCl 0.8M. A diferencia del experimento ZnO/Ag S1 que la interacción entre el ZnO y Ag pudiera suceder en la interfase, en este caso tanto el de ZnO y el precursor de Ag se encuentran dentro de la gota de microemulsión, lo que permite el intercambio de reactivos de una manera más directa. Tal como en la síntesis de Ag, el agente reductor se agregó en un exceso (2:1) y recién preparado.

El espectro de DRX (Figura 44) muestra que la síntesis por este medio no es el adecuado para formar un nanomaterial híbrido entre el ZnO y Ag, con un asterisco azul se indica un pico que podría corresponder a ZnO y en asteriscos rojos los correspondientes a Ag.

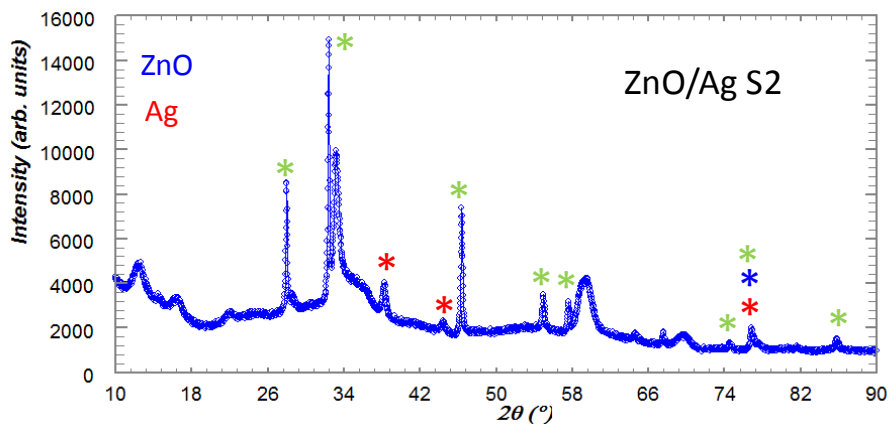


Figura 44. Espectro de DRX del ZnO/Ag S2.

Es probable que a pH 8 en otro sistema de ME el ZnO no se forma de manera preferencial por lo podría haber hidróxido y algún intermediario de reacción, de hecho la única reflexión que podría corresponder con el ZnO es a un ángulo de 76° mismo que presenta la Ag cúbica. Por otro lado, se encontró Ag₂O lo que indica que de la

plata disponible solo una parte se redujo hasta la forma metálica y otra parte mediante una reacción lateral formó el óxido. A su vez, esto demuestra que el único pico que podría indicar alguna mínima formación de ZnO puede ser debido a la obtención de Ag₂O. Este resultado puede deberse a dos situaciones, la primera es que se haya formado ZnO y este se vea afectado por la presencia del NaBH₄, de tal manera que esté formando otro compuesto no identificado de zinc y a su vez, reduciendo el NaBH₄ disponible en el medio de reacción. Si existe una competencia entre el ZnO y el AgNO₃ por reaccionar con el agente reductor, por tanto habrá menor concentración del mismo para reducir la plata, lo que explicaría la formación de Ag₂O. La segunda posibilidad es que el ZnO no se haya formado debido a que la síntesis por ME inversa requiera de un pH más básico para su formación y el intermediario de reacción sea el que compita con la Ag por reaccionar con el NaBH₄.

Para asegurar la formación de ZnO es necesario experimentar con pH más básico, para luego ajustar el pH a 7 para evitar la formación del AgOH. Sin embargo, se planteó una tercera estrategia (ZnO/Ag S3), basando en la misma composición de ME H₂O / Brij L4 / isooctano. Con la evidencia de la presencia de reacciones laterales que reducen o impiden la obtención del nanomaterial de interés, se pensó realizar primero la síntesis de Ag, luego agregar una segunda ME con el precursor de Zn y una tercera ME con agente precipitante.

Una prueba exploratoria fue realizada con una ME que contenía Nps de Ag, la cual fue llevada a pH 11 para observar si esta se ve afectada por el pH, en esta ocasión se experimentó con el uso de NH₄OH. Se encontró que la ME por sí sola adquirió un pH de 10.4, se sospecha que el NaBH₄ en medio acuoso es capaz de formar NaOH, lo cual provoca que el pH sea básico. Con el fin de asegurar que a pH 11 la plata se mantiene en estado reducido se agregó NH₄OH hasta pH 11 pero no se apreció ningún cambio a simple vista. En base a la prueba anterior, se sintetizó primero la Ag por ME W/O, una vez finalizada la adición del NaBH₄ se dejó media hora buscando evitar que exista NaBH₄ residual que pueda continuar reaccionando (con el ZnO o con un intermediario del mismo). Se agregó el precursor de Zn en ME (misma composición) y finalmente se ajustó el pH a 11 con una tercera ME con NH₄OH

concentrado. La ME de Ag fue de tonalidad café claro y al agregar el hidróxido se fue tornando más oscuro con cierta turbidez, aunque al llegar a pH 11 la turbidez disminuyó.

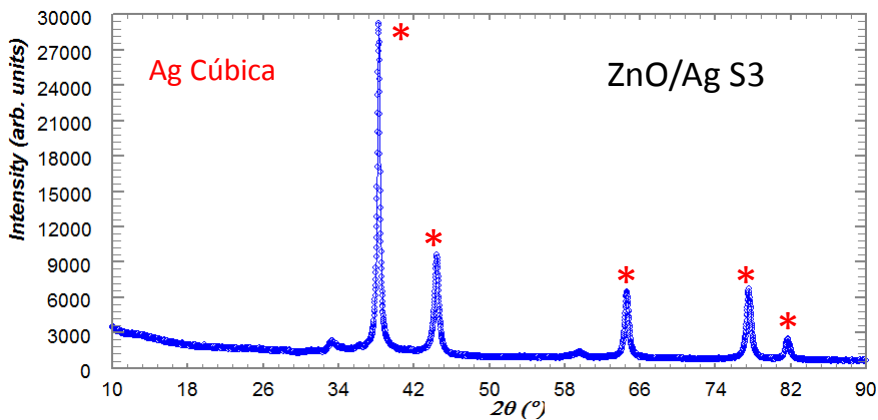


Figura 45. Espectro de DRX del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S3.

En la Figura 45 se muestra el espectro de DRX del nanomaterial híbrido (ZnO/Ag S3) donde se sintetizó primero Ag y esta ME fue la base para la reacción in-situ. Se encontraron picos característicos de Ag cúbica cristalina, pero no se encontraron los picos característicos del ZnO. En este caso las partículas se intentaron recuperar directamente con centrifugado sin un solvente que desestabilice la ME, el resultado de esto fueron partículas negras. Es posible que, por el carácter anfótero que presenta el zinc al pH usado las NPs se hayan redissuelto en el medio, de tal modo que solo se observa Ag en el espectro de DRX. En base a lo anterior, se piensa que las Nps de ZnO formadas se encuentran disueltas en el residuo de centrifugado; por lo que también es importante considerar la adecuada recuperación de ambos materiales y que estos no se encuentren demasiado estables en el seno de la ME.

Finalmente, el nanomaterial híbrido por el método in-situ se logró obtener mediante una nueva estrategia, misma que consistió en sintetizar primero las nanopartículas de Ag en una microemulsión O/W, seguida de una adición (sin aislar las Nps de Ag) de microemulsión O/W con el precursor de Zn. Para precipitar las Nps de ZnO se añadió NaOH. Con esta metodología se sintetizó el nanomaterial híbrido

ZnO/Ag S4 con 5% de Ag, ZnO/Ag S5 con 1% de Ag y ZnO/Ag S6 con 0.5% de Ag. En la Figura 46 se observa la morfología del ZnO/Ag sintetizado in-situ, encontrando una especie de hojuelas o láminas con algunas partículas globulares sobre su superficie, las cuales podrían ser Nps de Ag.

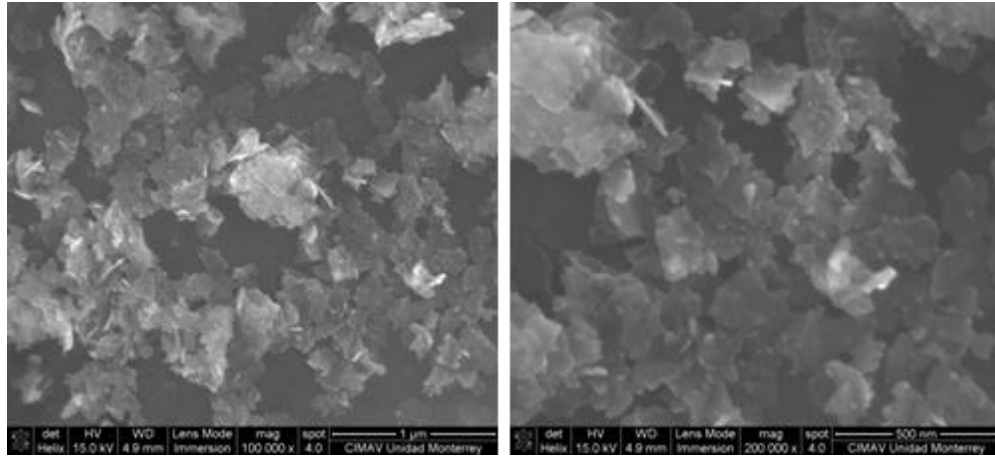


Figura 46. Micrografía de SEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag in-situ con 5% de Ag.

Se usó NaOH como agente precipitante del ZnO, por lo que se esperaría la obtención del ZnO en forma de flores, sin embargo al interactuar con Ag solo se observa estas láminas. Por lo que se piensa que dichas láminas es el ZnO y las nanopartículas globulares es Ag. Así mismo, se sintetizó ZnO/Ag por este método con 1 y 0.5% de Ag. La muestra con 1% se denominó ZnO/Ag S5 y con 0.5% ZnO/Ag S6. En la Figura 47 se observan micrográficas de SEM del ZnO/Ag S5 donde observamos que la morfología pareciera ser un intermedio entre las nanoflores y el nanomaterial híbrido ZnO/Ag S4 (5% Ag), ya que una parte se presenta como nanoplacas alargadas y otra parte como nanoflores.

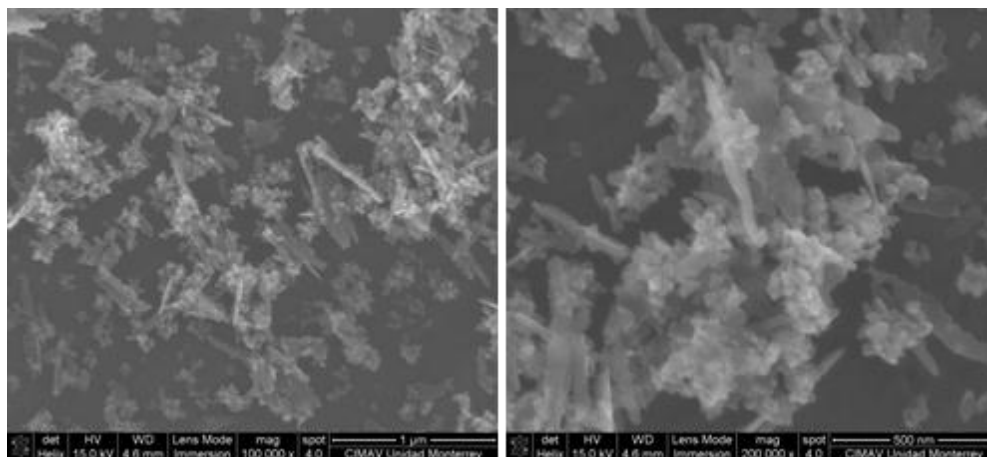


Figura 47. Micrografía SEM del ZnO/Ag in-situ con 1% de Ag.

Enseguida se comparan los resultados de ZnO/Ag S4 y S5 con la morfología mostrada por la muestra ZnO/Ag S6 (ver Figura 48). Se observa el auto-ensamblaje del ZnO en forma de flores que se había obtenido anteriormente al sintetizar el ZnO puro, esto indica que la presencia de Ag modifica este auto-ensamblaje. Pues al incrementar la cantidad de Ag se observa que los agregados en forma de flores van disminuyendo hasta un punto en que obtienen estructuras más planas.

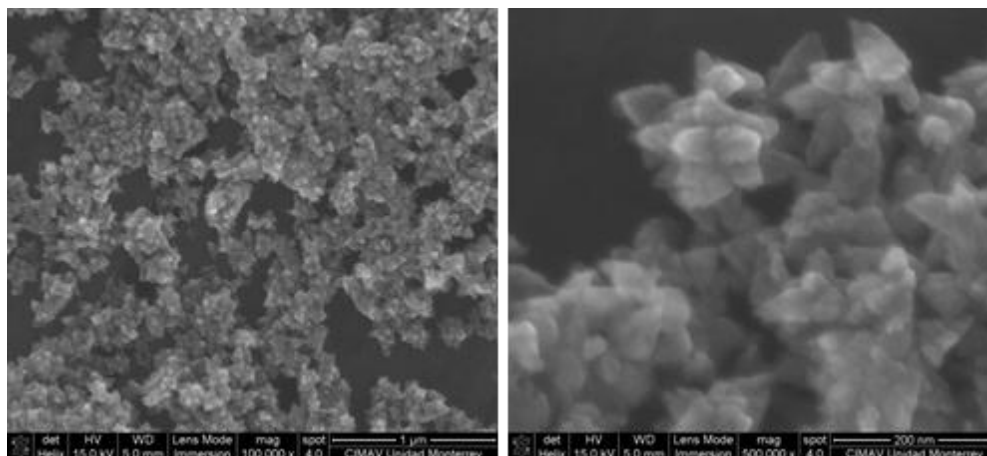


Figura 48. Micrografía SEM del ZnO/Ag in-situ con 0.5% de Ag.

Para enriquecer los estudios de la morfología y cristalinidad de los nanomateriales híbridos sintetizados se realizaron caracterizaciones por medio de TEM. En la Figura 49 a) y b) es posible apreciar láminas con algunas partículas globulares más oscuras. La Figura 49 c) y d) muestran los planos cristalinos y el FFT

respectivamente, la distancia interplanar encontrada fue de 0.24 nm característica del plano (111) de la Ag cúbica (partícula globular oscura). De manera similar se aprecia los planos cristalinos del ZnO y el FFT en la Figura 49 e) y f) respectivamente con una distancia interplanar de 0.28 nm correspondiente al plano (100) del ZnO hexagonal (espaciado en las láminas). Lo anterior demuestra que las placas y agujas observadas son debidas al ZnO presente, mientras que las Nps globulares son de Ag.

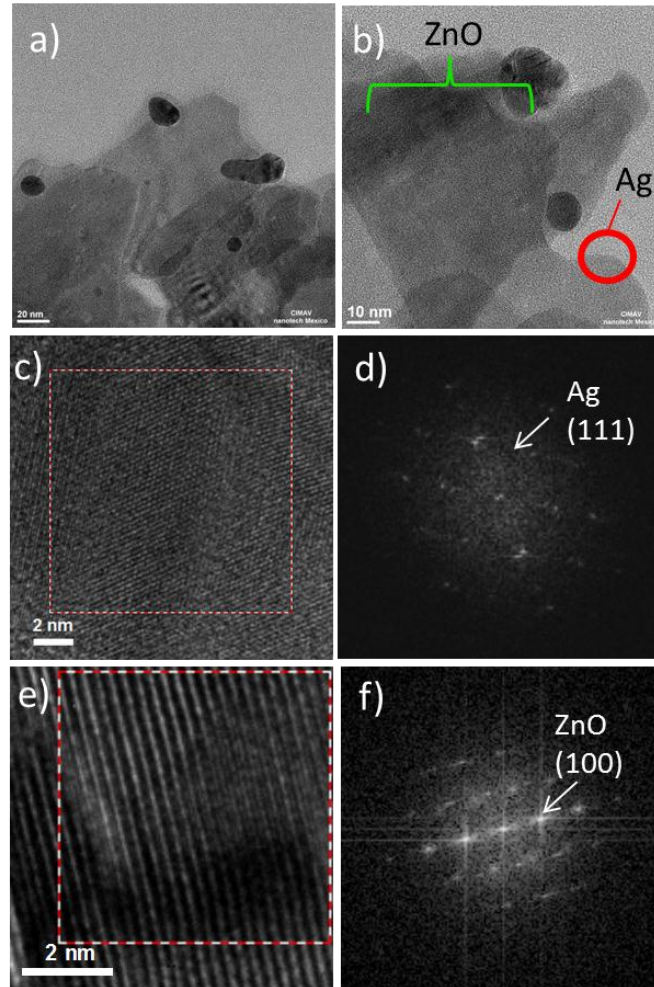


Figura 49. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S4.

En la Figura 50 a) y b) se observan agujas, placas y Nps globulares en el nanomaterial híbrido ZnO/Ag S5. Como se mencionó anteriormente en la síntesis del ZnO con NaOH como agente precipitante se obtuvieron nanoflores, sin embargo aunque se usó el mismo agente precipitante la presencia de Ag muestra influencia en la morfología final. Tal como en el SEM se apreció no existe la formación de agregados

en forma de flor. Es preciso añadir que la distancia interplanar obtenida fue de 0.28 nm, correspondiente al plano (100) del ZnO. La presencia de Ag no pudo ser identificada, pues al tener una baja concentración no se logró encontrar algún plano correspondiente a Ag.

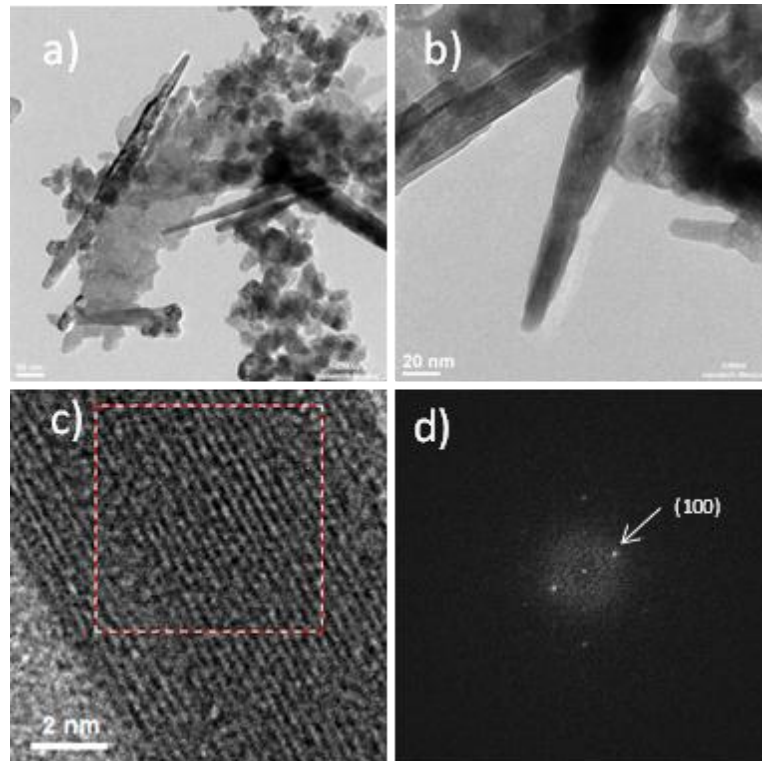


Figura 50. Micrografías de TEM del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S5.

