



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
Energía – Fuentes renovables

Aplicación del ZnO sintetizado mediante química verde en el estudio
de las reacciones de oxidación de etanol y reducción de CO₂
asistidas por luz visible

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. en I. Claudia Karina Zagal Padilla

TUTOR PRINCIPAL
Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez
IER-UNAM

COMITÉ TUTORAL
Dra. Hailin Zhao Hu IER-UNAM
Dr. Joseph Sebastian Pathiyamatton, IER-UNAM
Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes, ICF-UNAM
Dr. Alberto Armando Álvarez Gallegos, CIICAP-UAEM

CIUDAD DE MÉXICO, Diciembre 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

INSTITUTO DE INGENIERÍA

**“Aplicación del ZnO sintetizado
mediante química verde en el estudio
de las reacciones de oxidación de
etanol y reducción de CO₂ asistidas por
luz visible”**

TESIS

Que para obtener el título de
Doctora en Ingeniería

P R E S E N T A

M. en I. Claudia Karina Zagal Padilla

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez



IER
Instituto de Energías
Renovables



**INSTITUTO
DE INGENIERÍA
UNAM**

Temixco, Mor., XX de xxx 2021

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph

Secretario: Dra. Hailin Zhao Hu

1^{er}. Vocal: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

2^{do}. Vocal: Dr. Alberto Armando Álvarez Gallegos

3^{er}. Vocal: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM)

TUTOR DE TESIS:

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

FIRMA

Agradecimientos

Al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, por su asesoramiento, enseñanzas y apoyo brindado para culminar este trabajo.

A la Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. Sebastian Pathiyamatton Joseph, Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanés y Dr. Alberto Armando Álvarez Gallegos por formar parte del comité tutorial, por estar presentes en cada una de mis evaluaciones e ir retroalimentando dicho proyecto de tesis de doctorado.

Mtra. María Luisa Ramón-García del Instituto de Energías Renovables-UNAM por el análisis de DRX.

Al Ing. Oscar Gómez-Daza de IER-UNAM por su ayuda durante el diseño de los experimentos y la interpretación de los estudios de reflectancia difusa.

Al Mtro. José Campos Álvarez y al Mtro. Gildardo Casarrubias Segura del IER-UNAM por el análisis e interpretación de imágenes microscópicas.

Al Dr. Víctor Hugo Ramos Sánchez de la Universidad Autónoma de Chihuahua-México y Mtro. Manuel Román Aguirre del Centro de Investigación en Materiales Avanzados-México por su ayuda para la caracterización de ZnO por TEM, HRTEM, reflectancia difusa y análisis de fotoluminiscencia.

Al Prof. Alfredo Martínez Jiménez del Instituto de Biotecnología-UNAM para la caracterización de bioalcoholes por cromatografía de gases.

Este trabajo fue apoyado por los proyectos PAPIIT-DGAPA IN112217; PAPIIT-DGAPA IN109319; y CONACYT 314901.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo de la beca 576210, para realizar los estudios de doctorado.

Dedicatoria

*A mi hermosa hija Amaya Itzae
A mis papás, Martha y Hugo
A mis hermanas Nadia e Itzel y al travieso de Amaury.*

*Y especialmente a ti, que reconoces esta canción (La prefiero
compartida, antes que vaciar mi vida, no es perfecta, más se acerca a lo
que yo, simplemente soñé, Pablo Milanés).*

Índice general

Resumen	12
Abstract	13
Índice de figuras	14
Índice de tablas	20
Abreviaturas y nomenclaturas	21
Justificación	27
Hipótesis	28
Objetivo General	29
Objetivos particulares	29
Capítulo 1	
1.1 Celdas de combustible	30
1.2 Celdas de combustible de etanol (DEFC)	31
1.3 Reacción de electro-oxidación de etanol	33
1.4 Materiales empleados para la electro-oxidación de etanol	35
1.5 Electro-reducción del CO_2 proveniente de la electrooxidación de etanol	39
1.6 Reacciones de reducción de CO_2	40
1.7 Materiales empleados en la reducción de CO_2	44

1.8 Efecto plasmónico	46
-----------------------	----

Capítulo 2

2.1 Generalidades del ZnO	48
---------------------------	----

2.2 Dimensiones del ZnO	49
-------------------------	----

2.2.1 Dimensión 1D del ZnO	50
----------------------------	----

2.2.2 Dimensión 3D del ZnO	51
----------------------------	----

2.2.3 Dimensión 2D del ZnO	52
----------------------------	----

2.3 Métodos de síntesis para el 2D ZnO	53
--	----

2.3.1 Síntesis por pulverización catódica	54
---	----

2.3.2 Síntesis por Epitaxia de haz molecular (MBE)	54
--	----

2.3.3 Síntesis por vapor líquido-sólido (VLS)	55
---	----

2.3.4 Síntesis por depósito de láser de vapor pulsado (PLD)	56
---	----

2.3.5 Síntesis por Sol-gel	57
----------------------------	----

2.4 Método de síntesis por química verde	60
--	----

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis del ZnO tridimensional con agua	64
3.1.1 Secado y tratamiento térmico del ZnO tridimensional	65
3.2 Síntesis del ZnO tridimensional con extracto de perejil <i>(Petroselinum crispum)</i>	66
3.2.1 Elaboración de extracto de perejil <i>(Petroselinum crispum)</i>	66
3.2.2 Síntesis del semiconductor ZnO tridimensional	68
3.2.3 Secado y tratamiento térmico del ZnO tridimensional con extracto de perejil	69
3.3 Síntesis del ZnO bidimensional con extracto de Café	70
3.4 Elaboración de películas gruesas para las pruebas de fotocorriente	
3.5 Elaboración de electrodos para pruebas electroquímicas	73
3.6 Equipos empleados para la caracterización de los materiales	76

Capítulo 4. Resultados

4.1 Caracterización del ZnO _(a)	78
4.1.1 Difracción de rayos X (XRD) ZnO _(a)	78
4.1.2 Análisis por SEM y EDS del ZnO _(a)	84

4.1.3 Mecanismo de reacción de la síntesis de ZnO en agua	86
4.1.4 Reflectancia difusa del ZnO _(a)	87
4.1.5 Espectroscopia Raman ZnO _(a)	89
4.1.6 Fotoluminiscencia ZnO _(a)	92
4.2 Caracterización del ZnO _(p)	93
4.2.1 Difracción por rayos X (XRD) del ZnO _(p)	93
4.2.2 Caracterización por SEM y EDS ZnO _(p)	98
4.2.3 Mecanismo de reacción de la síntesis del ZnO _(p)	103
4.2.4 Reflectancia difusa del ZnO _(p)	104
4.2.5 Fotoconductividad ZnO _(p)	107
4.2.6 Caracterización electroquímica ZnO _(p)	113
4.2.6.1 Efectos de la luz visible en las reacciones <i>redox</i> del oxígeno en el electrodo basado en ZnO/Ag	113
4.2.6.2 La reacción de evolución del oxígeno (aplicando iluminación selectiva en la dirección anódica o catódica).	119
4.2.6.3 La reacción de reducción del oxígeno (aplicando iluminación selectiva en la dirección anódica o catódica).	123
4.3 Caracterización del ZnO _(ca) bidimensional	126
4.3.1 Difracción de rayos X (XRD) del ZnO _(ca)	126
4.3.2 Análisis de TEM, HRTEM y EDS del ZnO _(ca)	129

4.3.3 Mecanismo de reacción del $ZnO_{(ca)}$ bidimensional	132
4.3.4 Reflectancia difusa del $ZnO_{(ca)}$	133
4.3.5 Fotoluminiscencia del $ZnO_{(ca)}$	135
4.3.6 Reacciones electroquímicas redox asistidas por el efecto plasmónico en $ZnO_{(ca)}/Ag$ para la cuantificación de etanol en medio líquido.	137
4.3.6.1 El efecto plasmónico en el sensor de etanol.	137
4.3.6.2 Reacción de electro-oxidación del etanol en el sensor.	138
4.3.6.3 La reacción de electro-reducción del dióxido de carbono en el sensor.	141
4.3.7 Determinación in situ de etanol en muestras de bioalcohol artesanal mediante el uso del sensor activado por el efecto plasmónico	143
Conclusiones	149
Productos obtenidos del proyecto	153
Anexo A	162
Referencias	165

Resumen

En esta tesis se describe la síntesis de ZnO mediante química verde. Se logró obtener el semiconductor de forma tridimensional y en dos dimensiones. Existe una dependencia sustantiva entre los componentes del extracto utilizado y la morfología y composición del semiconductor. Así mismo se sintetizó ZnO únicamente en agua para poder identificar la contribución del disolvente en la síntesis del semiconductor, inclusive para la formación del material con conductividad tipo-p. En todos los casos, los semiconductores fueron ZnO hexagonal de tipo wurtzita, con lo que se logró demostrar la factibilidad de la síntesis de este material mediante la técnica de preparación propuesta. Diferenciándose en la brecha de banda, cada uno de los materiales sintetizados: $ZnO_{(a)}$: Eg. 3.04 eV morfología tridimensional, $ZnO_{(p)}$: Eg. 3.15 eV morfología tridimensional y $ZnO_{(ca)}$: Eg. 2.82 eV morfología bidimensional. Los materiales sintetizados fueron utilizados para estudiar las reacciones de electro-oxidación de etanol y electro-reducción de dióxido de carbono posiblemente a metano. Los materiales sintetizados mediante química verde mostraron características foto-sensibles para lograr completar las reacciones complejas. En el caso del ZnO bi-dimensional, fue posible identificar la generación del efecto plasmónico en un electrodo basado en ZnO/Ag. Como resultado del presente proyecto, se obtuvo un sensor de etanol que permite determinar la concentración de etanol *in-situ* en solución acuosa.

Abstract

The synthesis and characterization of ZnO by three green chemistry syntheses are discussed in this thesis. The semiconductors were obtained in three-dimension and two-dimension morphologies. There is a critical dependence between the extract's components and the semiconductors' morphology and composition. Likewise, ZnO was synthesized in only water to identify this solvent's contribution during the semiconductor synthesis, including the type-p conductivity. In all cases, the semiconductors were hexagonal *ZnO* of wurtzite type, demonstrating the feasibility of the synthesis of this material through the proposed preparation technique. Some interesting physicochemical characteristics of the synthesized *ZnO* were $ZnO_{(a)}$ Eg. 3.04 eV for the three-dimensional morphology, $ZnO_{(p)}$ Eg. 3.15 eV also for the three-dimensional morphology, and $ZnO_{(ca)}$ Eg. 2.82 eV for the two-dimensional morphology. The synthesized materials were used to study the electro-oxidation reaction of ethanol and the electro-reduction reaction of carbon dioxide to produce likely methane. The materials synthesized by green chemistry showed photo-sensitive characteristics to complete complex reactions. In the case of two-dimensional *ZnO*, it was possible to design a *ZnO/Ag* based sensor activated by the plasmonic effect to determine the ethanol concentration dissolved in an aqueous solution.

Índice de figuras

Figura 1. Diferentes morfologías de acuerdo con su dimensión.	50
Figura 2. Métodos de síntesis <i>Bottom-up</i> y <i>Top-down</i> .	53
Figura 3. Los doce principios de la química verde.	61
Figura 4. Síntesis del ZnO empleando agua como agente reductor en sistema de recirculado.	64
Figura 5. Secado del ZnO sintetizado con agua	65
Figura 6. Hojas de perejil empleadas para la elaboración de extracto como precursor	67
Figura 7. Sistemas de recirculado la elaboración del extracto de perejil	68
Figura 8. Solución líquida amarillenta de ZnO después de las 12 horas en el sistema de recirculado	69
Figura 9. Sólido obtenido del secado de ZnO	70
Figura 10. Solución de extracto de café con la sal precursora de Zn (NO ₃) ₂ •6H ₂ O.	71
Figura 11. Obtención del ZnO bidimensional tras el secado.	72
Figura 12. Lámina de plata esterlina (Ley 0.925) con área expuesta de 0.25 cm ² .	74
Figura 13. Electrodo de material tridimensional de ZnO _(p)	75
Figura 14. Electrodo con material bidimensional de ZnO _(ca) .	76
Figura 15. Espectro típico de XRD de ZnO _(a) .	79

Figura 16. Micrografía de $ZnO_{(a)}$ recocido a 400°C.	85
Figura 17. Cálculo del band gap energético del $ZnO_{(a)}$.	88
Figure 18. Difracción de espectro Raman de $ZnO_{(a)}$.	90
Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia de $ZnO_{(a)}$.	92
Figura 20. Difractogramas de 10ZnOST (negro), 20ZnOST (rojo) y 30ZnOST (azul). Las marcas (*) muestran la ausencia de picos de difracción en las posiciones específicas que definen la fase hexagonal del ZnO .	94
Figura 21. Difractogramas de ZnO sintetizado. 10ZnOCT (negro), 20ZnOCT (rojo) y 30ZnOCT (azul).	95
Figura 22. Micrografías de muestras sintetizadas. a) 10ZnOST, b) 20ZnOST yc) 30ZnOST.	99
Figura 23. Micrografías de las muestras recocidas a 400 °C. a) 10ZnOCT, b) 20ZnOCT yc) 30ZnOCT	100
Figura 24. Valor de banda prohibida óptica de a) 10ZnOST, b) 20ZnOST yc) 30ZnOST	105
Figura 25. Valores de banda prohibida óptica. a) 10ZnOCT, b) 20ZnOCT y c) 30ZnOC.	107

