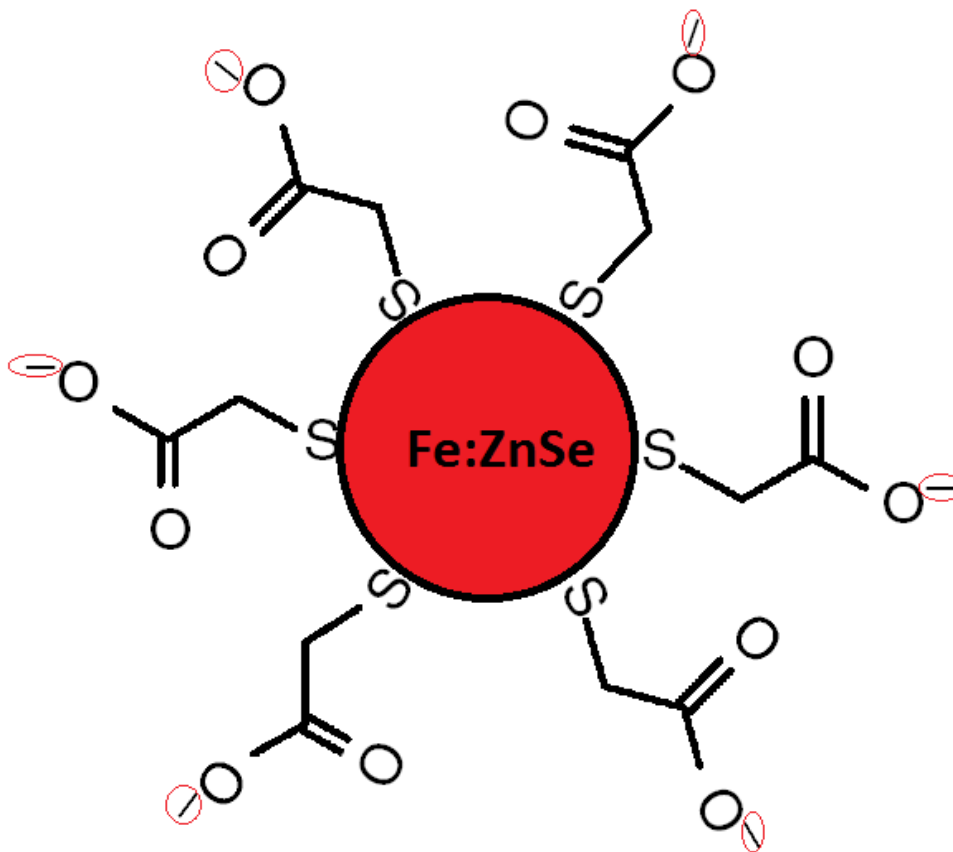




- Síntesis y caracterización de partículas luminiscentes de Fe:ZnSe estabilizadas con ácido mercaptoacético.
- Síntesis e caracterización de partículas luminiscentes de Fe:ZnSe estabilizadas con ácido mercaptoacético.
- Synthesis and characterization of luminiscent particles of Fe:ZnSe stabilized with mercaptoacetic acid.





Índice:

| | |
|--|----|
| 1. Resumen/Resumo/Abstract. | 1 |
| 1.1. Resumen. | 1 |
| 1.2. Resumo. | 2 |
| 1.3. Abstract. | 2 |
| 2. Tabla de Abreviaturas. | 3 |
| 3. Introducción. | 4 |
| 3.1. Uso biomédico. | 4 |
| 3.2. Eficiencia Energética como Recurso Lumínico. | 6 |
| 3.3. QDs como filtros de luz. | 7 |
| 4. Aspectos químicos del proyecto. | 8 |
| 4.1. Propiedades y Estructura del ZnSe | 8 |
| 4.2. Propiedades de las nanopartículas.⁷ | 10 |
| 4.3. Estructura del nanopartícula. | 12 |
| 4.3.1. Forma. | 12 |
| 4.3.2. Propiedades de superficie. | 12 |
| 4.3.3. Pasivación de la Superficie. | 15 |
| 4.4. Ingeniería del <i>Band Gap</i>. | 16 |
| 5. Técnicas de caracterización. | 17 |
| 5.1. Espectroscopia UV-VIS. | 17 |
| 5.2. Espectroscopia FTIR (Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier). | 19 |
| 5.3. Espectroscopia de Fluorescencia. | 23 |
| 5.4. DRX (Difracción de rayos X). | 25 |
| 5.5. FRX (Fluorescencia de rayos X). | 27 |
| 5.6. SEM (Microscopía electrónica de barrido). | 27 |
| 5.7. Fisorción (Adsorción Física de Gases). | 28 |



| | | |
|--------|--|----|
| 5.7.1. | Clasificación de las isotermas de adsorción. | 29 |
| 5.7.2. | Isotermas de adsorción y desorción. | 31 |
| 6. | Síntesis. | 34 |
| 6.1. | Esquema de la Síntesis. | 36 |
| 7. | Resultados y discusión. | 37 |
| 7.1. | Resultados de espectroscopía UV-VIS. | 37 |
| 7.2. | Resultados de FTIR. | 41 |
| 7.3. | Resultados de fluorescencia. | 43 |
| 7.4. | Resultados de DRX. | 45 |
| 7.5. | Resultados de FRX. | 48 |
| 7.6. | Resultados de microscopía SEM. | 50 |
| 7.6.1. | Estimación del tamaño de partícula. | 53 |
| 7.7. | Resultados de adsorción. | 55 |
| 7.7.1. | Modelos matemáticos de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) y de Dollimore-Heal (DH). | 57 |
| 7.7.2. | Informe de resultados Fisorción. | 61 |
| 8. | Conclusiones/Conclusiones/Conclusions. | 63 |
| 8.1. | Conclusiones. | 63 |
| 8.2. | Conclusiones. | 65 |
| 8.3. | Conclusions. | 67 |
| 9. | Bibliografía. | 69 |



1. Resumen/Resumo/Abstract.

1.1. Resumen.

El objetivo de este proyecto es la síntesis y caracterización de nanopartículas semiconductoras monodispersadas luminiscentes de ZnSe dopado con Fe (Fe:ZnSe), y funcionalizadas con ácido mercaptoacético (MAA). Cuando las tres dimensiones de las nanopartículas semiconductoras son nanométricas, suelen denominarse “puntos cuánticos” o “*quantum dots*” (QDs)

La búsqueda de semiconductores con una preparación sostenible supone un importante reto en el ámbito de los materiales. Concretamente, la síntesis de QDs suele basarse en el uso de metales pesados como el Cd^{2+} o Te^{2+} y aminas o fosfinas como ligandos, no deseables desde el punto de vista de la “química verde” dada su toxicidad.

Por ello, en este trabajo se propone una ruta sintética a partir de precursores simples, en medio acuoso, y bajo condiciones suaves. Los materiales sintetizados se caracterizaron empleando los siguientes métodos: espectroscopia UV-VIS, espectroscopia FTIR, difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de fluorescencia y estudio de isothermas de adsorción-desorción



1.2. Resumo.

O obxectivo deste proxecto é a síntese e caracterización de nanopartículas semiconductoras monodispersas (tamén coñecidas como "puntos cuánticos" ou "puntos cuánticos") de ZnSe dopada con Fe (Fe:ZnSe) e funcionalizada con ácido mercaptoacético (MAA).

A busca de semicondutores cunha preparación sostible representa un reto importante no campo dos materiais. Especificamente, a síntese de QDs baséase normalmente no uso de metais pesados como Cd^{2+} ou Te^{2+} e aminas ou fosfinas como ligandos, indesexables desde o punto de vista da "química verde" dada a súa toxicidade.

Polo tanto, neste traballo propónse un percorrido sintético a partir de precursores sinxelos, en medio acuoso e en condicións suaves.

Os materiais sintetizados caracterizáronse mediante os seguintes métodos: espectroscopia UV-VIS, espectroscopia FTIR, difracción de raios X (XRD), fluorescencia de raios X (FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de fluorescencia e adsorción física de gases (fisorción).

1.3. Abstract.

The objective of this project is the synthesis and characterization of monodispersed semiconductor nanoparticles (also known as "quantum dots" or "quantum dots", QDs) of ZnSe doped with Fe (Fe: ZnSe), and functionalized with mercaptoacetic acid (MAA).

The search for semiconductors with a sustainable preparation represents an important challenge in the field of materials. Specifically, the synthesis of QDs is usually based on the use of heavy metals such as Cd^{2+} or Te^{2+} and amines or phosphines as ligands, undesirable from the point of view of "green chemistry" due to their toxicity.

Therefore, in this work a synthetic route is proposed from simple precursors, in aqueous medium, and soft conditions.

The synthesized materials were characterized through the following methods: UV-VIS spectroscopy, FTIR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (FRX), scanning electron microscopy (SEM), fluorescence spectroscopy and physical adsorption. of gases (physisorption).



2. Tabla de Abreviaturas.

- QDs – Puntos cuánticos, “*Quantum Dots*”.
- LED – Diodo de emisión de luz, “*Light Emitting Diode*”.
- QLED – LED cuántico.
- OLED – LED orgánico.
- UV – Ultra Violeta.
- U.A. – Unidades Arbitrarias.
- FTIR – Infra rojo con transformada de Fourier, “*Fourier-transform infrared*”.
- UV-VIS – Ultravioleta-Visible.
- SEM – Microscopia electrónica de barrido, “*Scanning electron microscopy*”.
- MAA – Acido mercaptoacético, “*Mercaptoacetic Acid*”.
- PSD – Distribución del tamaño del poro, “*Pore Size Distribution*”.
- STP – Presión y temperatura estándar, “*Standard Temperature and Pressure*”.
- STDEV – Desviación estándar, “*Standard Deviation*”.



3. Introducción.

La optimización energética es un objetivo clave tanto en la ingeniería como en las ciencias experimentales modernas. El intento de construir análogos de diodos a nivel molecular ha experimentado una revolución tanto en la ciencia médica como en la tecnología.

Los puntos cuánticos (QDs) son nanopartículas coloidales con propiedades optoelectrónicas utilizables como diodos al tener una separación energética entre la banda de conducción y la banda de valencia suficiente como para que sea posible la transición electrónica con la energía adecuada. Los QDs tienen como característica principal la posibilidad de modificar su tamaño, controlando así la energía de excitación (absorción) y su energía de emisión a través del proceso de relajación (fluorescencia). Además de eléctricamente con una corriente, los QDs pueden ser excitados únicamente con luz (optic-LEDs).

3.1. Uso biomédico.

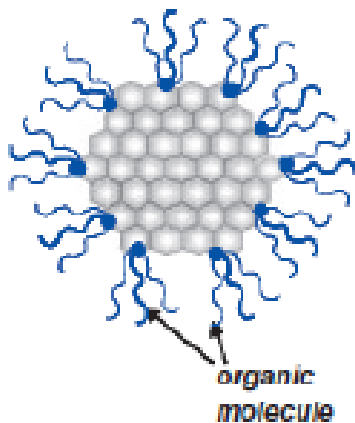


Ilustración 1: Nanopartícula recubierta con moléculas orgánicas

Los QDs se pueden utilizar en bioetiquetado gracias a sus propiedades fluorescentes y luminiscentes, ya que tienen un tamaño adecuado para la introducción en células. Sobre la superficie de cada nanopartícula se puede agregar una estructura orgánica tal como un aminoácido o una proteína. En el caso de que se trate de una molécula con un extremo polar y el otro apolar, puede disponerse, en función de la naturaleza de la superficie, con el extremo polar orientado hacia la superficie y el apolar orientado hacia el seno de la disolución, o viceversa. Los QDs se han utilizado para observar el movimiento de ciertas proteínas a nivel

celular y sus interacciones, dado que su tamaño posibilita su penetración en el medio intracelular.

Comparados con los colorantes orgánicos utilizados mayoritariamente en la actualidad, la luminiscencia de los QDs es más intensa y su estabilidad es mayor.¹



Los QDs modificados con anticuerpos pueden incorporarse a células cancerosas permitiendo su identificación óptica. También han permitido el seguimiento de células marcadas con QDs en el organismo de ratones.

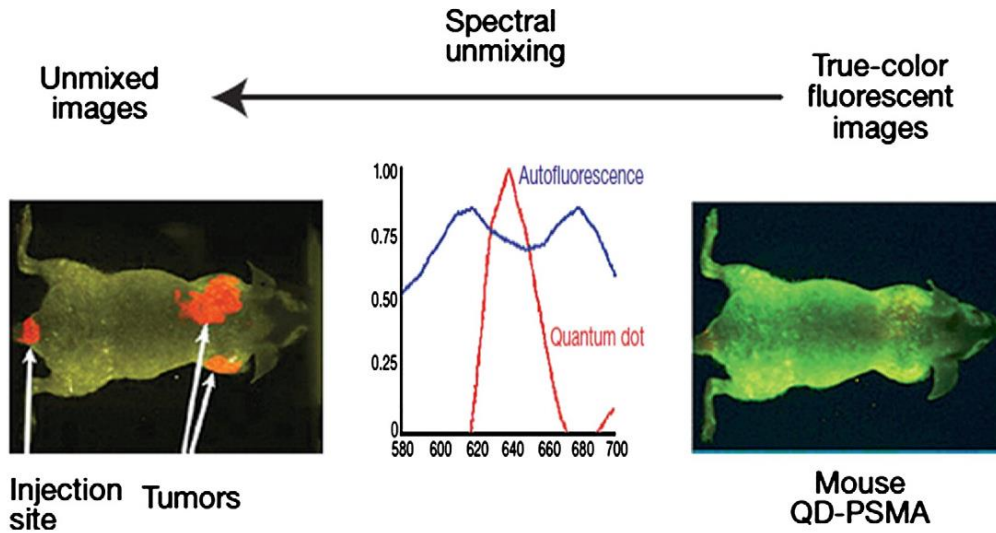


Ilustración 2 La visualización de la acumulación de nanotransportadores en tumores implantados en ratones vivos se puede lograr a través del desplazamiento al rojo de la fluorescencia tisular².

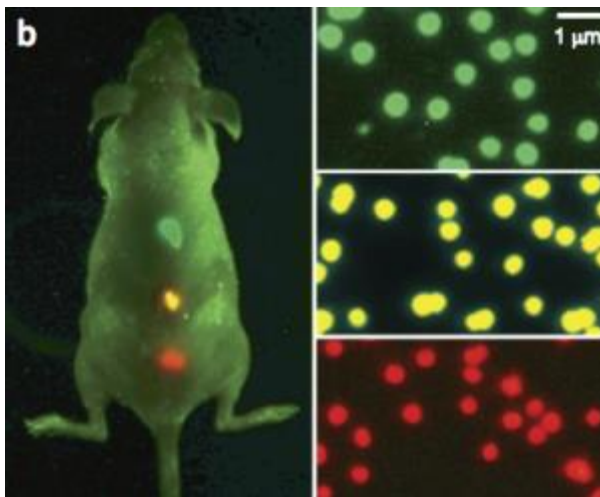


Ilustración 3 Células marcadas con QDs. 1



3.2. Eficiencia Energética como Recurso Lumínico.

A nivel industrial, la fuente tradicional de emisión de luz, la bombilla de filamento incandescente, cuya luz es amarilla-anaranjada (>600 nm) presenta una pérdida de energía como emisión de calor propia de la radiación infrarroja (>750 nm), genera gastos muy elevados, con una problemática medioambiental asociada muy importante.

En torno a 2010, se inició la venta de bombillas tipo LED (light-emitting diode o “diodos emisores de luz”) las cuales empezaron con tonos azulados (<500 nm) hasta conseguir un tono blanco (mezcla de colores entre 450 y 700 nm). Así, el problema medioambiental derivado del consumo eléctrico por las bombillas de filamento incandescente fue paliado por una tecnología mucho más eficiente tanto en consumo como en lúmenes emitidos por cada LED. “Si La iluminación representa el 19% del consumo total de energía a nivel mundial. La adopción a nivel mundial de las nuevas tecnologías basadas en LED conllevaría la reducción de esta cifra hasta el 11%, con los consiguientes ahorros energéticos y económicos”.³

En la *Ilustración 4* se observa la pequeña parte del espectro electromagnético que puede ser interpretada por nuestra vista en forma de “color”.



*Ilustración 4 Espectro electromagnético enfocado en la luz visible.*⁴

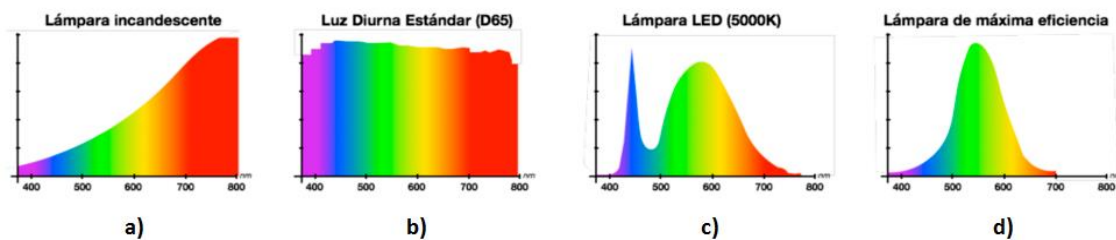


Ilustración 5 Comparación de diversas fuentes de energía. A) Espectro de emisión de una lámpara incandescente en la cual se observa como el máximo de emisión está situado a partir de los 750nm (emisión de calor). B) Espectro de emisión del Sol, que recorre todo el espectro visible. C) Espectro de una lámpara LED con emisión máxima en torno a los



600 nm y a 450nm. D) espectro de máxima eficiencia ideal, en el que toda la energía emitida se encuentra en la región visible del espectro.⁵

Como se observa en la *Ilustración 5*, la lámpara más eficiente es aquella en la que no se pierde energía en forma de radiación fuera del espectro visible. Ni como luz UV, que no podemos observar, ni como luz IR, que aporta calor.

La evolución de lámparas tradicionales a lámparas LED fue un gran paso adelante en el ahorro energético, pero continua lejos de una optimización ideal de la emisión de luz, en la cual toda la energía eléctrica se transforma en luz visible.

La principal ventaja del uso de QDs como fuentes de luz (QLEDs) es la transformación eficiente de energía en luz monocromática, lo cual se traduciría en una banda de emisión más estrecha incluso que la de la *Ilustración 5D*.

3.3. QDs como filtros de luz.

En la industria audio-visual, la tecnología QLED (quantum-LED) está abriéndose mercado rivalizando con la OLED (organic-LED) en pureza cromática.



Ilustración 6 Comparación de una TV LED con una TV QLED⁶

Las TV LED clásicas tienden a los tonos azulados, empleando recubrimientos de fosforo para conseguir el tono blanco, aunque siempre tendrá desviaciones a tonos azulados y magentas además de una pérdida de brillo. Los QDs representaran los pixeles en la pantalla y la pureza del color emitido por cada uno mejorara la resolución.

La tecnología OLED presenta como desventaja la pérdida de brillo por degradación de los compuestos orgánicos que los componen.



4. Aspectos químicos del proyecto⁷.

4.1. Propiedades y Estructura del ZnSe

El seleniuro de zinc es un sólido iónico amarillento con un alto pf. en torno a 1525 °C, que aparece en la naturaleza en el mineral Stilleita (en honor a su descubridor Hans Stille, geólogo alemán del s.XX. Este mineral se encuentra como inclusión sobre otros seleniuros y sulfuros, lo cual lo hace difícil de encontrar.

La estructura cristalina es tipo Zinc-blenda, que se caracteriza por la configuración tetraédrica tanto del catión como del anión. En este caso las configuraciones electrónicas de los elementos componentes son:

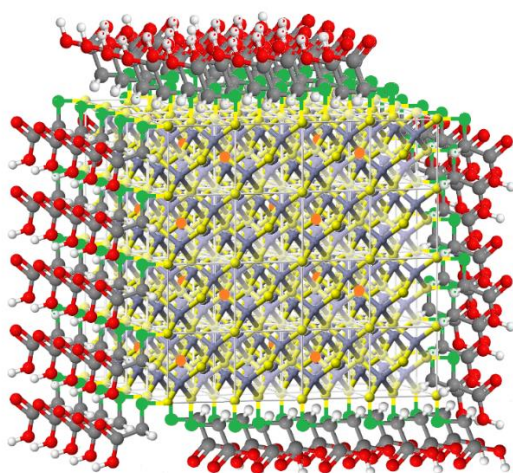


Ilustración 7 Simulación de un cristal de Fe:ZnSe estabilizado por MAA



De acuerdo con la **teoría de orbitales moleculares** (TOM), si la “banda de conducción” está solapada con la “banda de valencia” se considera que el compuesto es **conductor** de la electricidad, si la distancia energética (**gap** energético) entre la “banda de conducción” y la “banda de valencia” es muy grande, el compuesto es **aislante**. Si

las bandas están separadas por una cantidad de energía que puede superarse en función de variables como la temperatura, el voltaje aplicado, o la excitación lumínica, se habla de compuestos **semiconductores**.

El Fe^{2+} introducido en el material estudiado, actúa como dopante extrínseco **tipo p**, dado que en los orbitales 3d se genera un déficit electrónico (el Zn^{2+} tiene $8e^-$ en los orbitales 3d y el Fe^{2+} tiene $4e^-$) convirtiéndose en aceptor de carga.

Al sustituir al catión principal por una impureza aceptora, se genera un enlace incompleto móvil por la red, que actúa como un “portador virtual” denominado “hueco” (*vacante*). Dicho “hueco” es móvil y se comporta como una partícula cargada positivamente.

Como consecuencia, el átomo de impureza se ioniza con carga negativa (tiene una densidad electrónica mayor), constituyendo una carga fija en la red.



Las impurezas aceptoras, deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles de energía localizados vacíos (*Ilustración 8*).

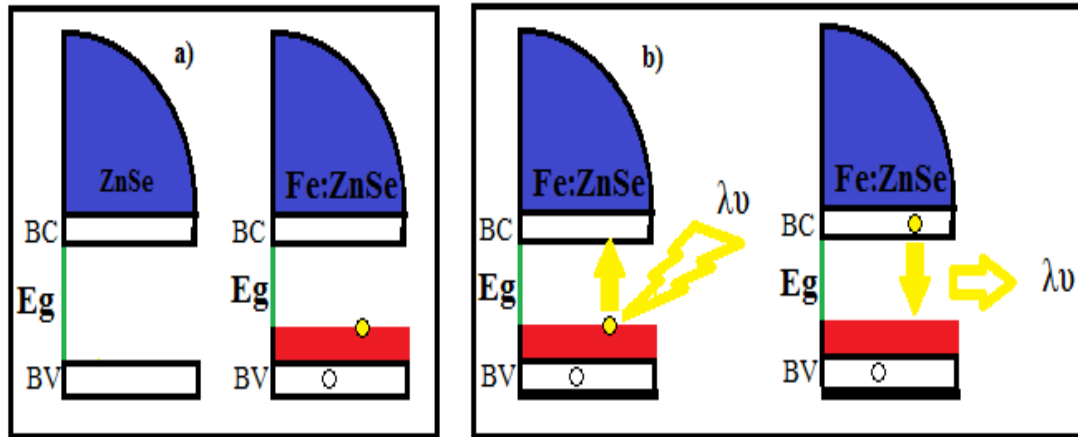


Ilustración 8 a) Diagrama de la banda de conducción y de valencia del cristal sin dopar (izquierda), y dopado (derecha). En el dopado se observa el hueco. b) Diagrama de la excitación del electrón desde la banda de valencia, donde se genera un hueco (izquierda) y relajación desde la banda de conducción (derecha).