Se ha observado que de manera general la inclusión de Ag ha afectado la morfología final y el tamaño de cristal. Existen investigaciones donde debido a la incorporación de Ag en sistemas de ZnO ha provocado una disminución en el tamaño de las nanoestructuras formadas[13, 32, 62]. Este efecto ha sido observado en nuestras investigaciones, además el auto-ensamblaje se ha visto modificado por la incorporación de Ag. A menores concentraciones de Ag se observa una menor influencia en la morfología de auto-ensamble, el ZnO se auto-ensambla hasta llegar a un punto de equilibrio y esta agregación de nanopartículas está influenciada por la energía superficial. Por lo que se piensa, que la Ag ayuda a estabilizar dicha energía en el ZnO propiciando así agregados de otras morfologías. A su vez, al incrementar la cantidad de Ag, esta influye en mayor medida en el auto-ensamble de las Nps de ZnO.

Mientras que en los nanomateriales híbridos de ZnO/Ag sintetizados por el método de impregnación ocurre un efecto similar. El tamaño de la estructura auto-ensamblada disminuye al agregar Ag y los morfologías auto-ensambladas de los experimentos de ZnO de los cuales se partieron, se seccionan. Esto puede indicar una interacción importante entre las Nps de ZnO y Ag, mostrando que existe una competencia por minimizar la energía de superficie del ZnO entre el auto-ensamblaje y la interacción ZnO-Ag. Por lo que al estar en un mismo solvente ambas especies, la Ag favorecerá que el ZnO auto-ensamblado vaya perdiendo su forma a medida que el ZnO y la Ag interaccionan.

6.7 Análisis del nanomaterial híbrido por Microscopio Cytoviva con detección hiperspectral.

Con el fin de saber si las nanopartículas de Ag y ZnO se distribuyeron uniformemente o se encuentran aisladas unas de otras, se realizó un mapeo químico. Dicho análisis se muestra en la Figura 30. La distribución del Zn, O y Ag es homogéneo en todo el espacio analizado, dando un indicio que el material sintetizado es efectivamente un material híbrido pues estos elementos se encuentran distribuidos en la mismas posiciones. Los resultados previos demuestran que el método es efectivo para obtener sistemas híbridos de ZnO y existe un gran potencial para obtener diferentes estructuras que permitan modular las propiedades finales.

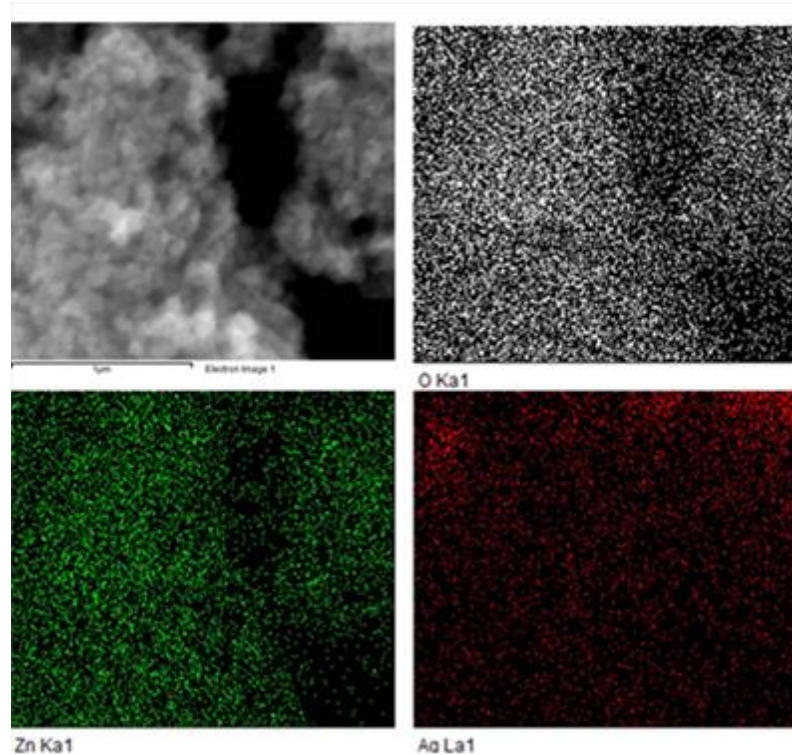


Figura 51. Mapeo químico del nanomaterial híbrido ZnO/Ag I1.

Sin embargo, el mapeo químico realizado solo muestra la presencia de los elementos y su distribución en el espacio, pero no es capaz de precisar la presencia del ZnO como tal y de Ag metálica. Con el fin de corroborar si los materiales se encuentran como híbridos o no, se realizó un mapeo hiperespectral. En la Figura 52 se muestra la imagen hiperespectral del nanomaterial híbrido de nanogalletas de ZnO con 5% Ag, a dicha imagen se realizó un mapeo hiperespectral para conocer la distribución del ZnO y de la Ag. Para poder hacer el mapeo se toma una muestra de referencia para Ag y otra para el ZnO para tener el espectro correspondiente a cada material. Para mejorar probabilidad de encontrar ZnO y Ag respectivamente en el nanomaterial híbrido se tomó toda una colección de espectros para formar una librería de los materiales.



Figura 52. Imagen hiperespectral de una muestra de nanogalletas de ZnO con 5% de Ag.

A continuación se muestra en la Figura 53 espectros típicos para las NPs de Ag y ZnO respectivamente. Encontrando que, para las NPs de Ag el espectro que presentan puede ser en general de 3 formas, las cuales a su vez corresponden a un color. De la imagen hiperespectral (Figura 52) se puede observar partículas en color azul, verde y rojo. La Ag al ser un material metálico a escala nanométrica presenta el efecto plasmónico y debido a los diferentes tamaños obtenemos como resultado diferentes colores en el espectro, y por tanto diferentes espectros de absorción.

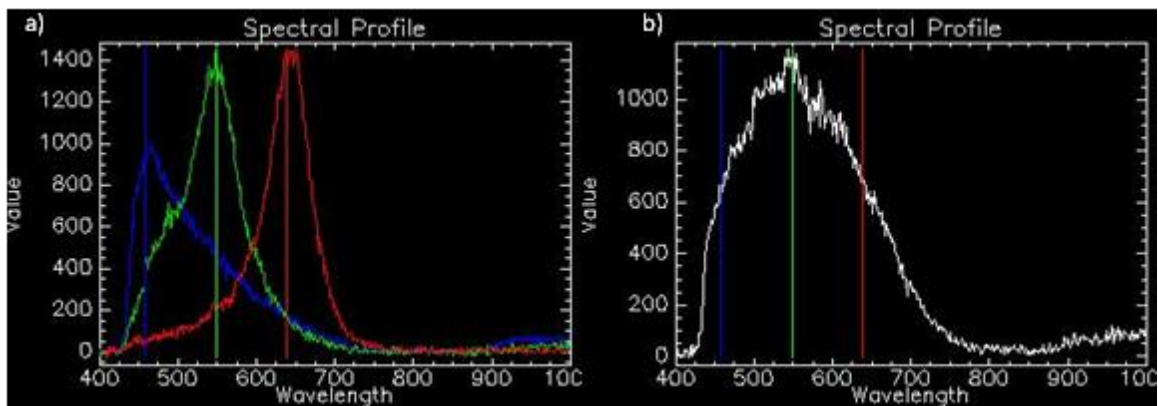


Figura 53. Espectros típicos de a) nanopartículas de Ag y b) nanopartículas de ZnO.

Como los espectros de las partículas son diferentes entre sí (ZnO y Ag) un análisis hiperespectral puede presentar la evidencia necesaria para conocer la distribución de los materiales. Tomando como base los espectros respectivos del ZnO y Ag es posible hacer el mapeo en el nanomaterial híbrido.

El mapeo de ZnO (verde) para la muestra de nanogalletas de ZnO con 5% de Ag se muestra en la Figura 54, de donde se observa la distribución del ZnO. De tal modo,

que si fue posible mostrar evidencia del ZnO como tal a diferencia del mapeo químico donde solo es posible detectar los elementos.

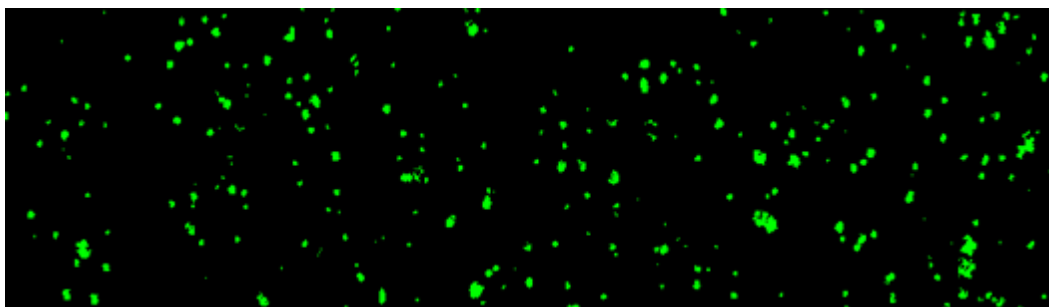


Figura 54. Mapeo hiperespectral de ZnO de las nanogalletas de ZnO con 5% Ag.

Se hizo además un mapeo de Ag (rojo) a la muestra de nanogalletas de ZnO con 5% de Ag mismo que se muestra en la Figura 55. Se observa que la distribución de la Ag es menor a la del ZnO. Es posible identificar los compuestos cuando en el análisis hiperespectral se encuentran patrones que corresponden al ZnO o la Ag, sin embargo, algunos de los pixeles identificados como ZnO parecieran a su vez estar identificados como Ag.



Figura 55. Mapeo hiperespectral de Ag de las nanogalletas de ZnO con 5% de Ag.

En la Figura 56 se observa el mapeo del nanomaterial híbrido de las nanogalletas de ZnO con 5% de Ag buscando ZnO y Ag respectivamente. En la Figura 56 a) se puede observar en color verde los pixeles donde se identificó ZnO y en color rojo los pixeles donde se encontró Ag. A simple vista apenas se aprecian los puntos rojos correspondientes a la Ag por lo que se hizo zoom en la zona 1 (Figura 56 b)) y en

la zona 2 (Figura 56 b)). En dichas zonas de zoom se encuentran pixeles de color verde y rojo que indican ZnO y Ag respectivamente, sin embargo en comparación con la Figura 55 pareciera que hay menos Ag identificada, apareciendo ZnO donde el mapeo en busca Ag encontraba Ag precisamente. La respuesta a esta interrogante se encuentra en la Figura 56 d) que muestra un espectro general que presentan los puntos donde coexisten ambos materiales. Dicho espectro presenta dos intensidades máximas que podría indicar una respuesta como partícula híbrida al tener presente ZnO y Ag en la misma zona y no un espectro característico de ZnO puro o Ag pura; lo que a su vez explica por qué los mapeos individuales encuentran ZnO y Ag según el caso.

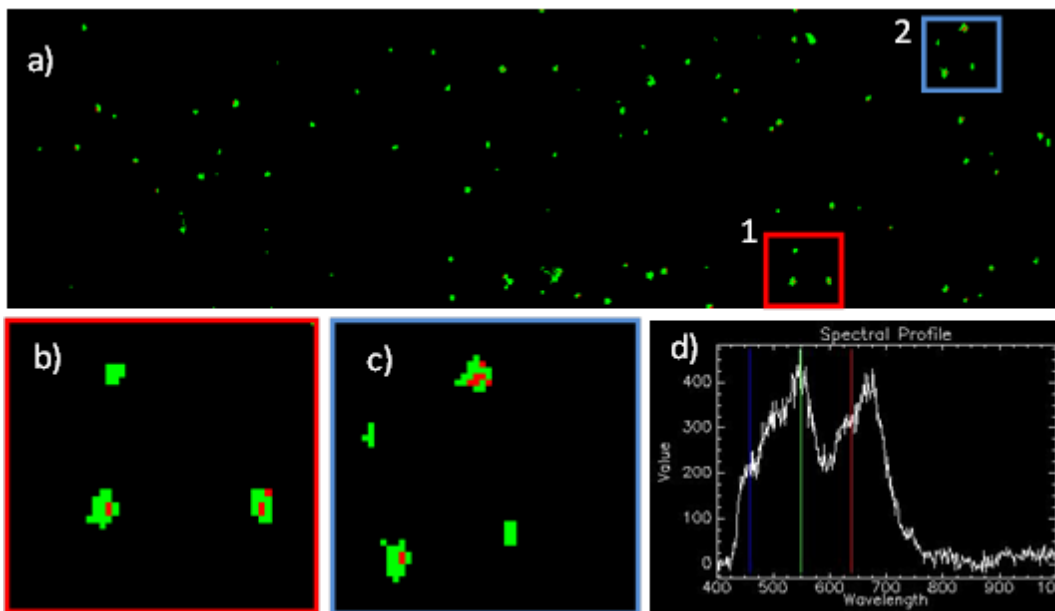


Figura 56. Mapeo del nanomaterial híbrido ZnO/Ag (nanomoras de ZnO con 5% de Ag), a) Mapeo de ZnO y Ag, b) zoom del cuadro 1, c) zoom del cuadro 2 y d) Espectro del nanomaterial híbrido ZnO/Ag.

En la Figura 57 se muestra el mapeo de la muestra de nanogalletas de ZnO con 1% de Ag, donde se muestra en color verde el mapeo para ZnO y en color rojo en mapeo para Ag. Si comparamos el aspecto visual de los mapeos respectivos para el nanomaterial híbrido en la Figura 55 y la Figura 57 c) con 5 y 1% de Ag respectivamente, se observa que la distribución de Ag sobre el nanomaterial híbrido es mayor al 1%, puesto que en el caso del 5% pareciera encontrarse Ag en menos zonas.

Lo anterior, sugeriría que existe mayor homogeneidad en el nanomaterial híbrido sintetizado a 1%.

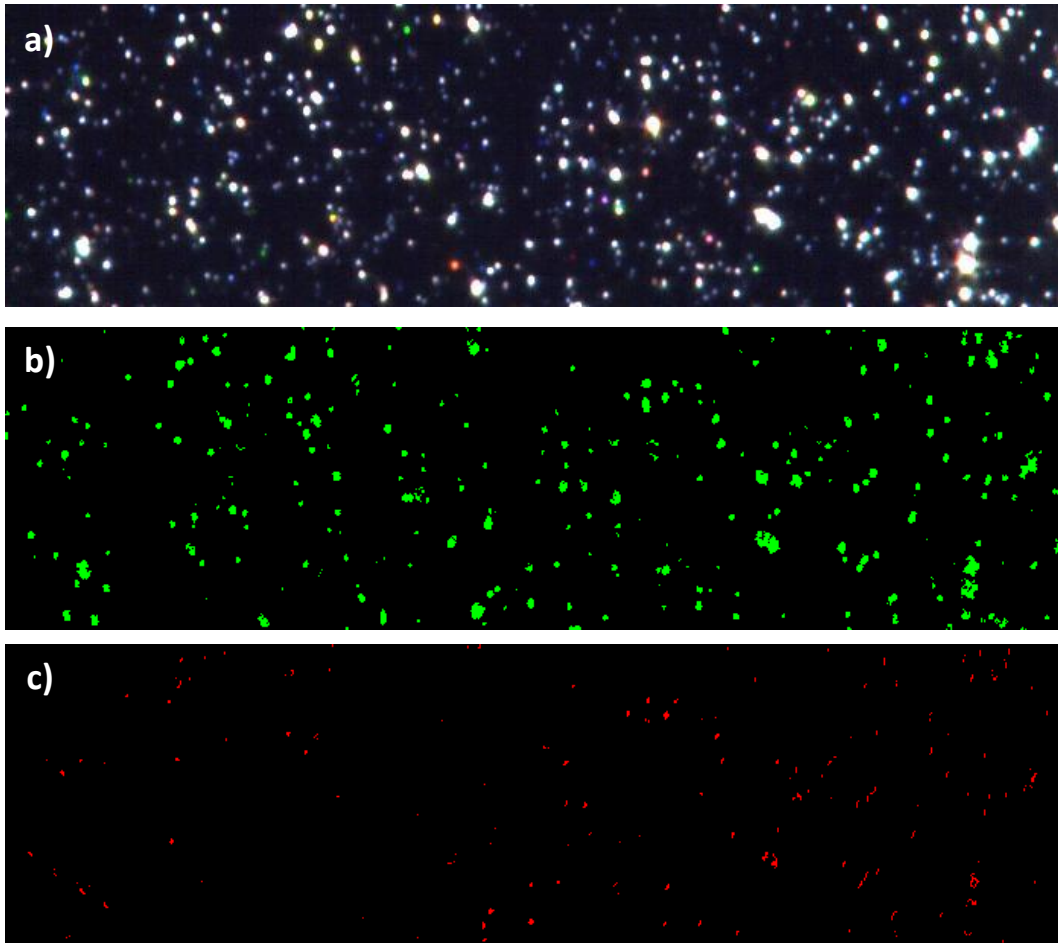


Figura 57. Análisis hiperespectral de las nanogalletas de ZnO con 1% de Ag, a) imagen hiperespectral, b) mapeo de ZnO y c) mapeo de Ag.

A continuación se muestra el mapeo de ZnO y Ag sobre el nanomaterial híbrido ZnO/Ag (nanogalletas con 1% de Ag) en la Figura 58. Se encontró que la Ag se encuentra bien distribuida sobre el ZnO, mostrando pixeles verdes y rojos para el ZnO y Ag respectivamente. Para apreciar mejor el mapeo se realizó zoom en 3 zonas diferentes, donde es posible diferenciar la ubicación de ambos materiales y presenta buena evidencia del ZnO/Ag. En la Figura 58 b) se aprecia un zoom de la zona del cuadro 1 en amarillo, Figura 58 c) el zoom de la zona 2 en un cuadro rojo y Figura 58 d) zoom de la zona 3 en un cuadro azul. Por otro lado, tal como el caso del nanomaterial

con 5% de Ag, el espectro que en varias zonas se presenta es como en la Figura 56 d), donde la naturaleza del espectro es con dos intensidades máximas. Esto demuestra el material sintetizado es un nanomaterial híbrido ZnO/Ag, pues se comporta como tal.

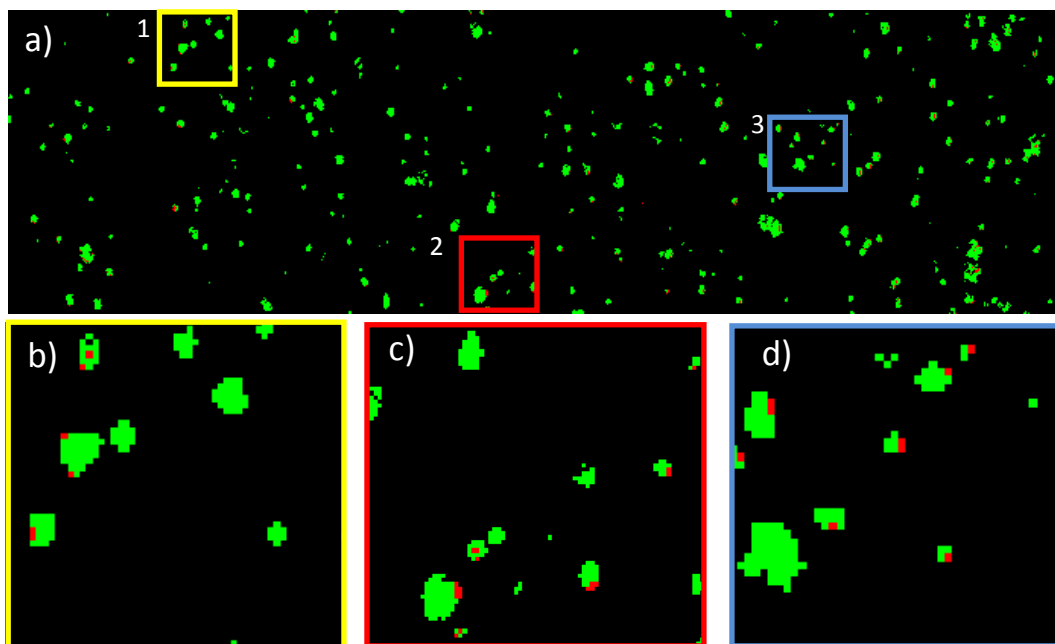


Figura 58. Mapeo del nanomaterial híbrido (nanogalletas de ZnO con 1% Ag), a) Mapeo de ZnO en verde y Ag en rojo, b) zoom del cuadro 1, c) zoom del cuadro 2 y d) zoom del cuadro 3.