Figura 26. Foto-respuesta de muestras recocidas. (a) 10ZnOCT a 1.0 V, (b) 20ZnOCT a 1.0 V, (c) 20ZnOCT a 15 V, (d) 30ZnOCT a 1.0 V. 112

Figura 27. Voltamperograma de la reacción de evolución de oxígeno (recuadro rojo) y reacción de reducción de oxígeno (recuadro azul). 116

Figura 28. Respuesta I vs t del sistema de la formación de difusión y reacción de las especies de OH_{ads}^{Zn} y OH_{ads}^{Mg} para formar OH_{ad}^V . 122

Figura 29. Región de oxidación beneficiada por la disposición de sitios activos (b) y vacancias de oxígeno (V_o), en el $ZnO_{(p)}$, para la reacción de evolución de oxígeno. Iluminación puntual en el semiciclo del voltamperograma en dirección catódico. 125

Figura 30. Espectro de XRD del $ZnO_{(ca)}$. sintetizado en extracto de café	126
Figura 31. Imágenes TEM de $ZnO_{(ca)}$. a) El material formado por nanoesferas. b) Una gran superficie útil para aplicaciones electroquímicas.	129
Figura 32. Imagen HRTEM de nanopartículas $ZnO_{(ca)}$ Identificación de los planos (100), (002) y (101) y del plano proyectado (001).	131
Figura 33. Mecanismos de reacción por combustión para la formación de ZnO bidimensional.	133
Figura 34. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de 2D-ZnO para calcular la brecha de banda óptica.	134
Figura 35. Espectro de fotoluminiscencia de $ZnO_{(ca)}$ a) Señales de composición de fotoemisión azul-violeta, b) azul y c) verde.	136

Figura 36. Influencia de la luz visible en el electrodo basado en $ZnO_{(ca)}/Ag$. Los voltamperogramas se realizaron en 1M KOH a 25 °C y 20 mV/s de velocidad de barrido, en la oscuridad (línea negra), bajo luz difusa (línea roja). I indica la foto-corriente incrementada por el efecto plasmónico.

138

Figure 37. Reacción de electro-oxidación del etanol en el electrodo $ZnO_{(ca)}/Ag$ a 2 mol/L. Reacción asistida por efecto plasmónico bajo iluminación difusa (línea roja) y puntual (línea azul). Los voltamperogramas realizados en la oscuridad (línea gris), y la línea base (línea negra punteada) se colocan como referencias para indicar la ausencia de reacciones bajo estas condiciones experimentales. Electrolito de referencia: 35 mL de KOH 1M. Electrolito experimental: 35 mL de 1M KOH + 4.04 mL de etanol anhidro (2M CH_3CH_2OH).

140

Figura 38. Reacción de electro-reducción de CO_2 en un electrodo

$ZnO_{(ca)}/Ag$. Reacciones asistidas por efecto plasmónico

bajo iluminación difusa (línea roja) y puntual (línea azul).

Los voltamperogramas realizados en la oscuridad (línea gris)

y la línea base (línea negra punteada) se colocan como los

valores de referencia para indicar la ausencia de reacciones de

reducción. Electrolito de referencia: 35 mL de KOH 1M.

Electrolito experimental: 35 mL de 1M KOH + 4,04 mL

de etanol anhidro (2M CH_3CH_2OH).

142

Figura 39. Relación lineal entre el potencial de corte final de

la reacción de electro-reducción del CO_2 y la

concentración molar de etanol (ARG). Las reacciones

redox se llevaron a cabo a 25°C. Las líneas de

Correlación azules y rojas se obtuvieron bajo

luz puntual, las verdes y negras se registraron bajo

luz difusa.

144

Figura 40. Figura de mérito para la obtención de la curva de

calibración del sensor *in-situ*, considerando los

cuatro experimentos realizados bajo iluminación

difusa y puntual.

145

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos y aplicaciones de las celdas de combustible	30
Tabla 2. Extractos y condiciones experimentales para la síntesis de ZnO	62
Tabla 3. Valores calculados y reportados de los parámetros de red.	81
Tabla 4. Parámetros de cristal de ZnO sintetizado en agua frente a otros valores reportados en la literatura.	83
Tabla 5. Valores de los parámetros de celosía de 10ZnOCT, 20ZnOCT y 30ZnOCT	96
Tabla 6. Composición química de las muestras de ZnO sintetizadas	101
Tabla 7. Composición química de las muestras de ZnO tratadas térmicamente.	102
Tabla 8. Parámetros de la célula de $ZnO_{(ca)}$ y algunas nanopartículas reportadas en la literatura.	128
Table 9. Concentración de etanol medida y calculada en las muestras de bioetanol.	147

Abreviaturas y nomenclaturas

ZnO	Óxido de zinc
CO ₂	Dióxido de carbono
ZnO _(a)	Oxido de zinc sintetizado con agua
ZnO _(p)	Oxido de zinc sintetizado con extracto de perejil
ZnO _(ca)	Oxido de zinc sintetizado con extracto de café
Mg	Magnesio
K	Potasio
KOH	Hidróxido de potasio
AFC	Celda de combustible alcalina
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
PEMFC	Celda de combustible de intercambio protónico sólidos
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido
SOFC	Celda de óxido sólido
DEFC	Celda de combustible de etanol
kWkg ⁻¹	Unidad de densidad energética, kilowatts por kilogramo
C-C	Enlace carbono -carbono
C-H	Enlace carbono-hidrógeno
CO	Monóxido de carbono
<i>CH₃CH₂OH</i>	Etanol
<i>CH₃CHO</i>	Acetaldehído
H ⁺	Protón de hidrógeno

e^-	Electrones
H_2O	Agua
CH_3CHOOH	Ácido acético
CH_3COO^-	Ácetato
OH^-	Anión hidróxido
$2HCO_3^-$	Carbonato
$2CO_3^{2-}$	Ácido carbónico
Pt	Platino
Pd	Paladio
Ni	Níquel
Au	Oro
Ag	Plata
Cu	Cobre
Pd-M	Paladio-metal
ZrO_2	Zirconia
ZrO_2/C	Zirconia soportado en carbono
HCOOH	Ácido fórmico
$HCOOH^-$	Ácido fórmico en medio alcalino
$H_2C_2O_4$	Ácido oxálico
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato en medio básico
CH_3OH	Metanol
CH_4	Metano
C_2H_4	Etileno

C_2H_6	Etano
C_3H_7OH	N-propanol
In	Indio
Zn	Zinc
Pb	Plomo
Ru	Rutenio
Ir	Iridio
Sn	Estaño
Ti	Titanio
Ti-MCM-41	Titanio soportado en sílice
SPP	Polaritones de plasmón de superficie
ZnS	Sulfuro de zinc
CdS	Sulfuro de cadmio
Ag_2S	Sulfuro de plata
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
MBE	Epitaxia de haz molecular
UHV	Condición de alto vacío
VLS	Vapor líquido-sólido
PLD	Depósito de láser pulsado
C_nH_{2n+1}	Grupo alquilo
(-OH-)	Puente de hidroxilo

(-O-)	Puente oxo
H ₂ O DI	Agua deionizada
Zn (NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Nitrato de Zinc hexahidratado
rpm	Revoluciones por minuto
W	Watts
1M	1 molar
XRD	Difracción de rayos X
λ	Longitud de onda
d	Distancia interplanar
θ	Ángulo formado entre la difracción de los rayos X
h, k, l	Índices de Miller
V_{cell}	Volumen de la celda unitaria
h	Parámetro de la red a con respecto al eje c
u	Longitud de unión
L	Longitud de enlace
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
EDS	Microscopia Electrónica de Barrido con detector
NO_3^-	Nitrato
α	Coefficiente de absorción
$h\nu$	Energía del fotón
Cl	Constante proporcional
E_g	Brecha de energía óptica
n	Constante asociada a los tipos de transición

R_{∞}	Reflectancia de una muestra de espesor infinito
K	Coefficiente de absorción molar
S	Coefficiente de dispersión
V_{Zn}	Vacancia de zinc
V_o	Vacancia de oxígeno
O_i	Oxígeno intersticial
Zn_i	Zinc intersticial
A_1 (TO)	Fonón óptico armónico simétrico
$2E_2$	Modo no polar
$2A_1+2E_1+2B_1+2E_2$	Vibraciones de la zona de Brillouin
V/ref	Volts con respecto al electrodo de referencia
A/cm^2	Amperes por centímetros cuadrados
ORR	Reacción de Reducción de Oxígeno
OER	Reacción de Evolución de Oxígeno
ρ	Sitios activos
OH_{ads}^{Zn}	Especies absorbidas de Zn
OH_{ads}^{Mg}	Especies absorbidas de Mg
QDs	Puntos cuánticos
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
Å	Angstrom
OCP	Potencial de circuito abierto
mV/s	Milivolts por segundo

ϵ_r	Error relativo
V_{real}	Valor real
V_m	Valor de molaridad calculada

Justificación

Se propone el estudio de la electro-oxidación de bioalcoholes y electro-reducción de dióxido de carbono (CO_2) obtenido de la reacción de electrooxidación de alcohol, en una celda alcalina combustible asistida por luz. Empleando como combustible alcohol de agave y los residuos de este. El proceso de electro-oxidación y electro-reducción en presencia de luz, será estudiado en un electrodo basado en $ZnO:Mg,K$, obtenido por química verde y soportado en una placa de plata.

El ZnO será caracterizado fisicoquímicamente para obtener información relacionada con la estructura química, composición elemental, características morfológicas, así como propiedades electroquímicas que permitirán explicar los mecanismos de reacción que controlan la reacción de oxidación de alcohol en medio alcalino a temperatura ambiente. Los estudios de caracterización de los materiales permitirán entender el proceso de efecto plasmónico en la reacción de electro-oxidación de bioalcoholes, haciendo especial énfasis en los residuos de estos, como son las colas y cabezas de destilados. Para estudiar el proceso de la reacción de electro-oxidación asistido por efecto plasmónico, los experimentos se realizarán en una celda de tres electrodos, empleando KOH como medio electrolito alcalino.

Hipótesis

Las reacciones de moléculas complejas tales como la electro-oxidación de etanol y la electro-reducción de dióxido de carbono son activadas mediante el uso de un semiconductor fotosensible con efecto plasmónico de forma que se logren completar las reacciones electroquímicas de interés.

Objetivo General

Estudiar el proceso de fotoactivación de la reacción electroquímica de electro-oxidación de etanol y electro-reducción de CO_2 en un electrodo formado por ZnO sintetizado por química verde.

Objetivos particulares

- Obtener el semiconductor $ZnO:Mg, K$ mediante el método de química verde, empleando extracto de perejil, café y se hace uso de solo agua.
- Caracterización, estructural, morfológica y optoelectrónica de $ZnO:Mg, K$
- Estudiar los procesos de fotoactivación de la reacción de electro-oxidación de etanol y bioetanol.
- Estudiar el proceso de fotoactivación de la reacción de electro-reducción de CO_2 a metano.

Capítulo 1

1.1 Celdas de combustible

La celda de combustible es un sistema que convierte energía química a través de una reacción electroquímica de un combustible en electricidad. El uso de celdas de combustible es una propuesta de solución factible para resolver el problema de generación de energía eléctrica y al mismo tiempo no impacta negativamente al medio ambiente.

Las celdas de combustible se distinguen unas de otras de acuerdo con el tipo de electrolito utilizado y a su tiempo de arranque. Existen diferentes tipos de celdas de combustible, como las celdas de combustible alcalinas (AFC), celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celdas de combustible de intercambio protónico sólidos (PEMFC), celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC), celdas de óxido sólido (SOFC). En la Tabla 1. Se muestran las propiedades y aplicaciones de los diferentes tipos de celda de combustible.

Tabla 1. Tipos y aplicaciones de las celdas de combustible [1]

Tipo de celda de combustible	Temperatura de operación (°C)	Densidad de corriente (mW/cm ²)	de Eficiencia de la celda de combustible (%)	de Aplicación
AFC	60-90	100-200	40-60	Espacio, móvil
PAFC	160-220	200	55	Energía distribuida
PEMFC	50-80	350	45-60	Portátil, móvil, estación
MCFC	600-700	100	60-65	Generación de energía distribuida
SOFC	800-1000	240	55-65	Generación de energía de carga básica

1.2 Celdas de combustible de etanol (DEFC)

Las celdas de combustible de etanol directo actualmente presentan una gran ventaja sobre todas la tecnologías para generar energía eléctrica, ya que son celdas que poseen gran potencial energético para suministrar energía continua o recargar vehículos eléctricos y dispositivos portátiles [2]. La celda de combustible opera mediante el uso de etanol o bio-etanol. El cual se puede obtener mediante la fermentación de biomasa (principalmente del agave o la caña de azúcar), lográndose formar lo que se llama bioetanol[3], presentando un grado de toxicidad bajo para el humano, es económicamente viable y cuenta con una elevada

densidad energética de 8.00 kWkg^{-1} [4] en relación con el metanol u otros tipos de biocombustibles[5],[6].

El bioetanol es un tipo de biocombustible que corresponde a un destilado líquido producido de la fermentación de azúcares de plantas ricas en azúcar y de cereales (caña de azúcar, agavóideas, maíz, remolacha, yuca, trigo, sorgo). Una segunda generación de bioetanol lignocelulósico también incluye un rango de productos forestales tales como pastos energéticos. Si se utiliza el bioetanol en sistemas electroquímicos solo dióxido de carbono es producido como subproducto y ello es posible a través del uso en celdas de combustible para la generación de energía eléctrica. Del mismo modo, el etanol y el bioetanol tienen la ventaja de poderse transportar y almacenar sin problema.