4.2. Propiedades de las nanopartículas.⁷

Las nanopartículas semiconductores son pequeñas partículas cristalinas que exhiben propiedades ópticas y electrónicas dependientes del tamaño. Su dimensión típica está entre 1-100 nm, estas nanopartículas cierran la brecha entre pequeñas moléculas y grandes cristales, mostrando discretas transiciones electrónicas reminiscentes de átomos y moléculas aislados, además de presentar propiedades típicas de los materiales cristalinos. (*Ilustración 9*).

Cuando un fotón de energía mayor a E_g es absorbido, la excitación de un electrón deja un “hueco” orbital en la BV. El electrón cargado negativamente y el “hueco” cargado positivamente podrían ser movilizados en presencia de un campo eléctrico para producir corriente, pero su menor estado energético es un par electrostáticamente unido, “electrón-hueco”, conocido como **excitón**. La relajación del electrón excitado a la BV rompe el excitón y puede ser acompañado de la emisión de un fotón, proceso conocido como recombinación radiativa.

La diferencia entre una nanopartícula y un QD es el excitón, que tiene un tamaño finito definido por el diámetro del excitón de Bohr, que es la distancia entre la pareja, electrón-hueco, la cual puede variar desde 1 nm a más de 100 nm, dependiendo del material. Si el tamaño del excitón es mayor que el de la nanopartícula, los portadores de carga se quedan espacialmente confinados, lo cual hace que aumente su energía.

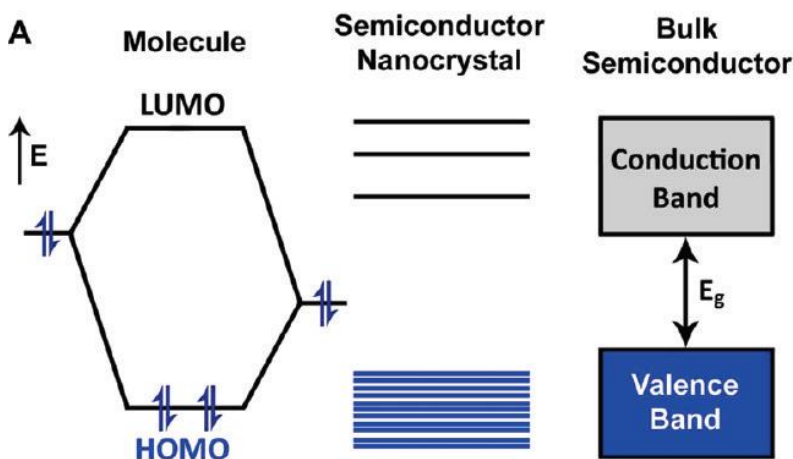




Ilustración 9 A la izquierda los estados electrónicos de moléculas discretas, en el medio los estados energéticos de un semiconductor y a la derecha los estados energéticos de un cristal de gran tamaño. El sombreado azul marca el estado electrónico basal que está ocupado.⁷

El tamaño del excitón marca la transición entre un régimen con propiedades de “cristal de gran tamaño” y el régimen de confinamiento cuántico, en el cual las propiedades ópticas y electrónicas son dependientes en el tamaño del nanopartícula. Las nanopartículas con dimensiones menores al excitón de Bohr presentan un espectro de absorción y fluorescencia dependiente de su tamaño con transiciones electrónicas discretas.⁷

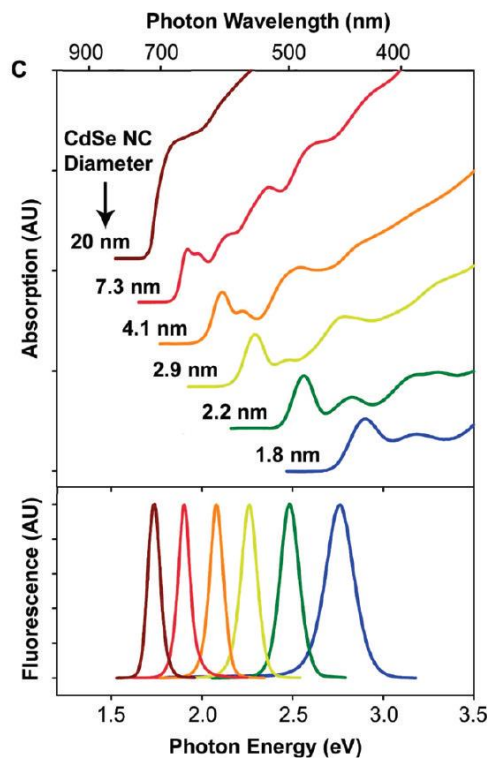


Ilustración 10 Espectros de absorción (superior) y fluorescencia (inferior) de una nanopartícula semiconductor.

La *Ilustración 10* muestra esos efectos para nanopartículas cuasi-esféricas, mostrando que las longitudes de onda de fluorescencia y absorción pueden ajustarse controlando el tamaño de nanopartícula.⁷

Además, la naturaleza cristalina de estas partículas añade una gran cantidad de estados electrónicos, consiguiendo grandes coeficientes de extinción y un ancho espectro de absorción fuera del alcance de los cromóforos orgánicos. Los QDs tienen la mayor eficiencia cuántica (ϕ) de recombinación radiativa acercándose a la unidad a temperatura ambiente, muy superior a la eficiencia alcanzada por materiales de gran tamaño. Esta emisión de luz es tan alta debido al fuerte solapamiento entre las funciones de onda del electrón y el hueco en la estructura confinada, mientras que el excitón en semiconductores de gran tamaño no está confinado en un espacio y puede rápidamente disociarse, incrementando la probabilidad de relajaciones no radiativas asociadas con efectos cristalinos y trampas de portadores de carga en superficies cristalinas.

confinada, mientras que el excitón en semiconductores de gran tamaño no está confinado en un espacio y puede rápidamente disociarse, incrementando la probabilidad de relajaciones no radiativas asociadas con efectos cristalinos y trampas de portadores de carga en superficies cristalinas.



4.3. Estructura del nanopartícula.

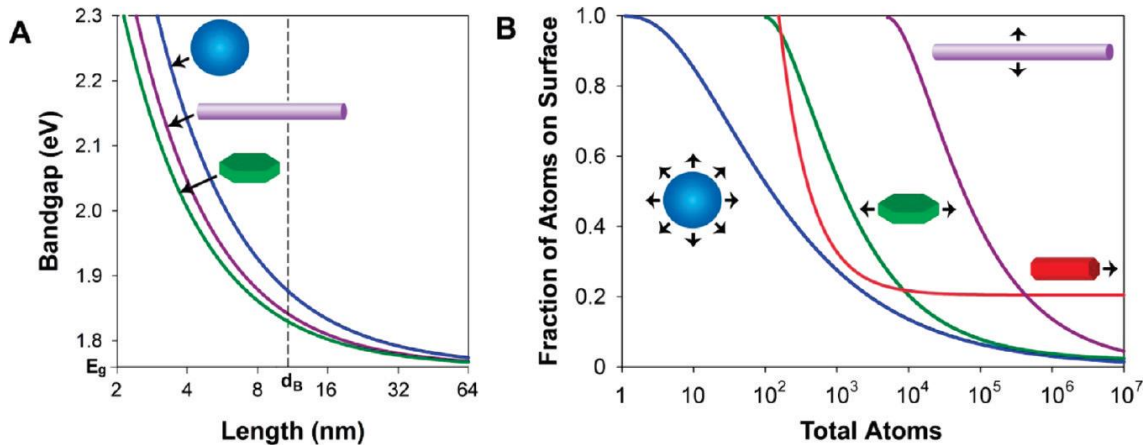


Ilustración 11 Diferentes formas de nanopartículas semiconductoras y la relación entre el tamaño y el E_g .⁷

4.3.1. Forma.

El confinamiento cuántico provoca la dependencia de la banda prohibida para nanopartículas semiconductoras. El Gap se puede ajustar a una precisa energía dependiendo del tamaño y el grado de confinamiento. La *Ilustración 11* representa el desplazamiento del Gap de nanopartículas confinadas diferentes dimensiones, puntos cuánticos (3D), varillas (2) o discos (1D). El aumento de dimensiones confinadas produce un mayor grado de confinamiento.⁷

4.3.2. Propiedades de superficie.

La dependencia de las propiedades ópticas en el tamaño de partícula es en gran medida un resultado de la estructura interna del nanopartícula.⁷

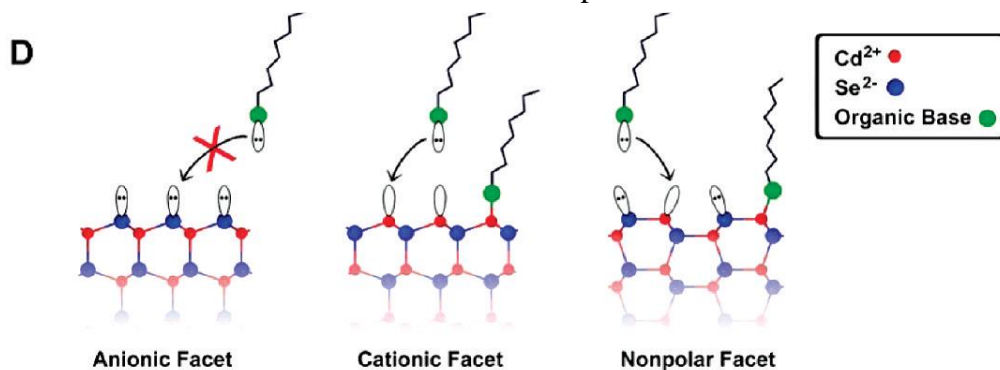


Ilustración 12. Se muestran los orbitales de los bordes de cristal en cada tipo de cara (catiónica, aniónica y apolar) y un ligando orgánico.⁷



A medida que la partícula se vuelve más pequeña, la cantidad de átomos en la superficie aumenta, lo que también puede impactar las propiedades. Los átomos en la superficie cristalina están incompletamente unidos, interrumpiendo así la periodicidad cristalina y dejando uno o más orbitales desocupados en cada átomo apuntando hacia el exterior del cristal.

Cada superficie contiene una matriz periódica de orbitales no funcionalizados, que puede formar una estructura de banda similar a la de la propia nanopartícula. Si estos estados de energía superficial están dentro del Gap, pueden atrapar portadores de carga en la superficie, aumentando las probabilidades de eventos de desactivación no radiativa.

Los orbitales desocupados en las caras límites de las nanopartículas se pasivan al unirse con átomos o moléculas (*Ilustración 12*), minimizando el Gap intra-banda de los estados de superficie y reduciendo la reconstrucción atómica superficial.

En suspensiones coloidales de partículas, los ligandos orgánicos se adsorben a la superficie las nanopartículas a través de un **enlace ligando-metal** entre la parte básica del ligando y los átomos de metal en la superficie las nanopartículas.

El ligando puede tener un grupo terminal polar o apolar para ajustar la solubilidad de la nanopartícula en disolventes de diferente polaridad.

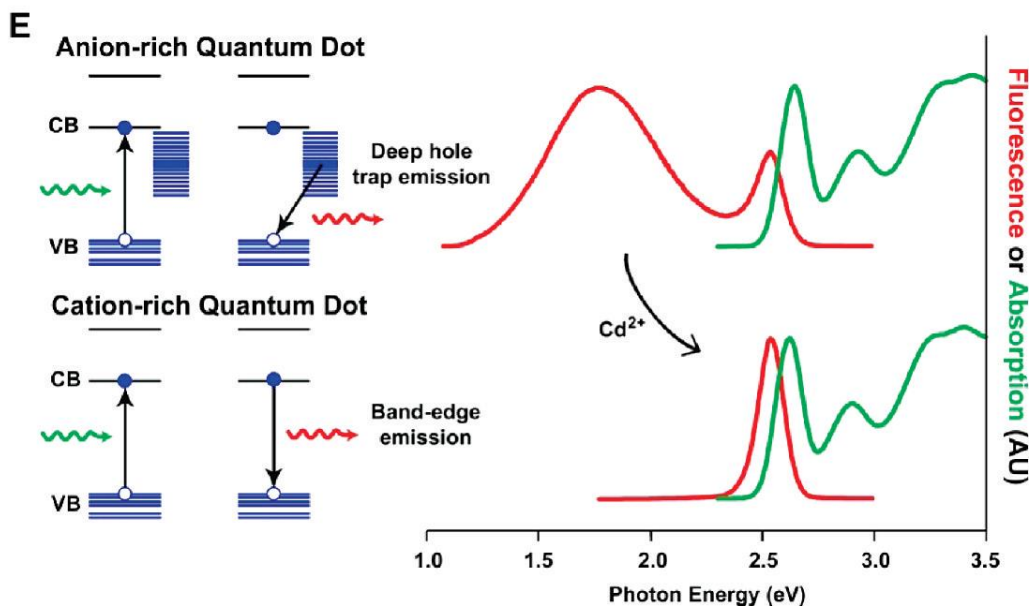


Ilustración 13. Se muestran los efectos de las trampas superficiales sobre la fluorescencia.⁷



La fluorescencia puede modularse modificando la superficie del nanopartícula. Algunas nanopartículas pueden mostrar dos bandas de emisión de fluorescencia, una en el borde de la banda y otra en menor energía, debido a la recombinación en la brecha intrabanda debido a defectos en la superficie (*Ilustración 13*). Las nanopartículas con superficies terminadas mayoritariamente por aniones típicamente presentan poca o ninguna fluorescencia debido a la gran cantidad de estados-trampa superficiales para la recombinación no radiativa.

Habitualmente se añade un exceso de cationes para pasivar estos estados de los aniones, produciendo **superficies catiónicas** que pueden unirse fuertemente a los ligandos y proteger electrostáticamente los huecos de las trampas de superficie.



4.3.3. Pasivación de la Superficie.

Resulta interesante recubrir la superficie de los semiconductores con un caparazón inorgánico aislante para estabilizar y maximizar la fluorescencia. Esto no solo funcionaliza los orbitales superficiales desocupados sino también “somete” al semiconductor en un pozo de energía potencial, concentrando los portadores de carga en el núcleo de la nanopartícula lejos de la superficie. Gracias a esto, los defectos de la superficie y los sitios trampa tendrán un pequeño impacto en la eficiencia de fluorescencia y menos factores externos influirán en la intensidad de emisión.

En coloides, se han podido preparar puntos cuánticos con un caparazón inorgánico con fluorescencia eficiente y estable. Un recubrimiento tanto orgánico como inorgánico protege de la degradación foto-oxidativa y formación de defectos superficiales.

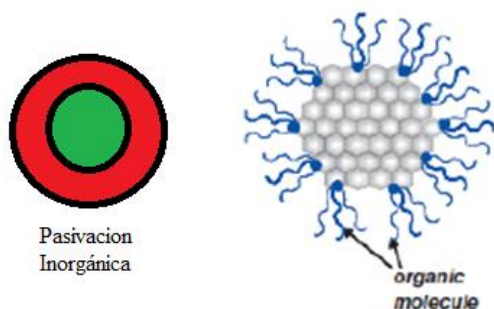


Ilustración 14 Ejemplo de QD pasivado inorgánicamente (izquierda) y orgánicamente (derecha).



4.4. Ingeniería del *Band Gap*.

En comparación con los semiconductores de gran tamaño, las nanopartículas presentan muchos parámetros que permiten modular sus *Gap*; incluidos tamaño, forma y composición.

El confinamiento cuántico puede desplazar el *Gap* de la mayoría de los semiconductores en más de 1 eV. El uso de estructuras confinadas también permiten modificar el *Gap* mediante aleaciones o dopando con impurezas, que crean un nivel de energía dentro de la banda que permite menor energía emisión de luz desde el estado del defecto al estado fundamental.

Las nanopartículas dopadas pueden tener propiedades interesantes para bioetiquetado y aplicaciones de dispositivos, como grandes cambios en el desplazamiento Stokes, propiedades paramagnéticas, etc.



5. Técnicas de caracterización.

El mismo procedimiento experimental y de caracterización completa fue repetido para las muestras MAM-1 y MAM-2, permitiendo compararlas.

Los experimentos de espectroscopia UV-VIS, FTIR y fluorescencia fueron realizados en primer lugar en diferentes muestras, en los laboratorios de la Facultad de Ciencias. Los análisis de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, micrografía SEM y adsorción física de gases fueron realizados sobre las dos mejores muestras, en los laboratorios del Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la UDC.

5.1. Espectroscopia UV-VIS.

La espectroscopia por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia “*T*” o de la absorbancia “*A*” de soluciones que están en cubetas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de “*l*” cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer:

$$A = \log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot [C]$$

“*A*” es la absorción, “*T*” es la transmitancia, “*I*” es intensidad de radiación, “ ε ” es el coeficiente de extinción molar, “*l*” es la longitud de la trayectoria (ancho de la cubeta) y “[*C*]” es la concentración de la disolución.

El estudio del proceso de absorción permite calcular la energía de las transiciones electrónicas

El band gap se puede calcular mediante el método de Tauc,⁸⁹ que consiste en determinar la banda de separación utilizando datos de absorbancia óptica representados de manera apropiada con respecto a la energía. Esto se desarrolló aún más en el trabajo más general de Davis y Mott sobre semiconductores amorfos.^{10, 11} Muestran que la resistencia de absorción óptica depende de la diferencia entre la energía del fotón y la separación de la banda de la siguiente manera:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

Donde *h* es la constante de Planck, *n* es la frecuencia del fotón, α es el coeficiente de absorción ($\alpha = 4\pi k / \lambda$; *k* es el coeficiente de extinción), *E_g* es el intervalo de banda y



A es una constante de proporcionalidad. El valor del exponente denota la naturaleza de la transición electrónica, ya sea permitida o prohibida y directa o indirectamente:

Para transiciones directas permitidas: $n = 1/2$.

Para transiciones prohibidas directas: $n = 3/2$.

Para transiciones indirectas permitidas: $n = 2$.

Para transiciones prohibidas indirectas: $n = 3$.

Típicamente, las transiciones permitidas dominan los procesos básicos de absorción, siendo $n = 1/2$ o $n = 2$, para transiciones directas e indirectas, respectivamente.

Por lo tanto, el procedimiento básico para un análisis de Tauc es adquirir datos de absorbancia óptica para la muestra en cuestión que abarca un rango de energías desde debajo de la transición de banda abierta hasta por encima de ella. La representación de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ en función $(h\nu)$ permite comparar qué valor de n ($n = 1/2$ o $n = 2$) proporciona el mejor ajuste y por tanto, identificar el tipo de transición observado.

Los rasgos característicos de las gráficas de Tauc son los siguientes: en bajas energías de fotones a la absorción se acercan a cero, el material es transparente; cerca del valor de intervalo de banda, la absorción se hace más fuerte y muestra una región de linealidad en esta gráfica de exponente cuadrado. Esta región lineal se utiliza para extrapolar a la intersección del eje X para encontrar el valor de intervalo de banda como se muestra en la *Ilustración 29*.

Para seleccionar y justificar una región lineal para la extrapolación, se deben considerar las razones de estas desviaciones superiores e inferiores del comportamiento lineal. En el extremo de baja energía, la desviación de la linealidad puede asociarse con los estados de absorción de defectos que están cerca del borde de la banda. Este fenómeno ha sido identificado como una "Cola de Urbach"¹². Estos estados generalmente se describen mediante una función exponencial, que corresponde a una distribución típica de la densidad de estados, evidente en el comportamiento de absorción observado en el diagrama de Tauc.



5.2. Espectroscopia FTIR (Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier).

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de $\nu \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda > 100 \text{ }\mu\text{m}$). Como los niveles rotacionales están cuantizados, la absorción por los gases en la región del infrarrojo lejano se caracteriza por líneas discretas bien definidas. En líquidos o sólidos los choques e interacciones intramoleculares causan el ensanchamiento de las líneas y originan un espectro continuo.

Transiciones vibracionales/rotacionales

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y en la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. Por lo general, el espectro infrarrojo de un gas consta de una serie de líneas muy próximas entre sí debido a la existencia de varios estados energéticos rotacionales para cada estado vibracional. Por otra parte, en los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida; en este tipo de muestras, las líneas discretas vibracionales-rotacionales desaparecen y solo quedan bandas vibracionales algo ensanchadas.

Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. En el caso de una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de dichas vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. En el caso de las moléculas poli atómicas, es difícil, si no imposible, hacer un análisis de esta clase. No solo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones entre varios de estos centros, lo cual se debe tener en cuenta si se desea un análisis completo. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de estiramiento y deflexión. En una vibración de estiramiento hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el Angulo entre dos enlaces y son de cuatro



tipos: de *tijereteo*, *balanceo*, *aleteo* y *torsión*. Los distintos tipos de vibraciones se representan en forma esquemática en la *Ilustración 15*.

En una molécula que contiene más de dos átomos son posibles todos los tipos de

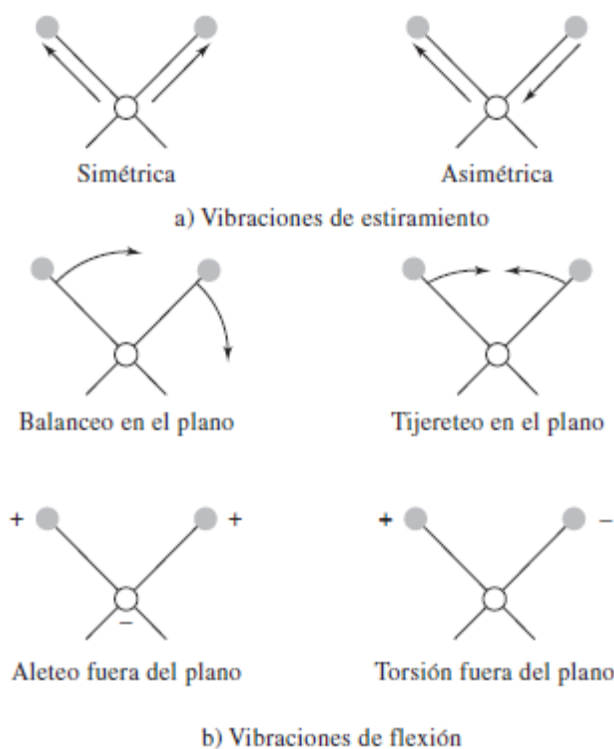


Ilustración 15 Tipos de vibraciones moleculares. + indica un movimiento hacia el lector y - indica un movimiento alejándose del lector.

vibraciones que se muestran en la *Ilustración 15*.

Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas influyen sobre enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones. En el análisis que sigue, primero se consideran las vibraciones aisladas representadas por un modelo sencillo denominado oscilador armónico. A continuación se exponen las modificaciones de la teoría del oscilador armónico que son necesarias para describir un sistema molecular. Por último, se tratan los efectos de las interacciones vibracionales en los sistemas moleculares.

El objetivo principal de la aplicación de esta técnica es el estudio de las bandas asociadas al ligando orgánico.