Adicionalmente se realizaron estudios para analizar el nanomaterial híbrido ZnO/Ag sintetizado por el método de semilla O/W. En la Figura 59 a) se aprecia la distribución del ZnO en verde y Ag en rojo para el nanomaterial híbrido ZnO/Ag S4 (5% Ag). Siguiendo la metodología de los análisis anteriores, se realizaron acercamientos en tres zonas distintas para apreciar de mejor manera la distribución de los materiales. Estas zonas se muestran en la Figura 59 en el cuadro 1 (amarillo), 2 (rojo) y 3 (azul), con lo cual se demuestra que por medio del método de síntesis por semilla es posible obtener una buena distribución de los materiales sin que estos se concentren en una zona específica separados del otro material.

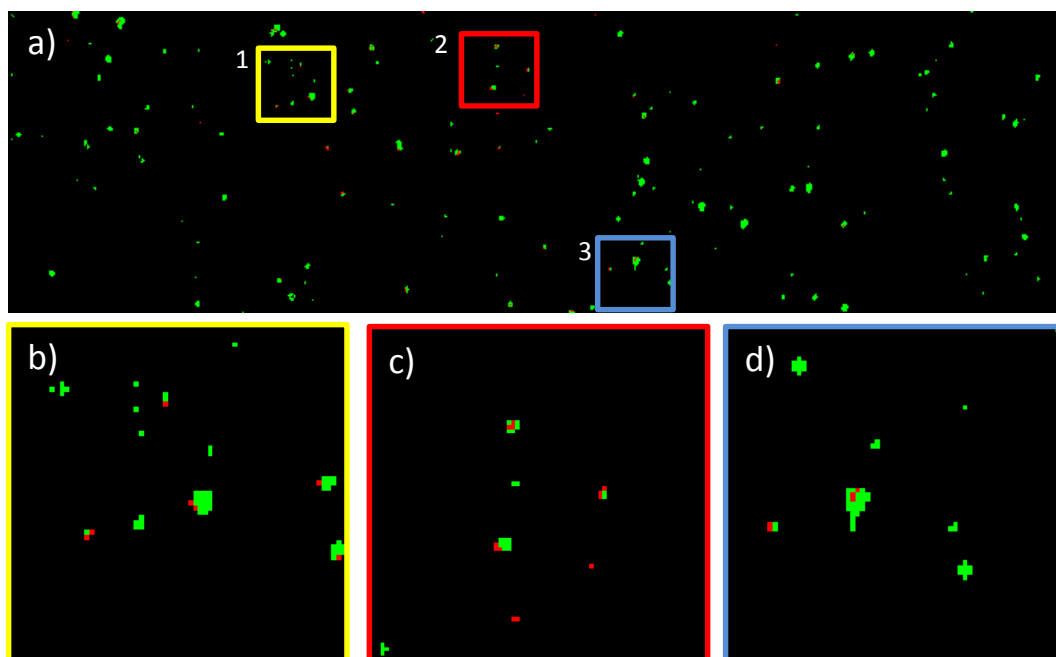


Figura 59. Mapeo del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S4, a) Mapeo de ZnO en verde y Ag en rojo, b) zoom del cuadro 1, c) zoom del cuadro 2 y d) zoom del cuadro 3.

Además para el método de semilla O/W fue posible estudiar la distribución del ZnO y Ag tanto para el experimento al 5% como para el 1%, lo anterior puede ser constatado en la Figura 60. Para su mejor apreciación se han realizado acercamientos mostrados en los cuadros (amarillo, rojo y azul). De tal modo que, aunque la concentración de Ag sea pequeña mediante el estudio por el Microscopio Cytoviva es posible identificar la Ag presente y su distribución. A diferencia de los estudios por EDX donde no fue posible encontrar plata cuando está en concentraciones de 1%.

Es posible mediante estudios por medio del Microscopio Cytoviva analizar la presencia de dos materiales y la distribución de los mismos, la cual aunque es una técnica nueva y poco usada presenta un gran potencial para la caracterización en el campo de los nanomateriales.

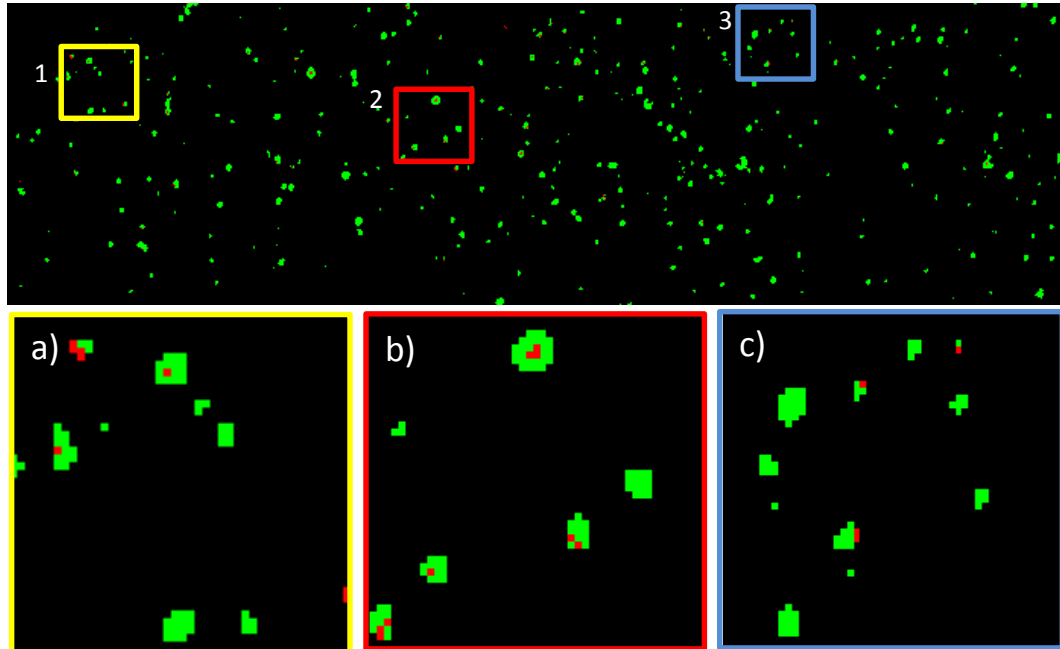


Figura 60. Mapeo del nanomaterial híbrido ZnO/Ag S5, a) Mapeo de ZnO en verde y Ag en rojo, b) zoom del cuadro 1, c) zoom del cuadro 2 y d) zoom del cuadro 3.

6.8 Estudios de Fotoluminiscencia y Fluorescencia

Las dispersiones realizadas según sean muestras de Nps de ZnO, Ag o ZnO/Ag tienen un aspecto general como el mostrado en la Figura 61. En las fotos se observa la dispersión con nanogalletas de ZnO, Nps de Ag (sistema Ag2) y el nanomaterial híbrido ZnO/Ag (I6).

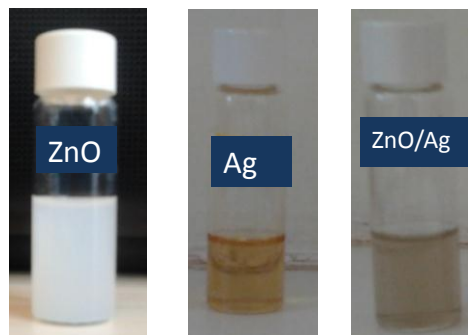


Figura 61. Dispersiones de ZnO (nanogalletas), Ag (sistema Ag2) y ZnO/Ag I6 en isopropanol.

Al someter las dispersiones a una lámpara de luz ultravioleta se encontró que las nanogalletas de ZnO presentan luminiscencia al ser iluminadas con una lámpara de UV

a una longitud de onda de excitación de 365 nm. La Figura 62 muestra una foto de la emisión de luz de la dispersión de nanogalletas de ZnO bajo luz UV. La fotoluminiscencia se aprecia de un color muy cercano al blanco.

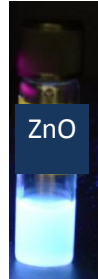
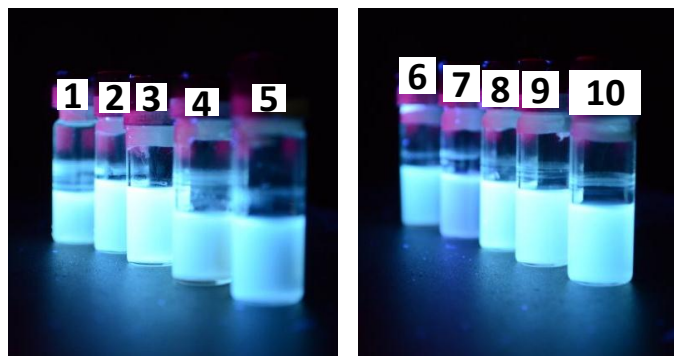


Figura 62. Fotoluminiscencia de las nanogalletas de ZnO.

Al observar fotoluminiscencia (FL) en las nanogalletas de ZnO se sometió a luz UV los demás experimentos de ZnO y los nanomateriales híbridos ZnO/Ag sintetizados mediante el método de impregnación. Encontrando que todos los experimentos presentan fotoluminiscencia como se puede apreciar en la Figura 63. Además, bajo un aspecto visual pareciera que a una concentración de Ag del 5% la intensidad de la luminiscencia disminuye.



Número	Muestra
1	ZnO (nanoflores)
2	ZnO (nanomoras)
3	ZnO (nanomoños)
4	ZnO/Ag I3 (nanogalletas con 5% Ag*)
5	ZnO/Ag I4 (nanomoños con 5% Ag*)
6	ZnO/Ag I5(nanomoños con 5% Ag**)
7	ZnO/Ag I6(nanogalletas con 1% Ag**)
8	ZnO/Ag I7(nanomoños con 1% Ag**)
9	ZnO/Ag I8(nanoflores con 1% Ag**)
10	ZnO/Ag I9 (nanomoras con 1% Ag**)

Figura 63. Fotos de los materiales sintetizados bajo luz UV de 365 nm. * sistema Ag1 y ** sistema Ag2.

Es preciso mencionar que el fenómeno de fotoluminiscencia se presenta también en las películas depositadas sobre vidrio. En la Figura 64 se observan 3 muestras, de las cuales una es un sustrato de vidrio sin depósito (blanco) para poder comparar la FL de las películas. En la Figura 64 b) y c) se observa la FL de un depósito de PVK:NPs (nanomoras de ZnO) en relación 1:1 y 1:2 respectivamente. A diferencia del vidrio las películas bajo una excitación de luz UV presentan FL, indicando que la FL es influenciada por la película de PVK:ZnO. Además, aunque la fotoluminiscencia en las dispersiones recién preparadas es menor (la fotoluminiscencia mostrada para las dispersiones son fotos tomadas a una semana de la preparación de la muestra), las películas mostraron fotoluminiscencia el mismo día en que estas fueron depositadas. Asimismo, en las películas depositadas la luz emitida es de un color casi blanco.

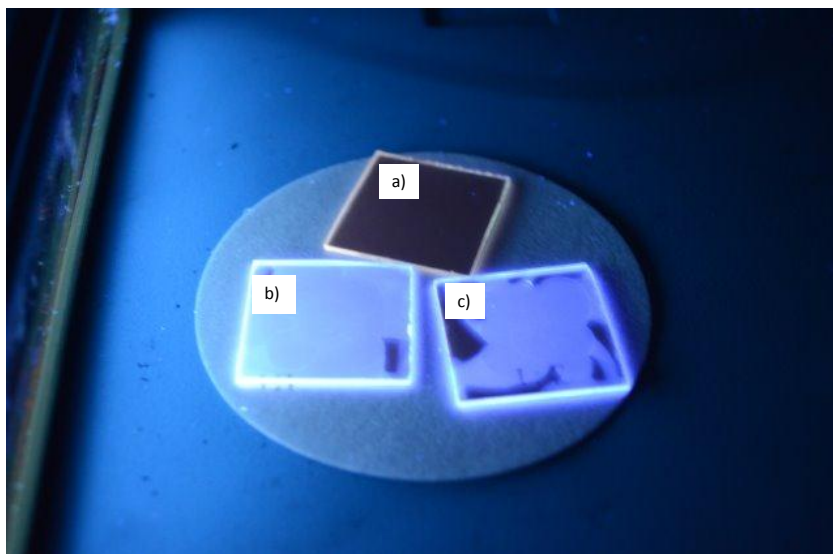


Figura 64. Fotoluminiscencia en películas de a) blanco (vidrio), b) y c) nanomoras de ZnO embebidas en PVK en relación 1:1 y 1:2 respectivamente.

Para un estudio más preciso de las propiedades ópticas de los materiales se realizaron estudios de fluorescencia para evaluar los efectos de la morfología de auto-ensamblaje que muestran las NPs de ZnO y como éstas son afectadas por la presencia de la plata. Para el estudio de fluorescencia las NPs y el nanomaterial híbrido se dispersaron sonicando, utilizando isopropanol e isoctanol como solventes y 1-dodecanotiol, como agente dispersante, en relación 2:1 con respecto a las Nps. En la Figura 65 es posible observar el espectro de fluorescencia para el ZnO auto-ensamblado en forma de galletas, observando una banda característica del excitón del ZnO centrada en 378 nm, así como otros dos centros luminiscentes en 420 y 445 nm. Éstos dos últimos se atribuyen al oxígeno intersticial y el Zn intersticial respectivamente [7].

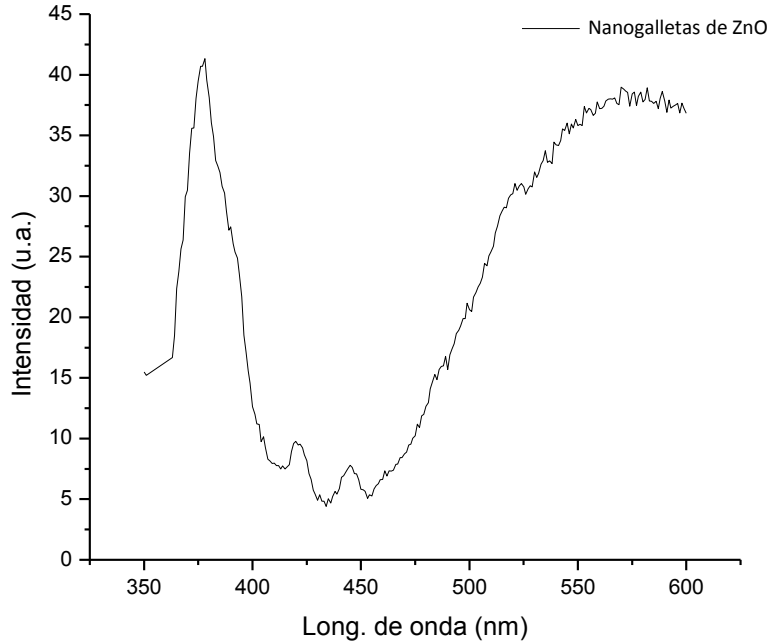


Figura 65. Espectro de fluorescencia de las nanogalletas de ZnO.

Por otro lado, se aprecia un rango de fluorescencia a longitudes de onda mayores (entre 450 a 600 nm), lo cual es comúnmente achacado a los defectos de superficie del ZnO. La combinación de la fluorescencia del excitón, los defectos de red y de superficie causan que las NPs de ZnO sintetizadas tengan un amplio espectro de emisión.

Con el fin de lograr una mejor dispersión de las NPs se usó 1-dodecanotiol, buscando estabilizar estéricamente las NPs y así reducir la agregación de las mismas. Por lo cual, también fue necesario realizar estudios de fluorescencia con y sin tior, para conocer la influencia del mismo. En la Figura 66 se puede apreciar que la intensidad debido al excitón prácticamente no se ve afectada, sin embargo hubo un decaimiento en toda la zona donde los defectos de superficie son los causantes de la fluorescencia. Esto puede deberse a que la estructura del 1-dodecanotiol se encuentra recubriendo la superficie del ZnO, inhibiendo parcialmente la fluorescencia que los defectos en la superficie propician.

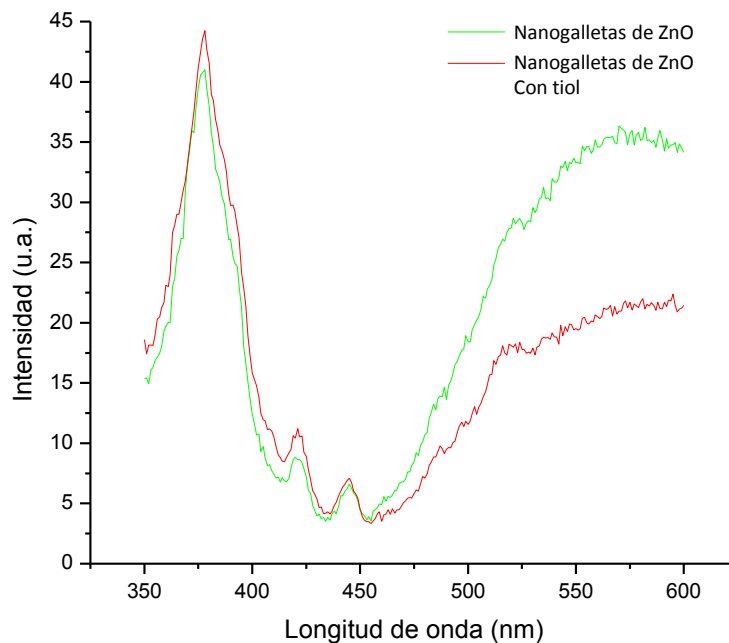


Figura 66. Espectro de fluorescencia de nanogalletas de ZnO con y sin tiol.

De manera macroscópica las dispersiones en isoctanol e isopropanol mejoran al estar en presencia del tiol, pasando de un color blanco turbio a translucido en el caso de las Nps de ZnO y de una tonalidad negra a café en el caso de las NPs de Ag. Este cambio en la coloración es un indicio de la estabilidad de la dispersión, indicando que las partículas se encuentran en menor proporción como agregados con respecto a las muestras sin tiol. Además, la Ag de tamaño nanométrico adquiere diferentes colores según el tamaño de partícula. Los espectros de fluorescencia demuestran que el 1-dodecanotiol se encuentra presente en la superficie de las Nps lo cual aporta estabilidad estérica y así se logra mejorar las dispersiones, lo que concuerda con lo observado macroscópicamente.

La Figura 67 muestra una comparación entre el ZnO y sus respectivos materiales híbridos con 1 y 5% de Ag. En 378 nm se aprecia la banda de emisión debida al excitón, la cual disminuye su fluorescencia al tener 5% de Ag, mientras que a 420 y 445 nm no se ven afectados de manera significativa. Sin embargo, en el rango de

los defectos de superficie la presencia de Ag puede mejorar o reducir la propiedad fluorescente del ZnO, de tal modo que es posible modular la fluorescencia del nanomaterial híbrido según la cantidad de Ag.