Las celdas de combustible de etanol directo son alternativas limpias y amigables con el medio ambiente, generan energía eléctrica útil y obteniendo como subproductos CO_2 y agua, los cuales no son residuos tóxicos ya que pueden secuestrarse con métodos convencionales [7]. Otro aspecto que hace viables a las celdas de combustible de etanol directo para su uso, es que a diferencia de otros dispositivos que generan energía eléctrica, las celdas de combustible no cuentan con partes móviles, por lo que su uso es más fácil.

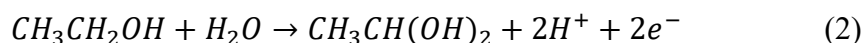
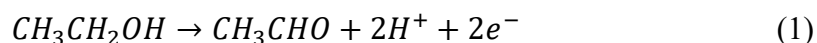
Existe una variedad de estudios alrededor de las celdas de combustible de etanol en medio ácido, debido a la buena conductividad de protones, la disolución de oxígeno y la fácil extracción de CO_2 en la oxidación de etanol [8],[9]. No obstante tras las investigaciones realizadas de la oxidación de etanol en medio ácido, se ha identificado que la reacción de oxidación es lenta, produce intermediarios que son adsorbidos en los sitios activos del catalizador provocando que la eficiencia de la celda de combustible sea menor [10].

Ante esta situación, lo que se busca es reducir el índice de envenenamiento del catalizador, mejorar la eficiencia de la celda de combustible de etanol, estas ventajas se obtienen al emplear un medio alcalino [11] en la reacción de oxidación del etanol.

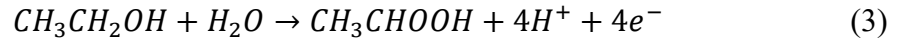
1.3 Reacción de electro-oxidación de etanol

La electro-oxidación de etanol es posible cuando los enlaces de C-C y C-H son divididos en su totalidad. Generalmente la reacción de oxidación de etanol sigue un mecanismo de múltiples pasos los cuales involucran oxidaciones parciales que desencadena en la formación de acetonas, acetaldehídos, carbonatos, ácidos carboxílicos, CO , CO_2 y agua [7]. Estos subproductos la mayoría de las veces suelen quedar adsorbidos en la superficie del material catalítico [12]. Provocando con ello la poca generación de electrones [13],[14],[15] y la formación de sustancias no deseadas.

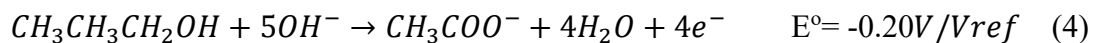
Una de las oxidaciones parciales dentro de la oxidación del etanol, es la formación de acetaldehído. En dicha reacción suele liberar solo dos electrones (ec. 1). Al igual que la reacción parcial a etano-1,1-diol libera dos electrones ec. (2) [12].



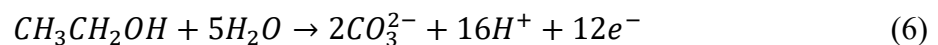
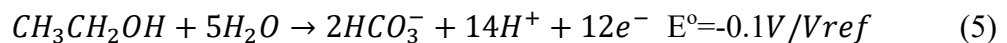
La electro-oxidación parcial a ácido acético con agua, genera 4 electrones, ec. (3).

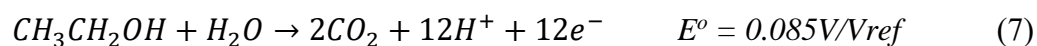


La ec. 4 muestra la oxidación parcial a acetato en medio alcalino, la cual genera 4 electrones [16].



Lograr una electro-oxidación completa a doce electrones, significa obtener toda la energía eléctrica almacenada del etanol [12]. El lograr dicha reacción ya sea en un medio ácido o alcalino, implica una reacción que genera 12 electrones y la posible formación de un subproducto como: carbonato ($2HCO_3^-$), ec. (5), ácido carbónico ($2CO_3^{2-}$), ec. (6), o dióxido de carbono (CO_2), ec. (7), [17], [18], [19],[20].





Cabe resaltar que para lograr cualquiera de las reacciones de electro-oxidación de etanol a 12 electrones, se debe elegirse un buen catalizador que permita llevar a cabo la reacción de electro-oxidación reduciendo con ello el envenenamiento del material catalítico y a su vez que potencialice y aumente la eficiencia de la celda de combustible de etanol.

1.4 Materiales empleados para la electrooxidación de etanol

A pesar del gran potencial que tienen estos sistemas de conversión de energía para ser aplicados en dispositivos portátiles y sector de transporte, aún no se comercializan a causa del alto costo de los catalizadores de los electrodos y su baja durabilidad.

La problemática que presentan las celdas de combustible de medio ácido, son los electrocatalizadores empleados en la parte anódica de la misma, lo que provoca un fácil envenenamiento de los catalizadores. Una forma viable de combatir esta problemática es desarrollar las reacciones de electro-oxidación en medio alcalino, donde los catalizadores empleados en la parte anódica sean libres de Pt. Y en lugar de emplear este metal, hacer emplear compuestos basados en paladio, los cuales resultan ser más

económicos y viables para llevar a cabo el proceso de electro-oxidación de alcoholes y con ello se reduciría el grado de envenenamiento del electrocatalizador[21].

El material electrocatalítico a base de Pd, posee cuatro veces mayor rendimiento en comparación con el Pt [22] normalmente utilizado en este tipo de celdas. Esto ocurre normalmente cuando el Pd se encuentra en yuxtaposición con otros metales, como es el caso de Ni, Au, Ag, Cu. El material resultante es capaz de poder realizar la reacción de electro-oxidación de alcohol y al mismo tiempo sus propiedades electrocatalíticas suelen ser estables en medio alcalino [23],[24]. Sin embargo, el proceso de electro-oxidación de etanol o bioetanol es complejo a temperatura ambiente, debido a que la molécula de estos alcoholes está formado por dos átomos de carbono con doble ligadura, lo que implica que los electrocatalizadores basados en paladio, utilicen una cantidad significativa de energía para poder lograr el proceso de activación de la reacción de electro-oxidación del etanol y bioetanol, teniendo como desventaja un bajo voltaje (fuerza electromotriz generada), afectando fuertemente la eficiencia y potencia eléctrica de la celda de combustible [25].

Ante esta situación se requiere emplear catalizadores con una alta actividad catalítica. Que permita llevar a cabo de forma eficiente la reacción de electro-oxidación de etanol y bioetanol. Por ello se ha optado por el uso de aleaciones de materiales electrocatalíticos basados en paladio, del tipo Pd -M (donde M puede ser cualquier material conductor) de los cuales se encuentra el Cu, Ag, Au, Ni, etc. [26], [27], [28]. Siendo el cobre y la plata los materiales que revisten especial importancia debido a su abundancia. El uso de un segundo metal en las estructuras Pd-M se considera como el responsable de la mejora de la actividad

electrocatalítica comparado con un electrocatalizador de solo paladio, debido a la factibilidad de asociar hidroxilos con los segundos metales, lo que permite la baja adsorción de las especies adsorbidas en el catalizador principal, en este caso paladio durante la electrooxidación de etanol o bioetanol según sea el caso [2], [29], [30].

D. Liu et al [31] demostraron que las nanopartículas de Pd-Cu exhiben actividad electrocatalítica para llevar a cabo la electro-oxidación de etanol, debido a que el Cu reduce la energía del Pd-O vinculante y al mismo tiempo que aumenta la energía de enlace entre el Cu y el oxígeno, por lo que concluyen que el electrocatalizador Pd_xCu_y es un buen material catalítico para ese tipo de reacción. Sin embargo el uso de estas aleaciones, suelen consumir en el orden del 30% de la potencia eléctrica inicialmente producida [32],[33] en el proceso de activación de la reacción de electro-oxidación de etanol. Reduciendo con ello el rendimiento de la celda de combustible. Además de que el proceso de síntesis empleado para la obtención de estos, suelen involucrar solventes y agentes reductores. De los cuales, si no se tiene un control de ellos, se pueden obtener diversas estructuras cristalinas trayendo consigo una inestabilidad en el proceso de reacción de electrolización de etanol. Así mismo, las técnicas de síntesis empleadas demandan un alto consumo de energía y la generación de residuos tóxicos.

Los electrocatalizadores pueden estar soportados sobre materiales que faciliten la dispersión del material activo, así como la difusión de especies a través del área superficial del electrodo. El uso de materiales nanoestructuras puede ayudar a incrementar el área activa superficial de los electrodos y con ello mejorar el rendimiento de la reacción anódica en la celda de

combustible en medio alcalino [34],[35],[36],[37],[38]. Tal es el caso del carbón, que por años ha sido empleado como un material soporte de materiales electrocatalíticos nanoestructurados. Sin embargo, su principal desventaja en medios alcalinos es la inestabilidad que presenta, provocando problemas al momento de la reacción de electrooxidación de etanol. Una forma de poder reducir este efecto de inestabilidad del soporte a base de carbón es usar un co-soporte del cual destaca el ZrO_2/C , sobre el cual puede ser depositado un material electrocatalítico como el Pd o PdCu, permitiendo que el material electrocatalítico esté disperso homogéneamente en su área superficial y de esta forma puede estabilizarse el electrocatalizador soportado en carbón [39],[40] de tal forma que el ZrO_2 tenga la capacidad de adsorber y electrooxidar algunas de las especies intermedias generadas durante la reacción anódica. A pesar de que el ZrO_2 es considerado como un buen co-soporte, este presenta una desventaja, que para poder presentar una buena adsorción de especies es necesario, cumplir con una fase cristalina monoclinica o tetragonal, además de que dicho co-soporte solo puede disociar CO_2 , siempre y cuando esta sea la única especie formada en el proceso de oxidación de etanol [41]. De no ser así, las especies formadas, que son diferentes a CO_2 , no podrían ser electrooxidadas, quedando absorbidas en la superficie del co-soporte y reduciendo con ello la completa electrooxidación de etanol. Además para lograr un sitio electrocatalítico en el ZrO_2 es necesario tener un control en proceso de la síntesis[42],[43], lo cual sigue siendo un reto puesto que dichos proceso de síntesis suelen demandar una alta cantidad de energía y la generación de residuos tóxicos. Es por ello por lo que las investigaciones alrededor de encontrar un buen material electrocatalítico o que presente una buena respuesta catalítica, se ha centrado en el semiconductor ZnO , que, al no ser un material

electrocatalítico, cuenta con propiedades que favoreces a reacciones redox entre las que se encuentran el etanol y CO_2 .

1.5 Electro-reducción del CO_2 proveniente de la electrooxidación de etanol

Existe un esfuerzo científico para generar energía y obtener nuevos combustibles bajos en carbono, incluidos los biocombustibles, específicamente el bioetanol que se puede producir a partir de la biomasa[44]. Y de él se puede obtener electricidad, cuando este es empleado como combustible en una celda de combustible.

Como se explicó anteriormente la reacción de electrooxidación de etanol y/o bioetanol puede desencadenar en la obtención de diferentes subproductos como los acetaldehídos, ácido acético, CO o CO_2 . Así mismo se ha reportado, que cuando la reacción de electrooxidación de etanol tiene como subproducto específicamente CO_2 , se dice que se ha obtenido el total de contenido energético del etanol o bioetanol, es decir la reacción logró llevarse a cabo mediante la liberación de 12 electrones formando con ello CO_2 [45]. Sin embargo, el CO_2 obtenido de la electrooxidación de etanol o bioetanol, es considerado como un contaminante casi nulo, gracias al proceso para generar energía y la procedencia de este (biomasa).

Debido a lo anterior, han surgido varios enfoques para el aprovechamiento de los residuos obtenidos de la electrooxidación de etanol. De los cuales destaca la conversión de CO_2 a un combustible carbónico[46]. Empleando técnicas como la captura de CO_2 , fotocatalisis,

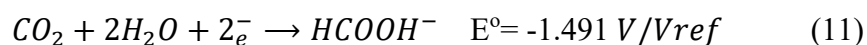
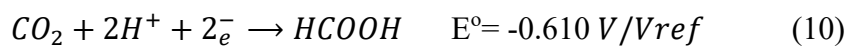
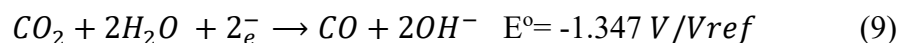
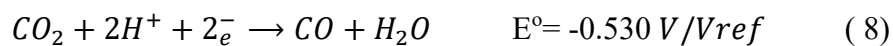
electrocatalisis y procesos bioquímicos. No obstante dichos procesos tiene ciertas limitantes como el costo, la demanda de grandes cantidades de energía y en algunos casos estas técnicas son reacciones termocatalíticas donde es necesario alcanzar una elevada temperatura para poder llevar a cabo la catálisis [47]. Por ello se ha recurrido al uso de técnicas fotoquímicas y electroquímicas, las cuales pueden operar en medios ácidos o alcalinos para aprovechamiento del CO_2 y convertirlo a un combustible a base de carbón.