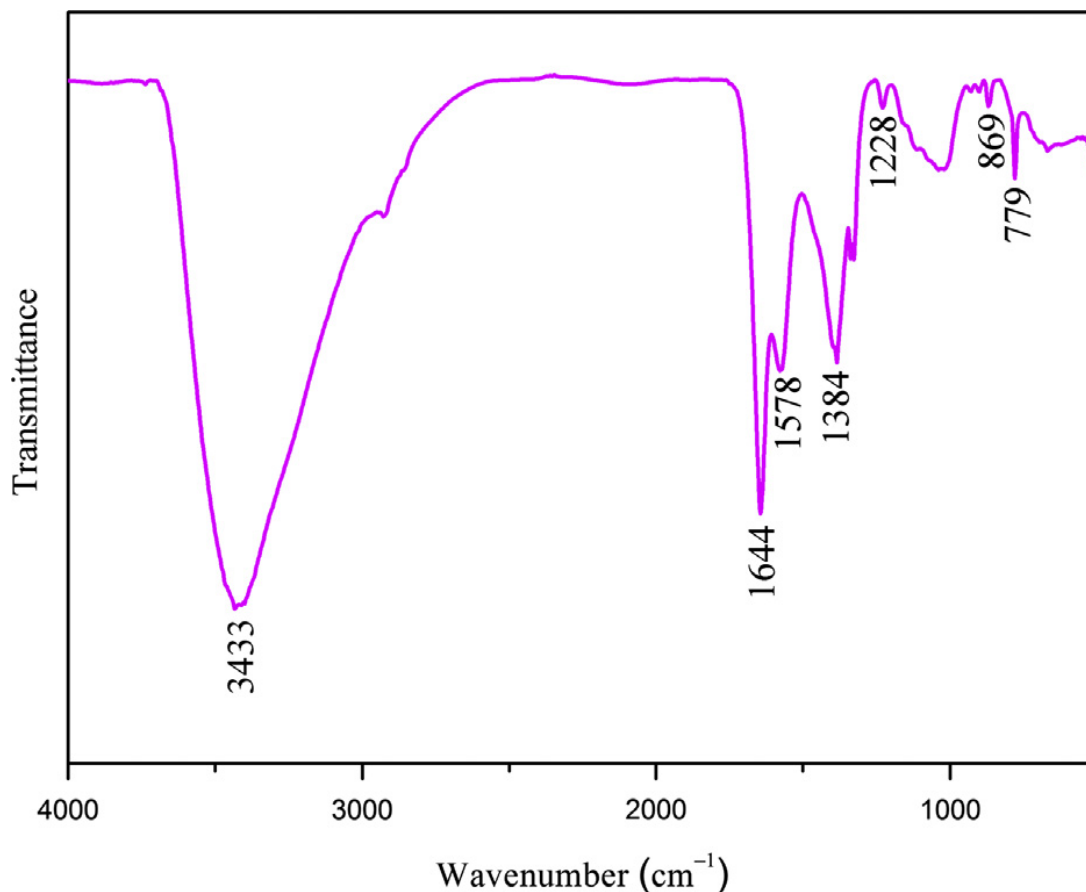


Ilustración 16 Espectro FTIR de Fe:ZnSe recubierto por MAA. 29

Como se muestra en *Ilustración 16*, el pico ancho e intenso ubicado a aproximadamente 3400 cm^{-1} y los picos poco intensos y anchos observados a alrededor de 869 cm^{-1} pueden deberse al efecto del estiramiento O–H ($\nu_{\text{O-H}}$) y las vibraciones de deformación ($\delta_{\text{O-H}}$), respectivamente. Los dos picos relativamente intensos ubicados en 1578 y 1384 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de estiramiento antisimétricas y simétricas del sistema –COO^- ($\nu_{\text{asCOO-}}$ y $\nu_{\text{sCOO-}}$), respectivamente.

Como cabe esperar, este resultado sugiere que el grupo funcional ácido carboxílico (–COOH) en el MAA se encuentra en su forma desprotonada (COO^-). El pico a 1644 cm^{-1} en el espectro puede surgir de la vibración de flexión ($\beta_{\text{O-H}}$) del agua adsorbida.

El pico a 1228 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento C–O ($\nu_{\text{C-O}}$), mientras que el pico a 779 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento C–S ($\nu_{\text{C-S}}$). Además, el pico en torno a **$2550\text{--}2670\text{ cm}^{-1}$ característico de la vibración de estiramiento S–H ($\nu_{\text{S-H}}$)**



está ausente en el espectro, lo que sugiere la formación de un enlace covalente entre el átomo de azufre y el Zn en la superficie nanopartícula de ZnSe.

Además, la presencia de un grupo aniónico hidrofílico (carboxilato, $-\text{COO}^-$) en la superficie de las nanopartículas de Fe:ZnSe es responsable de la solubilidad en agua de las nanopartículas de Fe: ZnSe sintetizados.

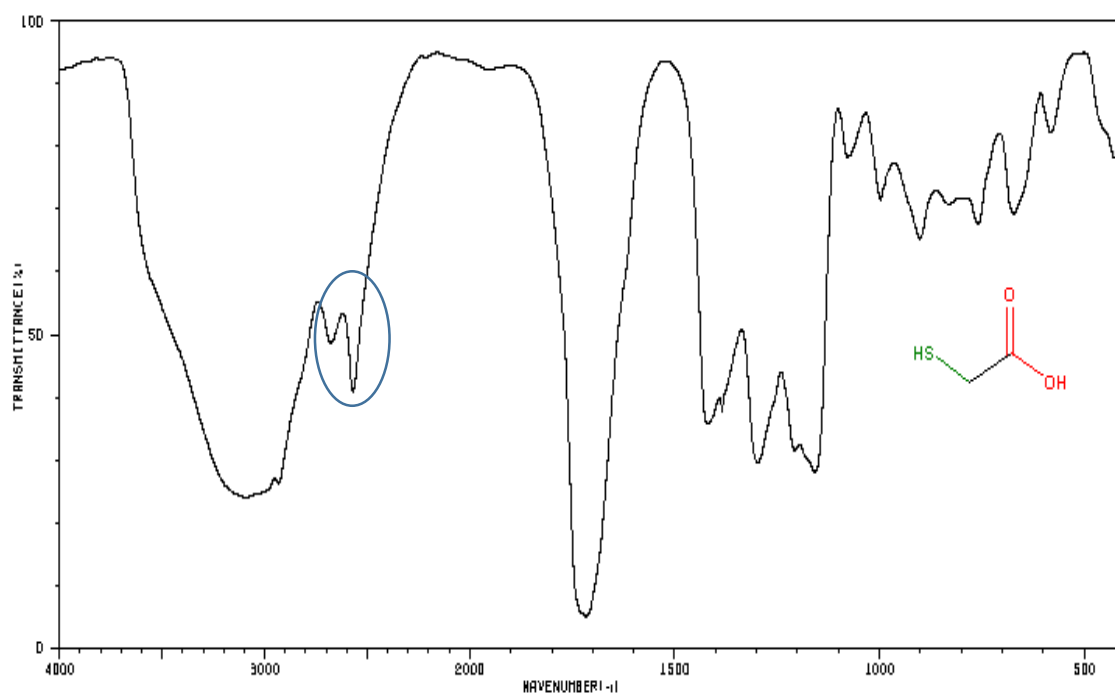


Ilustración 17 Espectro FTIR de Ácido Mercaptoacético con la señal de vibración correspondiente al S-H marcada.



5.3. Espectroscopia de Fluorescencia.

En el diagrama de Jablonski (*Ilustración 18*) se observan los distintos procesos, que se pueden diferenciar entre “radiativos” o “no radiativos” (se podrían considerar radiantes además de radiativos teniendo en cuenta la dualidad onda-partícula de la luz).

Los procesos radiativos son: absorción, fluorescencia y fosforescencia.

Procesos no radiativos son: conversión interna (transición no radiativa entre dos estados electrónicos de igual multiplicidad) y conversión externa (la desactivación de un estado electrónico excitado puede comprender la interacción y la transferencia de energía entre la molécula excitada y el solvente u otros solutos), relajación vibracional y cruce entre sistemas (transición no radiativa entre dos estados electrónicos de diferente multiplicidad).

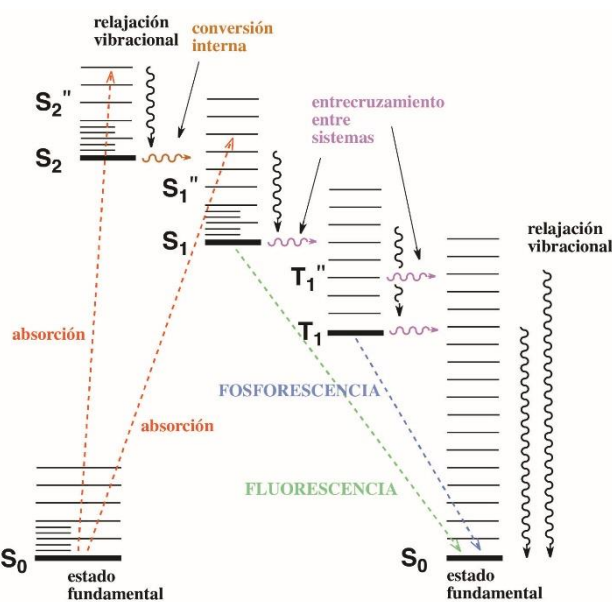


Ilustración 18 Diagrama de Jablonski. ^{13, 14}

En la *Ilustración 18* se observa un diagrama con cuatro niveles, el estado fundamental o basal (S₀), un primer estado excitado (S₁), un segundo estado excitado (S₂) y un estado triplete (T₁).

En el estado basal, los electrones tienen la configuración apareada ($\uparrow\downarrow$) pero cuando absorben energía proveniente de una fuente de radiación, algunos electrones absorberán energía y se moverán al estado energético siguiente.



Cuando el spin es contrario al del estado basal se considera un estado excitado sencillo (S_1), pero cuando el electrón excitado tiene el mismo spin que el electrón del estado basal se considera un estado triplete (T_1).

En el momento de relajación de la partícula, los electrones excitados pueden seguir diferentes procesos de relajación:

En primer lugar, el electrón excitado puede regresar por el mismo “camino” que tomó hasta el estado excitado. $S_1(\uparrow) \rightarrow S_0(\uparrow\downarrow)$.

En segundo lugar el electrón excitado puede cambiar de un estado excitado (S_2) a otro excitado de menor energía (S_1) (conversión interna) y después volver al estado basal (S_0), $S_2(\uparrow) \rightarrow S_1(\uparrow) \rightarrow S_0(\uparrow\downarrow)$, este es un proceso de fluorescencia.

En tercer lugar, el electrón excitado cambiará de estado excitado (S_1 o S_2) a un estado triplete (T_1). El estado triplete (T_1) está más cerca energéticamente del estado basal, por tanto el electrón en este estado puede mantenerse más tiempo, incluso segundos, lo cual marca un retraso entre la absorción de energía y la emisión de energía a mayor longitud de onda (a diferencia del proceso de fluorescencia, en el cual es casi instantáneo). Este proceso es llamado fosforescencia.



5.4. DRX (Difracción de rayos X).

Cuando la radiación X (0.01–10 nm) atraviesa una muestra, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el cristal, hay interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados debido a que las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

La difracción es el resultado de este fenómeno.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ ,

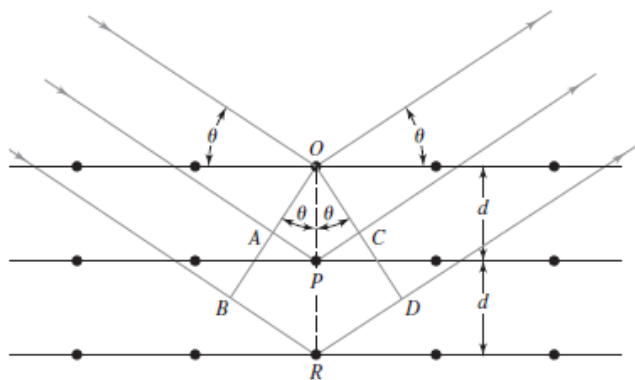


Ilustración 19 Representación esquemática de la difracción de rayos X 13

parte del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La parte no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, parte vuelve a ser difundida, y la fracción restante pasa a la tercera capa (*Ilustración 19*), y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión es la difracción del haz.

La deducción de la ecuación de Bragg se obtiene de la *Ilustración 19*.

$AP + PC = n\lambda$, y $AP = PC = d\sin\theta$; combinando estas dos ecuaciones se obtiene la ecuación de Bragg.

La ley de Bragg muestra que $n\lambda = 2d\sin\theta$; siendo n un número entero, λ la longitud de onda aplicada, d la distancia interplanar del cristal y θ el ángulo de aplicación de la energía.

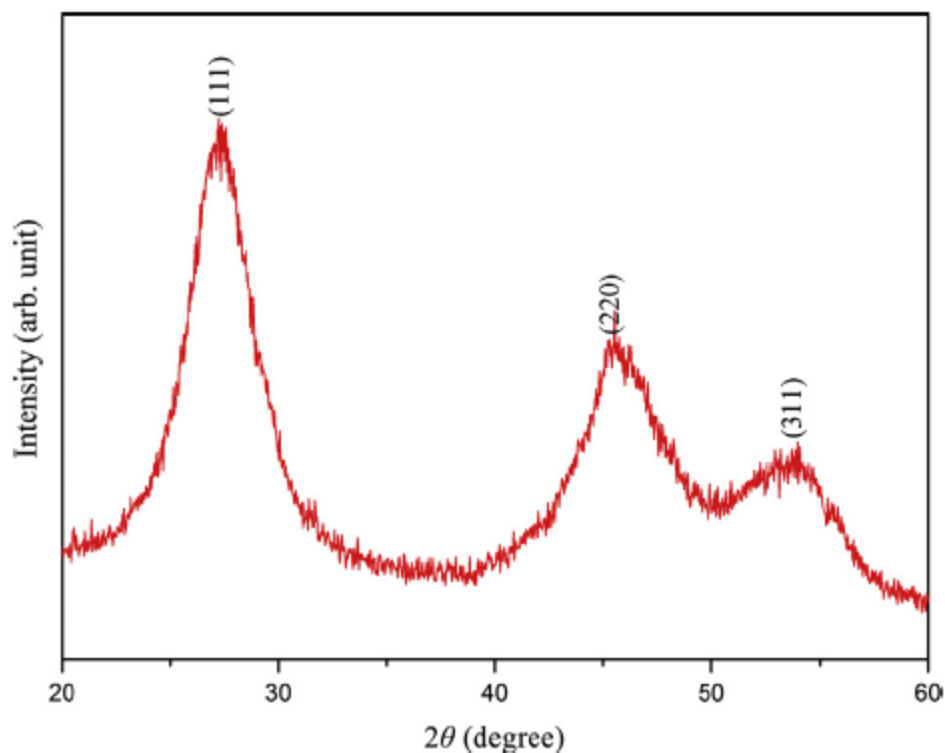


Ilustración 20 Patrón de Difracción de Rayos X de un cristal de Fe:ZnSe.29

La **Ilustración 20** muestra un patrón de DRX de las nanopartículas de Fe:ZnSe sintetizados. Todos los picos de difracción característicos de las muestras están bien identificados. Es de interés señalar que la incorporación de Fe²⁺ en el nanopartícula huésped ZnSe no perturba su estructura cristalina (zinc-blenda cúbica). La estructura de la fase ZnSe apoya la hipótesis de que el ion Fe²⁺ es más fácil de incorporar en las nanopartículas de ZnSe cúbicos que en wurtzita y cristales de sal de roca. También se observan los picos de difracción en valores de 2θ de **27.5, 45.6 y 54.1**, que corresponden a los planos **(111), (220) y (311)** de ZnSe cúbico, respectivamente. No se observan picos de difracción correspondientes a los precipitados de Fe²⁺ o impurezas que contengan Fe, lo cual confirma la formación de Fe:ZnSe como solución sólida en lugar de la precipitación de Fe²⁺ o segunda fase, lo cual indica que el Fe²⁺ se ha dopado en la red del huésped ZnSe. 29



5.5. FRX (Fluorescencia de rayos X).

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.¹⁵

5.6. SEM (Microscopía electrónica de barrido)¹⁶.

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz enfocado de electrones para crear una imagen ampliada de una muestra. El haz de electrones se escanea en un patrón regular a través de la superficie de la muestra y los electrones que salen de la muestra se utilizan para crear la imagen.

Esencialmente, la forma en que el microscopio electrónico de barrido “observa” la superficie de una muestra puede compararse con una persona sola en una habitación oscura utilizando una antorcha de luz fina para buscar objetos en una pared. Al escanear la antorcha sistemáticamente de lado a lado y bajar gradualmente la pared, la persona puede construir una imagen de los objetos en su memoria. El SEM utiliza un haz de electrones en lugar de una antorcha, un detector de electrones en lugar de ojos y una pantalla de visualización y una cámara como memoria.

Los electrones son partículas cargadas negativamente dentro del átomo. En un microscopio de luz, los fotones de luz están enfocados por lentes de vidrio. En un microscopio electrónico se utilizan electroimanes para enfocar los electrones. La interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra afecta a las imágenes que conseguimos.

El SEM es una herramienta para crear imágenes del microespacio (1 micrometro = 10^{-6} m) y nanoespacio (1 nanómetro = 10^{-9} m). SEM puede magnificar un objeto desde aproximadamente 10 veces hasta 300.000 veces. Una barra de escala se proporciona generalmente en una imagen SEM. La barra de escala se utiliza para calcular el tamaño de las entidades en la imagen.



Las imágenes SEM no tienen color (pero pueden estar coloreadas artificialmente), pueden tener un aspecto tridimensional (debido a la profundidad de campo) y muestran solo la superficie de la muestra (debido a la mínima penetración del haz de electrones en la muestra).

5.7. Fisorción (Adsorción Física de Gases).

La adsorción de gases es una técnica de análisis de propiedades texturales (superficie específica, volumen y tamaño de poros) basada en la interacción entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente).

El análisis puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas, siendo la más común la porosimetría manométrica basada en la medida de la presión dominante en el equilibrio, registrada a una temperatura determinada, para el sistema adsorbato-adsorbente considerado. Los resultados del análisis de fisorción de gases están condicionados por la calidad en la medida de presión.

El resultado es la ‘isoterma de adsorción-desorción’, que consiste en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en función de las condiciones de presión. La interpretación de estas isotermas mediante diferentes modelos matemáticos permite obtener valores para las propiedades texturales.¹⁷

Cuando un sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido (el que puede ser medido suspendiendo la muestra en una balanza) y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que después de un tiempo la presión se estabiliza en un valor p y el peso del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley de los gases ideales podemos determinar la cantidad de gas adsorbido. En esta clase de experimentos el material realmente adsorbido por el sólido (el adsorbente) es llamado el adsorbato, para distinguirlo del adsortivo, término que se le da al material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la fisorción y a la quimisorción respectivamente. En la adsorción física las interacciones



predominantes son de tipo **van der Waals**, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos.

5.7.1. Clasificación de las isotermas de adsorción.^{18, 19}

La mayoría de las isotermas de adsorción se pueden agrupar en uno de los seis tipos que se muestran en la *Ilustración 21*. La medición de las isotermas de adsorción es particularmente importante para la caracterización de sólidos porosos, en cuyo caso se utiliza la fisorción de un gas inerte.

Thermodynamics and Kinetics of Adsorption and Desorption 237

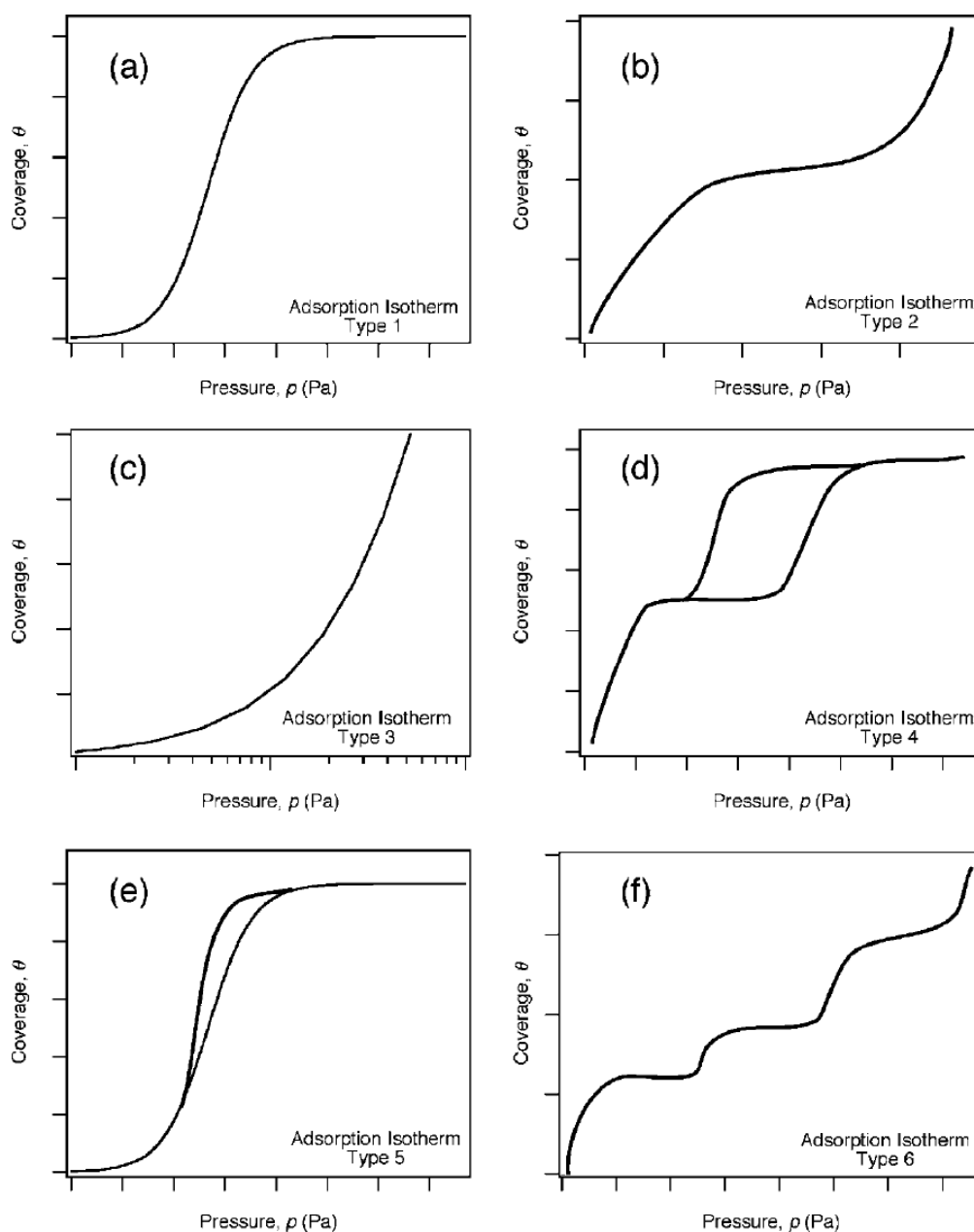




Ilustración 21 Los seis tipos de isothermas de fisisorción en las que se representa la cobertura (θ) vs. Presión. La cobertura se puede expresar como cobertura específica, es decir, cobertura por unidad de masa del sustrato.