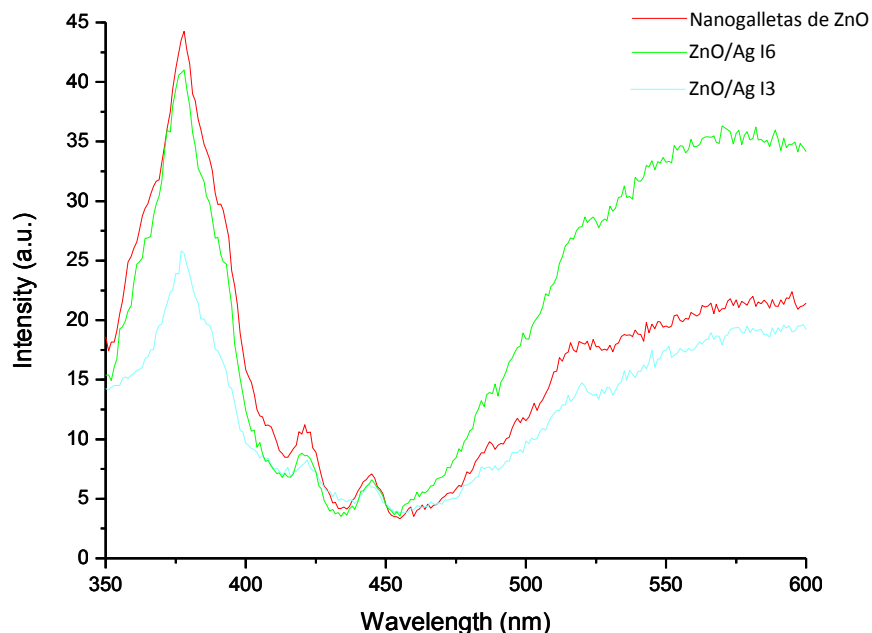


Figura 67. Espectro de fluorescencia comparativo del sistema de nanogalletas de ZnO con 1 (ZnO/Ag 16) y 5% de Ag (ZnO/Ag 13) con 1-dodecanotiol.

Para las nanogalletas de ZnO el 5% de Ag reduce la fluorescencia, esto podría deberse al hecho que como el ZnO actuó como soporte en el momento de la síntesis del nanomaterial híbrido, la Ag se encuentra depositada sobre la superficie. Al tener porcentajes más altos de Ag probablemente forma agregados sobre la superficie del ZnO, limitando la fluorescencia. Por otro lado, al tener un porcentaje de Ag menor (1%), puede tener una mejor distribución sobre el ZnO al formar menos agregados y por un efecto sinérgico de la fluorescencia del ZnO y el efecto plasmón es posible potenciar la fluorescencia.

En la Figura 68 se muestra un espectro comparativo entre las nanoestructuras de ZnO donde se puede apreciar que la intensidad propiciada por el excitón se encuentra a 378 nm para las nanoestructuras de ZnO excepto para las nanomoras. Las nanomoras muestran dos bandas de emisión, una a 379 nm y otra a 386 nm.

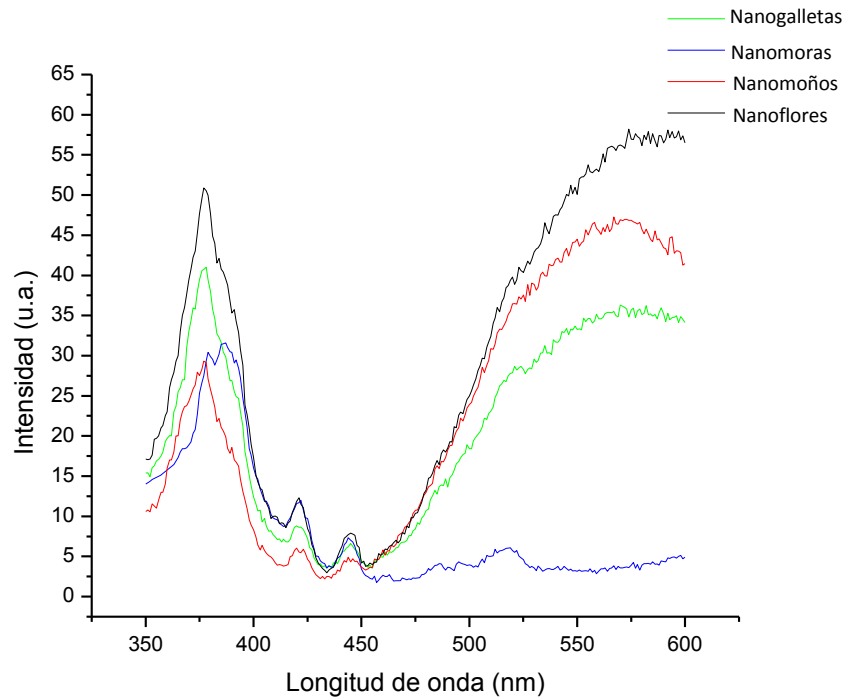


Figura 68. Espectro de fluorescencia comparativo entre las nanoestructuras de ZnO.

Por otro lado, las NPs difieren en los defectos de superficie, pues la fluorescencia es diferente según el sistema estudiado, siendo las nanoflores las que muestran mayor intensidad en la zona de los defectos de superficie y las nanomoras las que menos muestran. Mientras que la banda de emisión del excitón de mayor a menor son las nanoflores, nanogalletas y las moras con los moños presentan intensidades similares.

En base a este resultado, el resto de los experimentos de ZnO fueron analizados con 1% de Ag, puesto que es la cantidad que mostró incremento en la fluorescencia. En la Figura 69 observamos que el efecto del tiol sobre las nanomoras de ZnO en la fluorescencia no es significativo como en el caso de las nanogalletas de ZnO.

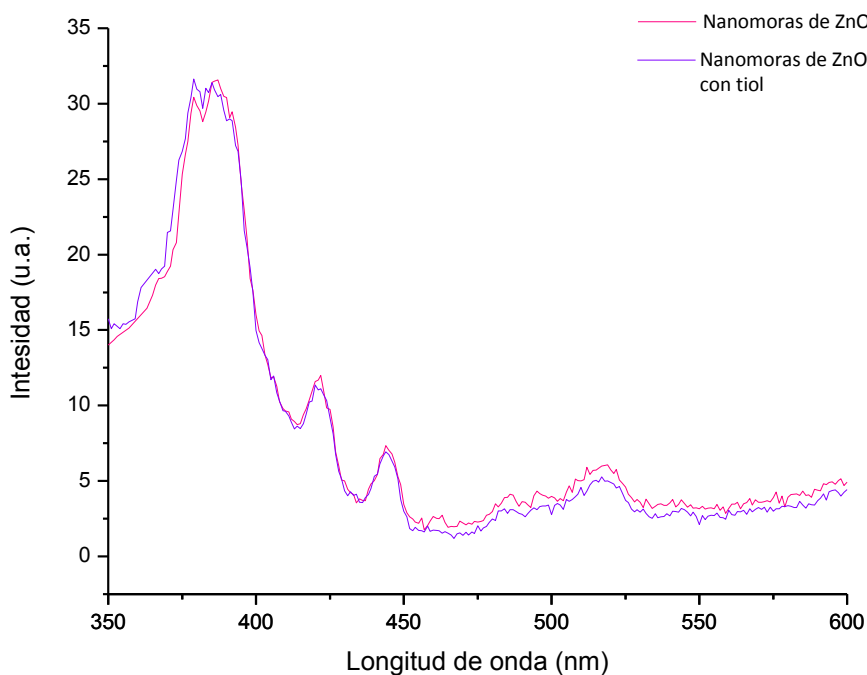


Figura 69. Espectro de fluorescencia de las nanomoras de ZnO con y sin tiol.

Esta diferencia puede deberse a que las nanomoras de ZnO no presentan mucha intensidad en el rango de los defectos de superficie. La poca intensidad (en el rango de 450 a 600 nm) se observó únicamente en el experimento al que se le agregó H_2O_2 , lo cual muestra indicio que la diferencia en el crecimiento del ZnO también influye en las propiedades finales. La presencia del HOO^- permite la formación de ZnO (después de un paso de calcinación) con menos defectos de superficie. La Figura 70 muestra el efecto del tiol en la fluorescencia de las nanoflores de ZnO, de manera similar que las nanomoras, la presencia del tiol no influye en la fluorescencia, siendo prácticamente espectros idénticos.

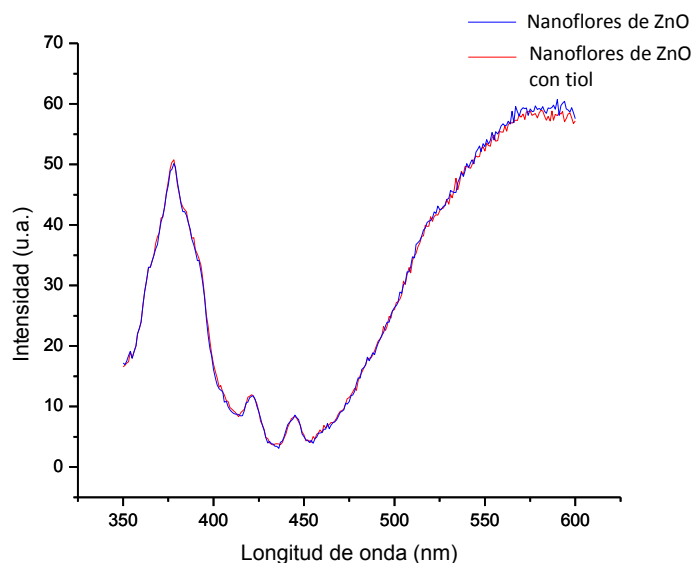


Figura 70. Espectro de fluorescencia de las nanoflores de ZnO con y sin tiol.

Finalmente, el espectro de fluorescencia de los nanomoños de ZnO se muestra en la Figura 71 de donde al igual que las nanogalletas de ZnO, existe una disminución de la fluorescencia en el rango de 450 a 600 nm. Es posible que según la afinidad de la superficie del ZnO con el 1-dodecanotiol sea un factor importante en estos resultados, puesto que pueden estar presentes una gran cantidad de moléculas de 1-dodecanotiol en la superficie lo que provocaría la inhibición parcial de la fluorescencia en el rango de 450 a 600 nm, mientras que, si la cantidad de moléculas es menor no se observa un cambio significativo de la fluorescencia propiciada por los defectos de superficie. Por otro lado, para los nanomoños el espectro muestra un aumento en la intensidad a 378 nm, lo cual también se puede observar en el ZnO nanoestructurado como galletas (Figura 66) aunque apenas apreciable.

El auto-ensamblado de las nanomoños de ZnO forma arreglos de mayor tamaño que los formados por las otras nanoestructuras de ZnO sintetizadas, por lo que, sin el tiol una menor cantidad de NPs individuales de ZnO están disponibles solo en la superficie en comparación con las otras nanoestructuras autoensambladas (galletas, moras y flores). Por lo que se piensa que, al agregar el tiol la cantidad mayor de Nps individuales disponibles puede hacer un aporte significativo en la fluorescencia

correspondiente a la energía del excitón del ZnO (378 nm). Este comportamiento es observado en los nanomoños con 1% de Ag (ver Figura 72).

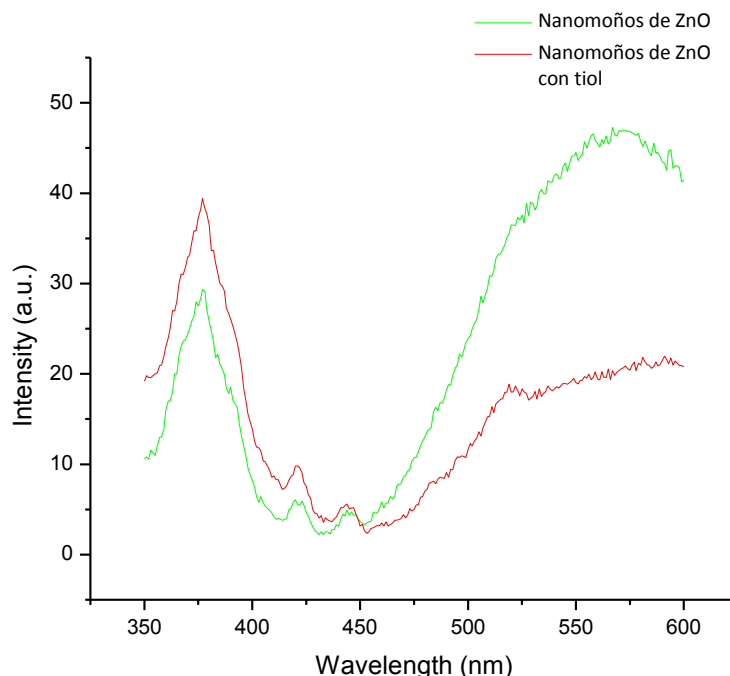


Figura 71. Espectro de fluorescencia de los nanomoños de ZnO con y sin tiol.

En el espectro de la Figura 72 se muestra el efecto de la adición de plata sobre los nanomoños de ZnO que a diferencia del aumento en la fluorescencia en la zona de los defectos de superficie que muestran otras nanoestructuras (moras y galletas), existe una disminución de la propiedad luminiscente. Se ha observado que según las condiciones de síntesis el ZnO obtenido tiene un diferente comportamiento de fluorescencia; lo que a su vez podría causar que cada tipo de nanoestructura de ZnO requiera de una cantidad diferente de Ag para mejorar su fluorescencia. En las nanogalletas de ZnO se observó que a una cantidad mayor de Ag ésta disminuye la fluorescencia, sin embargo al disminuir dicha cantidad, la fluorescencia incrementa. Por lo que, es posible que tanto para las nanoflores y los nanomoños se requiera de una cantidad menor de Ag para que presente un aumento.

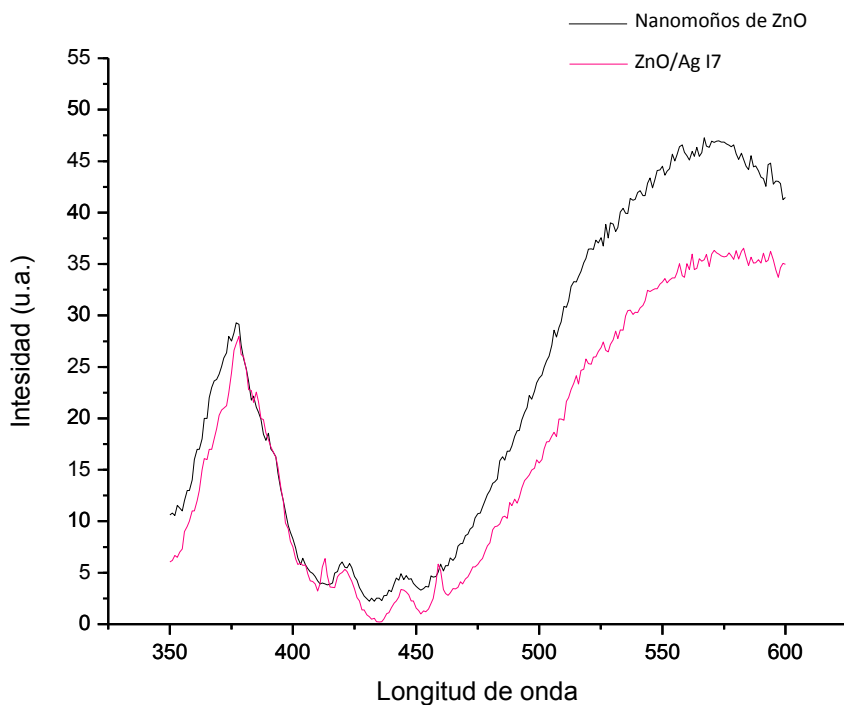


Figura 72. Espectro de fluorescencia de los nanomoños de ZnO y los nanomoños de ZnO con 1% de Ag.

En la Figura 73 se observa que al adicionar 1% de Ag a las nanoflores de ZnO, la fluorescencia propiciada por los defectos de superficie disminuye, mostrando una influencia de Ag opuesta al caso de las nanogalletas. Este hecho puede ser debido a que exista una acumulación de Ag en la zona cercana a los sitios activos de donde crecieron los pétalos. Por lo que, la Ag al concentrarse en ciertas zonas inhibe parcialmente la fluorescencia de los defectos de superficie. Es probable que se requiera de una menor cantidad de Ag para poder incrementar la fluorescencia en esta nanoestructura.

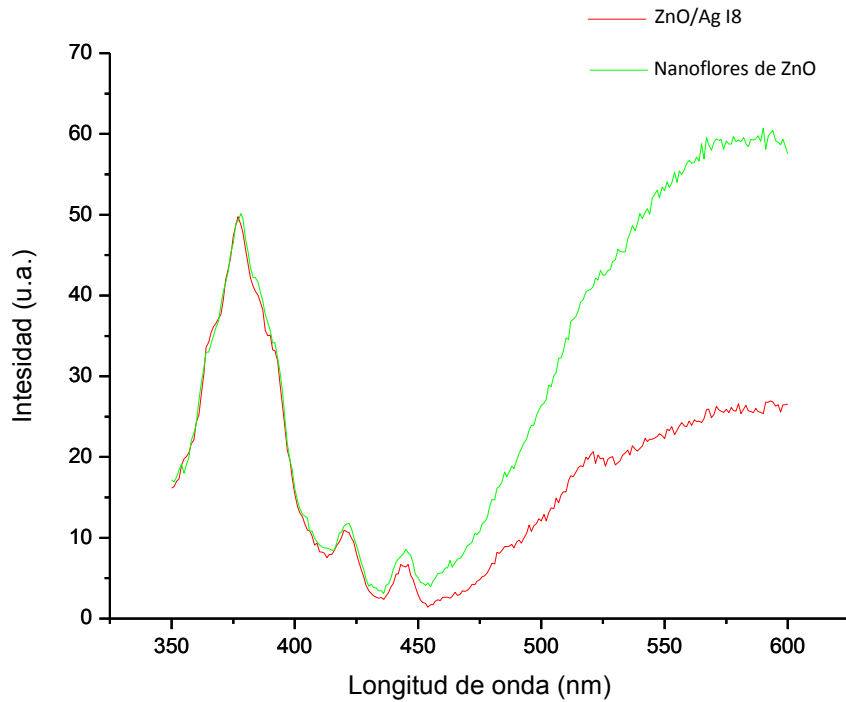


Figura 73. Espectro de fluorescencia de las nanoflores de ZnO y los nanoflores de ZnO con 1% de Ag.

Se ha observado que tanto para las nanoflores como para los nanomoños la incorporación de Ag disminuye la fluorescencia en el rango de 450 y 600 nm, mientras que para las nanogalletas la fluorescencia en dicha zona se incrementó. Para el caso de las nanomoras se observó como en el caso de las nanogalletas un incremento, lo cual se muestra en la Figura 74.

Este fenómeno puede deberse a que según el tipo de nanoestructura será la distribución de la Ag sobre la misma. De tal modo que en las nanogalletas y nanomoras, la Ag pueda distribuirse mejor, mientras que para las nanoflores y nanomoños existen zonas donde la Ag puede agregarse. La zona de donde nacen los pétalos para las flores y la zona donde se apilan los discos para formar los nanomoños, podrían presentar acumulación de Ag que en vez de potenciar la fluorescencia la disminuya.