1.6 Reacciones de electro-reducción de CO_2

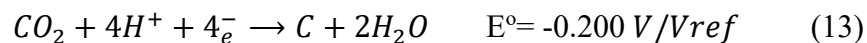
La reacción de electro-reducción electroquímica del dióxido de carbono puede reducirse a un combustible a base de carbono, el cual dependerá de la concentración de electrolito, la cantidad de electrones transferidos para completar la reacción y las especies adsorbidas en la superficie del material electrocatalítico. Durante la reducción electroquímica de CO_2 , se pueden transferir dos o más electrones para producir algunos compuestos basados en carbono, incluido el metano [48].

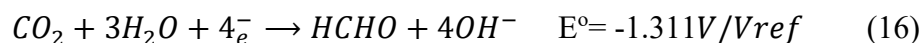
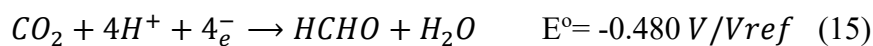
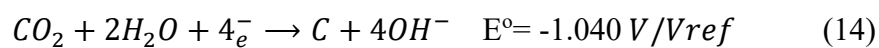
Es importante mencionar que la electro-reducción de CO_2 , puede tomar diferentes rutas las cuales dependerán de la selectividad del electrocatalizador empleado, de la cantidad de electrones y protones transferidos y del medio electrolítico en el que se lleve a cabo la reacción [49]. El CO_2 puede reducirse hasta 16 productos diferentes. Cuando el CO_2 se electroreduce mediante la transferencia de 2 electrones es posible obtener la formación de monóxido de carbono (CO), ecs. (8- 9); ácido fórmico ($HCOOH$) ec. (10), ácido fórmico en

medio básico (HCOOH^-) ec.(11); ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ec. (12), oxalato en medio básico ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ec. (13) [50], [51], [52].

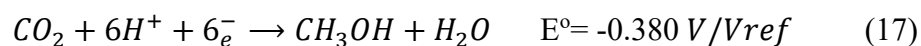


La electro-reducción de CO_2 al transferir 4 electrones, puede formar carbono (C) ec. (13), carbono en medio básico (C) ec. (14); formaldehído (HCHO) ec. (15) y formaldehído en medio básico (HCHO) ec. (16), [49],[50].

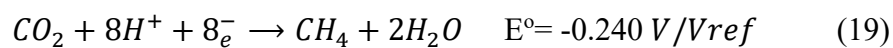




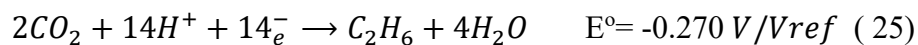
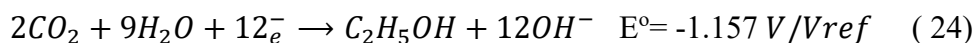
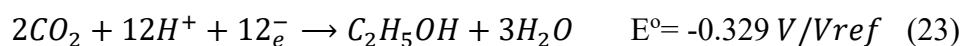
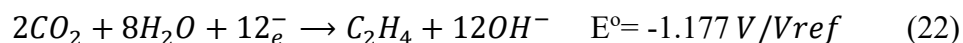
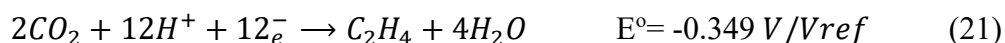
En la reacción de reducción de CO₂ con transferencia de 6 electrones, es posible obtener la formación de metanol (CH₃OH), dicha reacción suele ocurrir tanto en un medio ácido como básico (ecs. 17 – 18) [50],[53].

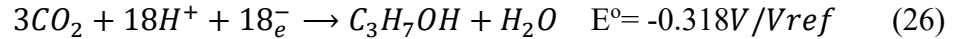


La transferencia a 8 electrones permite que el CO₂ se reduzca a metano (CH₄), tanto para un medio ácido o un medio neutro (pH 7). (ecs. 19 – 20) [50],[54].



Así mismo se puede obtener la reducción de CO_2 a 12 electrones formando etileno (C_2H_4) ec. (21-22); etanol (C_2H_5OH) ecs. (23- 24) [55]. Mientras que la transferencia a 14 electrones formará etano (C_2H_6) (ec. (25)) y a 18 electrones se obtendrá n-propanol (C_3H_7OH) (ec. (26)) [50].





En base a lo anterior, es preferible que las reacciones de electroreducción de CO_2 , se lleven a cabo a potenciales más positivos termodinámicamente [50]. Las cuales son posibles de observar en medio alcalino y evitando la competencia con la evolución de hidrógeno.

1.7 Materiales empleados en la reducción de CO_2

De los materiales empleados para la reducción de CO_2 destacan los óxidos mixtos de rutenio, cobalto y manganeso. Los cuales pueden incluir Pd, Pt, In, Zn, Ni, para completar la conversión de CO_2 a algún combustible como metanol o algún hidrocarburo como metano. Sin embargo, el uso de estos materiales, requieren de tratamientos específicos como es la purga con gas de argón y helio en la superficie del lecho catalítico, donde se llevará a cabo la reacción de reducción de CO_2 . Además de estar a una temperatura de 400 °C para poder suministrar CO_2 húmedo (el cual tiene que ser diluido en agua) y de esta forma poder reducirse a algún hidrocarburo. Cabe destacar que el uso de algunos catalizadores como es el caso del Pt, es de alto costo y tiende a contaminarse fácilmente, impidiendo con ello la formación de metanol o algún hidrocarburos como metano[56].

Se han utilizado también algunos materiales como el Fe, Pb, Ru, Ir, Sn, Ti o Zn, para la reducción de CO_2 de forma gaseosa, es mediante la elaboración de fotoelectrodos a base de Pt [57], en el cual soportan los materiales ya antes mencionados. Esta reacción de reducción ocurre en un medio de bicarbonato de potasio. Sin embargo, las desventajas que presentan estos materiales en medio alcalino es que el Pt, tiene una baja respuesta en medios alcalinos, y para poder llegar a la reducción de CO_2 se manejan altos sobrepotenciales, los cuales desencadenan en la degradación de los mismo materiales y en la competencia de las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno [58]. Además, se han empleado semiconductores a base de Titania o mejor conocido como TiO_2 u otros materiales a base de silicio TS-1, Ti-MCM-41, tiolita, como el níquel y el cobalto [59]. Algunos de estos materiales suelen presentar un limitante, que es la baja selectividad de reacción, por lo que no siempre se completa la reacción de reducción de CO_2 a la formación de un combustible base carbono.

Ante estas situaciones con los materiales empleados en la reducción de CO_2 , se busca mejorar las propiedades químicas, morfológicas, eléctricas y conductivas de los materiales, los cuales favorezcan a la selectividad y estabilidad en las reacciones electroquímicas, así como la disposición una amplia área superficial.

De acuerdo con las características presentadas por los materiales empleados para reducir el CO_2 , el ZnO es considerado como un material electrocatalítico, comprometedor para llevar a cabo la reacción de electrooxidación de CO_2 .

1.8 Efecto plasmónico

Hoy en día, uno de los temas que ha llamado la atención a los investigadores sobre los materiales conductores y semiconductores, es poder encontrar un mecanismo de síntesis o de operación de dichos materiales, que permitan ajustar las concentraciones de carga de portadores, los cuales pueden llegar a variar debido al tamaño y dimensión que estos presentan.

El efecto plasmónico es una de las propiedades fundamentales presentes en la óptica de los materiales. El cual puede ser aprovechado y aplicado en la fabricación de dispositivos a nivel nanométrico [60], aplicaciones superficiales de la luz [61], imágenes holográficas [62], conmutación óptica [63],[64] hasta el almacenamiento óptico de información [62]. Es por ello que los métodos de obtención y generación del efecto plasmónico consisten en la manipulación superficial del plasmón-polaritón (SPP) [65].

Los polaritones de plasmón de superficie (SPP), tiene la característica de comportarse como portadores, los cuales permiten la transmisión de información y energía [66]. Por tanto se deduce que los SPP son ondas que tienden a propagarse a lo largo de un conductor a base de metal [67], aunque recientes estudios han demostrado que dicho efecto también es posible de llevarse a cabo en semiconductores con propiedades huésped de conductividad tipo p y n [68].

El efecto plasmónico se genera cuando las ondas de luz que inciden en la superficie del material (conductor o semiconductor) quedando atrapadas en la superficie, teniendo como

resultado la interacción de los electrones libres del material con las ondas atrapadas. Esta interacción de forma conjunta con los electrones generará oscilaciones en resonancia superficial con la onda de luz y a su vez la generación de un campo electromagnético de la luz que integra al material [67],[66].

Dentro de las particularidades que presentan los SPP para ser generados este efecto, es que son considerados como modos no radiativos, rompen la limitación óptica, permitiendo que la luz se pueda localizar en el rango de sub-longitud de onda [69] y que el efecto plasmónico depende en su mayoría de las características físicas del material. Es por ello por lo que es un reto para la investigación desarrollar materiales que permitan generar el efecto plasmónico mediante la modificación estructural y morfológica de los materiales.

De acuerdo a los temas que se abordaron en este capítulo, fue posible identificar cuáles son las condiciones idóneas para mejorar la eficiencia en las reacciones de electrooxidación de etanol y electro-reducción de CO_2 . Es posible potencializar dichas reacciones mediante el aprovechamiento de las propiedades físicas, químicas, ópticas y eléctricas de los materiales que serán usados como electrocatalizador.

En el siguiente capítulo se analizan las características del ZnO como electrocatalizador para su uso en estas reacciones de electrooxidación de etanol y electro-reducción de CO_2 .

Capítulo 2

2.1 Generalidades del ZnO

El ZnO es uno de los semiconductores más nobles que existen. Debido a sus características de brecha de energía de 3.3 eV, la alta energía de enlace de excitones, bajo coeficiente de expansión térmica, resistencia a campos eléctricos y la baja toxicidad que este presenta, son aspectos lo hacen un material comprometedor para sus diversas aplicaciones [70], entre las que destacan los sensores [71], celdas fotovoltaicas [72], dispositivos de ondas acústicas de superficie [73], como bactericidas, además se posiciona como uno de los semiconductores candidatos para la reducción de CO_2 . Debido a sus propiedades cristalinas, morfológicas, ópticas y electroquímicas estables [74], [52].

Estudios recientes han demostrado que el ZnO al ser impurificado con un elemento metálico permiten mejorar sus propiedades óptica, electrónicas, químicas y morfológicas [74]. Dentro de los metales empleados como impurificantes se encuentra el $ZnO:Al$ que mejora las propiedades eléctricas del ZnO [75], el $ZnO:Ni$ favorece a sus propiedades fotoluminiscentes [76]; $ZnO:Mn$, mejora sus propiedades magnéticas [77] y el $ZnO:K$, mejora las propiedades fotocatalíticas y ferroeléctricas [78]. Del mismo modo, los calcogenuros, en unión con el ZnO favorecen al efecto fotoeléctrico en el rango de luz visible. Por ejemplo, el ZnS permite la disociación del agua, en el proceso fotoquímico cuando es empleado como fotoánodo, el CdS y Ag_2S ambos impurificados con ZnO , mejoran la respuesta de fotocorriente [79].

EL $ZnO:Mg$, es otro de los elementos metálicos empleados para impurificar al ZnO . Se ha encontrado que el Mg al tener valencia de 2^+ y radio iónico de 0.57 \AA , similar al del Zn^{2+} 0.60 \AA [80] favorece a una mejor recombinación de los portadores de carga [81] e incluso se ha considerado como uno de los elementos que favorece a la formación de defectos nativos de vacancias e intersticiales de oxígeno [82], [83]. Sin embargo, para formar dichos defectos, es necesario tener un control en la cantidad de impurificante en el proceso de síntesis del ZnO , el cual también puede favorecer a obtener morfologías de interés como los 2D.

2.2 Dimensiones del ZnO

Las mejoras en las propiedades ópticas y eléctricas del ZnO se han centrado en el uso de impurezas, como se explicó anteriormente. Dentro de las técnicas de impurificación y métodos de síntesis empleados para la elaboración del ZnO , se ha observado que es posible obtener una variedad de morfologías, que van desde la formación de nano hilos, nanoesferas, bastones, flores, lámina, hexágonos, prismas, varillas, películas, por mencionar algunos [84],[85],[86]. De acuerdo con lo reportado por la literatura, la morfología juega un papel importante sobre las aplicaciones y usos que se le puedan dar al ZnO . Al no existir una morfología estándar para el ZnO , este es posible de identificarle de acuerdo con la dimensión que presente, es decir: 1D (una dimensión), 2D (dos dimensiones) y 3D (tres dimensiones), tal como se muestra en la Figura 1. Cada una de estas dimensiones tienen características particulares que potencializan el uso del ZnO .