La isoterma de Langmuir es una isoterma reversible tipo I. Una isoterma reversible no presenta histéresis cuando se mide al aumentar o disminuir la presión.

Esta isoterma alcanza un valor límite (la cobertura de la monocapa) cuando p / p° se acerca a 1. La región lineal de baja cobertura de esta isoterma se corresponde con la región de la ley de Henry.

Las isothermas de tipo I (Ilustración 21 A) son características de sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas, para los cuales la captación limitante se rige por el volumen del microporo accesible en lugar de por el área de la superficie interna. Esta es también la isoterma más comúnmente observada para la quimisorción, ya que la quimisorción está estrictamente limitada al régimen de monocapa. Esta clase de isothermas es característica de **materiales microporosos**.

La isoterma reversible tipo II (Ilustración 21 B) es la forma normal de isoterma obtenida con un adsorbente no poroso o macroporoso. La isoterma Tipo II representa la adsorción en monocapa seguida de una condensación multicapa ilimitada. Al inicio de la sección media casi lineal de la isoterma, se toma a menudo para indicar la transición de la terminación de la primera monocapa a la formación de la primera multicapa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión.

La isoterma tipo III (Ilustración 21 C) es convexa al eje p/p° en todo su intervalo. Las isothermas de este tipo no son comunes, se observan cuando las interacciones laterales desempeñan un papel importante en la determinación de la entalpía de la adsorción. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

La isoterma Tipo IV (Ilustración 21 D) es irreversible y presenta una curva de histéresis, que está asociada con la **condensación capilar** que tiene lugar en los mesoporos. Esta isoterma también se caracteriza por limitar la absorción en un intervalo de p/p° alto. A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su curva de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de



llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las **propiedades percolativas** (la percolación nos dice cómo la interconectividad de las diferentes regiones de un dado sistema poroso afectan sus propiedades globales) del sólido. La parte inicial de la isoterma Tipo IV es muy parecida a una isoterma Tipo II y se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa.

Las isotermas de tipo V (*Ilustración 21 E*) se encuentran en muchos adsorbentes industriales mesoporosos del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos. La presencia de la curva de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

La isoterma tipo VI (*Ilustración 21 F*) representa la adsorción multicapa escalonada en una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón, cuya nitidez depende del sistema y de la temperatura, representa la capacidad de la monocapa para cada capa fisisorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante para dos o tres capas adsorbidas. Esta isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

5.7.2. Isotermas de adsorción y desorción.

Las isotermas de adsorción describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Habitualmente se obtienen midiendo la cantidad de gas adsorbido (típicamente N₂ líquido a 77K) en un amplio rango de presiones relativas a una temperatura constante. Por el contrario, las isotermas de desorción se logran midiendo el gas eliminado a medida que se reduce la presión. La relación entre ambas isotermas, de adsorción y de desorción, permite estudiar, la histéresis de adsorción, que se produce cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden, indicando que el proceso se aleja del equilibrio. Las diferencias en el ángulo de contacto durante el proceso de adsorción / desorción tienen una importante influencia en la **histéresis**.²⁰

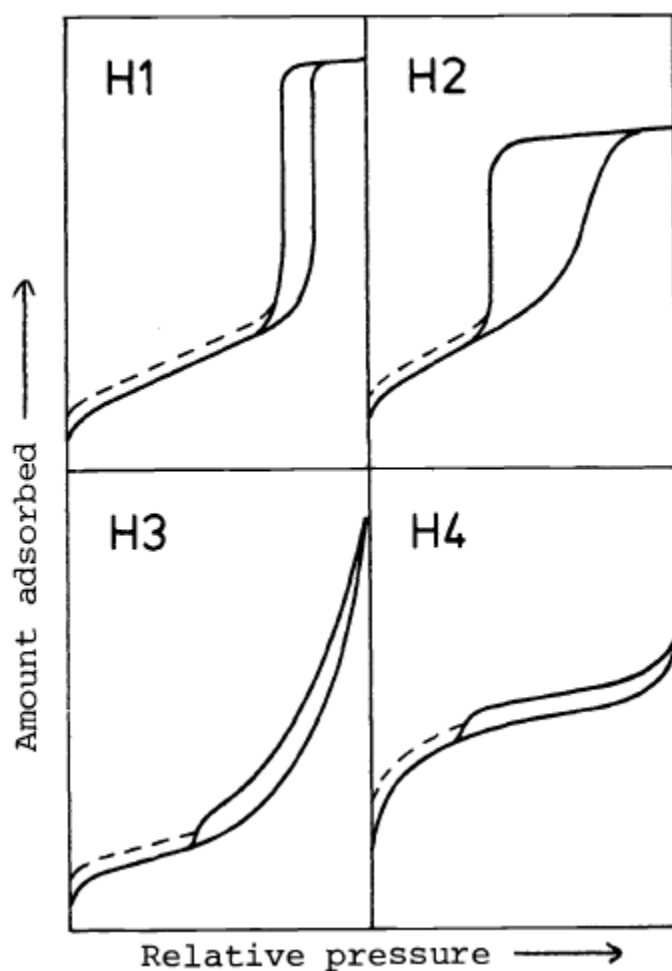


Ilustración 22 Tipos de curva de histéresis²¹¹⁸

Las isotermas de adsorción se utilizan a menudo como modelos empíricos, que proporcionan información indirecta sobre los mecanismos fisicoquímicos subyacentes y las variables que influyen en los mismos.

Las isotermas se pueden utilizar para calcular el área superficial específica, utilizando la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y algunas propiedades de textura basadas en el modelo Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Así, la distribución del tamaño de poro (PSD) se determinó a partir de las isotermas correspondientes, utilizando para ello los modelos BJH y Dollimore-Heal (D-H) para calcular el volumen diferencial de poros vs. la distribución de ancho de poros.



Los sistemas porosos de los sólidos son de varios tipos. Los poros individuales pueden variar ampliamente tanto en tamaño como en forma dentro de un sólido, y entre varios sólidos. Una característica de interés especial es el ancho de poro.

La base de la clasificación es que cada rango de tamaño corresponde con efectos de adsorción característicos que se ponen de manifiesto en la isoterma. Los poros se caracterizan según sus tamaños:

- a) Los poros mayores que 500 Å de diámetro se denominan macroporos.
- b) Los poros entre 20 y 500 Å de diámetro se llaman mesoporos.
- c) Los poros menores que 20 Å de diámetro se denominan microporos.

En los **microporos**, el potencial de interacción es significativamente más alto que en poros mayores debido a la proximidad a la barrera, y la cantidad adsorbida (a una presión relativa) aumenta. En los **mesoporos**, se da un fenómeno de **condensación por capilaridad**, con una curva de histéresis. En el rango de los **macroporos**, el tamaño de poro es tan grande que no es posible medir la isoterma en detalle porque la presión relativa está muy próxima a la unidad.

Los límites entre los diferentes tipos de poro no son rígidos, dependiendo enormemente de cómo se comportan los poros, según su forma, con la naturaleza (especialmente la polarizabilidad) del adsorbato. Al aumentar el valor del ancho de poro (expresado en relación con p/p^0) en el cual tiene lugar el aumento de adsorción, varía el límite superior en el rango de tamaño del microporo.

Propiedades de los adsorbentes:

La capacidad de adsorción se define como la cantidad de adsorbato que puede retener el adsorbente por unidad de masa o volumen.

La selectividad es el cociente entre la capacidad de adsorción de dos componentes de una mezcla. La selectividad describe un equilibrio entre más de un componente.

La regenerabilidad de un adsorbente es la capacidad de mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de usos.

La cinética de transferencia de materia se relaciona directamente con la resistencia al transporte en las zonas interpartícula. En general, la velocidad del proceso de adsorción queda determinada por la difusión a través de la interfase partícula-disolución.



6. Síntesis.

Para la síntesis de los materiales nanoparticulados se han escogido las mejores condiciones reflejadas en los estudios de Xie y colaboradores desde 2011 hasta 2015.^{22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29}

| | Pm (g/mol) | masa (mg) | V (mL) | d (g/mL) | mmol | mM |
|---|----------------------|---------------------|---------------|-----------------|-------------|-----------|
| NaBH₄ | 37,8 | 7,6 | - | - | 0,2 | - |
| Se | 78,9 | 7,9 | - | - | 0,1 | - |
| Zn(Ac)₂·2H₂O | 219,5 | 439,0 | 100 | - | 2 | 20 |
| FeSO₄·7H₂O | 278,0 | 13,9 | 25 | - | 0,05 | 2 |
| MAA | 92,1 | - | 0,042 | 1,325 | 0,6 | - |
| | | | | | | |

Tabla 1 Cantidades estequiométricas de reacción.

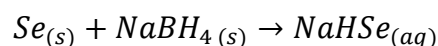
Se prepararon dos disoluciones “stock” de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O en 100 mL de agua (20 mM) y FeSO₄·7H₂O en 25 mL de H₂O (2 mM).

La síntesis del precursor NaHSe en disolución se realizó de la siguiente manera: se



Ilustración 23. Suspensión del producto de reacción

introdujo la cantidad apropiada de Se en polvo y de NaBH₄ en un matraz de corazón de 50 mL, con una barra agitadora, y tras purgar el matraz con una corriente de N₂ para eliminar el oxígeno, se añadieron 5 mL de agua desionizada. La disolución se volvía transparente, indicando la formación de NaHSe:



En un matraz de 2 bocas de 250 mL (una taponada con un septum), conectado a un condensador (taponado con un septum y con una aguja para trabajar en un sistema cerrado bajo flujo de N₂), se añadieron 55 mL de agua milli-Q, 20mL de



disolución acuosa 20 mM de $Zn(CH_3COO)_2$ y 2 mL de disolución acuosa 2 mM de $FeSO_4$.

La mezcla resultante se desgasificó burbujeando con nitrógeno durante 5 minutos y a continuación se agregaron 75 μ L de MAA con una pipeta automática de 20-200 μ L y se basificó mediante adición de una disolución acuosa de NaOH 2 M, con agitación vigorosa.

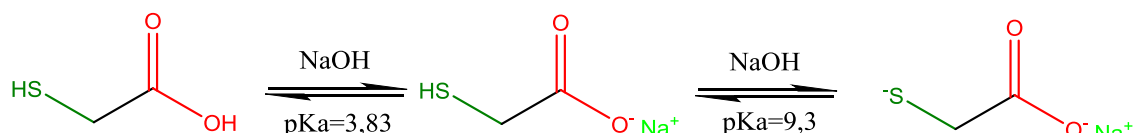


Ilustración 24 Equilibrio ácido / base del ácido mercaptoacético.

La mezcla de reacción se agitó durante 30 min bajo flujo de nitrógeno.

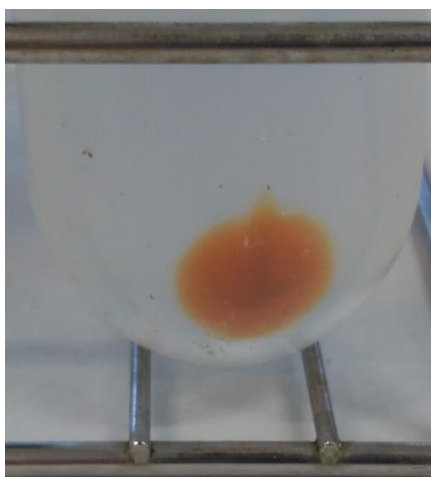


Ilustración 25 Producto de reacción centrifugado

Tras este tiempo, la disolución de NaHSe precursora se transfirió a través de una cánula a un matraz de 2 bocas de 250 mL.

Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo (100 °C) durante 3 h bajo flujo de nitrógeno. Tras dejar enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el producto de reacción se precipitó por adición de IPA (alcohol isopropílico), tornándose instantáneamente de color rosado *Ilustración 23*.

El precipitado se centrifugó quedando como la *Ilustración 25*, se lavó 3 veces con etanol y luego se secó durante la noche a vacío a temperatura ambiente.





6.1. Esquema de la Síntesis.

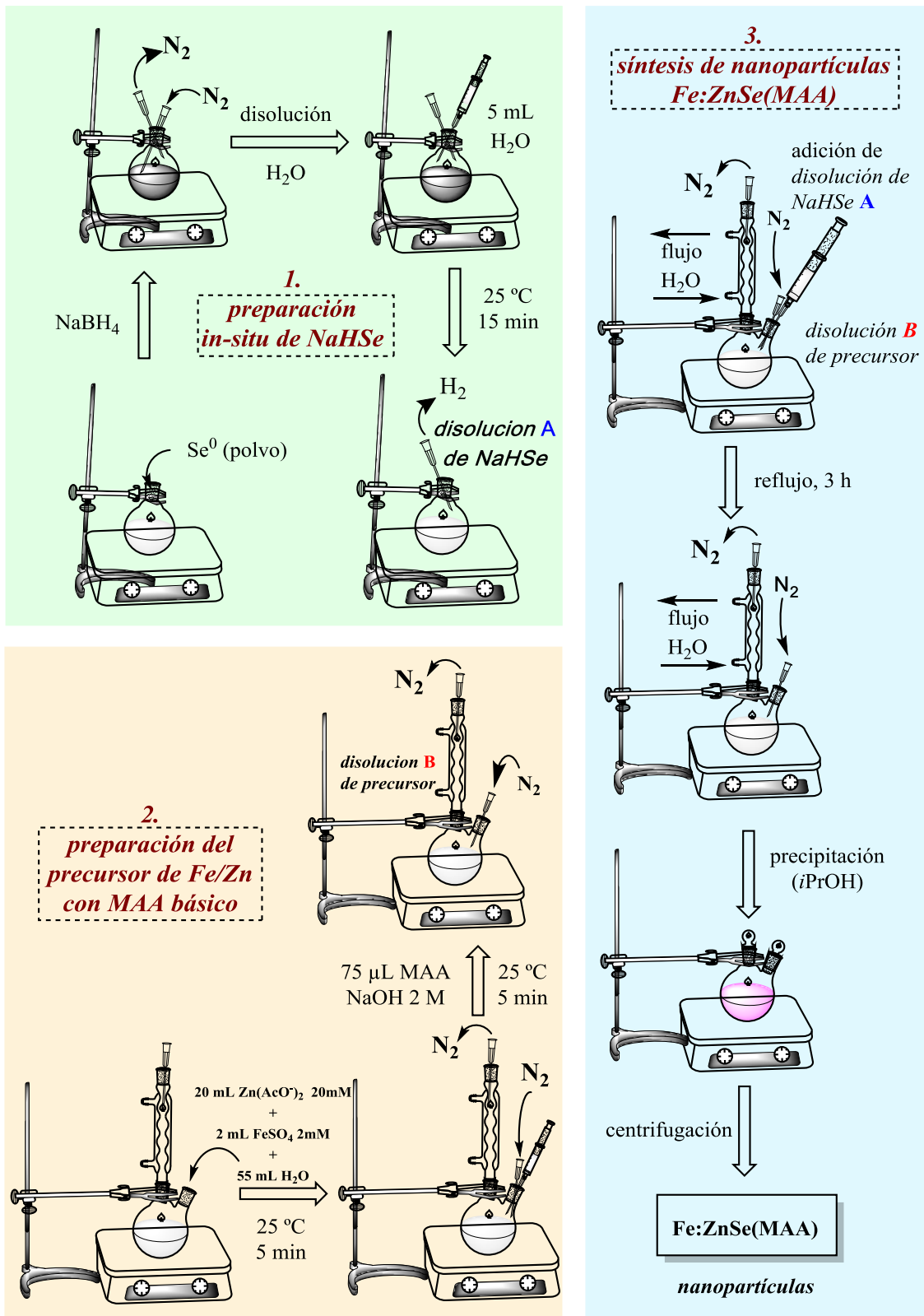


Ilustración 26 Esquema de la síntesis.



7. Resultados y discusión.

7.1. Resultados de espectroscopía UV-VIS.

Como las propiedades fotoquímicas de las nanopartículas están ligadas al tamaño de partícula, podemos comparar los espectros de absorción de las muestras sintetizadas con el espectro de las partículas sintetizadas por el grupo Xie y colaboradores.

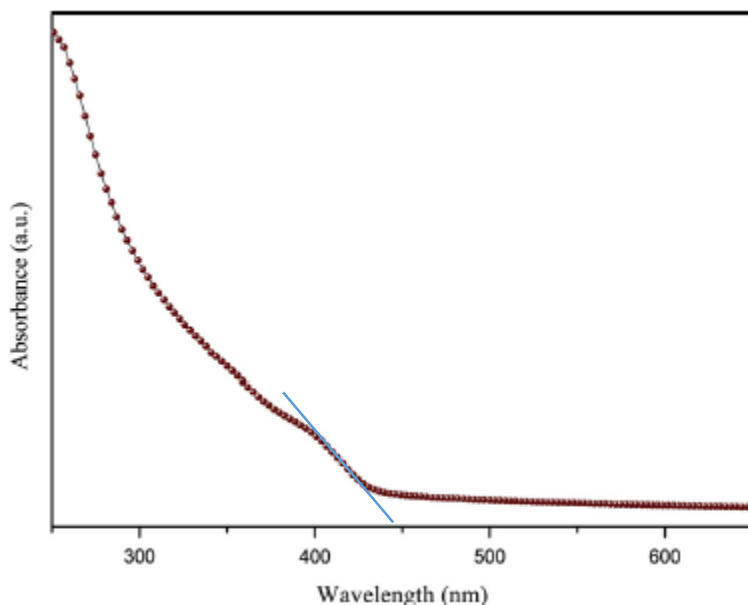


Ilustración 27 Espectro de absorción UV-VIS de QDs de Fe:ZnSe-MAA proporcionado por la bibliografía 29.

Como se puede observar, el espectro de absorción presenta un hombro a 400 nm y una alta absorción en la región UV. Se puede calcular el Band Gap de excitación con una “aproximación gráfica”, extrapolando la región lineal hasta el eje de abscisas. En este caso el E_g se corresponde a los 450 nm, que se corresponden con 2,7 eV.



En el espectro UV-VIS de las muestras, *Ilustración 28*, se observa un máximo de absorbancia a 322 nm y en el caso de la muestra MAM-2 un máximo a 220 nm y en la MAM-1 un hombro a esa longitud de onda. En MAM-2 el máximo de absorbancia se desplaza a la región ultra violeta (< 200 nm).

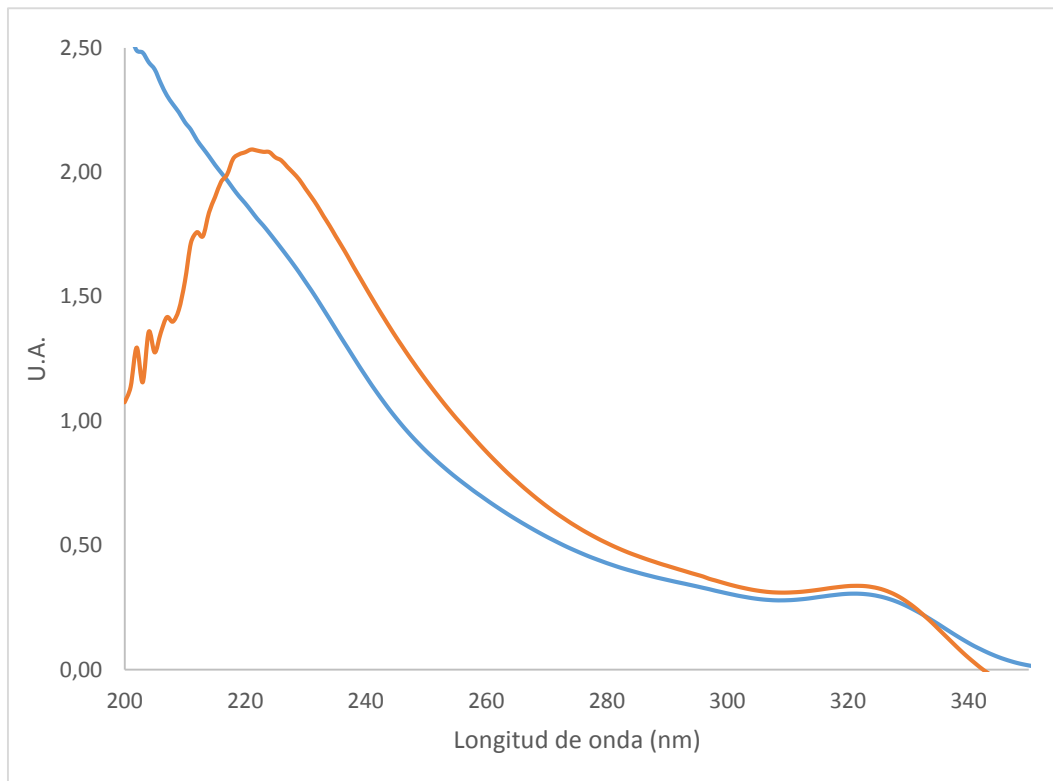


Ilustración 28 Espectro UV-VIS de las muestras MAM-1(azul) y MAM-2 (naranja).



Como se puede observar en la *Ilustración 29* la energía para la transición directamente permitida ($n = 1/2$) es de $E_g = 4,8 \text{ eV}$ para la muestra MAM-1 y de $E_g = 4,9 \text{ eV}$ para la muestra MAM-2.

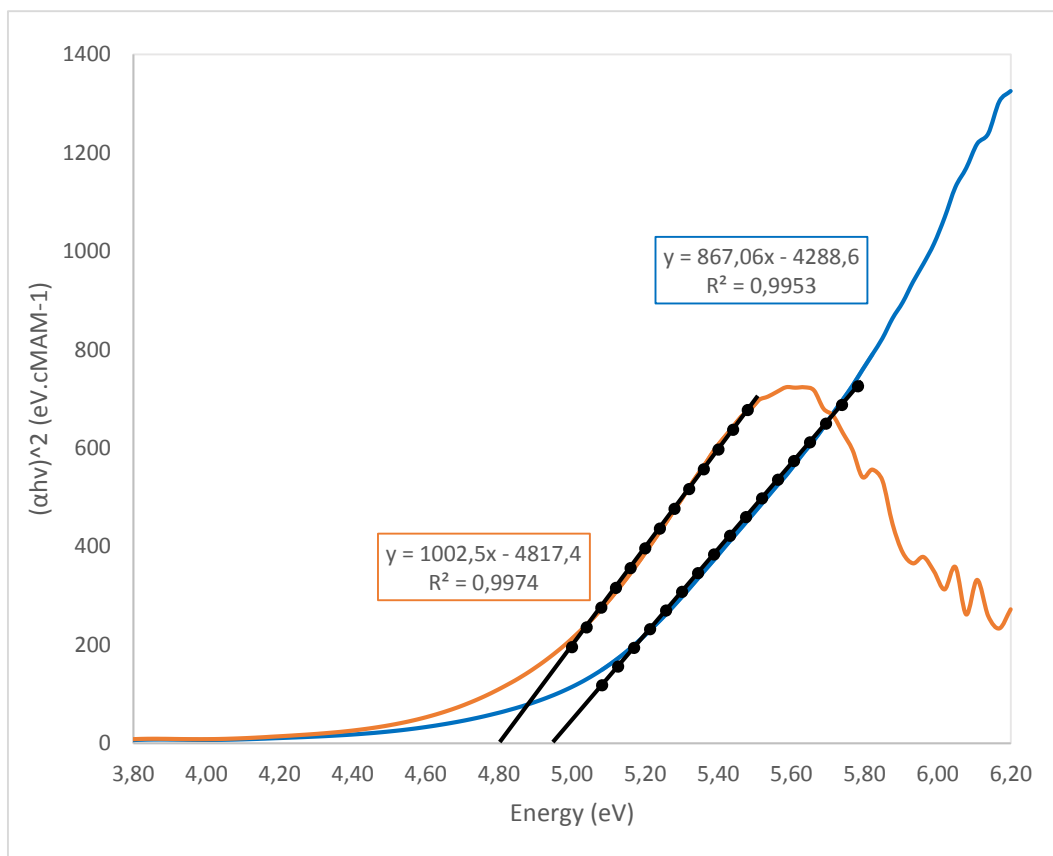


Ilustración 29 Método de Tauc sobre las muestras MAM-1 (azul) y la MAM-2 (naranja) para transiciones directamente permitidas $n=1/2$.