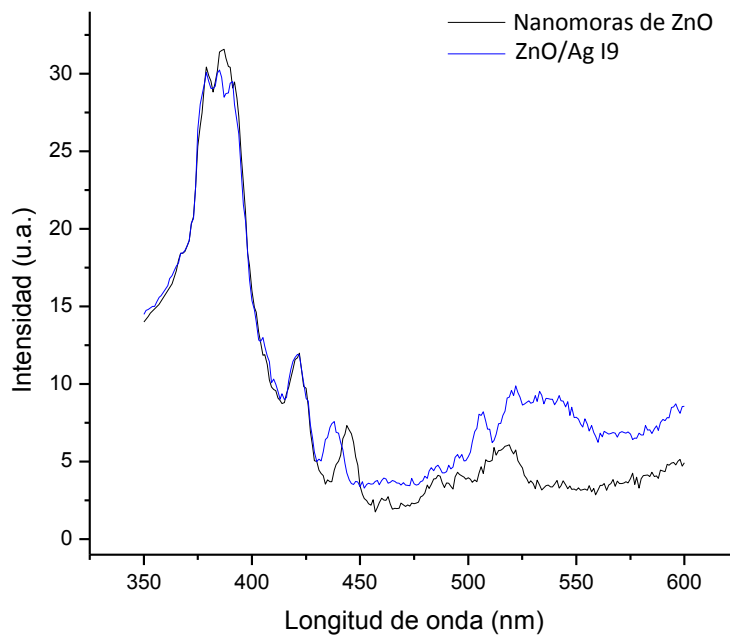


Figura 74. Espectro de fluorescencia de las nanomeras de ZnO y las nanomeras de ZnO con 1% Ag.

El 1-dodecanotiol ha sido utilizado como agente dispersante de los diferentes sistemas NPs estudiados por lo que su efecto en las nanoestructuras de ZnO han sido analizado. Por lo que se requiere estudiar el efecto en los nanomateriales híbridos ZnO/Ag sintetizados. En Figura 75 se observa una ligera disminución en la fluorescencia de los defectos de superficie cuando se agrega el tiol al nanomaterial híbrido ZnO/Ag I6. Este corresponde a lo que se encontró en las nanogalletas de ZnO (material base del ZnO/Ag I6) como se mostró anteriormente en la Figura 66. Este efecto se repite en la fluorescencia del ZnO/Ag I7 (ver Figura 76) que se origina por los defectos de superficie, sin embargo se observa un aumento de fluorescencia en la banda debida al excitón del ZnO. Lo cual también se presenta en el ZnO tomado como material de soporte, los nanomoños de ZnO, este comportamiento se muestra en la Figura 71.

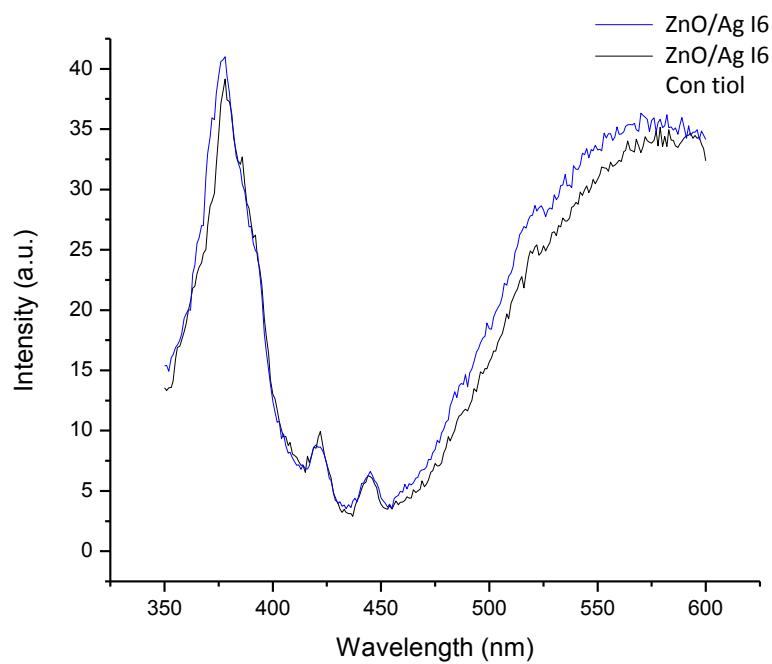


Figura 75. Espectro de fluorescencia del ZnO/Ag I6 con y sin tiol.

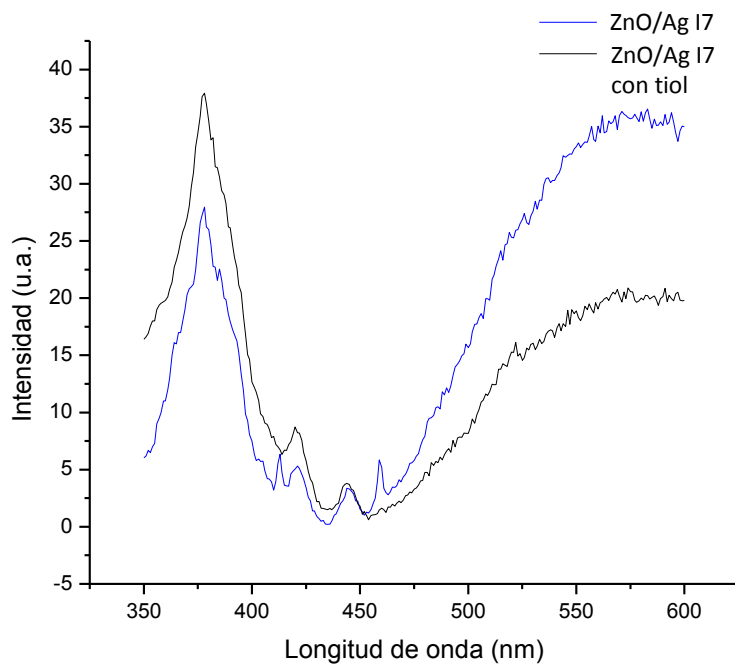


Figura 76. Espectro de fluorescencia del ZnO/Ag I7 con y sin tiol.

No obstante esta disminución en la zona de los defectos de superficie no se observó para el nanomaterial híbrido ZnO/Ag I8, aparentemente existe un fenómeno opuesto que provoca el aumento de la fluorescencia en dicha zona. Las nanoflores de ZnO es el material que presento mayor fluorescencia en la zona en cuestión. En la Figura 73 se observa que la incorporación de Ag en las nanoflores de ZnO inhibe parcialmente la fluorescencia en la zona de los defectos de superficie. Sin embargo, si las Nps de Ag se encuentran bien dispersas la superficie de las Nps de ZnO podrá presentar fluorescencia y es lo que se piensa sucede con el ZnO/Ag I8. El espectro de fluorescencia del ZnO/Ag I8 se muestra en la Figura 77, al utilizar el tiol como agente dispersante se incrementa la fluorescencia en el rango de 450 a 600 nm debido a una mejor dispersión de la Ag que se encuentra en la superficie.

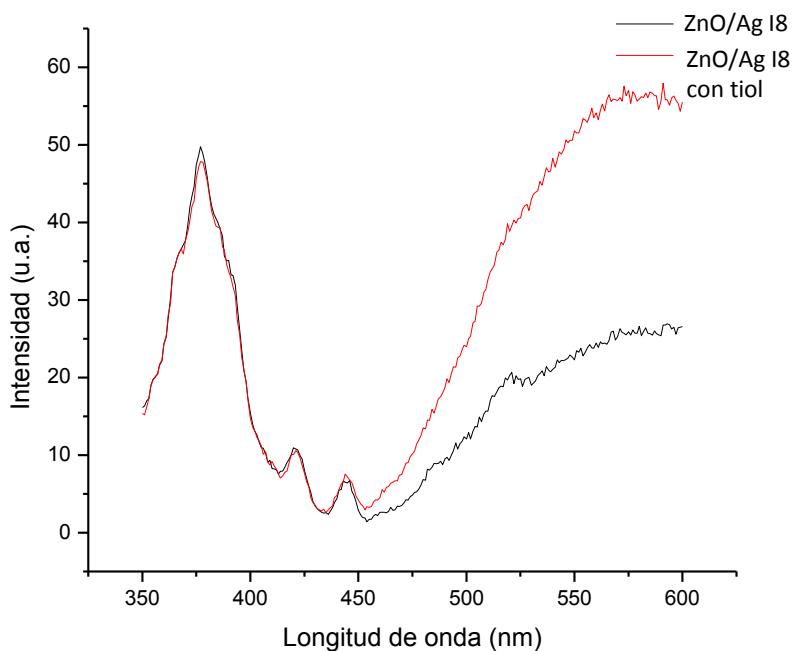


Figura 77. Espectro de fluorescencia de las nanoflores de ZnO con 1% Ag con y sin tiol.

Finalmente para los nanomateriales híbridos sintetizados por el método de impregnación, se encontró que al agregar tior al nanomaterial híbrido ZnO/Ag I9 disminuye su fluorescencia en la zona de los defectos de superficie, posiblemente por la presencia de las moléculas de tior sobre la superficie del nanomaterial híbrido. Este efecto se puede apreciar en la Figura 78.

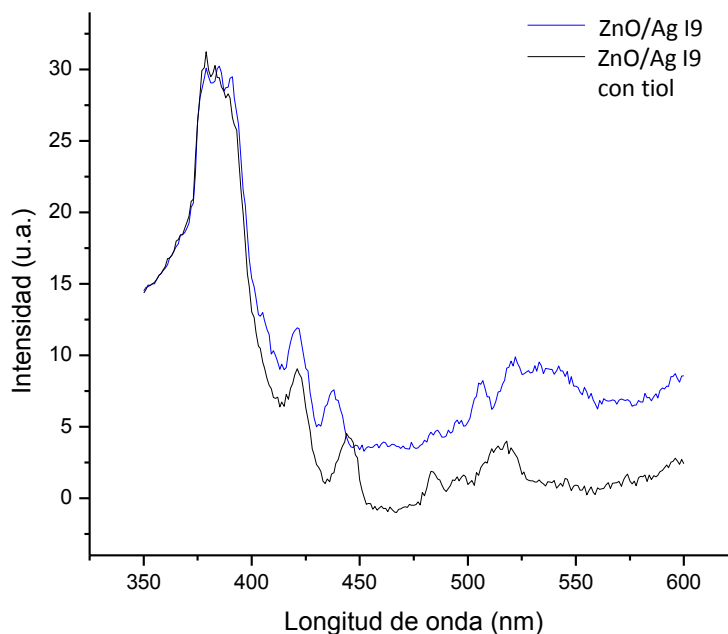


Figura 78. Espectro de fluorescencia del ZnO/Ag I9 con y sin tior.

Además, se realizaron estudios de fluorescencia para el nanomaterial híbrido ZnO/Ag S4 y S5 sintetizados por el método de semilla. En la Figura 79 se compara los nanomateriales híbridos ZnO/Ag con 5 y 1% de Ag sintetizados por el método de semilla. Se observa que el experimento con 1% de Ag presenta mayor fluorescencia, este efecto se presenta en la síntesis por impregnación.

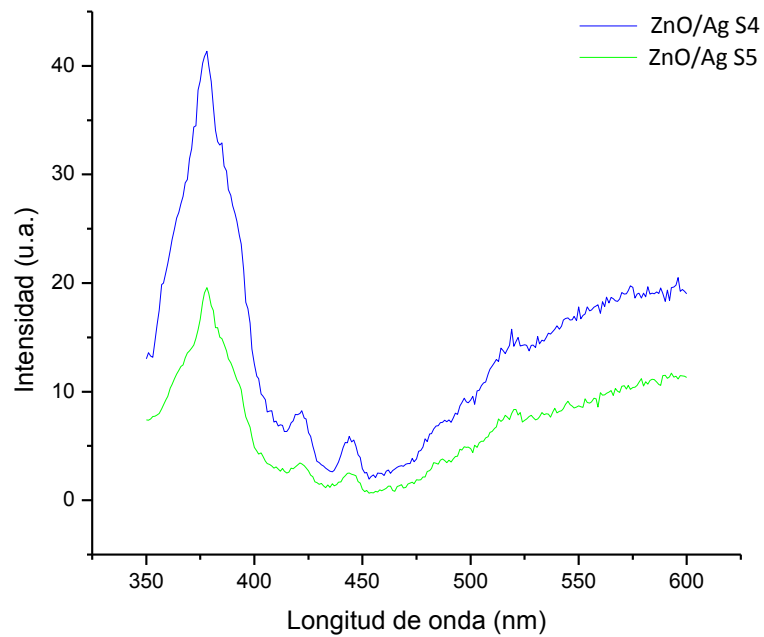


Figura 79. Espectro de fluorescencia del ZnO/Ag. S4 y S5 corresponden a 5 y 1% de Ag, respectivamente.

Por otro lado considerando el efecto del tiol se comprara el ZnO/Ag S5 con y sin tiol, dicho espectro puede verse en la Figura 80. Como se ha observado en otros experimentos, el tiol ayuda a dispersar mejor las Nps de Ag que se encuentran en la superficie lo que mejora la fluorescencia en el rango de 450 a 600 nm.

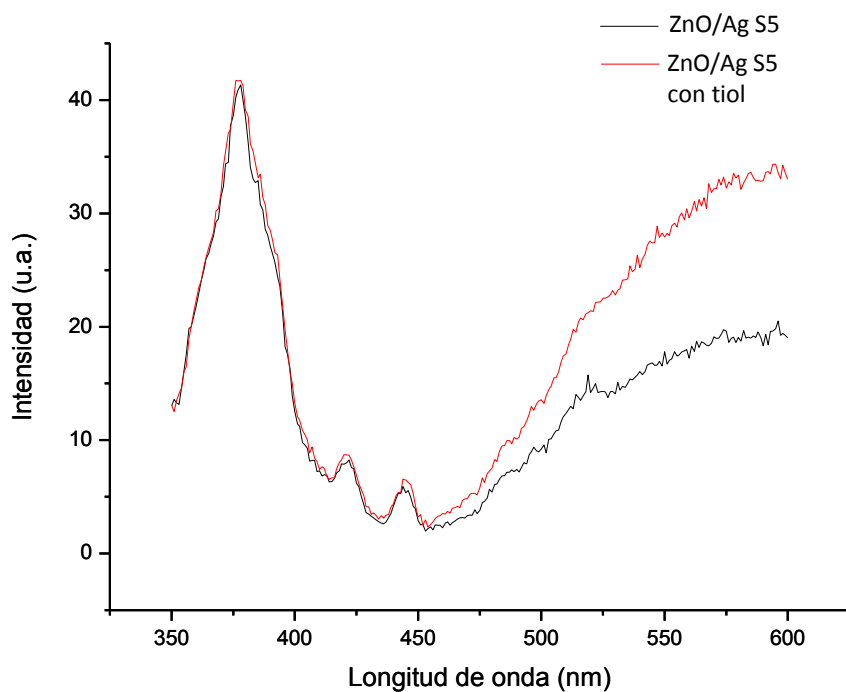


Figura 80. Espectro de fluorescencia comparativo del ZnO/Ag S5 con y sin tiol.

Se piensa que la elección de la base a utilizar así como las condiciones de síntesis afecta las propiedades finales. Aparentemente las nanoflores presentan más defectos de superficie, estas fueron sintetizadas a partir de NaOH, que al ser una base fuerte aporta iones OH⁻ con mayor fuerza iónica que las otras bases (NH₄OH y TMAH) que a su vez favorece el crecimiento preferencial en el eje-c. Por otro lado, aunque también se usó NaOH para las nanomoras, las condiciones de síntesis fueron diferentes, pues el uso del H₂O₂ modificó el crecimiento de los cristales de ZnO. Las nanogalletas se sintetizaron utilizando NH₄OH que al ser una base débil y además al utilizarse un pH menos básico, no es capaz de favorecer el crecimiento preferencial como en el caso del NaOH y por consiguiente se da un crecimiento más moderado con respecto a las nanoflores. Finalmente, los nanomoños sintetizados con TMAH una base intermedia entre el NaOH y el NH₄OH, podría favorecer en cierta medida el crecimiento sobre el eje preferencial (provocando a su vez el auto-ensamblaje que presenta) pero

generando menor cantidad de defectos de superficie. De tal modo que, suavizando la etapa de crecimiento se obtienen cristales con menos defectos de superficie.

Los aglomerados pueden provocar que aunque las Nps individuales sean pequeñas, se comporten como una partícula mayor, disminuyendo el efecto plasmónico y con ello afectando la fotoluminiscencia. Esto sugiere que al 5% se pueden estar formando aglomerados y estos son menores para el 1%. Un plasmón es un quantum de la oscilación de la densidad electrónica (gas de electrones libres) de un metal, la cual puede ser estimulada por un haz incidente [63]. Además, la frecuencia de oscilación del plasmón depende del tamaño de partícula y esto está ligado tanto al color de las NPs de Ag en solución[64] como a sus propiedades ópticas[64, 65].

Finalmente en la Figura 81 se muestra la fotoluminiscencia de las películas con PVK encontrando la banda de emisión centrada en 404 nm. En investigaciones anteriores se ha encontrado dicho banda de emisión a 407 [66] o 410 nm [45, 66], la posición de la intensidad está influenciada por el solvente. Por otro lado, al añadir Nps la fotoluminiscencia se incrementó, exceptuando con los nanomóños de ZnO. Con la finalidad de observar el efecto de la adición de Ag, en la Figura 81 c) se muestra la comparación del PVK con las nanogalletas de ZnO y sus respectivos experimentos por impregnación con 5 y 1% Ag, en este caso se observa un efecto similar al efecto visto en la fotoluminiscencia de las Nps dispersas. De tal manera que la FL del ZnO/Ag I6 (1% Ag) muestra un mayor incremento en la intensidad de la fotoluminiscencia. Además, se compara el efecto de la Ag en el caso del método por semilla. En la Figura 81 d) se observa que el ZnO/Ag S4 (5% Ag) son las nanoestructuras que muestran mayor intensidad en la FL, lo cual concuerda con los experimentos en solvente. Sin embargo, se encontró que las nanomoras de ZnO en el solvente son las que muestran menor FL, pero al incorporar las nanomoras en el PVK estas son las que muestran mayor intensidad. Además, no se observa un aporte de los defectos de superficie; el hecho que las nanomoras sean las que muestren mayor efecto en la FL de las películas y que no se aprecie FL en la zona de los defectos de superficie podría deberse a una distribución no homogénea de las nanoestructuras así como la falta de

dispersabilidad de éstas. El mejoramiento de la FL se ha atribuido a mejor transporte de carga del PVK al añadir ZnO [45].