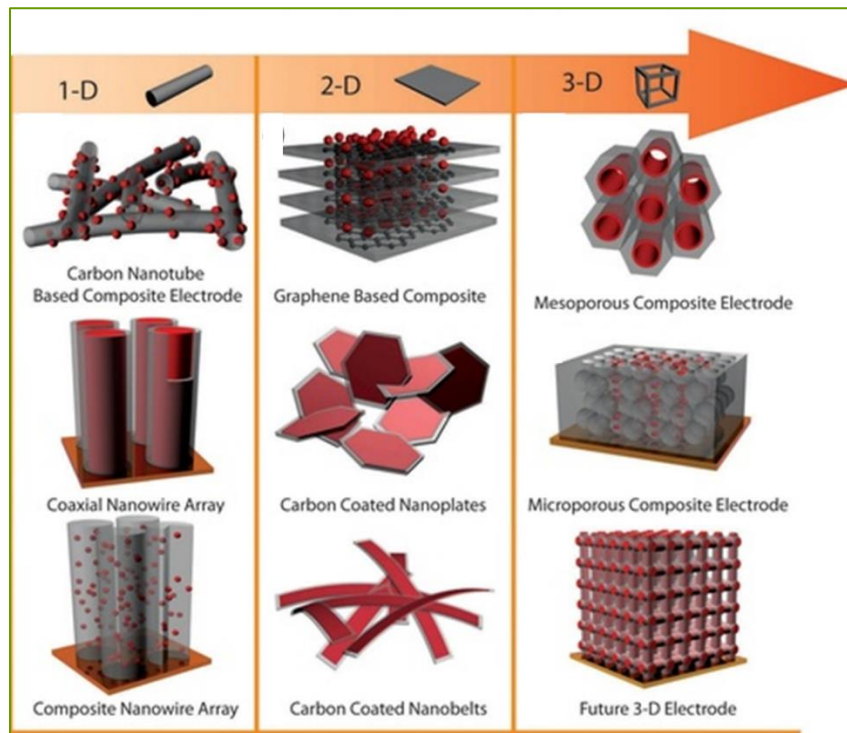


Figura 1. Diferentes morfologías de acuerdo con su dimensión [87].

2.2.1 Dimensión 1D del ZnO

Las dimensiones que presente el ZnO , es una forma de orientar la aplicación de este. Investigaciones han apuntado, que la unidimensionalidad o 1D, presenta propiedades químicas y físicas únicas en comparación a otras dimensiones. Debido a la relación superficie/volumen [88]. Dentro de sus características es que en el caso del ZnO , favorece al reflejo del plano (0 0 1), el cual se reconoce por la capacidad que tiene para absorber OH^- en su superficie en procesos fotocatalíticos [89],[90]. Generalmente el mecanismo de formación del ZnO 1D, es mediante la ruta de nucleación, difusión y cristalización[91].

Favoreciendo con a una alta densidad en el transporte de carga del ZnO . Sin embargo, a pesar de las excelentes propiedades que ofrece la dimensión 1D, tiene la desventaja en el mecanismo de síntesis, si no hay un control en cuanto a temperatura, pH y cantidad de reactivos, la posibilidad de obtener la dimensión 1D, es casi nula, desencadenando el en una recristalización, la cual es características de las estructuras 3D.

2.2.2 Dimensión 3D del ZnO

Las estructuras 3D, son consideradas de las más fáciles de obtener. Debido a la fácil recristalización de estas estructuras. La obtención de estos materiales está basado principalmente al tratamiento térmico al cual son sometidos los materiales, donde se emplean temperatura por encima de los 100 °C. Dicha temperatura favorece a obtener estructuras cristalinas de granel donde la parte nanométrica en ocasiones suele perderse, obteniendo estructuras de escala micrométrica. Contar con este tipo de estructuras favorece a la presencia de defectos de superficie[92] como son V_O , Zn_i , O_i , V_{Zn} , los cuales dependiendo de la concentración de defectos se podría definir la conductividad tipo n o tipo p del ZnO . La estructura 3D en el ZnO , ha sido unos de los materiales empleados para procesos fotocatalíticos, ya que su estructura permite una alta eficiencia reactiva, buena conductividad eléctrica y la estabilidad del mismo [85],[93],[94]. Sin embargo, el tener un control sobre la formación de defectos sigue siendo un reto para la ciencia de los materiales, ya que grosso modo aún no se logra definir si la formación de estos defectos depende de las condiciones

termodinámicas a las que es sometido el material o bien de la concentración de impureza para la formación del $ZnO:M$.

2.2.3 Dimensión 2D del ZnO

La dimensión 2D en los materiales como el grafeno, carbono, TiO_2 , Sn-grafeno, SnO_2 mesoporoso, Co_2O_3 , $MoSeS$, CdS , Ni-grafeno [95],[96] y recientemente el ZnO , han llamado la atención debido a sus interesantes propiedades optoelectrónicas, eléctricas y químicas, útiles para diversas aplicaciones [97]. En especial el ZnO en 2D ha sido empleado para la elaboración de transistores, dispositivos electroluminiscentes, sondas luminiscentes, fotodetectores, por mencionar algunas de sus aplicaciones [98]. Su favorable relación en la alta disposición de área superficial y volumen ha hecho del ZnO uno de los mejores materiales para la detección cuantitativa de gases y metales [98], [99],[100].

La particularidad estructural bidimensional que presenta el ZnO permite un confinamiento cuántico, provocando con ello que sus características sean completamente diferentes a las de un ZnO a granel [101]. Esto se debe a que la estructura 2D tiende a presentar tamaños de partícula pequeños, y a medida que el tamaño de partícula disminuye la formación de defectos estructurales y de superficie tienen a disminuir. Permitiendo con ello a que las estructuras 2D sean de lo más estables para cualquier uso y aplicación. Es por ello por lo que diversas investigaciones se han enfocado en el estudio, análisis y obtención de ZnO bidimensional, recurriendo a diversos métodos de síntesis para obtención de este.

2.3 Métodos de síntesis para el 2D ZnO

Cómo se ha discutido a lo largo de este capítulo, la morfología juega un papel importante dentro de las propiedades y aplicaciones del ZnO. Lograr una morfología y/o dimensión deseada implica recurrir a procedimientos que garanticen la formación de estos e incluso en algunos casos dichos procedimientos suelen ser asistidos por temperatura y gases para lograr la dimensión deseada. La síntesis del ZnO, se clasifica en dos procesos el primero de denomina “*de abajo a hacia arriba*” o “*Bottom-up*”, que consiste en inducir una polaridad sobre los materiales a sintetizar con la finalidad de obtener un material de menor tamaño. El segundo proceso es denominado “*de arriba hacia abajo*” o “*Top-down*” que se basa en la recristalización de átomos lo cuales suelen fijarse en los granos de los materiales fusionados [102],[103], como se muestra en la Figura 2. Dentro de estos procesos podemos encontrar diferentes técnicas de síntesis que se rigen bajo estos dos principios. Los cuales son de los métodos mayormente empleados en el proceso de materiales 2D.

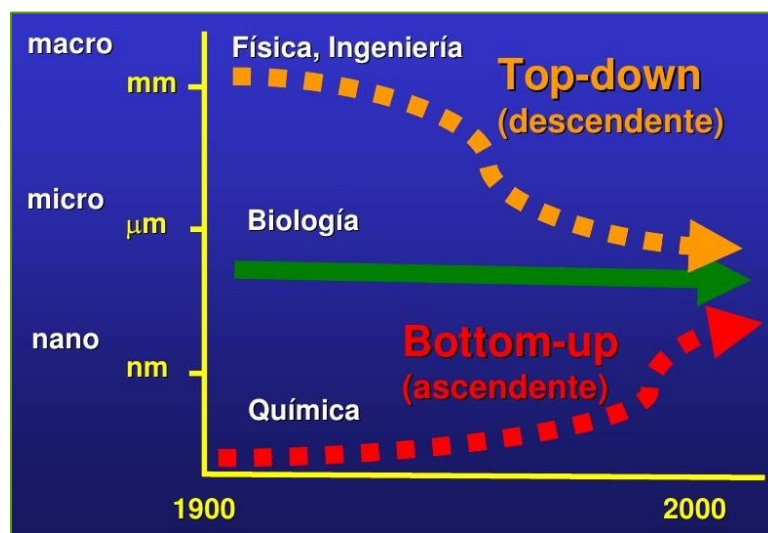


Figura 2. Métodos de síntesis *Bottom-up* y *Top-down*.

2.3.1 Síntesis por pulverización catódica

El método de síntesis por pulverización catódica, comúnmente conocida como la técnica de *Sputtering*. Esta técnica consiste en calentar los precursores a altas temperaturas por arriba de los 800 °C, los cuales son depositados en sustratos. La alta temperatura es una de las características de esta técnica ya que permite la cristalización del material a sintetizar. Así mismo, este método tiene que ser asistido por gases de H₂S, S₂ o Ar [104],[105] y es considerada como uno de los mejores métodos para la producción de materiales bidimensionales en forma de película o granel, favoreciendo a una buena adherencia del material sintetizado sobre el sustrato, en un tiempo de proceso relativamente corto [106],[107]. Sin embargo, esta técnica tiene como desventajas la carencia en el control de las concentraciones de sus precursores, falta de control en los gases empleados, la formación de fases segregadas y la formación de excesos de defectos en la estructura cristalina del material formando semiconductores deficientes [104],[107] de propiedades ópticas y eléctricas.

2.3.2 Síntesis por Epitaxia de haz molecular (MBE)

La epitaxia de haz molecular (MBE) es una de las técnicas de síntesis mayormente empleadas para la formación de materiales bidimensionales en forma de película. Esta técnica se caracteriza por el depósito de película sobre película, hasta lograr la bidimensionalidad del material. En apariencia es una técnica que no requiere altas temperaturas. El proceso de síntesis para lograr la formación de películas delgadas, tiene lugar mediante el uso de un

sustrato cristalino, que mediante interacciones de especies absorbidas que son estimuladas por haces atómicos o moleculares estas se depositan en dicho sustrato, siempre y cuando este proceso se encuentre en condiciones de alto vacío (UHV) [108]. Una de las consideraciones que se deben tener en cuenta para desarrollar este método de síntesis, es que los precursores se encuentren en cristales altamente puros, esto con la finalidad de que, al ser estimulados térmicamente para dar paso a la evaporación o sublimación del material, permita la formación de la fase deseada. A pesar de que la técnica garantiza un control y uniformidad en la formación y espesor de la película [109]. Esta suele tener algunas desventajas, una vez formada la película esta presenta defectos entre los grano e intergranulares que conforman a la película[110], si la formación de películas fuera impurificada por un material noble, dificultaría la formación de la película y el crecimiento de la misma capa [111], además de ser considerada una de las más costosas tecnología para la formación de materiales 2D.

2.3.3 Síntesis por vapor líquido-sólido (VLS)

EL método de vapor líquido-sólido (VLS), consta del crecimiento y nucleación de las sales precursoras mediante la formación de gotitas líquidas y la precipitación de un sólido mediante la asistencia de otras gotitas denominadas gotita de siembra líquida sobresaturada [112],[113]. El crecimiento de la película delgada mediante esta técnica ocurre por el transporte molecular, la difusión superficial y la unión atómica sobre el soporte o sustrato donde se desea formar la película [114]. Una de las características de este método de síntesis

es la formación de grano de tamaño pequeño los cuales adquieren el nombre de policristalinos. La formación de estos se debe al suministro limitado de los precursores en forma de vapor y a la nucleación que se lleva mediante un crecimiento de largo tiempo [115]. Además de tener un control de temperatura, tasa de flujo de aire y presión [116]. Esta técnica presenta algunas desventajas, siendo la primera que es una técnica de síntesis para materiales 1D, que por consiguiente obstaculiza el crecimiento de un material 2D [117], [118], de esta forma no es posible garantizar una uniformidad en el espesor de la películas, así como tampoco la calidad en la cristalización, presentando normalmente, una baja movilidad en los portadores de carga [114].

2.3.4 Síntesis por depósito de láser de vapor pulsado (PLD)

El método de síntesis por depósito de láser pulsado conocido como PLD, es considerada como una de las técnicas limpias en su proceso de síntesis. Es decir, es una técnica que impide la presencia de contaminantes, tensoactivos o especies que pudiera modificar la obtención del material deseado, esto es posible puesto que el proceso de síntesis ocurre en un medio de alto vacío [119]. El método de síntesis por PLD generalmente se da en dos pasos siendo el primer paso la formación de iones. Esto ocurre cuando la superficie que contiene el material a sintetizar (superficie objeto) es golpeada con un láser, provocando que la superficie del objeto genere un excedente de iones y partículas neutras, las cuales pueden contener una energía de más de 100 eV y con ello formar densas columnas de plasma [120]. Una vez formadas estas columnas, ocurre el segundo paso del método de PLD, donde el gas que asiste al método,

conocido como gas de fondo amortigua a las columnas para que estas sean bombardeadas al sustrato (superficie donde se desea formar la película con el material sintetizado), concluyendo el proceso con la formación de una película delgada [121]. El método PLD ha captado la atención en muchas investigaciones, gracias al control en la formación de película uniformes y delgadas. Varias investigaciones han hecho uso de esta método por el aparente control estequiométrico en la síntesis del material [122]. Sin embargo, esta parte aun suele ser un problema para este método, ya que, si se deseara impurificar al material para generar defectos nativos, este tiene que ser asistido por atmosferas de oxígeno o de algún otro gas, ser sometido a tratamiento térmico o dar paso a un segundo depósito del impurificante para generar los defectos nativos deseados.

2.3.5 Síntesis por Sol-gel

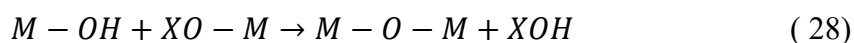
El método de síntesis sol-gel es un proceso para fabricar materiales nanoparticulados en forma de polvo o película. Su principal característica de este método es la formación de un sólido viscoso que posteriormente se condensa en un sólido [123]. Está método de síntesis está basado en cinco etapas: hidrólisis, policondensación, envejecimiento, secado y descomposición térmica.