Para evaluar las transiciones permitidas indirectamente se representaron los datos utilizando $n = 2$ (*Ilustración 30*) obteniéndose unos valores de energía de $E_g = 3,5 \text{ eV}$ para la muestra MAM-1 y de $E_g = 3,6 \text{ eV}$ para la MAM-2.

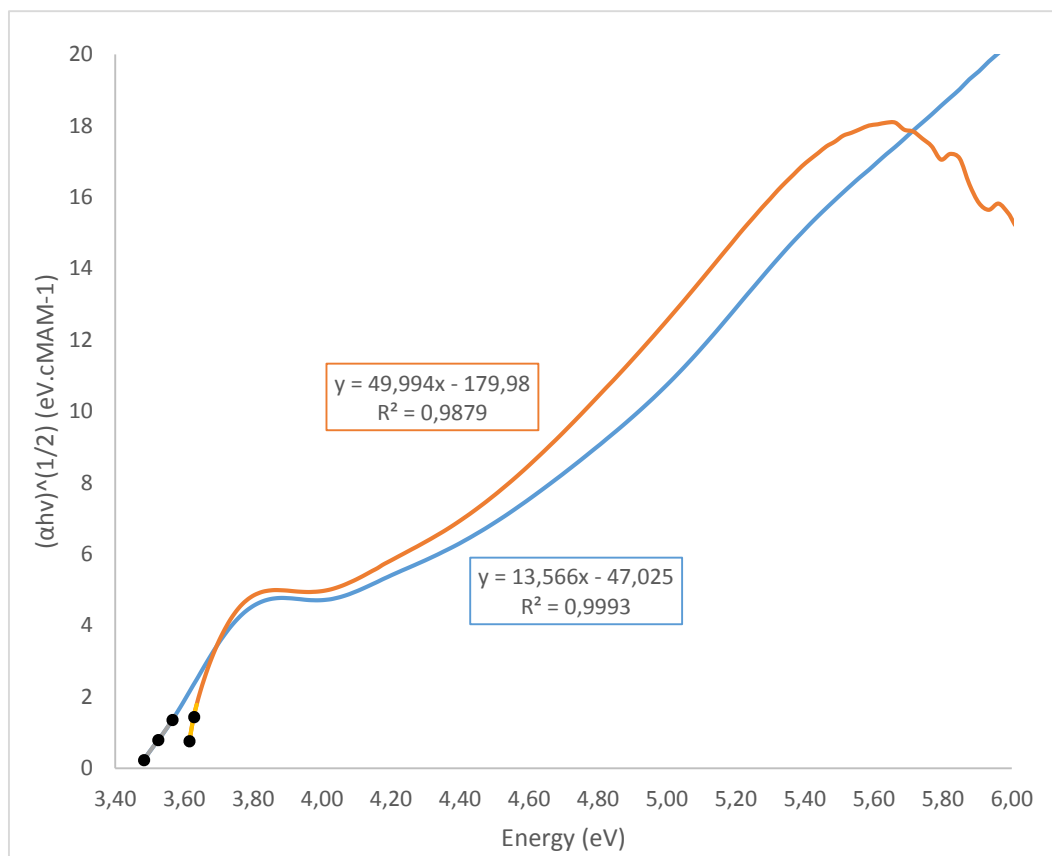


Ilustración 30 Método de Tauc sobre las muestras MAM-1 (*azul*) y la MAM-2 (*naranja*) para transiciones indirectamente permitidas $n=2$.



7.2. Resultados de FTIR.

Las nanopartículas de Fe:ZnSe-MAA obtenidas son solubles en agua, lo cual se debe a la presencia del ligando MAA. Para verificar esta hipótesis, se realizó espectrometría FTIR para estudiar la unión entre las nanopartículas de MAA y Fe:ZnSe.

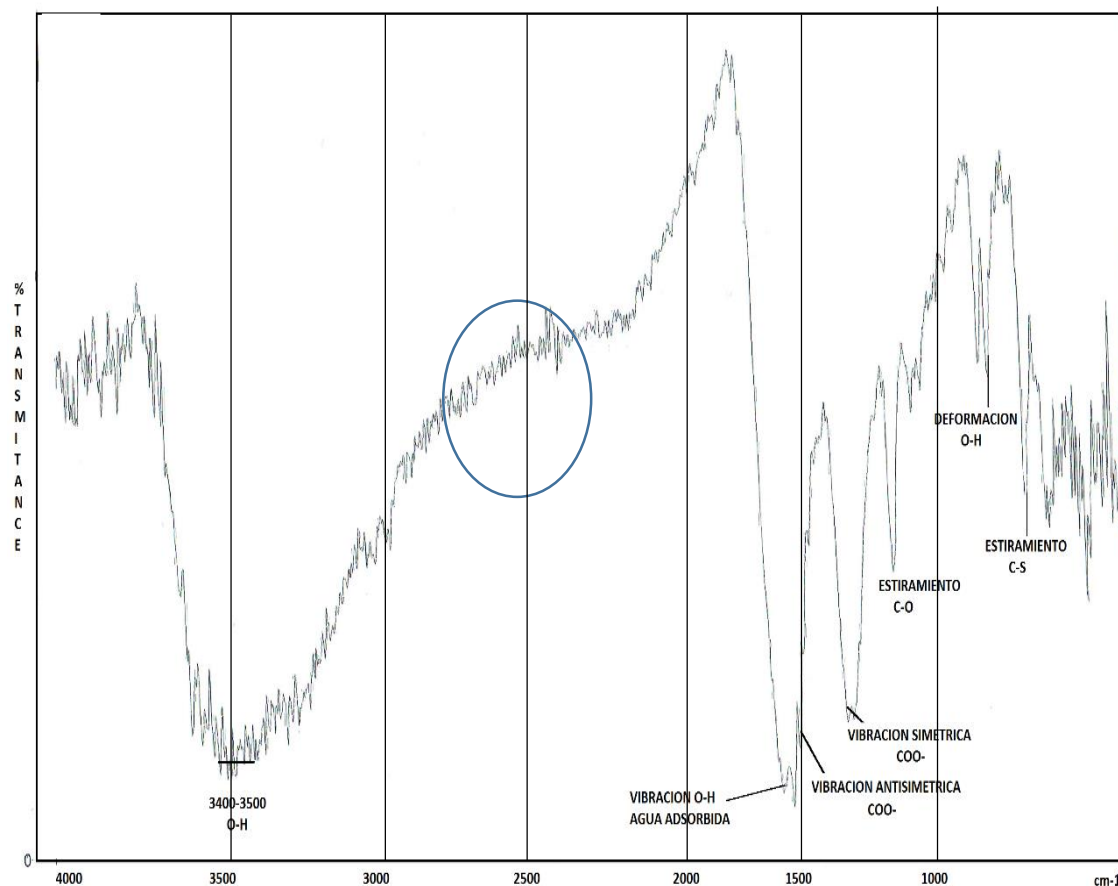


Ilustración 31 Espectro FTIR de la muestra MAM-1.

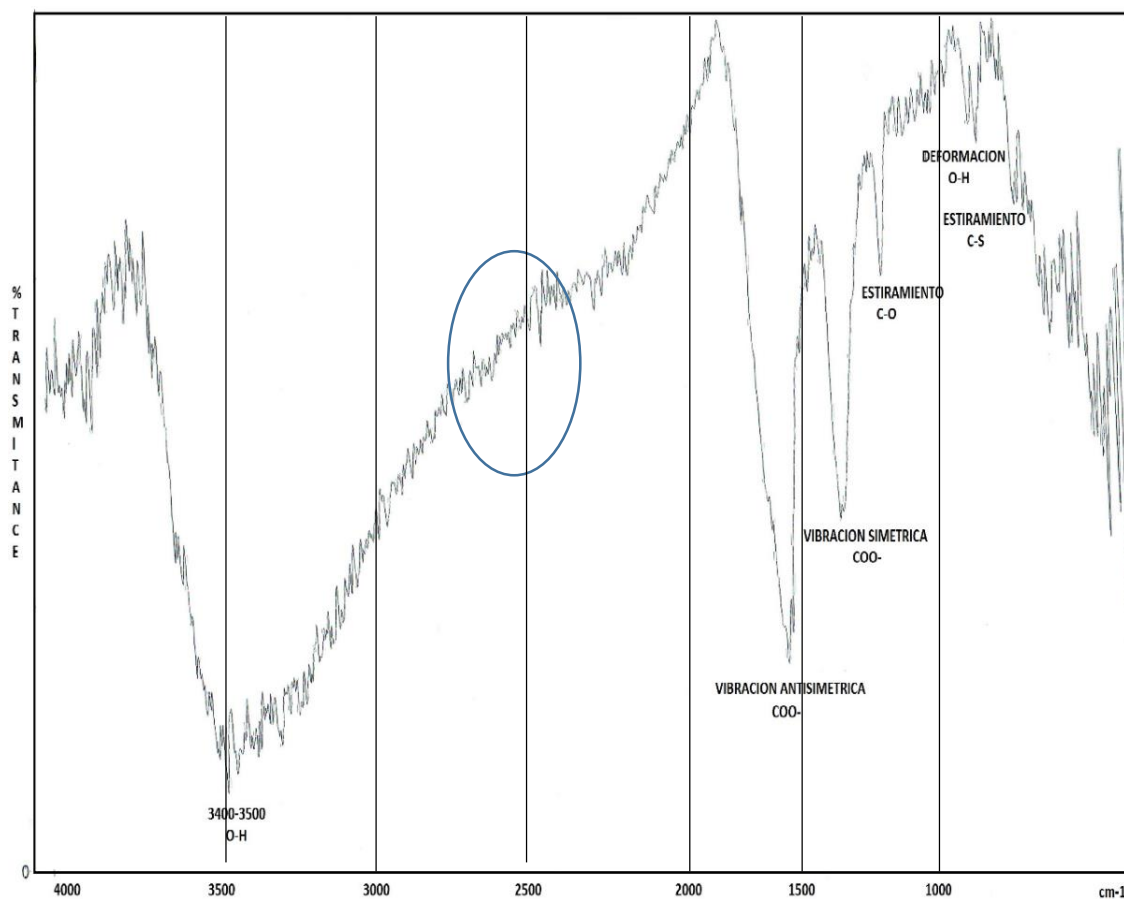


Ilustración 32 Espectro FTIR de la muestra MAM-2.

En los espectros de la *Ilustración 31* e *Ilustración 32* se pueden observar las mismas señales del espectro base, extraído del experimento de Xie y colaboradores. (*Ilustración 16*).

La *Ilustración 31* presenta una señal pronunciada a 1600 cm^{-1} debida a humedad presente en la muestra.

| Número de onda (cm^{-1}) | Vibración |
|-------------------------------------|--|
| 3400-3500 | O-H ($\nu_{\text{O-H}}$) |
| 869 | vibraciones de deformación ($\delta_{\text{O-H}}$) |
| 1578 | $\nu_{\text{antisimétricoCOO-}}$ |
| 1384 | $\nu_{\text{simétricoCOO-}}$ |
| 1644 | vibración de flexión ($\beta_{\text{O-H}}$) |
| 1228 | C-O ($\nu_{\text{C-O}}$) |
| 779 | C-S ($\nu_{\text{C-S}}$) |

Tabla 2 Señales de vibración presentes en las muestras.



7.3. Resultados de fluorescencia.

Para el análisis de fluorescencia se tomó como longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, observando una emisión a $\lambda_{\text{em}} = 425$ nm.

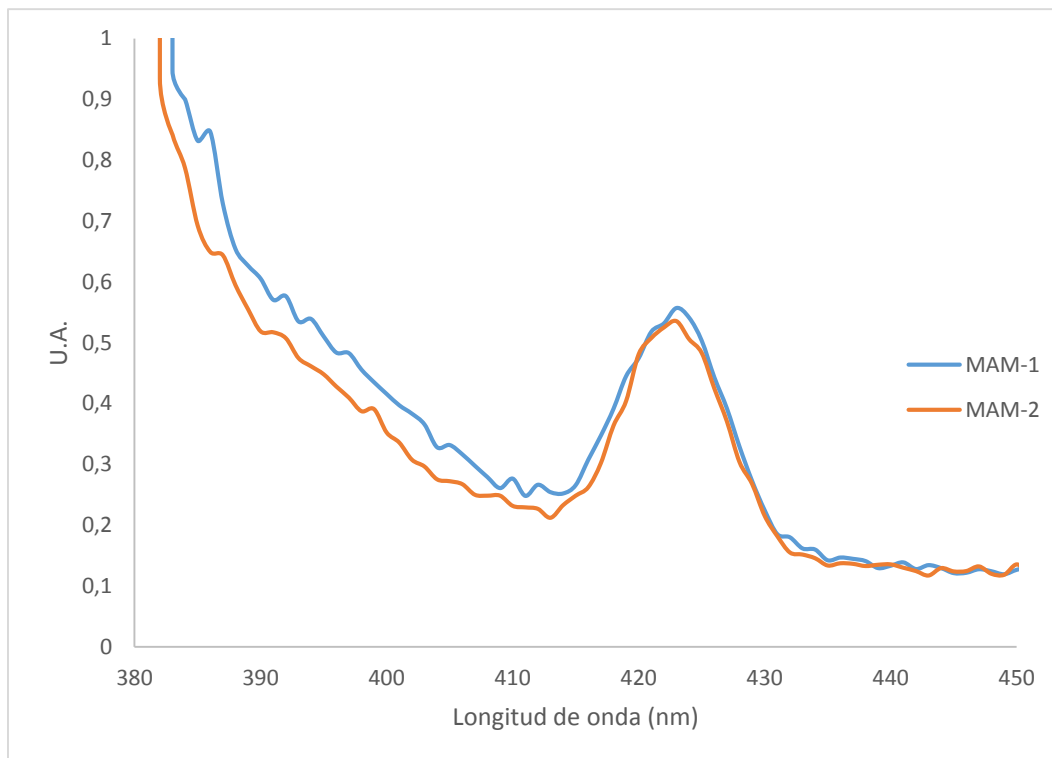


Ilustración 33 Espectro de fluorescencia de las muestras MAM-1 y MAM-2.

Como se observa en la *Ilustración 33* se muestra un pico de emisión a **425 nm**, resultado similar al encontrado en la bibliografía mostrado en la *Ilustración 34* 29.

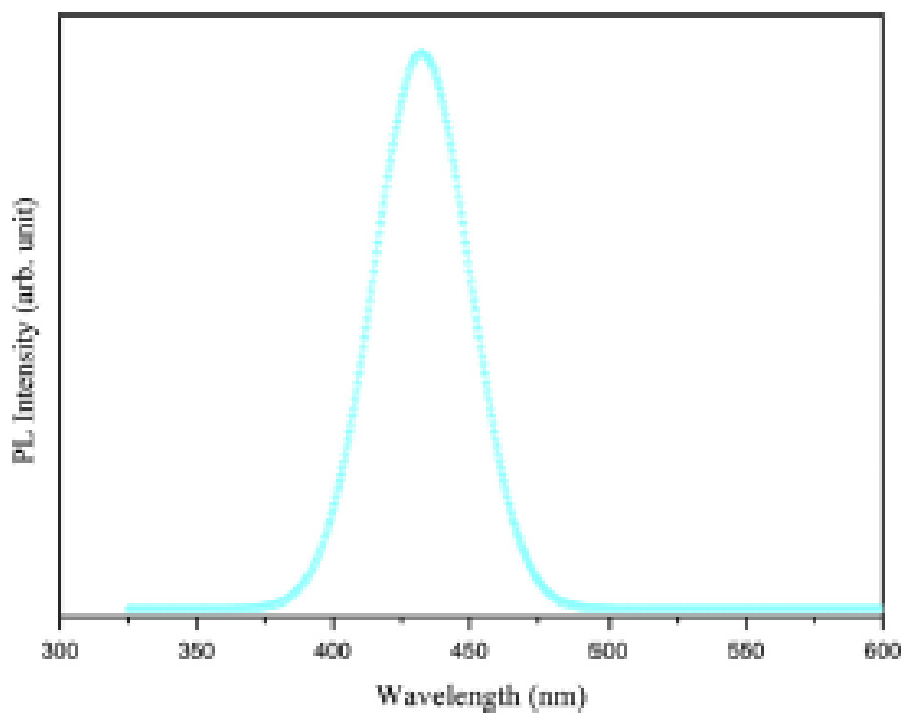


Ilustración 34 Espectro de fluorescencia reportado por el grupo de Xie y colaboradores.

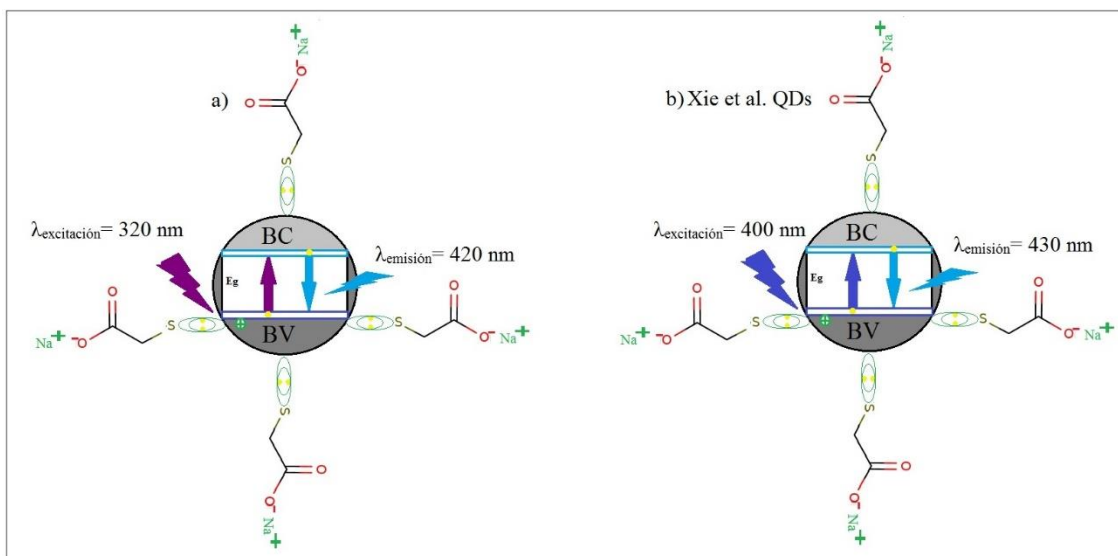


Ilustración 35 Representación del proceso de absorción/emisión en las partículas sintetizadas y las recogidas en el trabajo de Xie y colaboradores.



7.4. Resultados de DRX.

La DRX-P fue llevada a cabo con un difractómetro Siemens D5000 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,541874 \text{ \AA}$), con un monocromador secundario de grafito y un detector de centelleo. Este equipo se encuentra en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI).

Para adquirir una visión de las propiedades cristalográficas (estructura cristalina, pureza de fase, tamaño de cristal promedio, parámetro de red, tensión de red, y densidad de dislocación) de los productos obtenidos, se realizó análisis de difracción de rayos X (DRX).

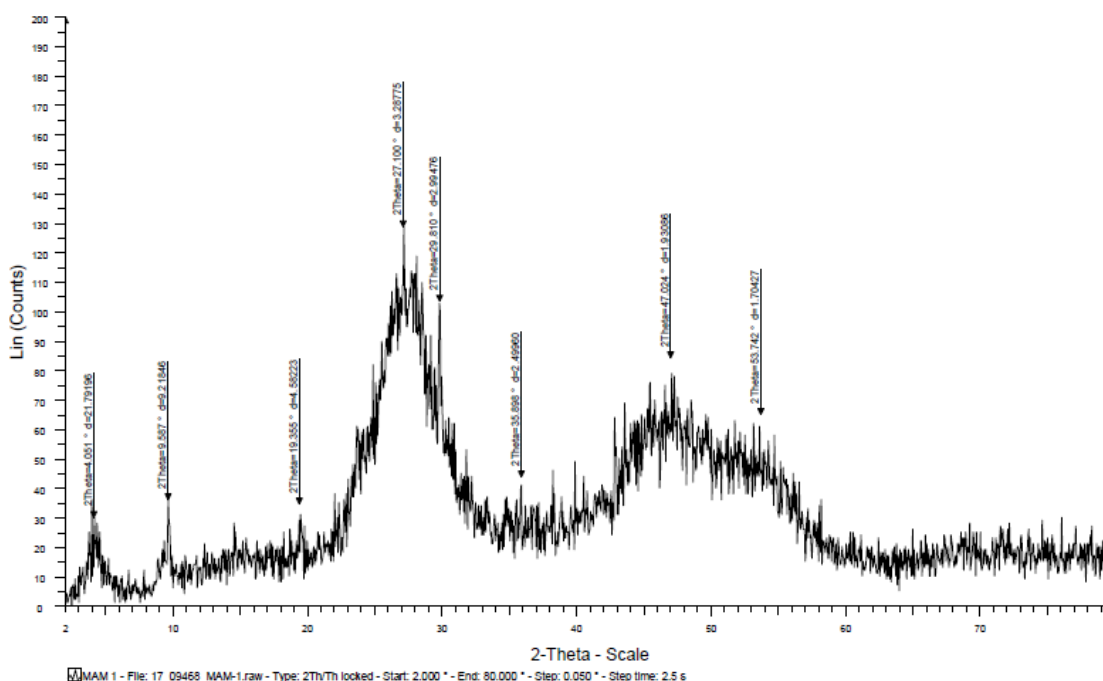


Ilustración 36 DRX de la muestra MAM-1 con señales: $2\theta=4,051^\circ$ y $d=21,79196$; $2\theta=9,587^\circ$ y $d=9,21846$; $2\theta=19,355^\circ$ y $d=4,58223$; $2\theta=27,100^\circ$ y $d=3,28775$ (111); $2\theta=29,810^\circ$ y $d=2,9976$; $2\theta=35,898^\circ$ y $d=2,49960$; $2\theta=47,024^\circ$ y $d=1,93086$ (220); $2\theta=53,742^\circ$ y $d=1,70427$ (311).

En el espectro de DRX obtenido experimentalmente para la muestra de material MAM-1, (*Ilustración 36*) se observan las mismas señales que en el espectro extraído de la bibliografía (*Ilustración 20*), lo cual sugiere que la estructura obtenida es la correcta.



Además, se observan otras señales menos intensas que pueden provenir de otra fase ligeramente distinta. Esta hipótesis se estudiará mediante las imágenes SEM de la [sección 7.6](#).