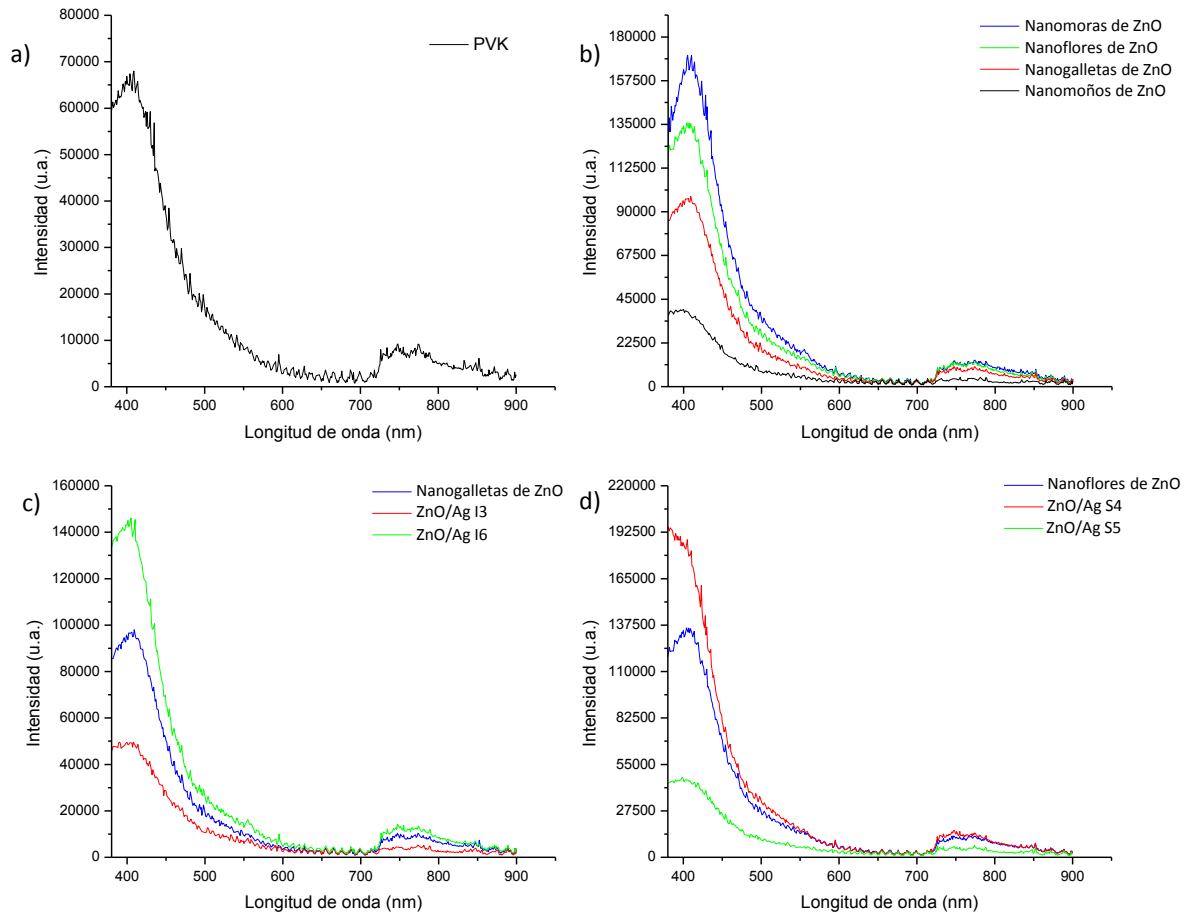


Figura 81. Fotoluminiscencia de películas de a) PVK, b) PVK con nanomoras, nanoflores, nanogalletas y nanomoños de ZnO, c) nanogalletas de ZnO, ZnO/Ag I3 (con 5% Ag) y ZnO/Ag (con 1% Ag) y d) nanoflores de ZnO, ZnO/Ag S4 (con 5% Ag) y ZnO/Ag S5 (con 1% Ag).

6.9 Curvas I-V de las nanoestructuras

Con la finalidad de estudiar las propiedades eléctricas de los sistemas sintetizados se fabricó un dispositivo de estructura capacitiva. Para efectos comparativos, también se fabricó un dispositivo solo con PVK (sin Nps) como material activo. En la Figura 82 se observa un comportamiento de histéresis del PVK que puede ser debido a almacenamiento de carga del material. Además se encontró que para el

caso del PVK en voltajes positivos se observa un comportamiento similar al óhmico (mantiene una relación aproximadamente lineal) mientras que en voltajes negativos hay una zona donde hay un incremento en la corriente como respuesta a la aplicación de voltaje.

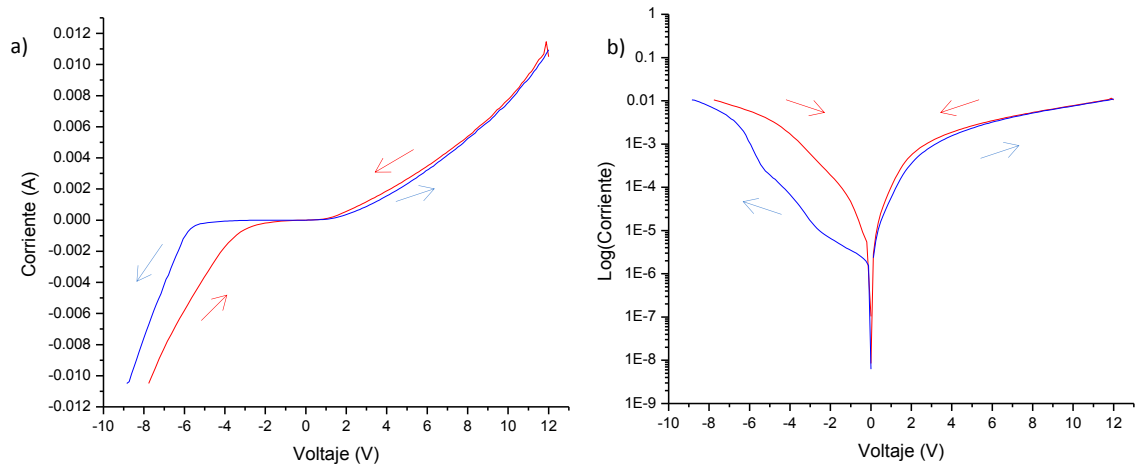


Figura 82. Curvas I-V del PVK a) escala lineal y b) escala logarítmica.

En la Figura 83 se observa que al incorporar las nanomoras de ZnO existe una influencia de estas sobre el comportamiento eléctrico, en la escala lineal se observa que en ambas direcciones de la polarización existe una zona de alta conducción de corriente. Por otro lado, es posible apreciar que las curvas presentan ciertos saltos de corriente.

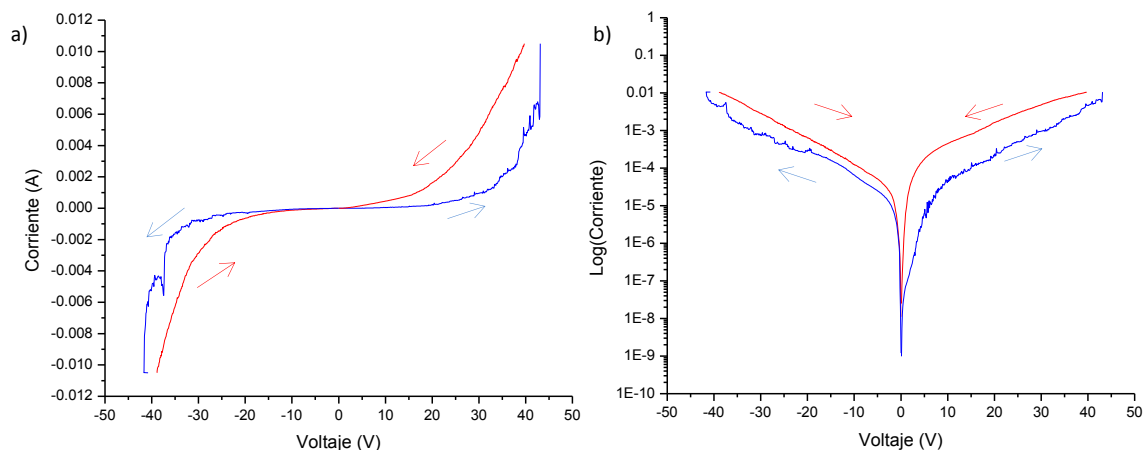


Figura 83. Curvas I-V de las nanomoras de ZnO a) escala lineal y b) escala logarítmica.

Este comportamiento es similar al encontrado en las nanoflores de ZnO (Figura 84) donde se observan en ambas direcciones anomalías con respecto al dispositivo en ausencia de las nanoestructuras de ZnO, lo que sugiere que estos saltos observados son provocados por la presencia del ZnO.

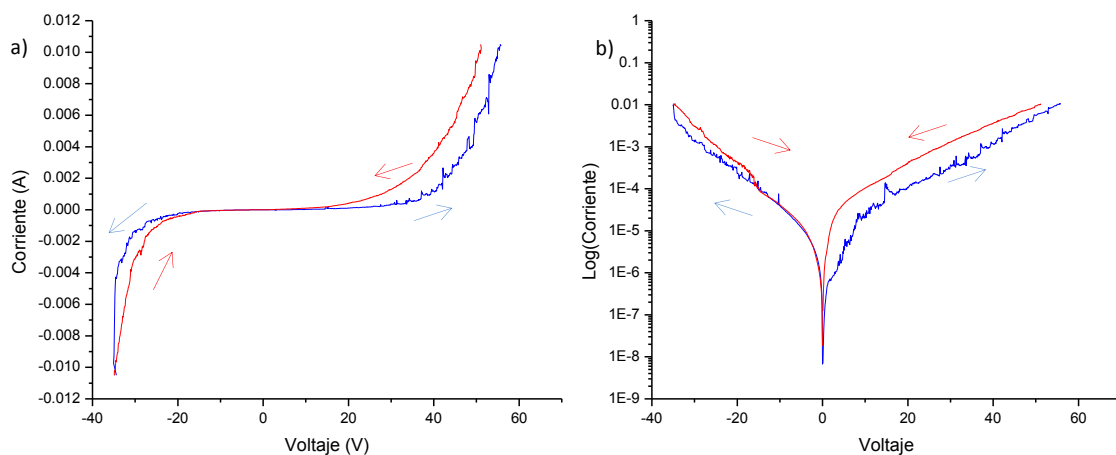


Figura 84. Curvas I-V de las nanoflores de ZnO a) escala lineal y b) escala logarítmica.

En la Figura 85 se muestra la curva I-V de las nanogalletas de ZnO donde se observa en el barrido de voltaje de 0 a -25V una zona con un comportamiento

oscilatorio de corriente. Mientras que del lado positivo se observan ciertas anomalías aunque en menor medida.

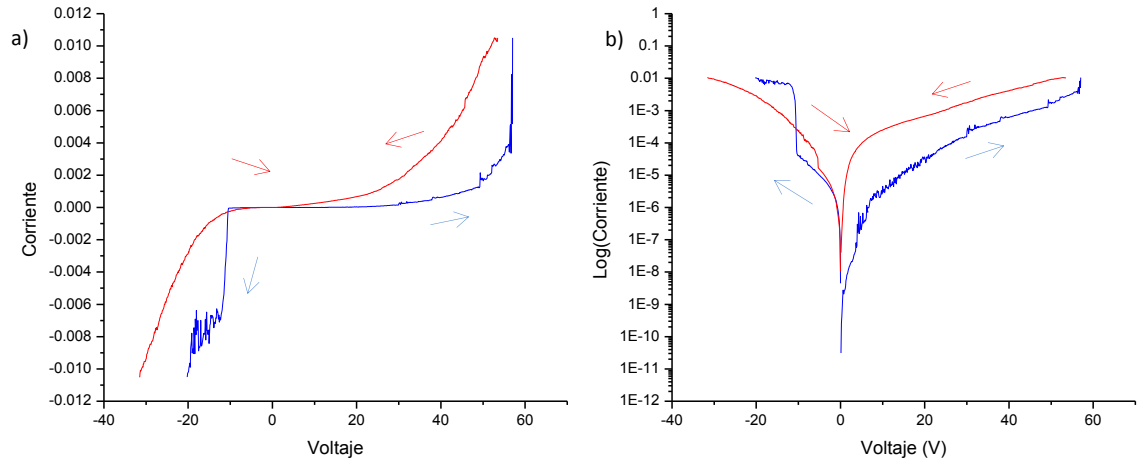


Figura 85. Curvas I-V de las nanogalvanas de ZnO a) escala lineal y b) escala logarítmica.

En la escala logarítmica se aprecia un salto de corriente, sin embargo al polarizar nuevamente en voltajes negativos se encontró que ese salto de corriente desaparece, observándose algunas oscilaciones de corriente. Esto puede ser debido a la presencia de caminos conductivos. Se piensa que la corriente no fluye homogéneamente por toda al área del dispositivo si no que ésta fluye a través de caminos conductivos que se generan por la presencia de las nanoestructuras.

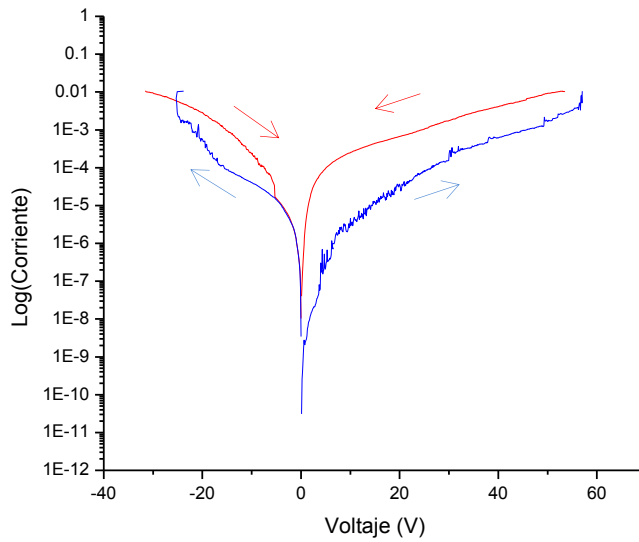


Figura 86. Curva I-V de las nanogalletas de ZnO.

En la Figura 87 se observa el comportamiento de los nanomoños de ZnO, encontrando que el barrido de regreso presenta un desfaseamiento con respecto al comportamiento observado de 0 a 40V y 0 a -40V respectivamente. Este efecto podría deberse a que esta estructura permite un mayor almacenaje de carga, por lo que el valor de la corriente se mantiene por un mayor rango. Además, el efecto observado debido a la incorporación de las nanoestructuras de ZnO, oscilaciones de corriente, pueden deber su origen al atrapamiento y liberación de carga, además del transporte de electrones a través de caminos conductivos generados por el ZnO.

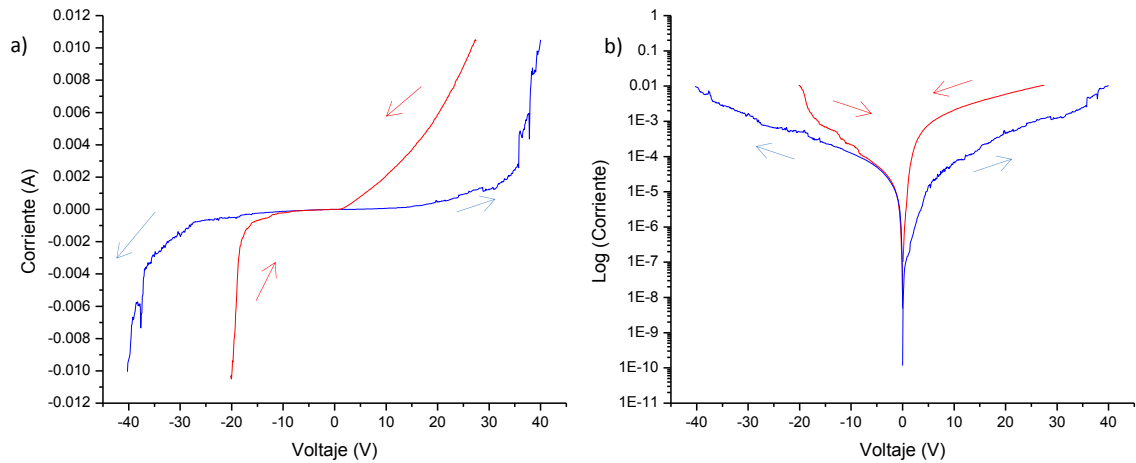


Figura 87. Curvas I-V de los nanomoños de ZnO a) escala lineal y b) escala logarítmica.

En la Figura 88 se muestran curvas I-V con el fin de comparar el comportamiento eléctrico de los diferentes sistemas de ZnO, encontrando que se observan oscilaciones que pueden ser debidos al atrapamiento y liberación de carga. Además, se observa que la zona de alta conducción llega a 32, 35, 40 y 53V correspondiente a los nanomoños, nanomoras, nanoflores y nanogalletas respectivamente. Esto sugiere que según la nano-estructura de ZnO esta presentará ciertos cambios en las propiedades eléctricas, este efecto puede deberse desde los defectos intrínsecos presentes en cada nano-estructura hasta la dispersión del ZnO en la matriz polimérica.

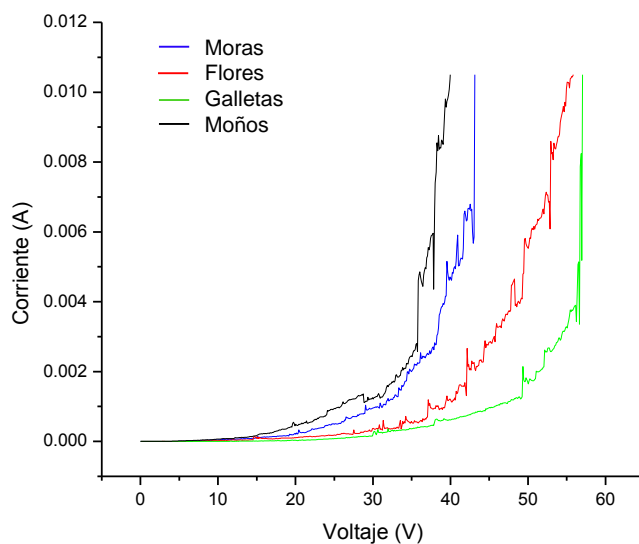


Figura 88. Curvas comparativas de I-V de los experimentos de ZnO.

Con la finalidad de evaluar la influencia de Ag en los nanomateriales híbridos en la Figura 89 se comparan las nanogalletas de ZnO contra los nanomateriales híbridos ZnO/Ag I3 e I6, los cuales tienen 5% y 1% de Ag, respectivamente. Se encontró que entre mayor porcentaje de Ag, la zona de alta conducción llega a voltajes más bajos (15V para el ZnO/Ag I3 y 30V para el ZnO/Ag I6), este efecto podría ser debido a que la unión ZnO-Ag permita un mejoramiento en el transporte de carga.

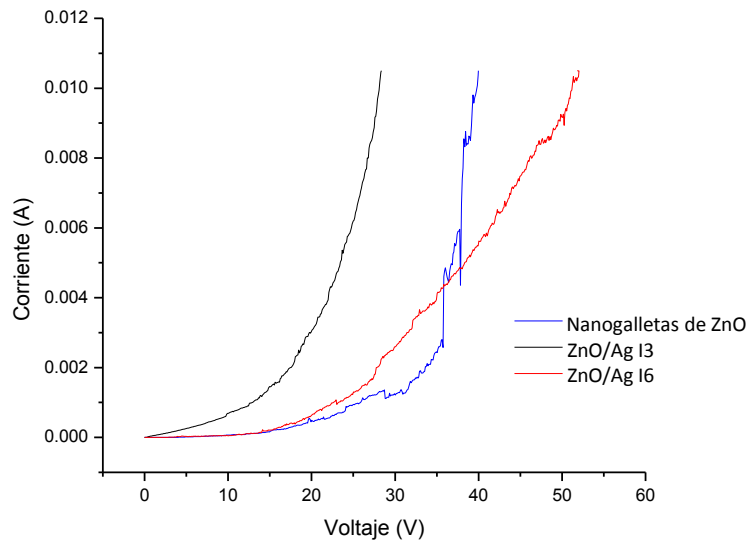


Figura 89. Curvas comparativas de I-V de las nanogalletas de ZnO, los nanomateriales híbridos ZnO/Ag I3 (nanogalletas de ZnO con 1% Ag) y ZnO/Ag I6 (nanogalletas de ZnO con 1% Ag).