La etapa de hidrólisis se puede clasificar en sol-gel acuoso, el cual se caracteriza por que el medio de reacción es agua. Y cuando el medio de reacción es un solvente orgánico se le conoce sol-gel no acuosa. En esta primer etapa el agua o el solvente orgánico se dividen para

la formación de los óxidos metálicos [124]. La hidrólisis se expresa mediante la ec. (27).
Dónde M representa al metal del precursor y R al grupo alquilo (C_nH_{2n+1}).



La condensación o policondensación, es el proceso donde las moléculas del agua o solvente orgánico se eliminan. Es decir, la parte líquida del solvente empieza a tomar una viscosidad formando con ello un gel. Esta etapa también suele dividirse en dos procesos. Primeramente, es el proceso de oxolación que tiene lugar cuando se forma un puente de hidroxilo (-OH-) y el segundo proceso ocurre cuando se forma un puente oxo (-O-) cuando existen dos centros metálicos (metal-enlace oxo-metal). Esta etapa puede expresarse mediante la reacción ec. 28. Dónde M es representa un metal y X a un hidrógeno o grupo alquilo (C_nH_{2n+1}) [124].



Tras la policondensación ocurre el envejecimiento, que es el proceso donde ocurren cambio en la propiedades y estructura del gel formado en la policondensación. La forma de identificar el envejecimiento es que cuando ocurre una precipitación del gel y con ello hay un aumento de grosor de lo que fuera el gel, siendo esta las partículas coloidales del proceso de síntesis [125].

Seguido de esta etapa se procede al secado, el cual consiste en someter al gel a una elevada temperatura para provocar a densificación. El secado puede darse de tres formas: atmosférico/térmico, secado supercrítico y liofilización [124],[126]. Este proceso de síntesis finaliza con la etapa de tratamiento térmico, que como bien se menciona consiste en someter al material seco a un tratamiento térmico con la finalidad de eliminar residuos y moléculas de agua o del solvente orgánico empleado en el proceso de síntesis.

De acuerdo con las cinco etapas que sigue este método, este suele presentar algunas desventajas, las cuales se pueden identificar en la etapa de la hidrólisis y en la policondensación. Si un existe un control adecuado en la temperatura y el control de la parte gelosa del material, este puede tener como consecuencia una precipitación rápida. Formando con ella una aglomeración de las partículas coloidales y con ello tener la formación de cristales de mayor tamaño en comparación con el material nanoparticulado.

Sin embargo, el uso de estos métodos de síntesis para obtener materiales bidimensionales o 2D de ZnO , presentan inconvenientes que van desde la demanda de gran cantidad de energía, presión, temperatura, tratamientos térmicos en atmósferas inertes o el uso de agentes reductores y disolventes que generan de residuos tóxicos. Estas desventajas, traen consigo baja reproducibilidad, estabilidad en sus propiedades ópticas y eléctricas y al mismo tiempo una elevación en los costos de producción de ZnO bidimensional.

2.4 Método de síntesis por química verde

La búsqueda del mejor método de síntesis para fabricar ZnO en 2D y mejorar sus propiedades, ópticas, químicas, eléctricas, morfológicas [127]. Se ha convertido en el reto de las últimas décadas, además de buscar mejoras en sus propiedades, también se busca el ahorro de energía y la disminución en la generación de residuos tóxicos de la síntesis del ZnO .

El método de síntesis por química verde ha tenido un nuevo enfoque en la elaboración de nanomateriales, ya que es un método basado en el desarrollo sustentable para la elaboración de materiales, teniendo un control en los procesos, costos y consumo de energía. Es por ello por lo que el método de síntesis se sustenta en los doce principios de la química verde [128], mostrados en la Figura 3. Los que agrandes rasgos abordan eficiencia energética, reducción en la generación de residuos tóxico, prevención en los procesos de síntesis, uso de materias primas como renovables, diseño de materiales biodegradables y no tóxicos, síntesis con bajo nivel de peligrosidad, prevención y cuidado al medio ambiente, sustitución y reducción de solventes tóxicos entre otros [129],[130].

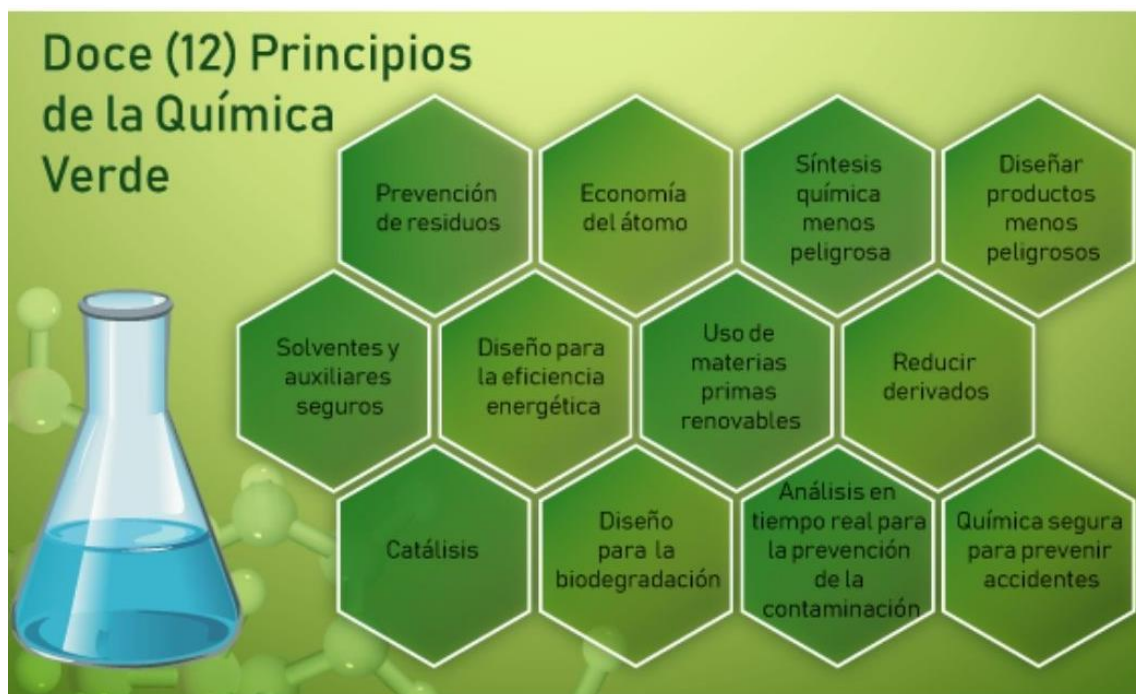


Figura 3. Los doce principios de la química verde [131].

Una de las características que distinguen a este método de otros, es el uso de agentes reductores basados en el uso de extractos vegetales con alto contenido en carotenoides, cumarias, componentes fenólicos, hidratos de carbono, flavonoides y alcaloides [132],[133],[134],[135], [136],[137], [138]. Estos favorece a la formación de materiales bidimensionales como el ZnO , principalmente por su característica de superficie y volumen [139] permitiendo con ello un control de las propiedades optoelectrónicas del mismo. Los extractos de plantas más estudiadas, destacan el extracto de *Pongamia Pinnanta* [133], *Nerium oleander* conocido como laurel de flor [134], Pectina de manzana [135], extracto de piel de limón [140], *Nephelium lappaceum L* (rambután) [137]. Dichos extractos han presentado una aportación importante en el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas

del material semiconductor sintetizado. La Tabla 2. Contiene otros extractos empleados en la síntesis de ZnO , así como las características a las cuales sea realizado la síntesis [129].

Tabla 2. Extractos y condiciones experimentales para la síntesis de ZnO

<i>Extracto</i>	<i>Precursor</i>	<i>Temperatura y tiempo de reacción</i>	<i>Tiempo y temperatura de tratamiento térmico</i>	<i>Tamaño de partícula (nm)</i>	<i>Morfología</i>
<i>Camelia sinensis leaves (NS)</i>	Nitrato (50 g L ⁻¹)	NS, 60 °C	2 h, 400 °C	8	Esferas[141]
<i>Citrus aurantifolia peel (20 g L⁻¹)</i>	Nitrato (20 g L ⁻¹)	3 h, T _a	1 h, 60 °C	11	Poliedro[142]
<i>Citrus paradise peel (20 g L⁻¹)</i>	Nitrato (20 g L ⁻¹)	3 h, T _a	1 h, 60 °C	19	Poliedro[142]
<i>Eclipta alba leaves (100 g L⁻¹)</i>	Acetato (0.2–1.1 g L ⁻¹)	5–75 min, 20–100 °C	No aplica	3–9	Esferas[143]
<i>Eclipta alba leaves (100 g L⁻¹)</i>	Acetato (0.2–1.1 g L ⁻¹)	5–75 min, 20–100 °C	No aplica	3–9	Esferas[143]
<i>Menta pulegium L. leaves (50 g L⁻¹)</i>	Nitrato (100 g L ⁻¹)	NS	2 h, 400 °C	38–49	Esferas[144]
<i>Moringa oleifera leaves (100 g L⁻¹)</i>	Nitrato (6–206 g L ⁻¹)	18 h, T _a	1 h, 500 °C	12-30	Esferas y varillas[145]

NS: no especificado. T_a: Temperatura ambiente.

Por tanto, es posible observar que, de acuerdo con el tipo de extracto empleado, la sal precursora, el tiempo de síntesis e incluso el tratamiento térmico al cual este sometido el material, modificará significativamente el tamaño y forma del ZnO .

En el siguiente capítulo, se aborda la metodología empleada para sintetizar ZnO tridimensional y bidimensional. Mediante el método de química verde, empleando como agentes reductores: agua, extracto de perejil y café.

Capítulo 3. Metodología

En este capítulo se aborda la metodología empleada para la síntesis de materiales 3D y 2D mediante el método de síntesis por química verde. Esta metodología incluye el uso de agua, extracto de perejil y extracto de café como agentes reductores para la síntesis de ZnO .

3.1 Síntesis del ZnO tridimensional con agua

La síntesis del ZnO en agua, se realizó con 20 ml de H_2O DI (agua deionizada) en un matraz de bola. El H_2O DI se calentó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para agregar 2 gramos de Nitrato de Zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) marca FERMONT. La solución se mantuvo a 350 rpm por 20 minutos. La Figura 4. Muestra el sistema de recirculación al cual se acopló el matraz de bola, incrementado con ello la temperatura a $80\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación por 12 horas. Esto con la finalidad de evitar pérdidas en la evaporación.



Figura 4. Síntesis del ZnO empleando agua como agente reductor en sistema de recirculado.

3.1.1 Secado y tratamiento térmico del ZnO tridimensional

El ZnO tridimensional sintetizado con agua, es sometido a secado. Esto con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de agua de este. Lo que a su vez permitirá la formación de los enlaces O-Zn-O o conocido como el proceso de polimerización y completar con ello la formación de ZnO . El secado se realizó a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un vaso precipitado hasta que la parte líquida evapore en su totalidad. En la Figura 5, es posible observar la apariencia que adquiere el ZnO una vez realizado el secado.

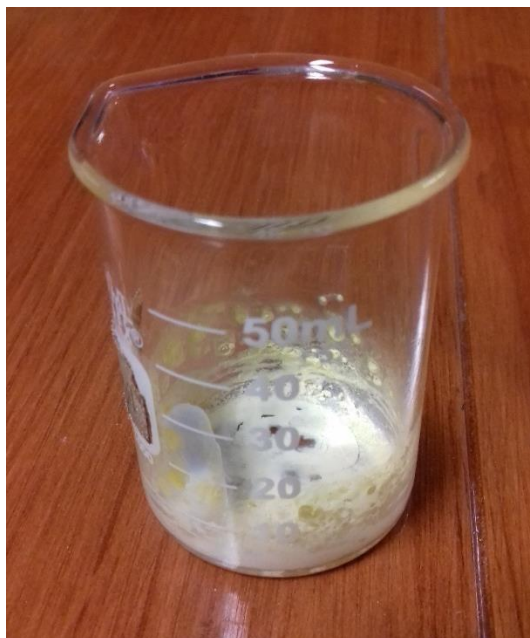


Figura 5. Secado del ZnO sintetizado con agua

Una vez secado el material, se procede al tratamiento térmico. Este se realizó en un horno tubular Thermo Scientific Linderbergdg Blue BLUE M, a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas en atmósfera de aire. El tratamiento térmico realizado al ZnO promovió la recristalización para formar

ZnO cristalino y eliminar la humedad presente en la muestra. Al ZnO sintetizado con agua lo denotó como $ZnO_{(a)}$.

La síntesis del $ZnO_{(a)}$ tiene como objetivo demostrar que los extractos contribuyen a la síntesis del ZnO y no únicamente el agua y con ello diferenciar el efecto del agua en la síntesis del efecto de los extractos.

3.2 Síntesis del ZnO tridimensional con extracto de perejil (*Petroselinum crispum*)

Para realizar la síntesis de ZnO tridimensional mediante el uso de extracto perejil. Se recurren a dos etapas, la primera etapa es la elaboración del extracto de perejil y la segunda etapa es la síntesis del ZnO empleando el extracto elaborado.

3.2.1 Elaboración de extracto de perejil

Se limpiaron por separado 10, 20 y 30 g de hojas de perejil recién cortadas sumergiéndolas en 150 ml de agua deionizada (DW) durante 15 min a temperatura ambiente. Después de eso, se envolvieron en un paño de algodón durante 20 min para eliminar el exceso de agua.