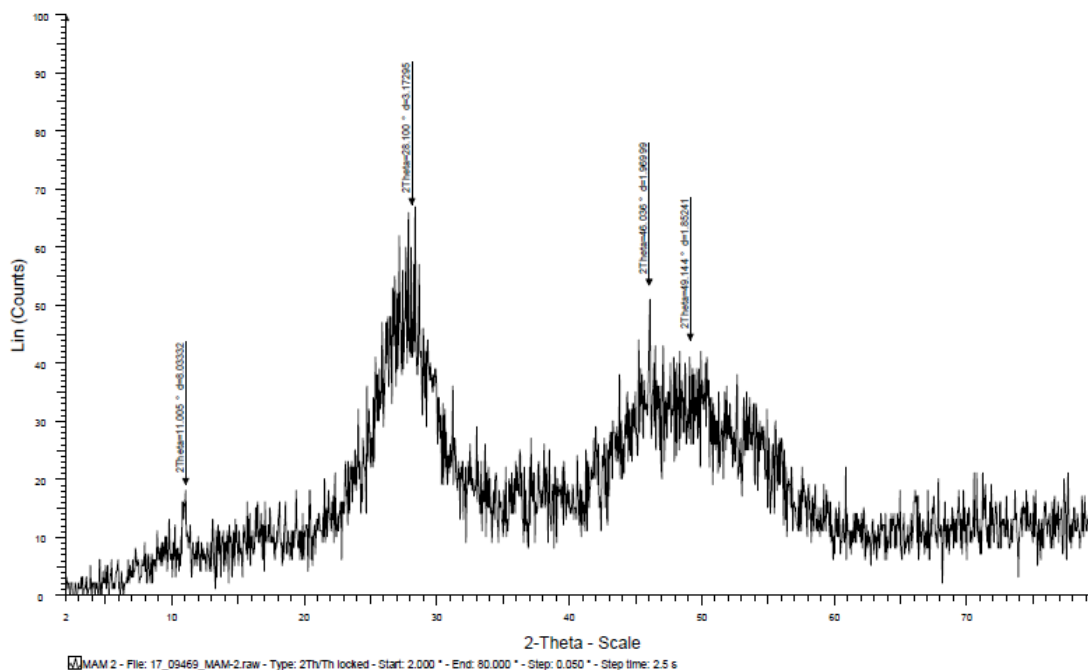


Ilustración 37 DRX de la muestra MAM-2 con señales: $2\theta=11,005^\circ$ y $d=8,03332$; $2\theta=28,100^\circ$ y $d=3,17295$ (111); $2\theta=46,036^\circ$ y $d=1,96999$ (220); $2\theta=49,144^\circ$ y $d=1,85241$.

En el espectro DRX de la muestra MAM-2 ([Ilustración 37](#)) se observan dos de los planos correspondientes a la estructura blenda, (111) y (220). Aunque la forma del espectro es la misma que la de la [Ilustración 20](#), el pico correspondiente al plano (311) no se puede diferenciar debido al ruido.

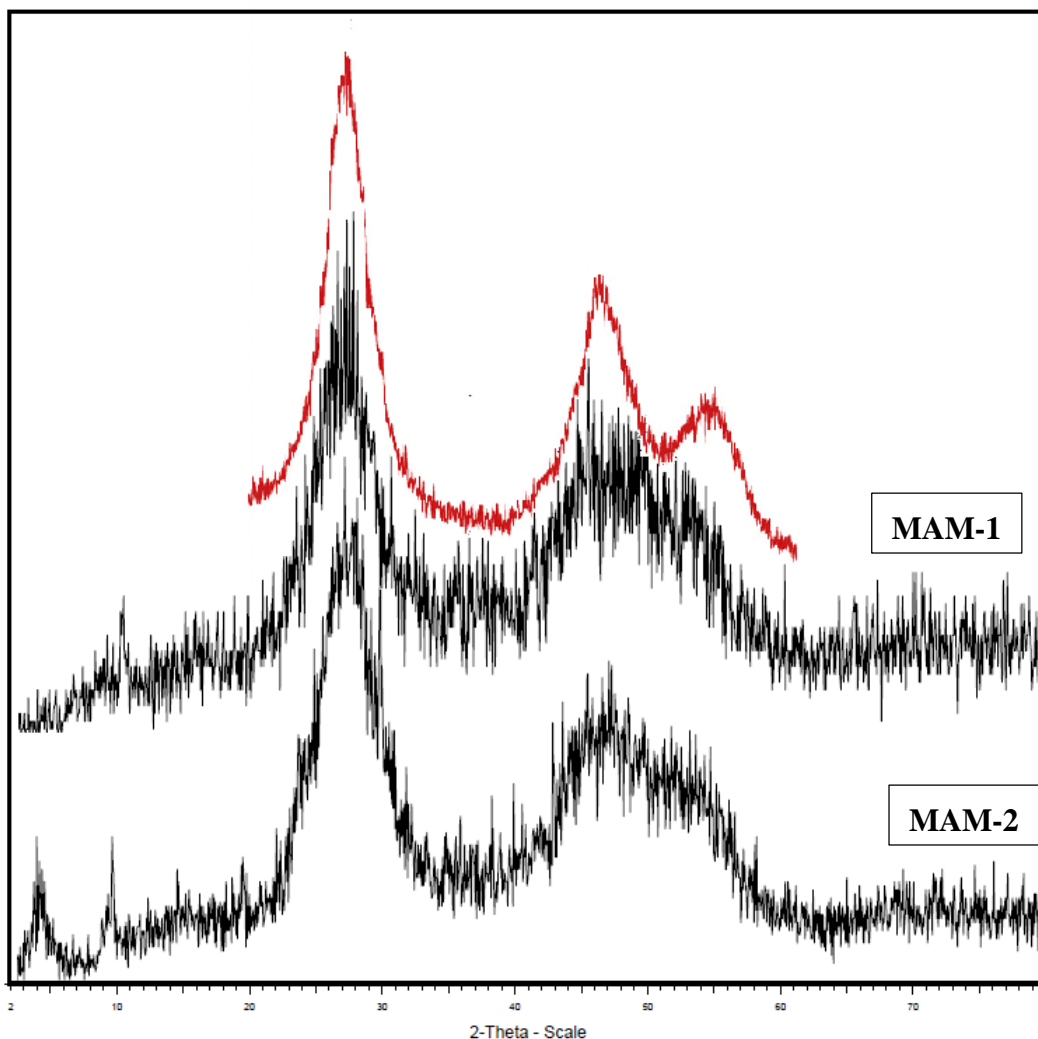


Ilustración 38 Superposición de los dos espectros de DRX obtenidos en el laboratorio (negro) y el espectro base de la bibliografía (rojo).²⁹

Se puede decir que ambas muestras tienen un difractograma similar al reportado por Xie y colaboradores. Aunque las muestras presentan mucho ruido como para poder asegurar que son la única estructura presente en la muestra.



7.5. Resultados de FRX.

Se han llevado a cabo empleando un espectrómetro de FRX S4 Pioneer de dispersión de longitud de onda BRUKER-NONIUS que se encuentra en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI). Los resultados se expresan en % sobre óxidos.

| | MAM-1 | MAM-2 | Media | STDEV |
|------------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | % | % | % | % |
| ZnO | 29,7 | 36,8 | 33,25 | 5,02 |
| Na ₂ O | 23,5 | 14,8 | 19,15 | 6,15 |
| SO ₃ | 22,3 | 16,7 | 19,50 | 3,96 |
| SeO₂ | 20,5 | 24,1 | 22,30 | 2,55 |
| Fe₂O₃ | 0,66 | 1,0 | 0,83 | 0,24 |
| SiO ₂ | 0,43 | 1,7 | | |
| CaO | 0,22 | 0,84 | | |
| CuO | 0,054 | 0,005 | | |
| Al ₂ O ₃ | 0,003 | 0,98 | | |

Tabla 3 Composición de las muestra, su media para cada elemento y su Desviación estándar (STDEV).

Como se muestra en la **Tabla 3**, la proporción entre el sodio (proveniente de NaBH₄ utilizado para la reducción del Se⁰ → Se²⁻ y del NaOH utilizado para basificar el medio) y el azufre (proveniente del FeSO₄ y del MAA) es similar. *Ilustración 41*

La afinidad del Zn²⁺ con el S²⁻ es mayor que con el Se²⁻, así se encuentra en la naturaleza principalmente. Por tanto, es probable que en la estructura iónica se encuentren iones S²⁻ como impureza. Además, el recubrimiento del cristal se encuentra en su forma básica conjugada, justificando su presencia en el análisis.

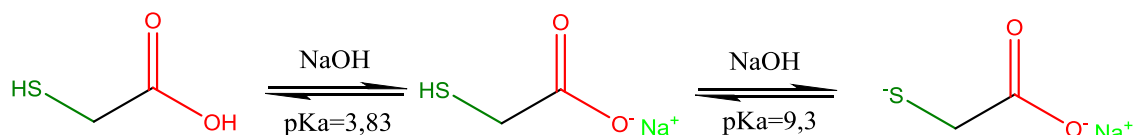


Ilustración 39 Equilibrio ácido/base del ácido mercaptoacético.

Por tanto la proporción de Na/S tiene que ver con la conjugación del MAA básico.

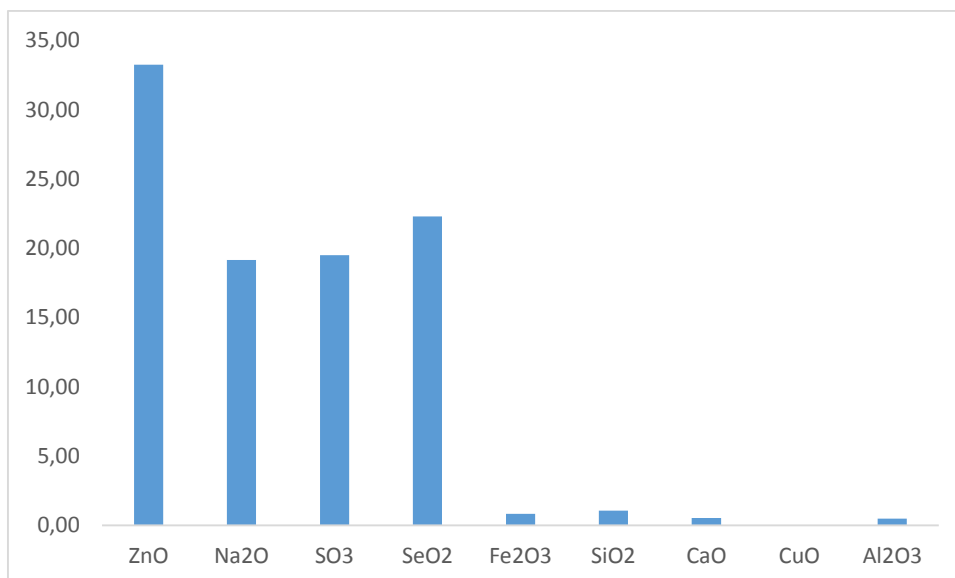


Ilustración 40 Especiación media obtenida por espectroscopia de fluorescencia de rayos X de las muestras MAM-1 y MAM-2.

La mayor proporción de Zn se justifica con una adición superior de este elemento para fomentar un superficie catiónica (*Ilustración 11D*).

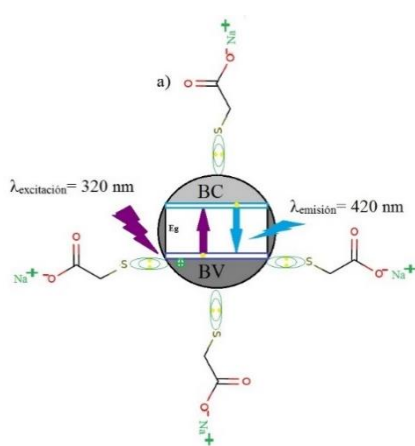


Ilustración 41 Representación del cristal de Fe:ZnSe-MAA.



7.6. Resultados de microscopía SEM.

Se realizó SEM utilizando el microscopio JEOL JSM 6400 Unidad de Microscopía (UM) del SAI.

Las imágenes SEM permiten ver el crecimiento de cristales a nivel macroscópico. Se pueden observar mezclas de morfologías con la misma estructura interna, como en una de las muestras (MAM-1) sintetizadas en la cual su difractograma, mostrado en la [sección 7.4](#), muestra el mismo patrón de difracción que la otra muestra (MAM-2).

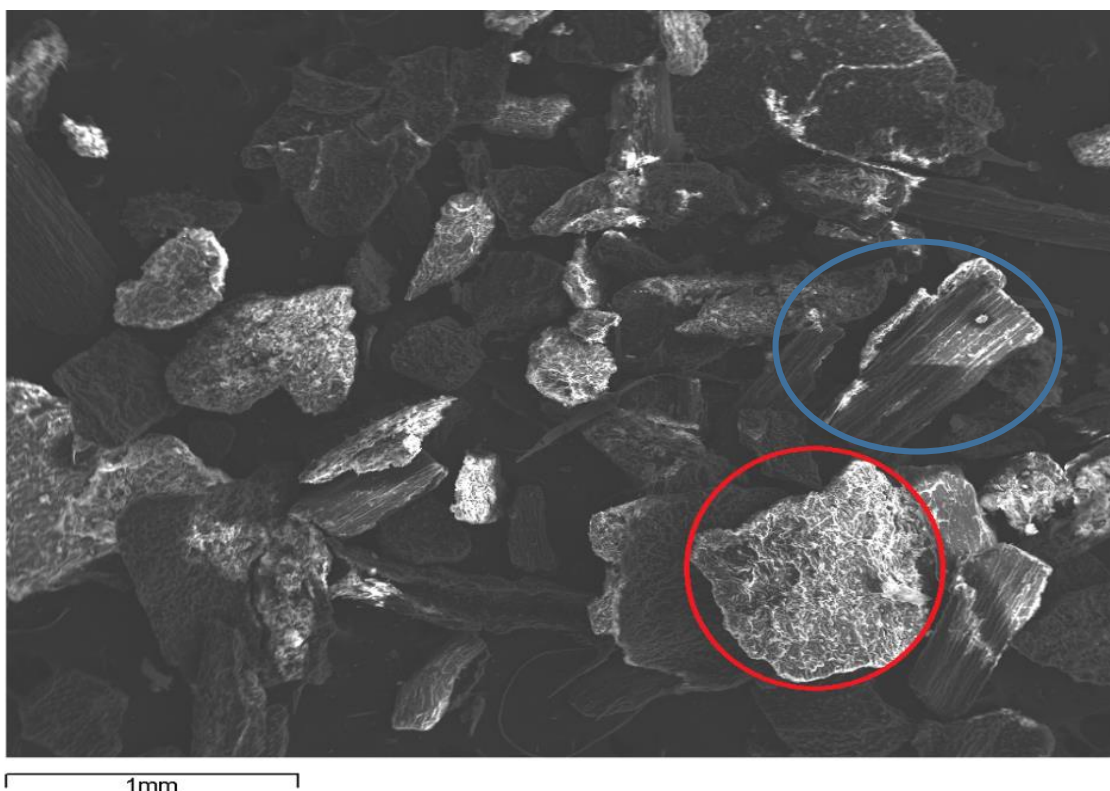


Ilustración 42 Imagen SEM de la muestra MAM-1-(Tiempo de vida (s): 100,00; Tiempo real (s): 114.68; Detector: Sílice; Ventana: SATW; Inclinación (°): 0,0; Elevación (°): 30.0; Azimut (°): 0,0; Magnificación: 30 X; Voltaje de aceleración (kV): 20.00; Tiempo de procesamiento: 5) - con un ejemplo de cada morfología señalado.

Como se puede observar en la [Ilustración 42](#), las partículas muestran dos morfologías distintas, las partículas que se observan superan significativamente el tamaño “nano” y su superficie es totalmente porosa.

Algunos cristales no muestran ningún patrón de crecimiento (**rojo**) y otros muestran claramente sus bordes de crecimiento (**azul**).

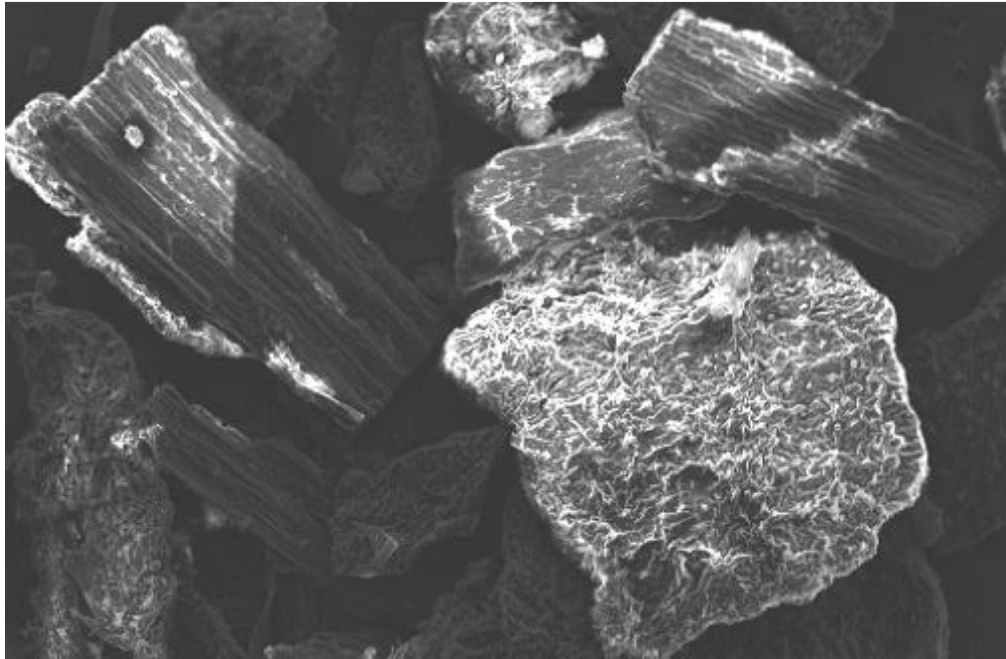


Ilustración 43 Enfoque de dos grupos de cristales según su morfología.

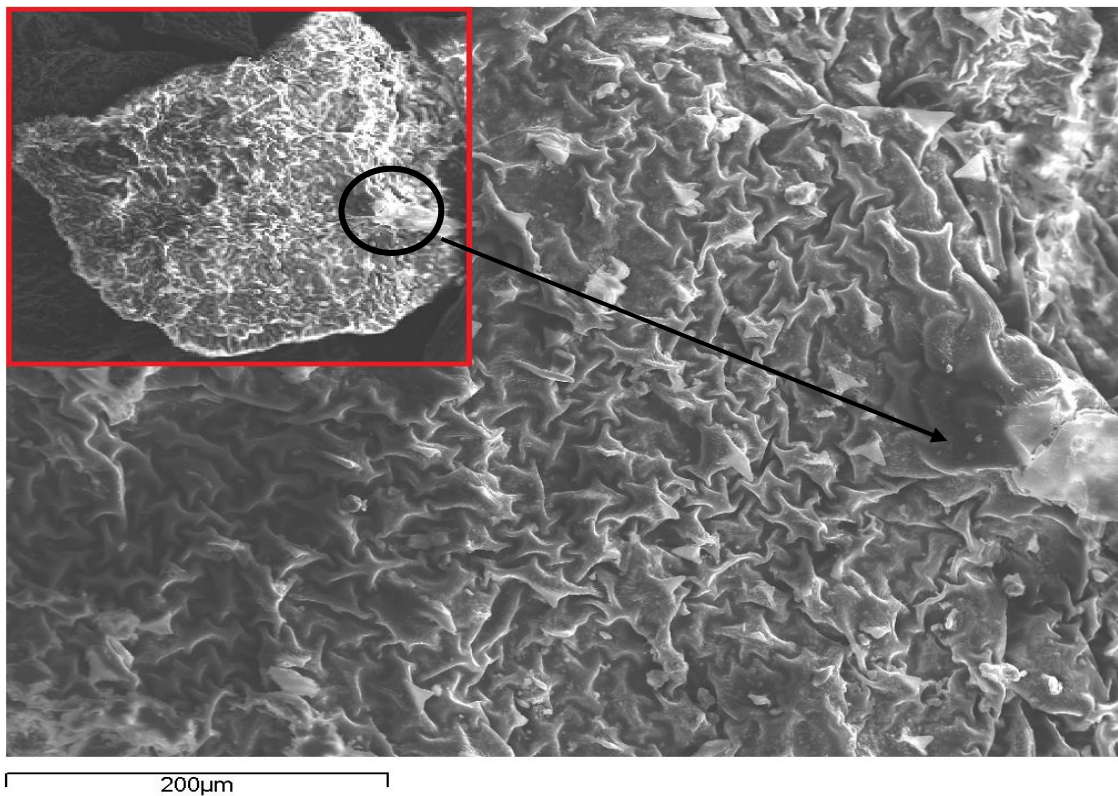


Ilustración 44 Imagen SEM de la muestra MAM-1-(Tiempo de vida (s): 100,00; Tiempo real (s): 114.68; Detector: Sílice; Ventana: SATW; Inclinación (°): 0,0; Elevación (°):



30.0; Azimut (°): 0,0; Magnificación: 200 X; Voltaje de aceleración (kV): 20.00; Tiempo de procesamiento: 5) ampliación de la partícula seleccionada en la **Ilustración 42**.

La imagen en la **Ilustración 44** está enfocada sobre la partícula seleccionada, y permite ver la rugosidad de la superficie que es un crecimiento escalonado del cristal formando irregularidades en la superficie.

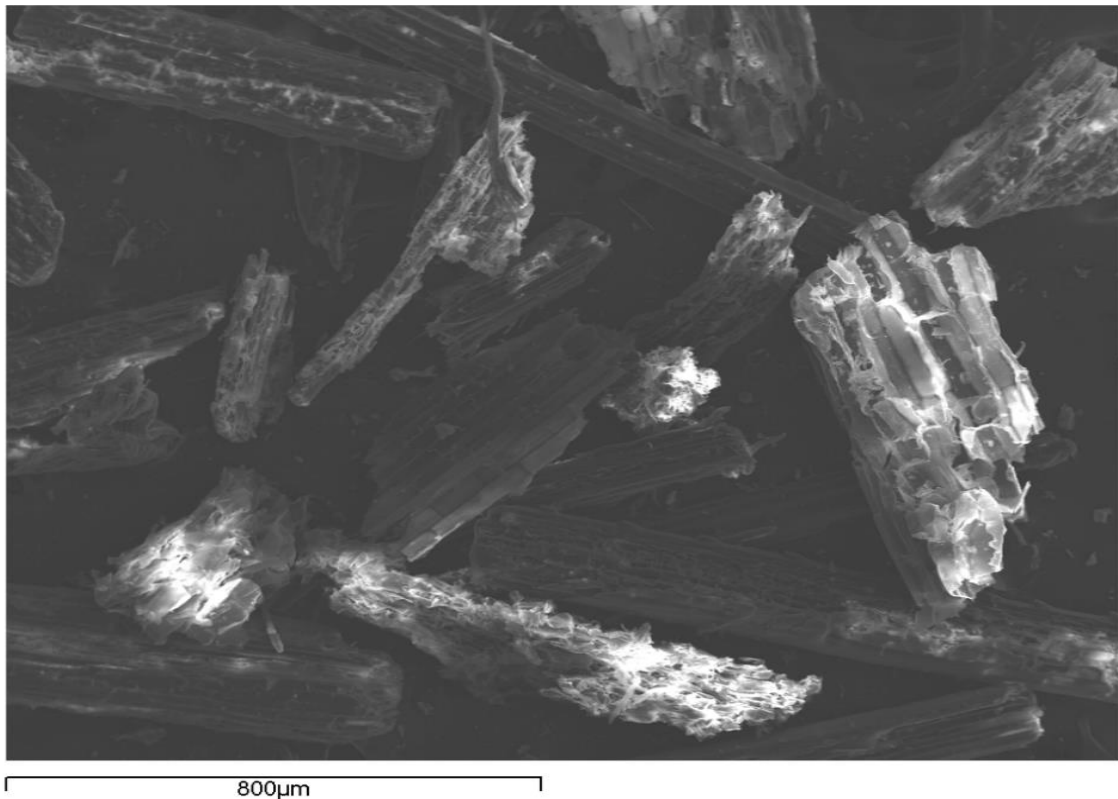


Ilustración 45 Imagen SEM de la muestra MAM-2 – (Tiempo de vida (s): 100,00; Tiempo real (s): 114.68; Detector: Sílice; Ventana: SATW; Inclinación (°): 0,0; Elevación (°): 30.0; Azimut (°): 0,0; Magnificación: 70 X; Voltaje de aceleración (kV): 20.00; Tiempo de procesamiento: 5).