En la Figura 90 se muestra una curva comparativa entre las nanoflores de ZnO y los nanomateriales híbridos ZnO/Ag S4, S5, y S6 sintetizados por el método semilla, encontrando que existe una cantidad óptima de Ag en el mejoramiento de la propiedad eléctrica del ZnO. El ZnO/Ag S4 (con 5% Ag) muestra un mayor flujo de corriente a voltajes más bajos que el ZnO, en las nanogalletas de ZnO con Ag (método de impregnación) 5% de Ag mostró mejores resultados, mientras que para el método de semilla se encuentra que, el mejor resultado es con 1% de Ag (ZnO/Ag S5). Por otro lado, el ZnO/Ag S6 (con 0.5% Ag) presenta un comportamiento similar al S4, indicando que existe una cantidad óptima para el mejoramiento de las propiedades eléctricas.

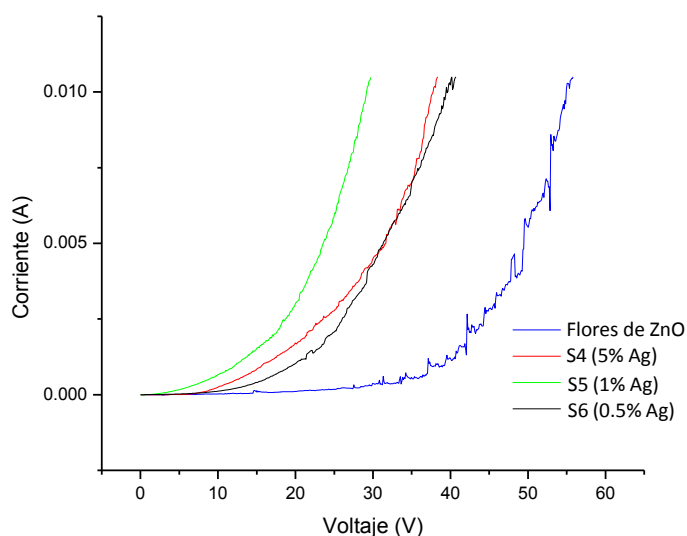


Figura 90. Curvas comparativas de I-V de las nanoflores de ZnO, los nanomateriales híbridos sintetizados por el método de semilla ZnO/Ag S4, S5 y S6 con 5, 1 y 0.5% de Ag respectivamente.

Al aplicar voltajes positivos, la inyección de huecos desde el sustrato hacia el orbital molecular altamente ocupado (HOMO) en el PVK podría ocurrir debido al proceso de tuneleo por Fowler-Nordheim [67], mientras que el transporte de huecos en la dirección del voltaje aplicado se lleva a cabo por medio del mecanismo de salto a través de las moléculas de PVK. Esto último ha sido reportado por otras investigaciones donde se piensa que en el caso del PVK el transporte de huecos es llevado a cabo mediante el mecanismo de saltos entre los grupos carbazol adyacentes hacia la cadena principal, además de que a voltajes altos el transporte de carga puede estar influenciado por la corriente limitada por carga espacial (SCLC) [67].

En estudios de mecanismos de transporte de Nps de ZnO en matrices poliméricas se ha encontrado que los mecanismos de corriente limitada por carga espacial (SCLC) y corriente limitada por atrapamiento de carga (TCLC) son los que dominan el transporte de carga, mismos que se encuentran ligados directamente a la cantidad de Nps en la matriz polimérica además de jugar un rol importante el atrapamiento de carga [68].

Es preciso mencionar que, debido al auto-ensamblaje que presentan las nanoestructuras de ZnO, la presencia del ZnO en la matriz polimérica será en forma de agregados, por lo que la densidad de ZnO no es tan grande como pudiera ser según la concentración utilizada. Este hecho afecta el espesor de la película, ya que a través de mediciones de reflectancia (usando un equipo Filmetrics F20UV) se ha encontrado que la película de PVK tiene un espesor de 34.85 nm, mientras que el espesor encontrado al incorporar nano-estructuras (nanogalletas de ZnO) propicia que el espesor aumente, encontrando zonas alrededor de 160 nm hasta 300 nm de espesor, como se observa en la Figura 91. Cabe mencionar que la medición de espesor al incluir Nps se usó el SEM, puesto que el Filmetrics no es confiable, puesto que las Nps modifican la reflectancia de la película.

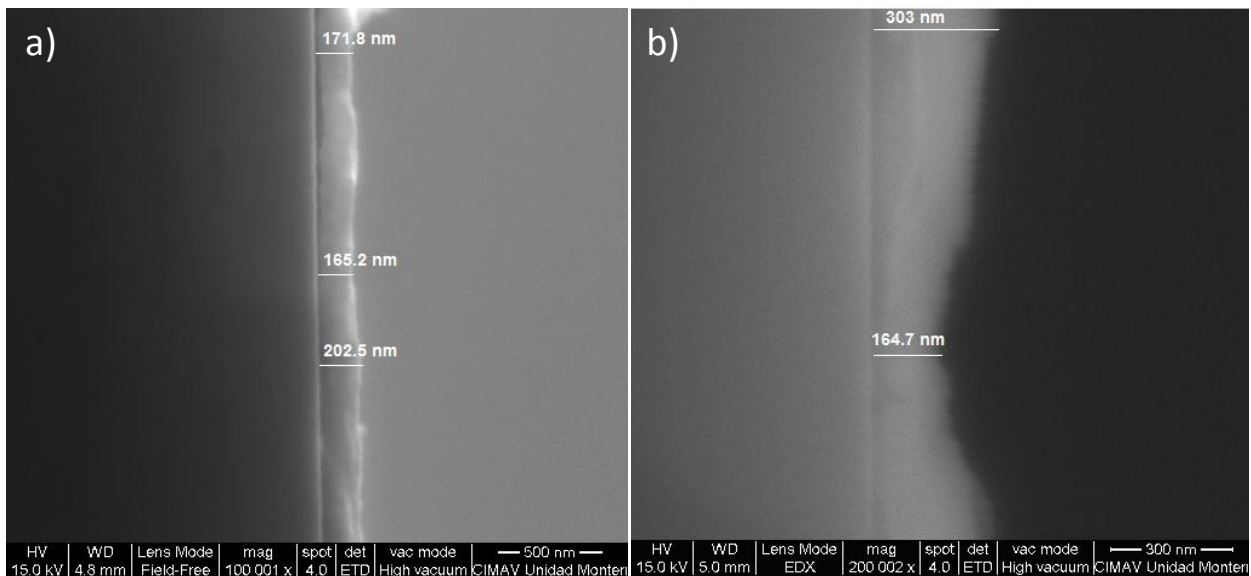


Figura 91. Micrografía de SEM del espesor de la película de PVK con nanogalletas de ZnO.

Se ha visto de manera general que, los agregados de NPs contribuyen a la aparición de anomalías en las curvas I-V. Por lo que, es posible que si las Nps de ZnO se encontrarán mejor dispersas en el medio polímero, tanto las propiedades eléctricas como la electroluminiscencia pueda ser mayormente influenciada por las Nps ZnO y el nanomaterial híbrido ZnO/Ag.

La electroluminiscencia (EL) se encuentra ligada a la inyección de carga a centros luminiscentes, los cuales son aportados por el grupo carbazol por parte del polímero y por los diversos centros luminiscentes que puede presentar el ZnO.

Aunque, todos los experimentos incluyendo el blanco sin Nps (PVK puro) mostraron conducción de corriente, no todos ellos mostraron EL en una polarización transversal de las muestras. Además, se experimentó con una polarización superficial, encontrando que inclusive el PVK sin Nps mostró EL a simple vista, sin embargo este efecto aumento en intensidad al incluir NPs. Se observó que en el nanomaterial híbrido ZnO/Ag S4 mostró mayor intensidad al ojo humano.

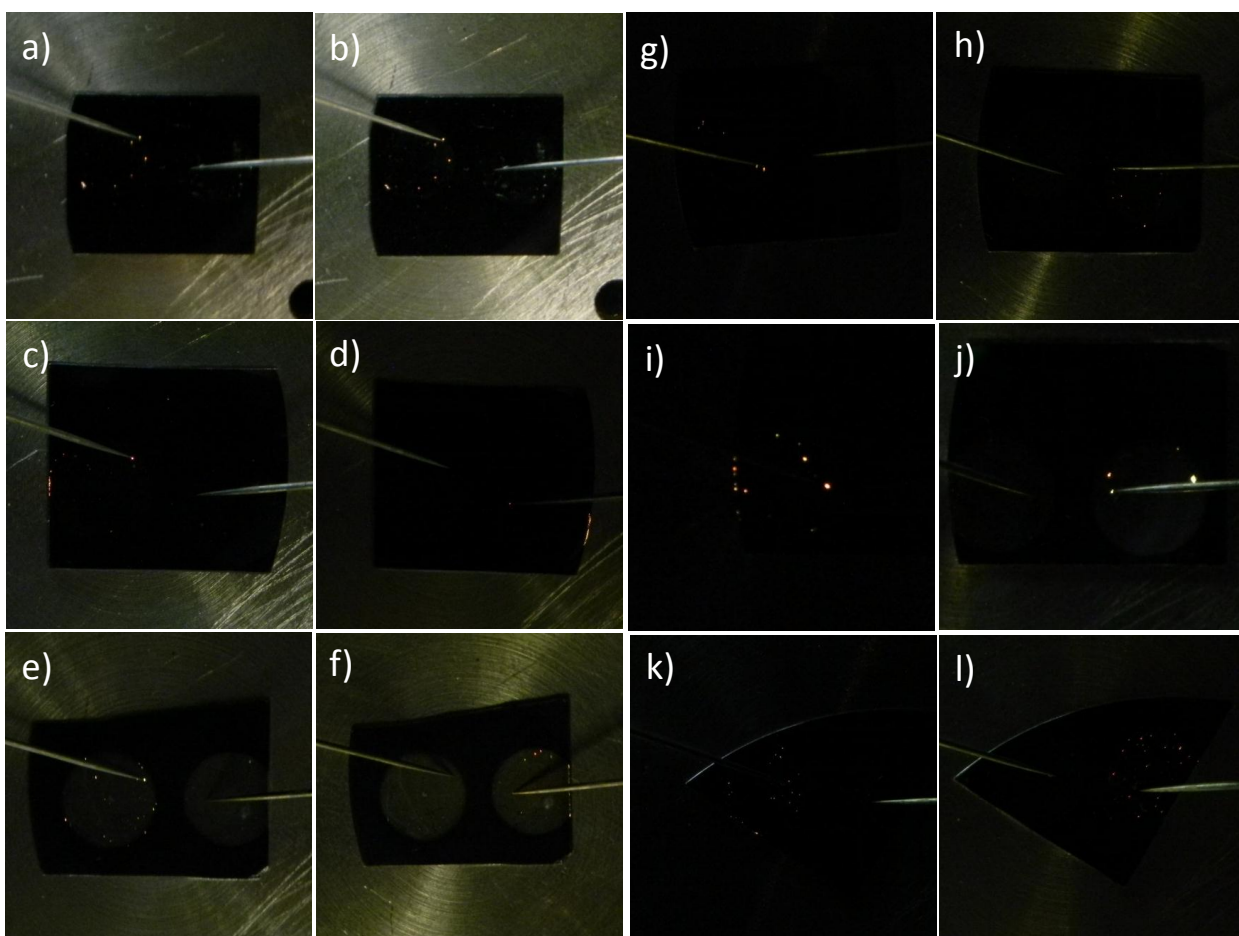


Figura 92. Imágenes de puntos luminiscentes en los dispositivos a) y b) PVK, c) y d) nanogalletas de ZnO, e) y f) nanogalletas de ZnO con 5% Ag, g) e h) nanogalletas de ZnO con 1% Ag, i) y j) ZnO/Ag S (por el método de semilla con 5% Ag) y K) y l) Ag a partir del Sistema 1.

La EL del PVK puro se debe a que los grupos carbazol de la molécula de PVK no solo actúan como transportadores de huecos, si no que funcionan también como cromóforos (EL), por lo que son responsables de las propiedades eléctricas y electroluminiscentes del PVK, además la EL es debida a una desintegración radiactiva de excitón de Frenkel [69]. Por lo que el PVK ha sido usado en la fabricación de diodos emisores de luz en el azul [70, 71].

La EL se observa en corrientes altas, puesto que al incrementarla aumenta la densidad de corriente en los caminos conductivos, propiciando así un mayor cantidad de recombinaciones radiactivas que dan lugar a la EL.

La conductividad que presenta el ZnO es usualmente atribuido a la presencia de defectos nativos como vacancias de oxígeno y zinc intersticial [72]. Sin embargo el ZnO posee varios defectos nativos posibles que podrían aportar tanto a la conductividad como a la luminiscencia. Estos defectos nativos de nivel profundo podrían ser vacancias de oxígeno (V_o), vacancia de zinc (V_{zn}), oxígeno intersticial (O_i), zinc intersticial (Zn_i), oxígeno de anti-sitio (O_{Zn}) y zinc de anti-sitio (Zn_o). La influencia de estos defectos en la luminiscencia se resume en la Tabla 7.

Tabla 7. Emisiones reportadas para diferentes transiciones en los niveles profundos del ZnO.

Longitud de onda	Transición
420 nm	Zni a B.V.[73]
430 nm	Zni a VZn o B.C. a VZn[73, 74]
527 nm	B.C. a VO o VZn, B.C. a VO y VZn[73].
550 nm	B.C a Oi[75, 76].
610 nm	B.C a Oi o Zni a Oi[73]

Según los resultados obtenidos es difícil aseverar que el ZnO mejora las propiedades eléctricas del PVK o la EL, sin embargo es posible que mejore el flujo de

corriente y la EL debido a una mejora en el transporte de carga propiciada por el ZnO, tal como otros investigadores han reportado [45, 77].

7. Conclusiones

El uso del método de microemulsión O/W y W/O ha mostrado que es posible llevar a cabo la síntesis individual de ZnO y Ag respectivamente, obteniendo partículas con tamaño controlado. El ZnO sintetizado con NaOH tiene una estructura tipo wurtzita y el ZnO₂ al cual se añadió H₂O₂ es cúbica y estas se auto-ensamblaron en forma de nanoflores y nanomoras respectivamente; es posible obtener ZnO en forma de nanomoras al calcinar el ZnO₂ a 300°C. Variando las condiciones de reacción para la síntesis por microemulsión se lograron obtener diferentes estructuras auto-ensambladas. Obteniendo además nanogalletas y nanomoños con NH₄OH y TMAH, respectivamente. El ZnO auto-ensamblado en forma de moños y galletas guardan una relación estrecha entre sí, se encontró que los moños están formados de unidades similares a las galletas. Por medio de SEM y TEM se observó la morfología de los experimentos y la buena cristalinidad que es constatada por los espectros DRX, además mediante TEM se logró apreciar los planos del ZnO, Ag y nanomateriales híbridos ZnO/Ag. Los espectros DRX han demostrado que las Nps de ZnO y Ag son cristalinas y compatibles entre sí, lo cual se confirma con el Cytoviva donde se observó la distribución de los materiales. El microscopio Cytoviva con detección hiperespectral demostró ser un buen método para el estudio de nanomateriales híbridos al brindar información de la presencia de los materiales y poder diferenciarlos entre sí. Por lo que se piensa que el microscopio Cytoviva tiene un gran potencial para su aplicación en el área de nanomateriales híbridos. El uso de NaOH produce mayor número de defectos de superficie, lo cual se aprecia en los estudios por fluorescencia. Por otro lado, con bases más débiles se genera una menor cantidad de defectos de superficie y usando NaOH pero asistido de H₂O₂ los defectos de superficie se minimizan en gran medida. Con respecto al nanomaterial híbrido se encontró que la Ag influye en la morfología del ZnO, generando que las nanoestructuras auto-ensambladas en el caso del método de impregnación se desensamblen o se seccionen en cierta medida. Este efecto aumenta a medida que la concentración de Ag incrementa. Por otro lado, en el caso de la

síntesis por semilla la concentración de Ag delimita el tamaño de los agregados. Es importante mencionar que la presencia de Ag no afecta la cristalinidad. Además la Ag demostró capacidad para modular la fluorescencia del ZnO, puesto que en función de la concentración puede mejorar la fluorescencia o disminuirla.

La inclusión de las nano-estructuras en PVK propicia anomalías en las curvas I-V que pueden deberse al atrapamiento y liberación de carga. Es posible modular las propiedades eléctricas de las nano-estructuras en base a las variables de síntesis, sin embargo se requiere de mayor investigación para elucidar por completo las propiedades eléctricas, puesto que se requiere una mejor dispersión de estas en la matriz polimérica. El dispositivo sin Nps tiene un espesor menor que los que tienen Nps embebidas, puesto que las nano-estructuras se mantienen y éstas tienen tamaños mayores a los 100 nm, de tal modo que se obtienen zonas delgadas y otras más gruesas, formando películas irregulares que difícilmente se pueden comparar entre sí pues se estaría evaluando un efecto de espesor y no de campo eléctrico. Por otro lado, se observó que los dispositivos presentan EL y está a simple vista parece variar en intensidad por lo que las diferentes morfologías obtenidas podrían influir en la propiedad de EL. En base a los métodos de síntesis se obtuvieron diferentes nano-estructuras de ZnO que a su vez podrían presentar diferentes defectos, lo que podría influir en la luminiscencia, de tal modo que sea posible modularla a partir de las variables de síntesis. Además, una mejor dispersión de las Nps podrían ayudar a realizar estudios acerca del mecanismo de transporte de carga tanto del ZnO como de los nanomateriales híbridos ZnO/Ag.

7.1 Trabajo Futuro

- Variantes del dispositivo como:
 - Probar la fabricación de dispositivos utilizando PMMA como matriz polimérica.
 - Usar un ITO como sustrato y PEDOT:PSS como inyector de huecos.
 - Diferentes estructuras (Si/PVK/Nps/Ag).

- Utilizar agentes dispersantes para mejorar la distribución del ZnO en la matriz polimérica y/o investigar la adición de este en uno de los pasos de síntesis.
- Estudios de termoluminiscencia.
- Con una mejor dispersión de las Nps se pueden realizar estudios para comprender el mecanismo de transporte de carga que más influye.

8. Apéndice A

Microscopio óptico de Alta Resolución y Análisis Espectral (Cytoviva)

El creciente interés en la obtención de nanomateriales ha provocado la necesidad de la existencia de nuevas técnicas de caracterización. Se busca que dichas técnicas permitan que la preparación de las muestras sea simple y que el nanomaterial a analizar no sea alterado; además estas técnicas deben ser lo suficientemente sensibles para obtener una caracterización apropiada. El microscopio óptico de alta resolución y análisis espectral (Cytoviva) cumple con estos requisitos y puede ser usado en la caracterización de muestras biológicas y nanomateriales.

El microscopio Cytoviva es básicamente un microscopio óptico común adicionado con un sistema mejorado de iluminación en los rangos de luz visible y de radiación ultravioleta que inciden sobre la muestra a ángulos oblicuos. La tecnología de iluminación se encuentra patentada por Cytoviva, inc [78], dicha iluminación permite la obtención de imágenes con un mejor contraste y relación señal-ruido. Además tiene incorporado un sistema para realizar una imagen hiperespectral (HSI). Una imagen hiperespectral es un sistema que genera una imagen a partir de la recopilación de información del espectro electromagnético. El microscopio reconoce las radiaciones emitidas y dispersadas en el rango de la luz visible (Vis) e infrarrojo cercano (NIR) de las muestras. El sistema de análisis hiperespectral puede seleccionar una reducida zona de la imagen de microscopía y obtener el espectro en el rango Vis-NIR (longitudes de onda de 400-1000 nm) [78]. En la Figura 93 se muestra una fotografía del equipo utilizado para el análisis de los nanomateriales.