El extracto a 10 g se preparó como sigue: se colocaron 10 g de hojas de perejil y 100 ml de DW en un matraz de fondo redondo (Figura 6). Se conectó un sistema de recirculación y la infusión se calentó a 60°C y se agitó a 350 rpm durante 60 min (Figura 7). La solución se

enfrió a un ritmo natural hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se utilizó una membrana de separación convencional para obtener el extracto en fase líquida, y se colocó en un recipiente ámbar sellado en oscuridad para su uso inmediato en la síntesis de ZnO . Los extractos a 20 y 30 g de hojas de perejil se obtuvieron por el mismo método.



Figura 6. Hojas de perejil empleadas para la elaboración de extracto como precursor



Figura 7. Sistemas de recirculado la elaboración del extracto de perejil

3.2.2 Síntesis del semiconductor ZnO tridimensional

La muestra de *ZnO* etiquetada como 10ZnOST se sintetizó disolviendo 2 g de Nitrato de Zinc Hexahidrato ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fermont) en 20 ml de extracto obtenido con 10 g de hojas de perejil y se colocó en un matraz de bola conectado a un sistema de reflujo. La solución se calentó durante 20 min, 60°C, 350 rpm. Se aumentó la temperatura a 80°C durante 12 h para completar la síntesis de *ZnO*.

3.2.3 Secado y tratamiento térmico del *ZnO* tridimensional con extracto de perejil

La solución se colocó en un recipiente abierto a 60°C y 100 rpm para evaporar completamente la fase líquida (Figura 8). Los polvos de *ZnO* se recocieron en un horno tubular a 400 ° C durante 2 h en atmósfera de aire, y la muestra recocida se volvió a etiquetar luego como 10ZnOCT. El mismo procedimiento se realizó para obtener las muestras sintetizadas de *ZnO* con extractos de 20 y 30 g de hojas de perejil; fueron etiquetados como 20ZnOST y 30ZnOST, respectivamente. Estas muestras, después del tratamiento térmico, se denominaron 20ZnOCT y 30ZnOCT (Figura 9).

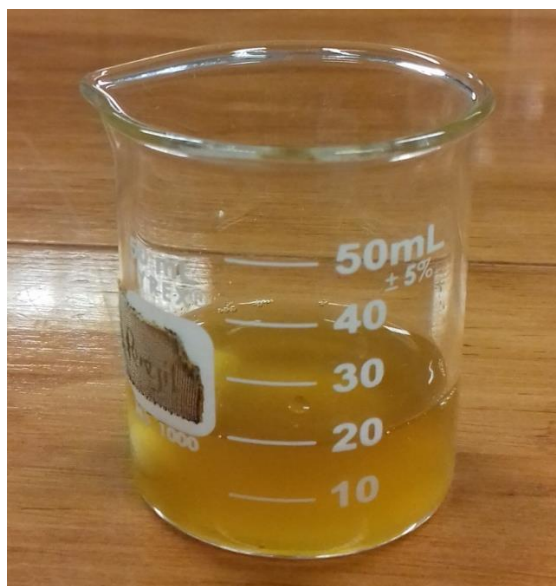


Figura 8. Solución líquida amarillenta de *ZnO* después de las 12 horas en el sistema de recirculado



Figura 9. Sólido obtenido del secado de ZnO

3.3 Síntesis del ZnO bidimensional con extracto de Café

El ZnO bidimensional se obtuvo mediante extracto de café natural que actuó como el agente reductor. El extracto contenía $4.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de cafeína, $11.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de ácido clorogénico y otros componentes polifenólicos y alcaloides.

El extracto de café se preparó infundiendo 7.5 g de café tostado molido en 35 ml de agua destilada a 90°C . Se diluyeron 2 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99% de pureza, de Fermont) en 20 ml de extracto de café en un recipiente abierto. La solución se mantuvo a 60°C durante 20 min a 250 rpm, como se observa en la Figura 10.

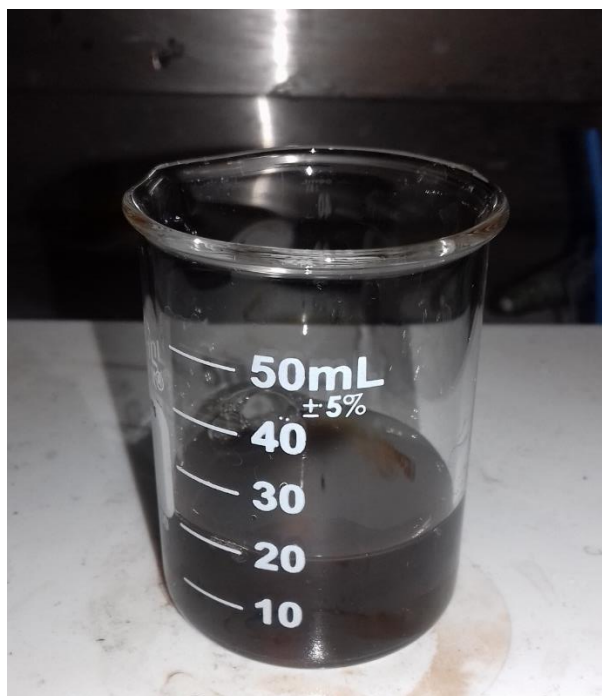


Figura 10. Solución de extracto de café con la sal precursora de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Posteriormente, se aumentó la temperatura a 90°C hasta que la solución acuosa se evaporó por completo y se formó un polvo negro de $\text{ZnO}_{(ca)}$ en el matraz (Figura 11). El tiempo total de síntesis fue de 90 min.



Figura 11. Obtención del ZnO bidimensional tras el secado.

Como es posible observar, en el caso de la obtención del ZnO bidimensional. Ya no fue necesario tratarlo térmicamente, ya que el alto contenido de alcaloides del café favoreció a que la reacción generará una combustión de tal grado que la temperatura alcanzada favoreció a obtener un material libre de humedad.

3.4 Elaboración de películas gruesa para las pruebas fotocorriente

El método de serigrafía se usó para preparar películas gruesas de las muestras recocidas sobre vidrio *corning*. El espesor medio de las películas fue de aprox. 49 μm (medido en un perfilómetro Ambios XP-200 a 20 mm / s). Se pintaron dos electrodos rectangulares de tinta plateada (superficie de exposición de 1 cm^2) sobre la superficie de las películas. Se utilizó una fuente de energía eléctrica (Keithley 230 conectada a una computadora) para aplicar un voltaje (1 o 15 V) a las muestras. Se utilizó un simulador solar que contenía una lámpara de tungsteno-halógeno de 200 W para caracterizar las muestras en oscuridad y bajo iluminación, obteniendo información sobre la corriente en oscuridad y la señal de fotocorriente.

3.5 Elaboración de electrodos para las pruebas electroquímicas

Para conocer las características electroquímicas del material tridimensional y bidimensional de ZnO en medios alcalinos. Fue necesario elaborar electrodos con los materiales sintetizados por química verde $\text{ZnO}_{(p)}$ y $\text{ZnO}_{(ca)}$, para ello se desarrolló la siguiente metodología.

El electrodo se preparó utilizando una lámina de plata esterlina (Ley 0.925), permitiendo 0.25 cm^2 de área expuesta en la parte frontal del electrodo (Figura 12); para lograrlo, la parte posterior del electrodo se cubrió con cianoacrilato.

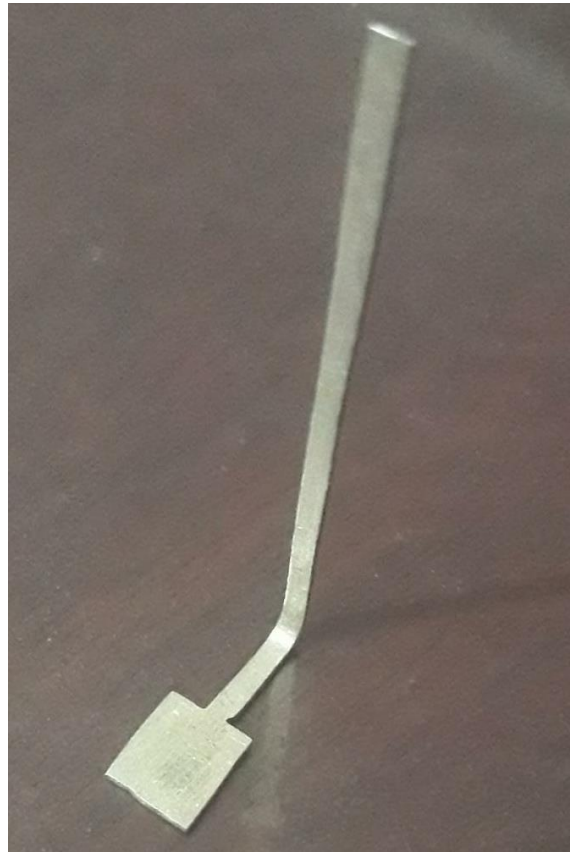


Figura 12. Lámina de plata esterlina (Ley 0.925) con área expuesta de 0.25 cm^2 .

La pasta de plata obtenida de DuPont PV416 se usó para formar una capa sobre la lámina de plata (aproximadamente 0,5 cm de espesor). Sobre la pasta se soportaron 2 mg de $ZnO_{(p)}$ para elaborar el electrodo con material tridimensional (Figura 13). Para el caso del electrodo bidimensional se soportó un 1 mg de polvo de $ZnO_{(ca)}$ en la superficie de la capa de plata (Figura 14). El polvo se extendió cuidadosamente sobre la superficie del electrodo.



Figura 13. Electrodo de material tridimensional de $ZnO_{(p)}$



Figura 14. Electrodo con material bidimensional de $ZnO_{(ca)}$.

Ambos electrodos se secaron durante 60 minutos a temperatura ambiente, utilizando un flujo constante de aire proveniente de un ventilador convencional de 20 W, dirigido directamente a la superficie del electrodo. Después de este proceso, los electrodos estuvieron disponibles para su caracterización electroquímica en medio alcalino a 1M de KOH, que será discutido en el siguiente capítulo.

3.6 Equipos empleados para la caracterización de los materiales

Para la caracterización de XRD, se utilizó un difractor de rayos X en polvo Rigaku D / MAX-2200. En la caracterización estructural del ZnO , se utilizó un microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM, Hitachi S-5500 a 25 kV) con un equipo de Espectroscopia Dispersiva de Electrones (EDS) para la identificación química y un microscopio electrónico de transmisión Hitachi HT7700 (TEM-EDS) para investigar las características nanoestructurales de la muestra bidimensional de ZnO .

El espectro de reflectancia difusa se registró en un espectrómetro Shimadzu UV-3600 de 250 a 250 nm. El análisis Raman se realizó en un micro-Raman modular, y el espectro de fotoluminiscencia se obtuvo en un espectrómetro LED Engin LZ4-40U600. En las pruebas electroquímica se empleó un potenciostato / galvanostato Solartron Analytical 1287A para realizar el análisis electroquímico de la reacción de electrooxidación del etanol y la reacción de electrorreducción del CO_2 .

Los experimentos electroquímicos se realizaron en celda abierta a 25 °C (temperatura ambiente). Las reacciones redox se estudiaron mediante voltamperometría cíclica (CV) a 20 mV / s. El rendimiento del sensor de etanol se investigó utilizando diferentes concentraciones de etanol y muestras de bioalcohol (2 mL de bioetanol) diluidas en 35 mL de soluciones acuosas de KOH 1M. Los electrolitos se agitaron a 60 rpm durante todos los experimentos. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl (sat) como potencial de referencia (V/V_{ref}). 5 cm² de malla de níquel como contraelectrodo y el electrodo de $ZnO_{(p)}/Ag$ y $ZnO_{(ca)}/Ag$ como electrodo de trabajo. Los experimentos se realizaron en la oscuridad, bajo luz difusa (2 lámparas T8 / 30W, ubicadas en el techo del laboratorio a unos 3 m de los experimentos), y bajo iluminación puntual mediante el uso de una lámpara halógena (127V / 75W Argos JDR) colocado a 0.30m de la celda electroquímica para minimizar la contribución térmica

Capítulo 4. Resultados

En el siguiente capítulo se abordan los resultados y discusión de los tres materiales sintetizados $ZnO_{(a)}$, $ZnO_{(p)}$ y $ZnO_{(ca)}$. Los cuales se caracterizaron estructural, química, morfológica, óptica y electroquímicamente, siendo este último solo para $ZnO_{(p)}$ y $ZnO_{(ca)}$.

4.1 Caracterización del $ZnO_{(a)}$

4.1.1 Difracción de rayos X (XRD) $ZnO_{(a)}$

La Figura 15 muestra el espectro de XRD de la muestra. Se observan 11 picos de difracción de ZnO de estructura wurtzita correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) fueron identificados según la ficha PDF 36-1451. Sin embargo, las alturas relativas de los tres planos característicos ((100), (002) y (101)) no guardan la misma proporción en relación con la intensidad indicada en la tarjeta cristalográfica de referencia. Es decir, en nuestro caso, el pico de difracción del plano (002) de $ZnO_{(a)}$ es más alto que el del plano (101), y no corresponde a la información reportada para la wurtzita ZnO sintetizada por métodos químicos. Este resultado indica necesariamente cambios en los parámetros de la red, directamente relacionados con la técnica de síntesis utilizada para la preparación del semiconductor.