Como se puede observar, se diferencian los bordes por los que crece el cristal. Este crecimiento formó partículas alargadas con una morfología bastante uniforme.



7.6.1. Estimación del tamaño de partícula.

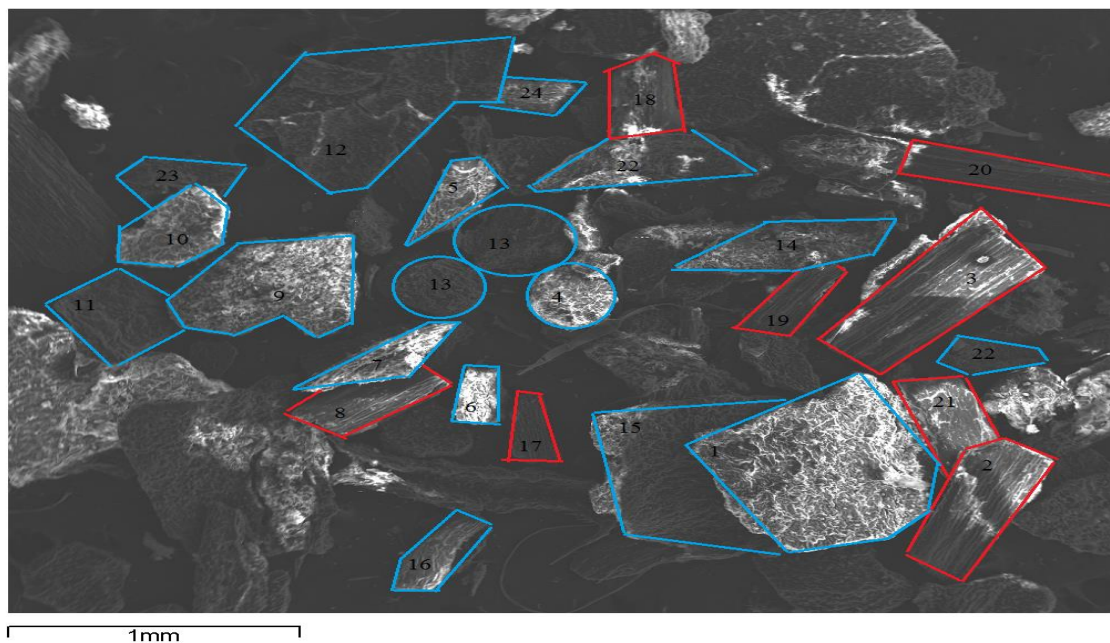


Ilustración 46 Áreas estimadas (mm^2) de las partículas marcadas en azul y en rojo en función de cada morfología de la muestra MAM-1.

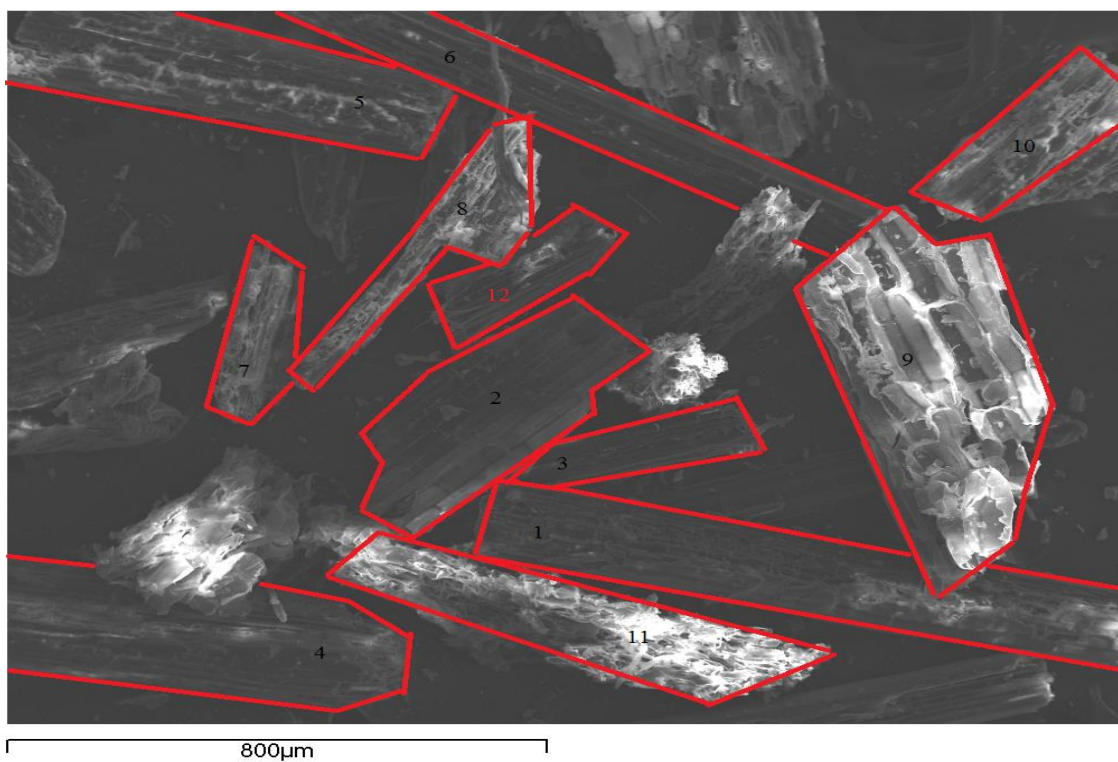


Ilustración 47 Áreas estimadas (mm^2) de las partículas marcadas en rojo de la muestra MAM-2.



| MAM-1 | | MAM-1 | | MAM-2 | |
|-----------|--------------------------|----------------|--------------------------|--------------|--------------------------|
| Partícula | Áreas (mm ²) | Partícula | Áreas (mm ²) | Partícula | Áreas (mm ²) |
| 1 | 0,43 | 13 | 0,23 | 1 | 0,14 |
| 24 | 0,05 | 12 | 0,45 | 2 | 0,11 |
| 23 | 0,11 | 11 | 0,13 | 3 | 0,04 |
| 22 | 0,18 | 10 | 0,13 | 4 | 0,12 |
| 21 | 0,11 | 9 | 0,21 | 5 | 0,12 |
| 20 | 0,13 | 8 | 0,09 | 6 | 0,09 |
| 19 | 0,09 | 7 | 0,06 | 7 | 0,03 |
| 18 | 0,09 | 6 | 0,04 | 8 | 0,06 |
| 17 | 0,04 | 5 | 0,12 | 9 | 0,17 |
| 16 | 0,08 | 4 | 0,07 | 10 | 0,06 |
| 15 | 0,57 | 3 | 0,28 | 11 | 0,09 |
| 14 | 0,19 | 2 | 0,19 | 12 | 0,03 |
| | Media | 0,169 | | Media | 0,090 |
| | STDEV | ± 0,139 | | STDEV | ± 0,046 |

Tabla 4 Áreas estimadas de las partículas y la desviación estándar (STDEV).

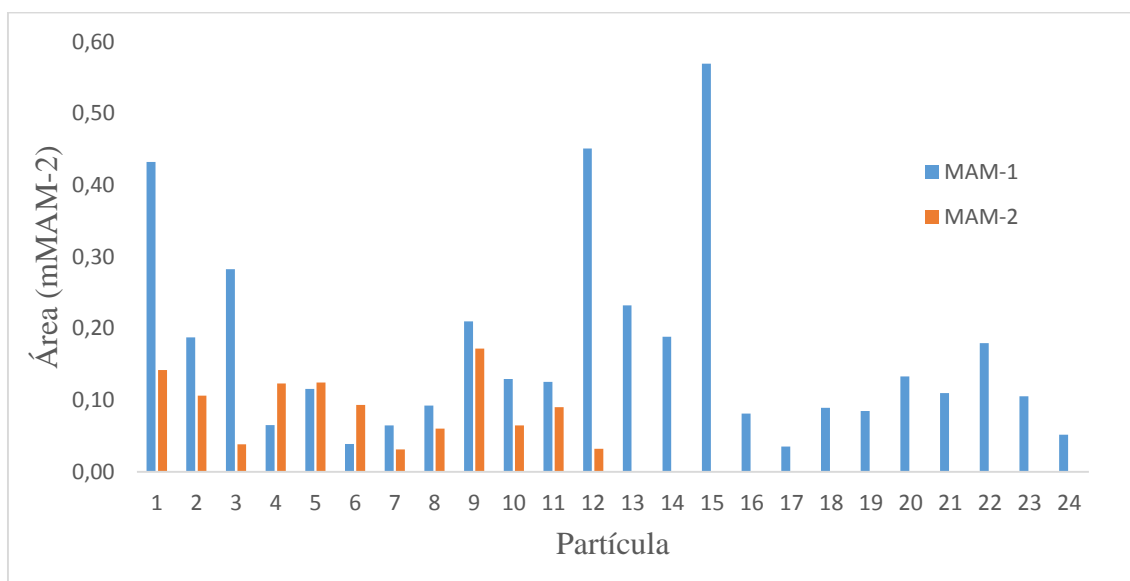


Ilustración 48 Representación de los tamaños estimados de partícula de ambas muestras MAM-1 y MAM-2.



Tanto la muestra MAM-1 como la muestra MAM-2 muestran tamaños muy heterogéneos. Aunque el tamaño de partícula corresponde a un cristal de gran tamaño, la prueba de fluorescencia mostró una señal característica de la presencia de QDs que puedan estar sobre la superficie depositados aunque no se observen directamente.

7.7. Resultados de adsorción.

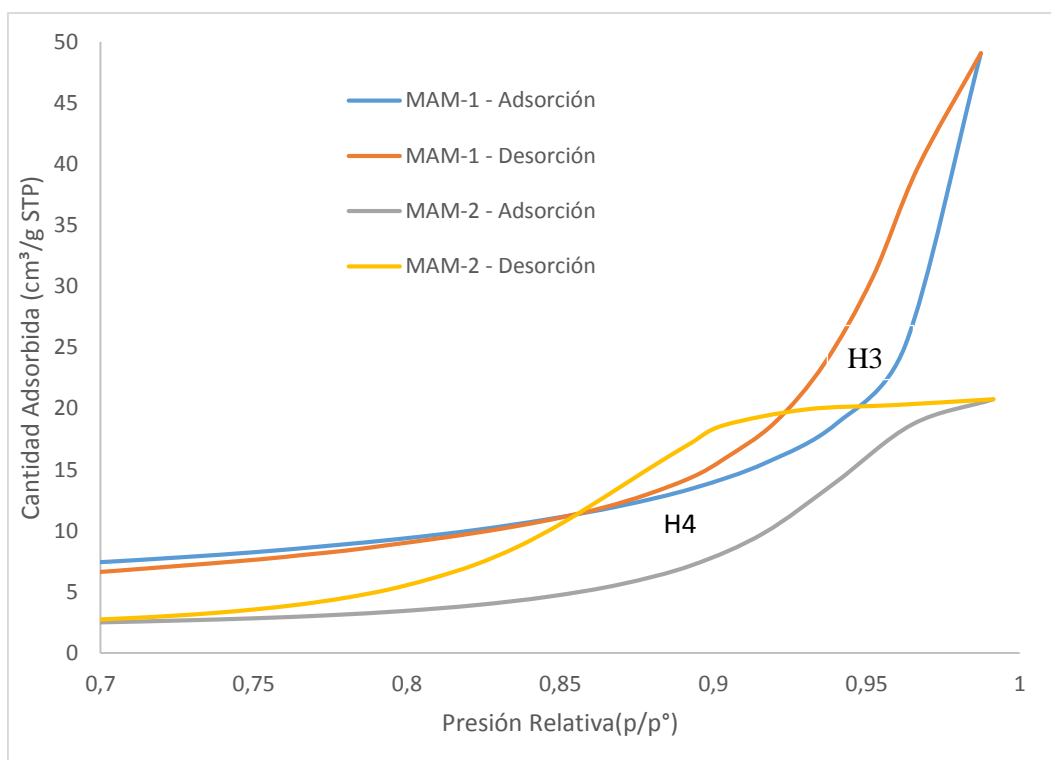


Ilustración 49 Isotherma de adsorción/desorción de N_2 los compuestos MAM-1 y MAM-2 en condiciones estándar (STP), 273K de temperatura y 1 atm de presión. Se indica el tipo de histéresis *Ilustración 22*.

La *Ilustración 49* muestra las isothermas de ambos compuestos, MAM-1 y MAM-2, en los cuales se observan las curvas de histéresis en la zona de presiones relativas altas. Ambas isothermas son de tipo IV (*Ilustración 21*) y las curvas de histéresis son de tipo H4 (*Ilustración 22*). Este perfil sugiere un proceso de fisisorción sobre una superficie mesoporosa, con *formación de una multicapa de adsorbato asociada con condensación capilar en los mesoporos y formación de agregados de las partículas*. La parte inicial de la isoterma se atribuye habitualmente a la adsorción multicapa sobre la monocapa inicial.³⁰



El perfil de histéresis observado sugiere poros estrechos, con estructura interna irregular, típicos de materiales mesoporosos.³¹

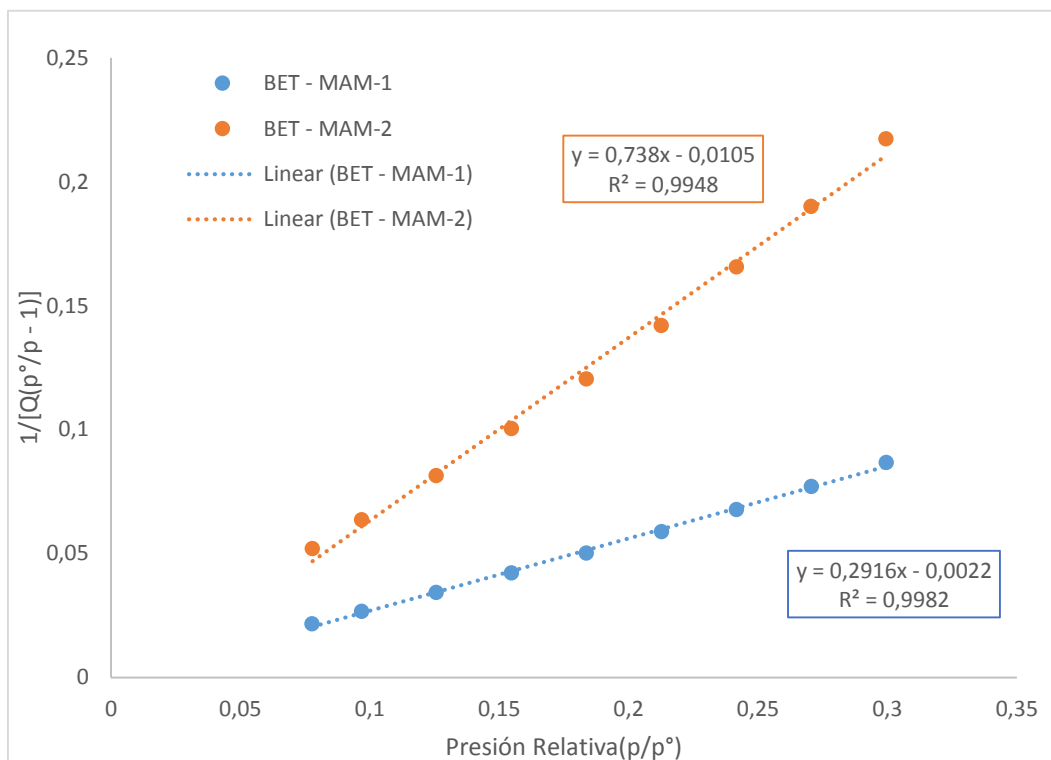


Ilustración 50 Modelo BET linealizado.

A partir del análisis de la isoterma BET (linealizada en la *Ilustración 50*), que considera la formación de multicapas (la primera quimisorbida y las restantes fisorbidas) sobre una superficie heterogénea, se han obtenido superficies de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ para MAM-1 and $6 \text{ m}^2/\text{g}$ para MAM-2, a comparar con $94 \text{ m}^2/\text{g}$ para MAM-1 y $40 \text{ m}^2/\text{g}$ para MAM-2 según el modelo de Langmuir que, entre otras simplificaciones, considera un proceso de quimisorción en monocapa sobre una superficie homogénea. S_{BET} está dentro del orden de magnitud para ambas sustancias (MAM-1 y MAM-2).

Los volúmenes de adsorción de monocapa (V_m) medidos fueron $0,030 \text{ cm}^3/\text{g}$ para MAM-1 y $0,025 \text{ cm}^3/\text{g}$ para MAM-2. Los volúmenes de desorción de monocapa (V_m) medidos fueron $0,046 \text{ cm}^3/\text{g}$ para MAM-1 y $0,031 \text{ cm}^3/\text{g}$ para MAM-2. Estos valores concuerdan con la histéresis observada y sugieren el mismo tipo de interacción entre N_2 y las partículas M.



7.7.1. Modelos matemáticos de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) y de Dollimore-Heal (DH).

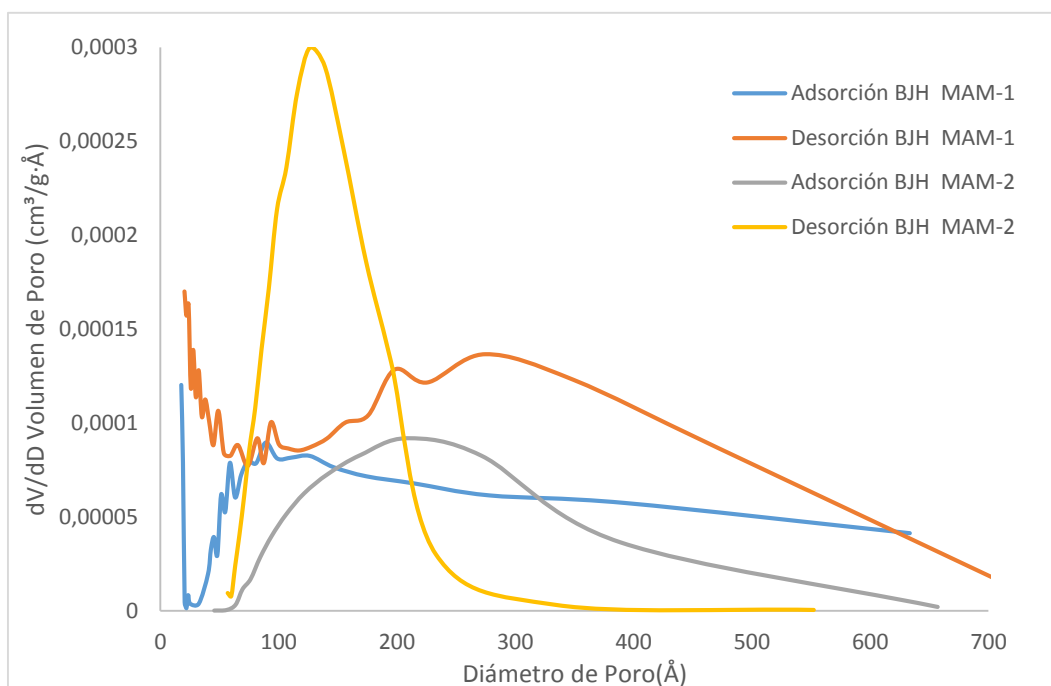


Ilustración 51 Diagrama de dV/dD vs diámetro de poro. Usando el modelo matemático BJH.

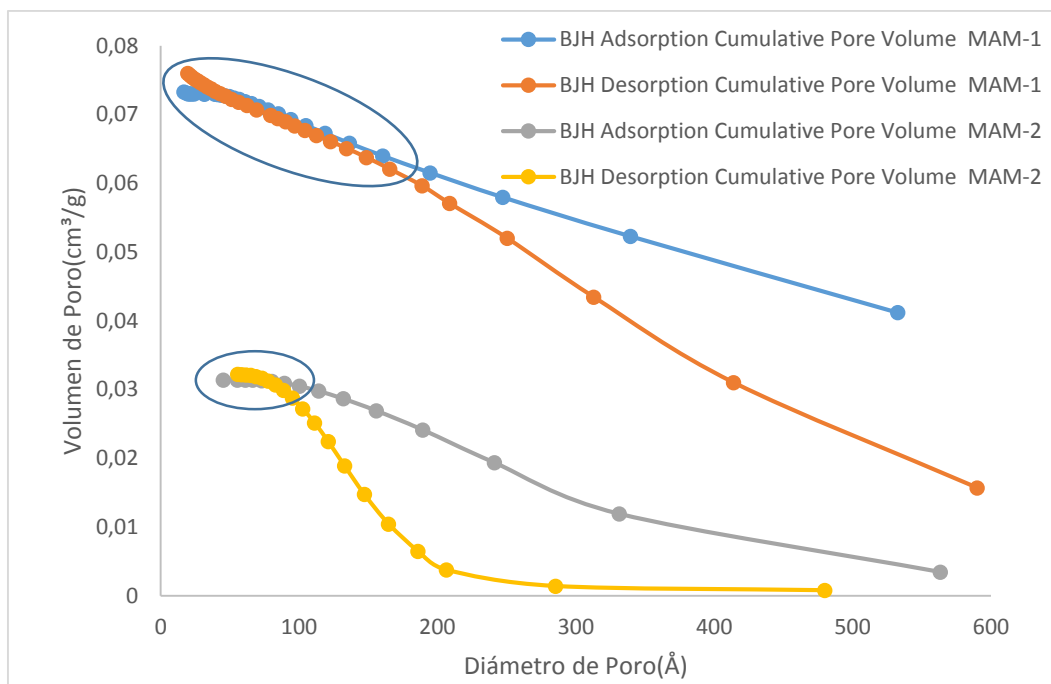


Ilustración 52 Adsorción Acumulativa de Volumen de Poro con el modelo matemático BJH.