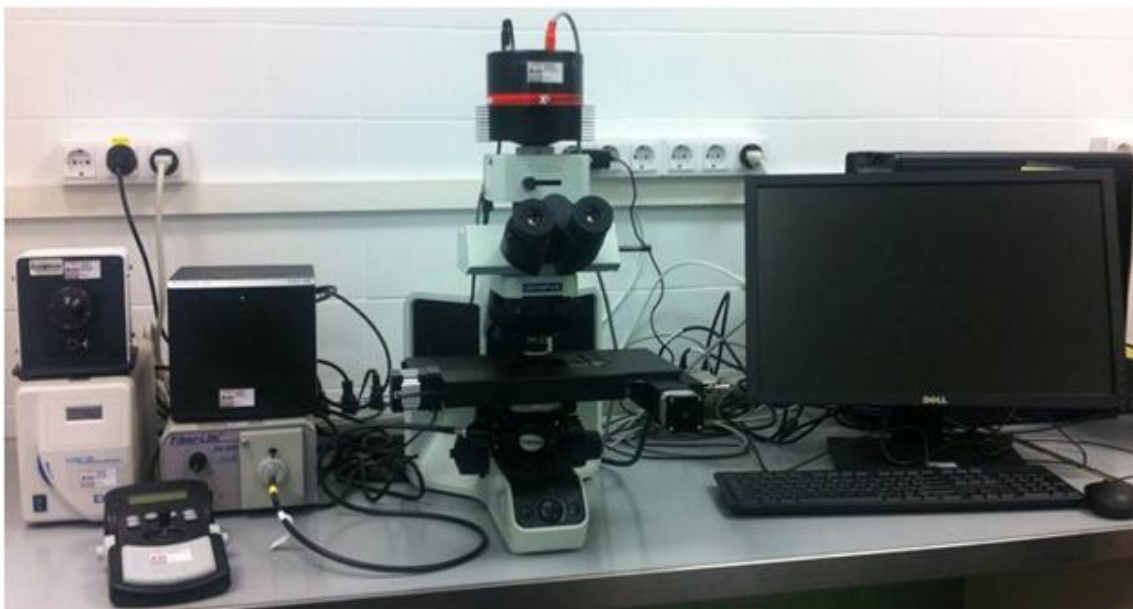


Figura 93. Microscopio óptico de alta resolución y análisis espectral Cytoviva[79].

Por otro lado, mediante un módulo que tiene el equipo es posible estudiar tanto los elementos fluorescentes como los no fluorescentes de una muestra ya sea en una misma imagen o de manera separada. Por toda la tecnología que tiene el microscopio es una opción versátil de caracterización con alta sensibilidad que permite caracterizar materiales nanoestructurados como nanotubos de carbono, nanomateriales híbridos y nanopartículas como plata y oro. Es usado también para la caracterización de muestras biológicas como cultivos celulares, tejidos, patógenos y es posible estudiar la interacción de muestras de esta índole con nanomateriales.

Para la realización de una imagen hiperespectral y mapeo cuantitativo de NPs de TiO_2 en pulmones. La tecnología de imagen hiperespectral escala nanométrica y una iluminación óptica en campo oscuro para enfocar la luz en las muestras, obteniendo imágenes con un mejor contraste y relación señal-ruido.

Para el análisis de la imagen hiperespectral se utiliza un software llamado “Environment for Visualization” (ENVI 4.8). Para la identificación de un material se realiza previamente una biblioteca de espectros como referencia, para analizar muestras híbridas es posible crear bibliotecas de los materiales en cuestión. De tal modo, que es

posible identificar los componentes de una muestra híbrida al comparar los espectros con las bibliotecas de referencia generadas.

Las imágenes hiperespectrales son comúnmente utilizadas para exploración mineral [80, 81], monitoreo ambiental [82], entre otras. Además las imágenes hiperespectrales ha sido una herramienta útil para el campo militar [83].

Existen además estudios donde se ha utilizado el microscopio Cytoviva que al permitir la generación de imágenes hiperespectrales se realizaron estudios identificar Nps de Ag en células [84] así como diferenciar entre las aglomeradas y sin aglomerar, mapeo de Nps de Au en células [85, 86] Nps de CeO₂ en pulmones [87], mapeo de nanotubos de carbono en tejidos [88], además es una técnica prometedora para el estudio de células vivas en tiempo real [89] sin la necesidad de usar marcadores.

9. Referencias

1. Cao, G., *Nanostructure and nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*. 2 ed2004.
2. Inoguchi, M., et al., *Monodispersed and Well-Crystallized Zinc Oxide Nanoparticles Fabricated by Microemulsion Method*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(12): p. 3850-3855.
3. Ng, Z.-N., K.-Y. Chan, and T. Tohsophon, *Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol-gel technique*. Applied Surface Science, 2012. **258**(24): p. 9604-9609.
4. Wu, J.J. and S.C. Liu, *Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition*. Advanced Materials, 2002. **14**(3): p. 215-218.
5. Sarkar, D., et al., *Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsion*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **381**(1-3): p. 123-129.
6. Hames, Y., et al., *Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications*. Solar Energy, 2010. **84**(3): p. 426-431.
7. Choi, K., T. Kang, and S.-G. Oh, *Preparation of disk shaped ZnO particles using surfactant and their PL properties*. Materials Letters, 2012. **75**(0): p. 240-243.
8. Karunakaran, C., V. Rajeswari, and P. Gomathisankar, *Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag-ZnO and ZnO*. Solid State Sciences, 2011. **13**(5): p. 923-928.
9. Yang, Z., et al., *Facile synthesis of Ag/ZnO heterostructures assisted by UV irradiation: Highly photocatalytic property and enhanced photostability*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(10): p. 1625-1631.
10. Deng, R., Y. Zou, and H. Tang, *Correlation between electrical, optical properties and Ag²⁺ centers of ZnO:Ag thin films*. Physica B: Condensed Matter, 2008. **403**(12): p. 2004-2007.
11. Zhang, X.a., et al., *Analysis of the electrical characteristics of the Ag/ZnO Schottky barrier diodes on F-doped SnO₂ glass substrates by pulsed laser deposition*. Microelectronic Engineering, 2012. **93**(0): p. 5-9.
12. Zhang, Y. and J. Mu, *One-pot synthesis, photoluminescence, and photocatalysis of Ag/ZnO composites*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **309**(2): p. 478-484.
13. Simon, Q., et al., *Plasma-assisted synthesis of Ag/ZnO nanocomposites: First example of photo-induced H₂ production and sensing*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(24): p. 15527-15537.

14. Zong, Y., et al., *Facile synthesis of Ag/ZnO nanorods using Ag/C cables as templates and their gas-sensing properties*. Materials Letters, 2010. **64**(3): p. 243-245.
15. Shan, G., et al., *The effect of PVP on the formation and optical properties ZnO/Ag nanocomposites*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **405**(0): p. 1-5.
16. Tan, T., et al., *Two-step preparation of Ag/tetrapod-like ZnO with photocatalytic activity by thermal evaporation and sputtering*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **111**(2-3): p. 305-308.
17. Sanchez-Dominguez, M., C. Aubery, and C. Solans, *New Trends on the Synthesis of Inorganic Nanoparticles Using Microemulsions as confined Reaction Media*, *Smart Nanoparticles Technology* 2012.
18. Fletcher, P.D.I., A.M. Howe, and B.H. Robinson, *The kinetics of solubilisate exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1987. **83**(4): p. 985-1006.
19. Clark, S., P.D.I. Fletcher, and X. Ye, *Interdroplet exchange rates of water-in-oil and oil-in-water microemulsion droplets stabilized by pentaerythritol monododecyl ether*. Langmuir, 1990. **6**(7): p. 1301-1309.
20. Sanchez-Dominguez, M., M. Boutonnet, and C. Solans, *A novel approach to metal and metal oxide nanoparticle synthesis: the oil-in-water microemulsion reaction method*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **11**(7): p. 1823-1829.
21. Margarita Sanchez-Dominguez, C.A., Conxita Solans, *New Trends on the Synthesis of Inorganic Nanoparticles Using Microemulsions as Confined Reaction Media*, in *Smart Nanoparticles Technology*, A. Hashim, Editor 2012. p. 195-220.
22. Sanchez-Dominguez, M., K. Pemartin, and M. Boutonnet, *Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012. **17**(5): p. 297-305.
23. Yıldırım, Ö.A. and C. Durucan, *Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **506**(2): p. 944-949.
24. Sreeja, R., et al., *Linear and nonlinear optical properties of luminescent ZnO nanoparticles embedded in PMMA matrix*. Optics Communications, 2010. **283**(14): p. 2908-2913.
25. Kulyk, B., et al., *Optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **502**(1): p. 24-27.
26. Matsuyama, K., et al., *Transparent polymeric hybrid film of ZnO nanoparticle quantum dots and PMMA with high luminescence and tunable emission color*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **367**(1): p. 171-177.

27. Zheng, X., et al., *Controlling synthesis of silver nanowires and dendrites in mixed surfactant solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **268**(2): p. 357-361.
28. Zhang, W., X. Qiao, and J. Chen, *Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **299**(1–3): p. 22-28.
29. Zhang, W., X. Qiao, and J. Chen, *Formation of silver nanoparticles in SDS inverse microemulsions*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **109**(2–3): p. 411-416.
30. Han, Z., et al., *Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **126**(0): p. 298-305.
31. Meng, A., et al., *Synthesis, characterization, and dispersion behavior of ZnO/Ag nanocomposites*. Advanced Powder Technology, 2013. **24**(1): p. 224-228.
32. Saravanan, R., et al., *ZnO/Ag nanocomposite: An efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light*. Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(4): p. 2235-2244.
33. Wahl, U., et al., *Lattice sites of implanted Cu and Ag in ZnO*. Superlattices and Microstructures, 2006. **39**(1–4): p. 229-237.
34. Xue, H., et al., *Influence of Ag-doping on the optical properties of ZnO films*. Applied Surface Science, 2008. **255**(5, Part 1): p. 1806-1810.
35. Hassan, M.A.M., *Electrical and Photovoltaic Properties of Ag:ZnO/Si Heterojunction Device Prepared by Spray Pyrolysis Methode*. Journal of Al-Nahrain University, 2012. **15**(1): p. 73-95.
36. Thongsuriwong, K., P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, *Photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO thin films prepared by a sol-gel dip-coating method*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **62**(3): p. 304-312.
37. Karunakaran, C., V. Rajeswari, and P. Gomathisankar, *Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of sol-gel synthesized ZnO and Ag-ZnO*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2011. **14**(2): p. 133-138.
38. Sharma, N., et al., *Antibacterial study of silver doped zinc oxide nanoparticles against Staphylococcus aureus and Bacillus subtilis*. Drug Invention Today, 2013. **5**(1): p. 50-54.
39. Georgekutty, R., M.K. Seery, and S.C. Pillai, *A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(35): p. 13563-13570.
40. Kuo, S.-T., et al., *Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(16): p. 4521-4527.

41. Shim, J.H., et al., *Memory mechanisms of nonvolatile organic bistable devices based on colloidal CuInS₂/ZnS core-shell quantum dot – Poly(N-vinylcarbazole) nanocomposites*. *Organic Electronics*, 2011. **12**(9): p. 1566-1570.
42. Giuseppe Nenna, S.M., Valentina Bizzarro, Marilena Re, Emanuela Pesce, *Particle size dependence of resonant-tunneling effect induced by CdS nanoparticles in a poly(N-vinylcarbazole) polymer matrix*. *J. Appl. Phys.*, 2012. **112**(4): p. 044508-7.
43. Sun, X.W., et al., *A ZnO Nanorod Inorganic/Organic Heterostructure Light-Emitting Diode Emitting at 342 nm*. *Nano Letters*, 2008. **8**(4): p. 1219-1223.
44. Song, Y., et al., *Electrically Bistable Thin-Film Device Based on PVK and GNPs Polymer Material*. *Electron Device Letters, IEEE*, 2007. **28**(2): p. 107-110.
45. Tu, M.-L., et al., *Violet electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)/ZnO-nanorod composite polymer light-emitting devices*. *Synthetic Metals*, 2011. **161**(5–6): p. 450-454.
46. Chung, P.S. and P.H. Holloway, *Effects of solution processing on the photovoltaic response of poly(n-vinyl carbazole) films*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **117**(1): p. 479-485.
47. Li, H.-G., et al., *Polymer/ZnO hybrid materials for near-UV sensors with wavelength selective response*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011. **160**(1): p. 1136-1140.
48. Veinot, J.G.C., M. Ginzburg, and W.J. Pietro, *Surface Functionalization of Cadmium Sulfide Quantum-Confined Nanoclusters. 3. Formation and Derivatives of a Surface Phenolic Quantum Dot†*. *Chemistry of Materials*, 1997. **9**(10): p. 2117-2122.
49. Dirix, Y., et al., *Optically Anisotropic Polyethylene-Gold Nanocomposites*. *Appl. Opt.*, 1999. **38**(31): p. 6581-6586.
50. Dirix, Y., et al., *Preparation, structure and properties of uniaxially oriented polyethylene-silver nanocomposites*. *Journal of Materials Science*, 1999. **34**(16): p. 3859-3866.
51. He, S., et al., *Formation of Silver Nanoparticles and Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Superlattice*. *Langmuir*, 2001. **17**(5): p. 1571-1575.
52. Pemartin, K., et al., *Synthesis of ZnO and ZnO₂ Nanoparticles by the Oil-in-water Microemulsion Reaction Method*. *Chemistry Letters*, 2012. **41**(10): p. 1032-1034.
53. Ahsanulhaq, Q., et al., *Structural properties and growth mechanism of flower-like ZnO structures obtained by simple solution method*. *Materials Research Bulletin*, 2008. **43**(12): p. 3483-3489.
54. Wahab, R., et al., *The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures*. *Applied Surface Science*, 2009. **255**(9): p. 4891-4896.

55. Kajbafvala, A., et al., *Effects of morphology on photocatalytic performance of Zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods*. Superlattices and Microstructures, 2012. **51**(4): p. 512-522.
56. Cho, S., S.-H. Jung, and K.-H. Lee, *Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(33): p. 12769-12776.
57. Zhang, J., et al., *Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(10): p. 4172-4177.
58. Wei, A., et al., *Growth mechanism of tubular ZnO formed in aqueous solution*. Nanotechnology, 2006. **17**(6): p. 1740.
59. Ashfold, M.N.R., et al., *The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures*. Thin Solid Films, 2007. **515**(24): p. 8679-8683.
60. Liu, J., et al., *Preparation and photoluminescence of ZnO complex structures with controlled morphology*. Materials Letters, 2006. **60**(11): p. 1354-1359.
61. Li, P., et al., *Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **106**(1): p. 63-69.
62. Yin, X., et al., *Ag nanoparticle/ZnO nanorods nanocomposites derived by a seed-mediated method and their photocatalytic properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **524**(0): p. 13-21.
63. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 8th ed2005: John Wiley and Sons, Inc.
64. Chhatre, A., et al., *Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **404**(0): p. 83-92.
65. Mahanti, M. and D. Basak, *Highly enhanced UV emission due to surface plasmon resonance in Ag-ZnO nanorods*. Chemical Physics Letters, 2012. **542**(0): p. 110-116.
66. Hwang, W., et al., *Electrospray deposition of polymer thin films for organic light-emitting diodes*. Nanoscale Research Letters, 2012. **7**(1): p. 1-7.
67. Khalifa, M.B., et al., *Hole injection and transport in ITO/PEDOT/PVK/Al diodes*. Materials Science and Engineering: C, 2002. **21**(1-2): p. 277-282.
68. Dong-Ick, S., et al., *Carrier transport in flexible organic bistable devices of ZnO nanoparticles embedded in an insulating poly(methyl methacrylate) polymer layer*. Nanotechnology, 2009. **20**(19): p. 195203.
69. D'Angelo, P., et al., *Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications*. Solid-State Electronics, 2007. **51**(1): p. 123-129.
70. D'Almeida, K., et al., *Carbazole-based electroluminescent devices obtained by vacuum evaporation*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(8): p. 2042-2055.

71. Kido, J., et al., *Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)*. Applied Physics Letters, 1993. **63**(19): p. 2627-2629.
72. Look, D.C., *Recent advances in ZnO materials and devices*. Materials Science and Engineering: B, 2001. **80**(1-3): p. 383-387.
73. Ahn, C.H., et al., *A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(1): p. -.
74. Fang, Z., et al., *Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates*. Optical Materials, 2004. **26**(3): p. 239-242.
75. Zwingel, D., *Trapping and recombination processes in the thermoluminescence of Li-doped ZnO single crystals*. Journal of Luminescence, 1972. **5**(6): p. 385-405.
76. Schirmer, O.F. and D. Zwingel, *The yellow luminescence of zinc oxide*. Solid State Communications, 1970. **8**(19): p. 1559-1563.
77. Madhava Rao, M.V., et al., *Enhanced Performance of Polymer Light Emitting Devices Using Zinc Oxide Nanoparticle with Poly(vinylcarbazole)*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(8): p. H832-H836.
78. Cytoviva, Inc. 2013; Available from: <http://www.cytoviva.com/>. Fecha de consulta: 10-11-2013.
79. Ciber-bnn. Available from: <http://www.ciber-bbn.es/>. Consultado 10-11-2013.
80. Haest, M., et al., *Unmixing the effects of vegetation in airborne hyperspectral mineral maps over the Rocklea Dome iron-rich palaeochannel system (Western Australia)*. Remote Sensing of Environment, 2013. **129**(0): p. 17-31.
81. Laird, J.S., et al., *Hyper-spectral ionoluminescence system for minerals and fluid inclusions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011. **269**(20): p. 2244-2250.
82. Moroni, M., et al., *Hyperspectral Image Analysis in Environmental Monitoring: Setup of a New Tunable Filter Platform*. Procedia Environmental Sciences, 2013. **19**(0): p. 885-894.
83. Tiwari, K.C., M.K. Arora, and D. Singh, *An assessment of independent component analysis for detection of military targets from hyperspectral images*. International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, 2011. **13**(5): p. 730-740.
84. Meyer, J.N., et al., *Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in Caenorhabditis elegans*. Aquatic Toxicology, 2010. **100**(2): p. 140-150.
85. Christopher, G.E., et al., *Enhanced penetration into 3D cell culture using two and three layered gold nanoparticles*. International Journal of Nanomedicine, 2013. **8**.

86. Vetten, M., et al., *Label-free in vitro toxicity and uptake assessment of citrate stabilised gold nanoparticles in three cell lines*. Particle and Fibre Toxicology, 2013. **10**(1): p. 1-15.
87. Ma, J.Y., et al., *Induction of pulmonary fibrosis by cerium oxide nanoparticles*. Toxicology and Applied Pharmacology, 2012. **262**(3): p. 255-264.
88. Stapleton, P., et al., *Impairment of Coronary Arteriolar Endothelium-Dependent Dilation after Multi-Walled Carbon Nanotube Inhalation: A Time-Course Study*. International Journal of Molecular Sciences, 2012. **13**(11): p. 13781-13803.
89. Moore, T., et al., *Microscopic evaluation of vesicles shed by rat erythrocytes at elevated temperatures*. Journal of Thermal Biology, 2013. **38**(8): p. 487-492.