Como se puede observar, ambas muestras comienzan con la misma pendiente para la absorción como la desorción significando que el comportamiento de esos rangos de poros es homogéneo para cada muestra, pero a partir de cierto tamaño de poro el volumen del poro se vuelve menor en comparación al de absorción significando que la desorción esta menos favorecida y que cierta cantidad de N_2 se queda adsorbida a la superficie cubriendo parte del poro, modificando su volumen.

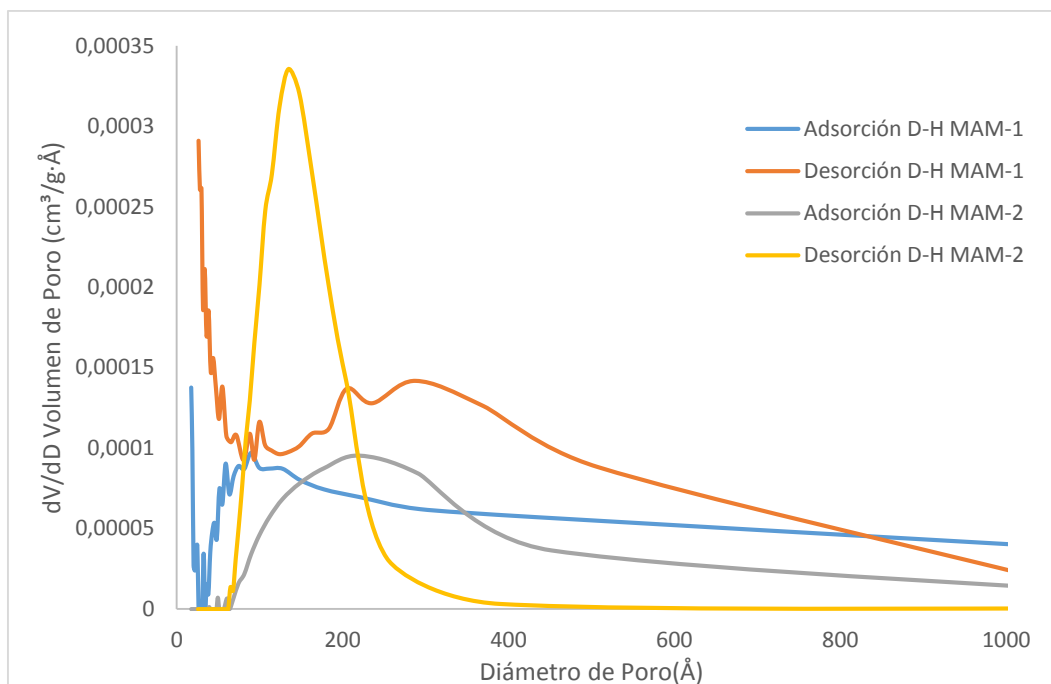


Ilustración 53 Diagrama de dV/dD vs diámetro de poro. Usando el modelo matemático $D-H^{32}$.

Tanto la *Ilustración 51* (usando el modelo matemático BJH) como la *Ilustración 53* (usando el modelo matemático DH) muestran una divergencia entre los procesos de adsorción y desorción, con diámetros de poro (*Tabla 5*) de 282 Å (adsorción) vs. 289 Å (desorción) para MAM-1 y 237 Å (adsorción) vs. 252 Å (desorción) para MAM-2, empleando el modelo BJH.

Empleando el modelo DH, se obtuvieron diámetros de poro (*Tabla 5*) de 193 Å (adsorción) vs. 191 Å (desorción) para MAM-1 y 136 Å (adsorción) vs. 144 Å (desorción) para MAM-2.

Estas observaciones son coherentes entre sí y están de acuerdo con la histéresis tipo H3 para la muestra MAM-1 y H4 para la muestra MAM-2 observada. Esta divergencia también se pone de manifiesto en el análisis efectuado de la adsorción acumulativa, que se muestra en la *Ilustración 52*. Dada la similitud entre muestras observada por medida de otros parámetros, este comportamiento debe interpretarse como evidencia de una importante heterogeneidad en el diámetro y volumen de poros, que no se comportan igual bajo presiones en aumento (adsorción) o en disminución (desorción), mostrando una cierta dificultad para la desorción. Bajo este supuesto, podemos estimar un diámetro



medio de poro en torno a 286 Å para MAM-1 y de 246 Å para MAM-2, según el modelo BJH) o bien de 192 Å para MAM-1 y de 140 Å para MAM-2. Aunque ambos valores probablemente sean estadísticamente compatibles, ambos están comprendidos en el rango medio de tamaños para los mesoporos. En este sentido, ambos modelos son totalmente coincidentes para cada muestra como se muestra en la *Ilustración 54*.

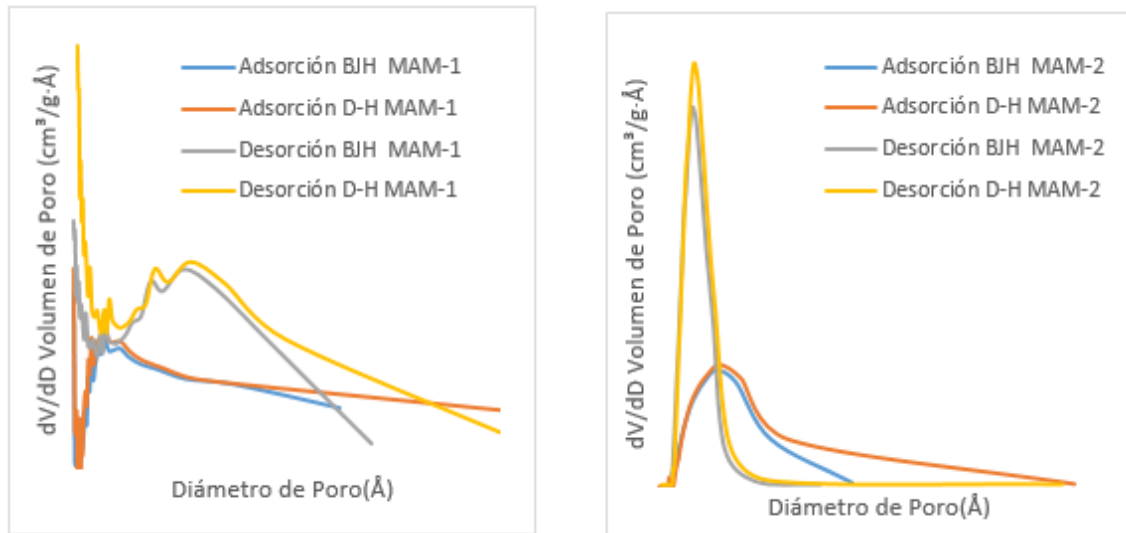


Ilustración 54 Comparación entre los modelos BJH y D-H en adsorción y desorción para cada muestra.



7.7.2. Informe de resultados Fisisorción.

| | MAM-1 | MAM-2 | Relación 1/2 |
|---|----------------|----------------|--------------|
| Área Superficial (m²/g) | | | |
| Área Superficial en punto simple a p/p° = 0,300: | 15,038 | 5,997 | 2,5 |
| Área Superficial BET: | 15,038 | 5,983 | 2,5 |
| Área Superficial Langmuir: | 94,257 | 39,911 | 2,4 |
| t-Plot Área de Microporo: | 4,552 | 2,563 | 1,8 |
| t-Plot Área Superficial Externa: | 10,486 | 3,420 | 3,1 |
| BJH Adsorción ^a | 10,414 | 5,303 | 2,0 |
| BJH Desorción ^a | 15,779 | 9,445 | 1,7 |
| D-H Adsorción ^a | 10,093 | 5,111 | 2,0 |
| D-H Desorción ^a | 16,872 | 9,886 | 1,7 |
| Volumen de Poro (cm³/g) | | | |
| Adsorción de volumen de poro total en punto simple < 403,122 Å diámetro a p/p° = 0,950: | 0,030 | 0,025 | 1,2 |
| Desorción de volumen de poro total en punto simple < 403,122 Å diámetro a p/p° = 0,950: | 0,046 | 0,031 | 1,5 |
| t-Plot volumen de microporo: | 0,002 | 0,001 | 1,7 |
| BJH Adsorción ^b | 0,073 | 0,031 | 2,3 |
| BJH Desorción ^b | 0,076 | 0,032 | 2,4 |
| Tamaño de Poro (Å) | | | |
| Adsorción diámetro medio de poro (4V/A BET): | 80,258 | 166,880 | 0,5 |
| Desorción diámetro medio de poro (4V/A BET): | 122,225 | 208,654 | 0,6 |
| BJH Adsorción - diámetro medio de poro (4V/A): | 281,567 | 236,873 | 1,2 |
| BJH Desorción - diámetro medio de poro (4V/A): | 192,646 | 136,376 | 1,4 |
| D-H Adsorción - diámetro medio de poro (4V/A): | 288,518 | 252,234 | 1,1 |
| D-H Desorción - diámetro medio de poro (4V/A): | 190,741 | 144,378 | 1,3 |

Tabla 5 Resumen de datos y la relación entre ambas muestras (MAM-1/MAM-2). ^a Área Superficial acumulativa de poros entre 17 - 3 000 Å de diámetro; ^b Volumen de poro acumulativa entre 17 - 3 000 Å de diámetro:



La **Tabla 5** resume los distintos parámetros obtenidos de los experimentos de adsorción. **Área Superficial (m^2/g):** la relación entre ambas, reafirma la diferencia de textura entre las muestras MAM-1 y MAM-2 ya mostrada en la **sección 7.6**.

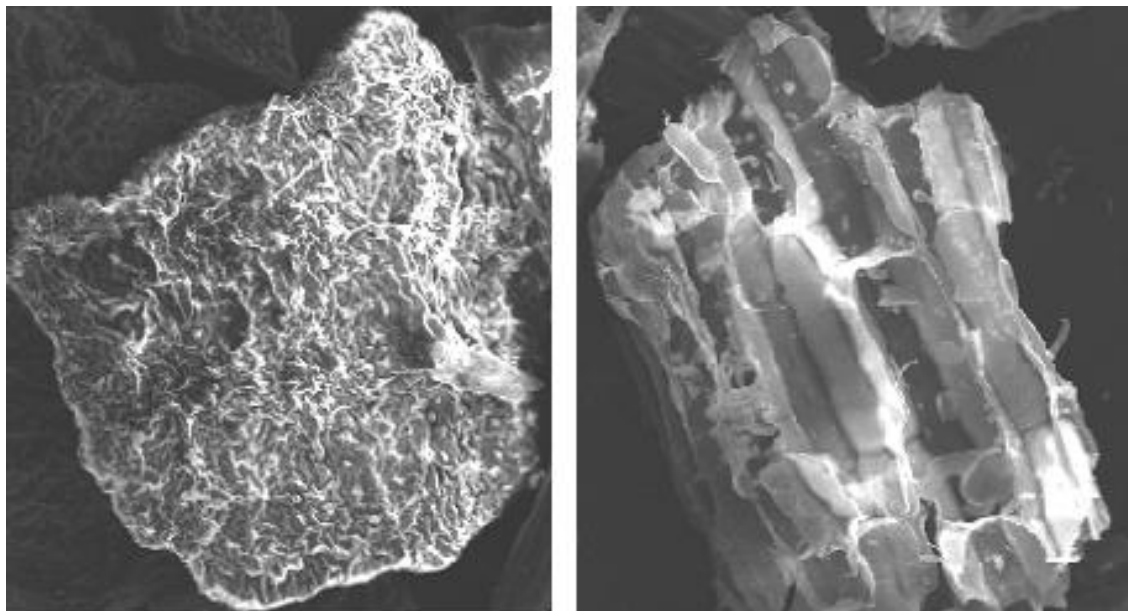


Ilustración 55 Comparación textural entre MAM-1 (izquierda) y MAM-2 (derecha).

La relación entre el **Volumen de Poro (cm^3/g)** y el **Diámetro medio de Poro (Å)** es inversa (para la primera es del doble y del segundo es la mitad) significando que los mesoporos de la superficie de los sólidos son más profundos para la muestra MAM-1 que para la muestra MAM-2, de acuerdo con los resultados obtenidos y discutidos anteriormente.



8. Conclusiones/Conclusións/Conclusions.

8.1. Conclusiones.

1) Tal como se planteaba en los objetivos, en primer lugar, se ha llevado a cabo satisfactoriamente la preparación de partículas Fe:ZnSe estabilizadas con MAA para el estudio de sus propiedades fotoquímicas. El material obtenido presenta fluorescencia, pese a no tener el tamaño de partícula adecuado para dar lugar a una emisión lumínica ideal (QDs).

2) Con el objetivo de realizar una caracterización exhaustiva del material obtenido y de estudiar sus propiedades fotoquímicas, se llevaron a cabo diferentes experimentos y análisis sobre dos muestras preparadas de forma independiente, comprobando así la reproducibilidad del método preparativo. Se emplearon las siguientes técnicas:

- Se obtuvieron los correspondientes **espectros de absorción UV-VIS**, que están de acuerdo con los obtenidos por Xie y colaboradores. Empleando el método de Tauc se calcularon los valores de los intervalos de banda (E_g) 4,8 eV para MAM-1 y 4,9eV para MAM-2.
- A partir de los resultados del **espectro infrarrojo** del material se estudiaron los grupos funcionales del componente orgánico (recubrimiento) de las nanopartículas: ácido mercaptoacético. La presencia de vibraciones características del grupo COO^- justifica la solubilidad en agua de las nanopartículas, y la ausencia del estiramiento S-H confirma la funcionalización del cristal.
- La **espectroscopia de fluorescencia** permitió observar las bandas de emisión responsables del color del material preparado.
- El análisis por **difracción de rayos X** permite observar claramente un patrón correspondiente a una estructura tipo zinc-blenda.
- Mediante **fluorescencia de rayos X** se determinó la composición de las muestras y la naturaleza de las impurezas. Corroborando la funcionalización del ácido mercaptoacético.
- mediante **microscopia electrónica de barrido** (SEM) se determinó el tamaño de partícula, que se encuentra por encima del rango de tamaño “nano” (no presentan ninguna dimensión en esta escala), y se estudió la forma de los cristales.



- Finalmente, la textura de la superficie cristalina muestra el comportamiento de la superficie ante los procesos de adsorción y desorción de N_2 en los cuales se observó que el material forma un equilibrio (propio de una superficie mesoporosa) muy desplazado hacia la adsorción por lo cual partículas de gas se quedan retenidas entre los poros.

Con estos resultados se puede constatar que a pesar de no haber obtenido partículas en el rango nanométrico, éstas presentaron la fluorescencia correspondiente a los QDs descritos por la bibliografía. Esto puede deberse a que algún QD esté depositado sobre la superficie de las partículas más grandes y con las técnicas utilizadas no se puedan identificar o aislar.



8.2. Conclusións.

1) Como se indica nos obxectivos, en primeiro lugar, realizouse con éxito a preparación de partículas de Fe: ZnSe estabilizadas con MAA para o estudo das súas propiedades fotoquímicas. O material obtido ten fluorescencia, a pesar de non ter o tamaño de partícula adecuado para producir unha emisión de luz ideal (QDs).

2) Para realizar unha caracterización exhaustiva do material obtido e estudar as súas propiedades fotoquímicas, realizáronse diferentes experimentos e análises en dúas mostras preparadas de forma independente, verificando así a reprodución do método preparativo. Usáronse as seguintes técnicas:

- Obtivéronse os correspondentes espectros de absorción UV-VIS, que están de acordo cos obtidos por Xie et al. Usando o método de Tauc, os valores dos intervalos de banda (por exemplo) 4,8 eV foron calculados para MAM-1 e 4,9 eV para MAM-2.
- A partir dos resultados do espectro infravermello do material estudáronse os grupos funcionais do compoñente orgánico (revestimento) das nanopartículas: o ácido mercaptoacético. A presenza de vibracións características do grupo COO xustifica a solubilidade en auga das nanopartículas e a ausencia do tramo S-H confirma a funcionalización do cristal.
- A espectroscopia de fluorescencia permite observar as bandas de emisión responsables da cor do material preparado.
- A análise de difracción de raios X permite observar claramente un patrón correspondente a unha estrutura de zinc.
- Empregouse a fluorescencia de raios X para determinar a composición das mostras e a natureza das impurezas. Corroborando a funcionalización do ácido mercaptoacético.
- Determinouse o tamaño das partículas mediante a microscopía electrónica de exploración (SEM), que está por riba do rango de tamaño "nano" (non presentan ningunha dimensión a esta escala) e estudouse a forma dos cristais.
- Finalmente, a textura da superficie cristalina mostra o comportamento da superficie antes dos procesos de adsorción e desorción de N₂ no que se observou que o material forma un equilibrio (típico dunha superficie mesoporosa) moi desprazado cara á adsorción. As partículas de gas retéñense entre os poros.

Síntesis y caracterización de partículas luminiscentes de Fe:ZnSe estabilizadas con ácido mercaptoacético.



Con estes resultados pódese comprobar que malia non obter partículas na franxa nanométrica, presentaron a fluorescencia correspondente aos QDs descritos pola bibliografía. Isto pode deberse a que algúns QD son depositados na superficie das partículas máis grandes e coas técnicas utilizadas non se poden identificar nin illar.



8.3. Conclusions.

1) As stated in the objectives, in the first place, the preparation of Fe: ZnSe particles stabilized with MAA has been successfully carried out for the study of their photochemical properties. The material obtained has fluorescence, despite not having the adequate particle size to produce an ideal light emission (QDs).

2) In order to carry out an exhaustive characterization of the material obtained and to study its photochemical properties, different experiments and analyzes were carried out on two samples prepared independently, thus verifying the reproducibility of the preparative method. The following techniques were used:

- The corresponding UV-VIS absorption spectra were obtained, which are in agreement with those obtained by Xie et al. Using the Tauc method, the values of the band intervals (E_g) 4.8 eV were calculated for MAM-1 and 4.9 eV for MAM-2.
- From the results of the infrared spectrum of the material the functional groups of the organic component (coating) of the nanoparticles were studied: mercaptoacetic acid. The presence of characteristic vibrations of the COO- group justifies the water solubility of the nanoparticles, and the absence of the S-H stretch confirms the functionalization of the crystal.
- Fluorescence spectroscopy allowed to observe the emission bands responsible for the color of the material prepared.
- X-ray diffraction analysis allows to clearly observe a pattern corresponding to a zinc-blended structure.
- X-ray fluorescence was used to determine the composition of the samples and the nature of the impurities. Corroborating the functionalization of mercaptoacetic acid.
- By scanning electron microscopy (SEM) the particle size was determined, which is above the "nano" size range (they do not present any dimension on this scale), and the shape of the crystals was studied.
- Finally, the texture of the crystalline surface shows the behavior of the surface before the processes of adsorption and desorption of N₂ in which it was observed that the material forms an equilibrium (typical of a mesoporous surface) very displaced towards adsorption. Gas particles are retained between the pores.

Síntesis y caracterización de partículas luminiscentes de Fe:ZnSe estabilizadas con ácido mercaptoacético.



With these results it can be verified that despite not having obtained particles in the nanometric range, they presented the fluorescence corresponding to the QDs described by the bibliography. This may be due to the fact that some QD is deposited on the surface of the larger particles and with the techniques used can not be identified or isolated.



9. Bibliografía.

- ¹ Gao, X.; Cui, Y.; Levenson, R. M.; Chung, L. W. K., Nie, S. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, 969–976.
- ² Probst, E.; Zrazhevskiy, P.; Bagalkot, V.; Gao, X. Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design. *Advanced Drug Delivery Reviews.* 2013.
- ³ <https://www.abc.es/sociedad/20151015/abci-philips-iluminacion-ahorro-energia-201510141958.html> [Comprobado 12/06/19]
- ⁴ https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagn%C3%A9tico [Comprobado 12/06/19]
- ⁵ <https://asselum.com/la-curva-distribucion-espectral/> [Comprobado 12/06/19]
- ⁶ <https://www.tvhifipro.com/blog/tecnologia-qlcd-de-samsung/> [Comprobado 12/06/19]
- ⁷ Smith, Nie. Semiconductor nanocrystals Structure, properties, and band gap engineering. 2010.
- ⁸ Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P. - Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system.
- ⁹ Tauc, J.; Grigorovic, R.; Vancu, A. - Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium.
- ¹⁰ Davis, E. A.; Mott, N. F. - Conduction in non-crystalline systems V: Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors.
- ¹¹ Davis, E. A.; Mott, N. F. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd edition. (Clarendon Press, Oxford, New York, 1979).
- ¹² Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*, 92(5), 1324–1324. (1953).
- ¹³ Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch - *Principios de Análisis Instrumental* - (2008)
- ¹⁴ <http://www.ub.edu/talq/es/node/259> [Comprobado 18/06/19]
- ¹⁵ <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/rayos-x/fluorescencia-de-rayos-x-frx> [Comprobado 12/06/19]
- ¹⁶ https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1 [Comprobado 14/06/19]



¹⁷<http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/propiedades->

[texturales/adsorcion-fisica-de-gases](#) [Comprobado 14/06/19]

¹⁸ Gregg, S. J.; Kenneth S.W. Sing - Adsorption, surface area, and porosity-Academic Press (1982).

¹⁹ Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience, Second Edition. DR KURT W. KOLASINSKI.

²⁰ K. S. W. Sing Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. [1982](#), [Vol. 54](#), [Issue 11](#), pp. 2201-2218.

²¹ J.H. de Boer, in "The Structure and properties of Porous Materials" (eds. D.H. Everett and F. S. Stone). p.68. Butterworths, London (1958).

²² Xie, R.; Li, Y.; Liu, L.; Yang, L.; Xiao, D.; Zhu, J. Aqueous-based route toward Fe:ZnSe semiconductor nanocrystals Synthesis and characterization. 2011.

²³ Xie, R.; Li, Y.; Liu, L.; Yang, L.; Xiao, D.; Zhu, J. Fe:ZnSe semiconductor nanocrystals Synthesis, surface capping, and optical properties. 2011.

²⁴ Xie, R.; Zhang, Liu, H; Sun, H. Facile and large-scale synthesis of water-soluble Fe:ZnSe semiconductor nanocrystals. 2013.

²⁵ Xie, R.; Li, Y; Jiang, L; Zhang, X. A facile and green strategy to fabricate luminescent Fe:ZnSe nanocrystals and their structural and optical properties. 2014.

²⁶ Xie, R.; Li, Y; Jiang, L; Zhang, X. Insights into the structural, microstructural and physical properties of multiphase powder mixtures. 2014.

²⁷ Xie, R.; Zhang, X; Liu, H. Ligand-assisted fabrication, structure, and luminescence properties of Fe:ZnSe quantum dots. 2014.

²⁸ Xie, R.; Li, Y; Zhang, X.; Liu, H. Synthesis, structure, optical properties, and band gap tuning of Fe ZnSe colloidal nanocrystals. 2014.

²⁹ Xie, R.; Li, Y; Zhang, X.; Liu, H. Low-cost, environmentally friendly synthesis, structural and spectroscopic properties of Fe:ZnSe colloidal nanocrystals. 2015.

³⁰ [Kruk et.al., Chem. Mater. 2001, 13, 3169-3183]

³¹ [Sing et.al, Pure & Appl. Chem., 1985, 57, 603-619]

³² Dollimore, D.; Heal, G. R. - An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data.