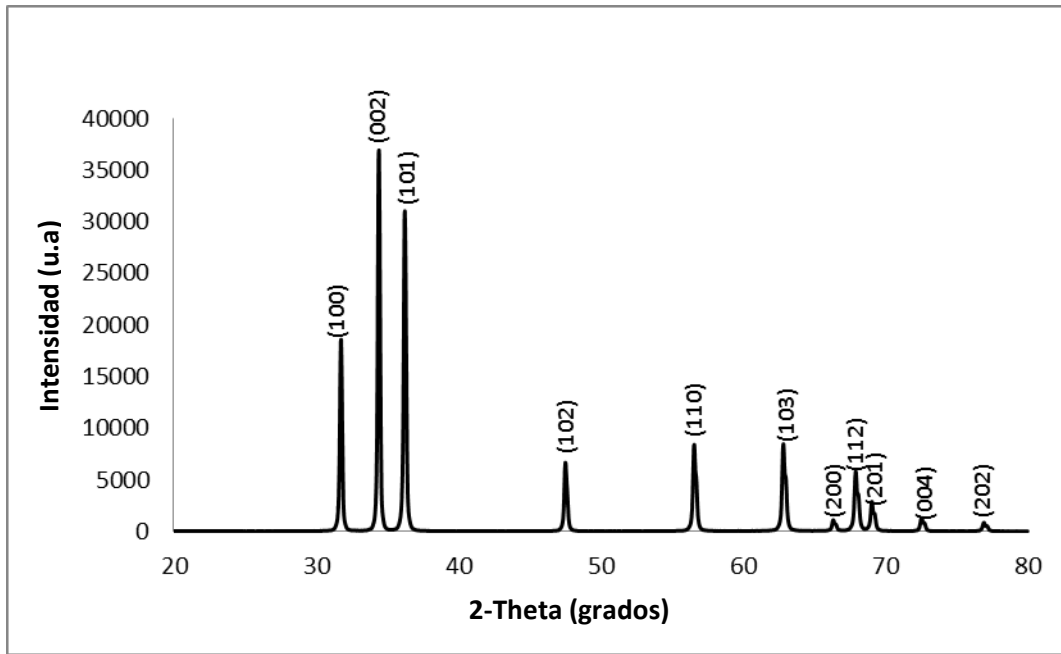


Figura 15. Espectro típico de XRD de $ZnO_{(a)}$.

Se utilizó la Ley de Bragg (ec. 29) para calcular las distancias interplanares de la estructura cristalina a partir de la intensidad de los tres picos de difracción característicos de $ZnO_{(a)}$. Donde n representa el número entero del orden de difracción [146], λ corresponde a la longitud de onda, d a la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre la difracción de los rayos X incidentes y los planos de dispersión [75],[147].

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (29)$$

Los valores de los parámetros de red se calcularon analizando la distancia interplanar de un cristal hexagonal (ec. 30) [148]. Donde a y c corresponden a los parámetros de red y h , k , l son los índices de Miller.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (30)$$

El parámetro *de la red a* se calculó según la ec. (31).

$$a_{(cal)} = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta}. \quad (31)$$

La ecuación (32) se utilizó para calcular el valor del parámetro *de la red c*.

$$c_{(cal)} = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (32)$$

La Tabla 3 muestra las diferencias entre los parámetros de red calculados (a y c) y los teóricos. Los valores teóricos reportados en la literatura para los parámetros de red son $a_{(teo)}=3.25$ Å y $c_{(teo)}=5.2$ Å [149],[150].

Tabla 3. Valores calculados y reportados de los parámetros de red.

2-Theta	Plano	Parámetro <i>a</i>	Parámetro	Diferencia	Diferencia
		calculado (<i>a_{cal}</i>)	<i>c</i> calculado (<i>c_{cal}</i>)	<i>a_{cal}</i> - <i>a_{theo}</i>	<i>c_{cal}</i> - <i>c_{theo}</i>
31.759	(1 0 0)	3.2495		-0.0015	
34.419	(0 0 2)		5.207		+0.007

La influencia del agua como disolvente polar en la síntesis de $ZnO_{(a)}$ puede observarse investigando los cambios del parámetro de red en los planos característicos. En este caso, el parámetro *a* del $ZnO_{(a)}$ es 0.15% menor que el valor teórico, pero el parámetro *c* es un 0.7% mayor que el teórico. Los cambios en los parámetros de la red modifican los parámetros cristalográficos, tales como el volumen de la celda, etc.

El volumen de la celda unitaria (V_{cell}) se calculó a partir de los valores experimentales de los parámetros de red *a* y *c* (ec. 33) [151].

$$V_{cell} = a^2 * c * \sin 60 \quad (33)$$

El valor del volumen de la celda unitaria fue de 47.6155 \AA^3 . Este valor se utilizó para calcular el desplazamiento del parámetro de la red *a* con respecto al eje *c* (ec. 34) [151].

$$h = \frac{c}{a} \quad (34)$$

El valor obtenido de la relación c/a fue de 1.6024, y esta relación se relaciona con el valor de la longitud de unión (u) que es paralela al *eje* c , obteniendo un valor de 0.3796 para esta longitud de unión (ec. 35).

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4}. \quad (35)$$

La longitud de enlace de la celda unitaria (L) fue de 1,9774 Å, según la ecuación (36). La Tabla 4 muestra los datos cristalográficos de $ZnO_{(a)}$ a y los reportados en la literatura ($ZnO_{(theo)}$).

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 * c^2}. \quad (36)$$

Tabla 4. Parámetros de cristal de ZnO sintetizado en agua frente a otros valores reportados en la literatura.

Parámetros cristalinos	$ZnO_{(a)}$	$ZnO_{(theo)}$
a	3.2495 Å	3.25 Å [149],[150]
c	5.207 Å	5.2 Å [27],[150]
V_{cell}	47.61 Å ³	47.74 [152]
h	1.602	1.602 [153]
u	0.379	0.38 [154],[155]
L	1.9774 Å	1.9767 [153],[156]

El volumen de la celda y el valor de la longitud de enlace del $ZnO_{(a)}$ son menores que los del ZnO tipo-n utilizados como referencia en la Tabla 4. Estos parámetros son inversamente proporcionales al valor del parámetro de red c . Por lo tanto, el aumento del parámetro de red c sugiere la formación de intersticiales de oxígeno y el desplazamiento del Zn en la estructura wurtzita; consolida el plano preferente (002), como se ha discutido en otros lugares [157],[158],[159]. El campo eléctrico establecido entre los defectos nativos y la posición del Zn define el tipo de conductividad del semiconductor, y depende de la electronegatividad de la impureza. Esto significa que si la impureza tiene una baja electronegatividad, entonces es ZnO de tipo-p; de lo contrario, es ZnO de tipo-n [160].

La síntesis de $ZnO_{(a)}$ en sólo agua no incorpora impurezas extrínsecas, pero el aumento preferencial del plano (002) podría explicarse considerando que el O_i ocupa estados energéticos poco profundos en las posiciones del V_{Zn} en la estructura de la red [39]. Esto podría definir la conductividad tipo-p de ZnO . porque los defectos nativos se formaron durante el proceso de síntesis, y prevalecieron después del tratamiento térmico.

4.1.2 Análisis por SEM y EDS del $ZnO_{(a)}$

La micrografía mostrada en la Figura 16 representa la morfología de $ZnO_{(a)}$ tratado térmicamente a 400°C. Cabe destacar que la muestra está formada por micro-rodillos de forma regular y de tamaño alrededor de 500 nm. Las características dieléctricas y polares del agua [161],[162], combinadas con la temperatura de síntesis, y la concentración del precursor podrían determinar la formación de capas altamente porosas de micro-rodillos y una estructura cristalina bien definida en relación con el crecimiento del plano (002), como se discutió en la sección de XRD.

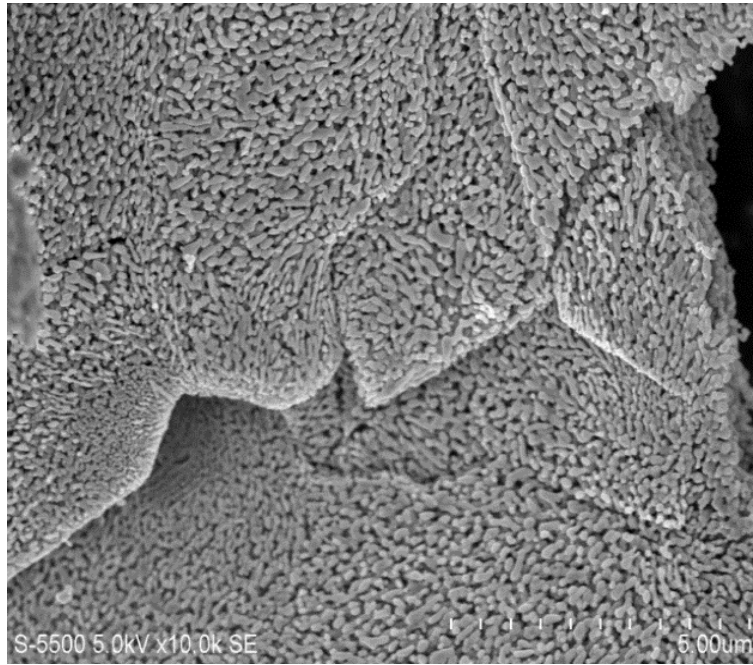


Figura 16. Micrografía de $ZnO_{(a)}$ recocido a $400^{\circ}C$.

El análisis de la composición química se investigó mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X. La concentración química medida del zinc en la muestra, fue del 39.7% y de 60.3% para el oxígeno. Es probable que esté relacionado con el bajo contenido de oxígeno libre disuelto en el agua deionizada o por el efecto del tratamiento térmico bajo atmósfera de aire [163]. En este caso, la relación Zn/O de la muestra también podría indicar la existencia de V_{Zn} y O_i en la estructura de la red. Se sugiere entonces que el tratamiento térmico aumenta la densidad de O_i modificando la posición del oxígeno en la estructura wurtzita, reduciendo la longitud del parámetro a y aumentando el parámetro c , estableciendo el plano preferente (002), como se observó en el análisis de XRD.

4.1.3 Mecanismo de reacción de la síntesis de ZnO en agua

La información obtenida de las caracterizaciones estructurales, químicas y morfológicas de $ZnO_{(a)}$ se ha utilizado para proponer el siguiente mecanismo de reacción para discutir el proceso de síntesis de la formación de ZnO en agua deionizada. La primera etapa de la síntesis implica la disolución de Zn^{2+} y NO_3^- obtenidos a partir de la disolución de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en agua desionizada. En ese momento, el medio acuoso se vuelve ácido. Esto permite que el H^+ y el H_2O puedan formar un complejo químico con el Zn^{2+} . La formación del complejo $Zn-H_2O$ es una consecuencia natural del proceso de solvatación [42], donde el gradiente de concentración de masa de los iones se mantiene constante debido a la agitación de la solución. Promueve la separación de los iones Zn^{2+} del enlace O-H provocando la ionización del H_2O y produciendo iones H^+ [164],[165]. La velocidad de hidrólisis del complejo de Zn se incrementa por la presencia de iones H^+ y la reacción de olatización que se produce en torno al pH neutro en un medio acuoso. Aquí, el complejo de Zn desprotonado es un centro nucleófilo capaz de formar enlaces estables con los iones Zn^{2+} [166]. Los puentes iónicos de Zn y O son los precursores para formar ZnO con intersticiales de H^+ [167]. Los antisitios de oxígeno se generan debido a los intersticiales H^+ situados entre los átomos de zinc y oxígeno durante la formación de la estructura wurtzita [168]. Cuando el semiconductor se trata térmicamente a 400 °C bajo atmósfera de aire, los compuestos H_2O , H^+ y NO_3^- se desprenden del semiconductor debido a los principios de estabilidad termodinámica [169], [170], [171].

4.1. 4 Reflectancia difusa del $ZnO_{(a)}$

La reflectancia difusa se utilizó para calcular la brecha de energía óptica (E_g) utilizando la relación Kubelka-Munk para materiales de absorción débil (ec. 37) [172].

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (37)$$

Donde $R_{\infty} = R_{sample}/R_{reference}$, R_{∞} representa la reflectancia de una muestra de espesor infinito, K es el coeficiente de absorción molar y S es el coeficiente de dispersión.

El valor de E_g se calculó mediante la ec. (38), donde la absorción de energía está relacionada con la excitación electrónica desde la banda de valencia a la de conducción [173].

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^n \quad (38)$$

Donde α representa el coeficiente de absorción del semiconductor, $h\nu$ es la energía del fotón, C_1 es una constante proporcional, E_g es la brecha de energía óptica, n es una constante asociada a los tipos de transición [174].

La Figura 17 representa la brecha de energía óptica calculada para el $ZnO_{(a)}$, es de 3.08 eV, y es un valor inferior al de un ZnO típico. Esta disminución de E_g se debe probablemente a la presencia predominante de O_i sobre el contenido de vacancias de oxígeno (V_o), incluso después del tratamiento térmico a 400 °C [175],[176]. Esto significa que la disminución del valor de la brecha de banda es una consecuencia de la densidad de O_i distribuida entre los bordes internos de las banda de conducción y valencia [177],[178],[179]. Por lo tanto, sugerimos que la densidad de estados de O_i actúa como defectos aceptores, provocando que el valor de la brecha de energía sea de 3.04 eV, el plano preferente se observe en (002), y se obtenga un aumento en el valor del parámetro de la red c .

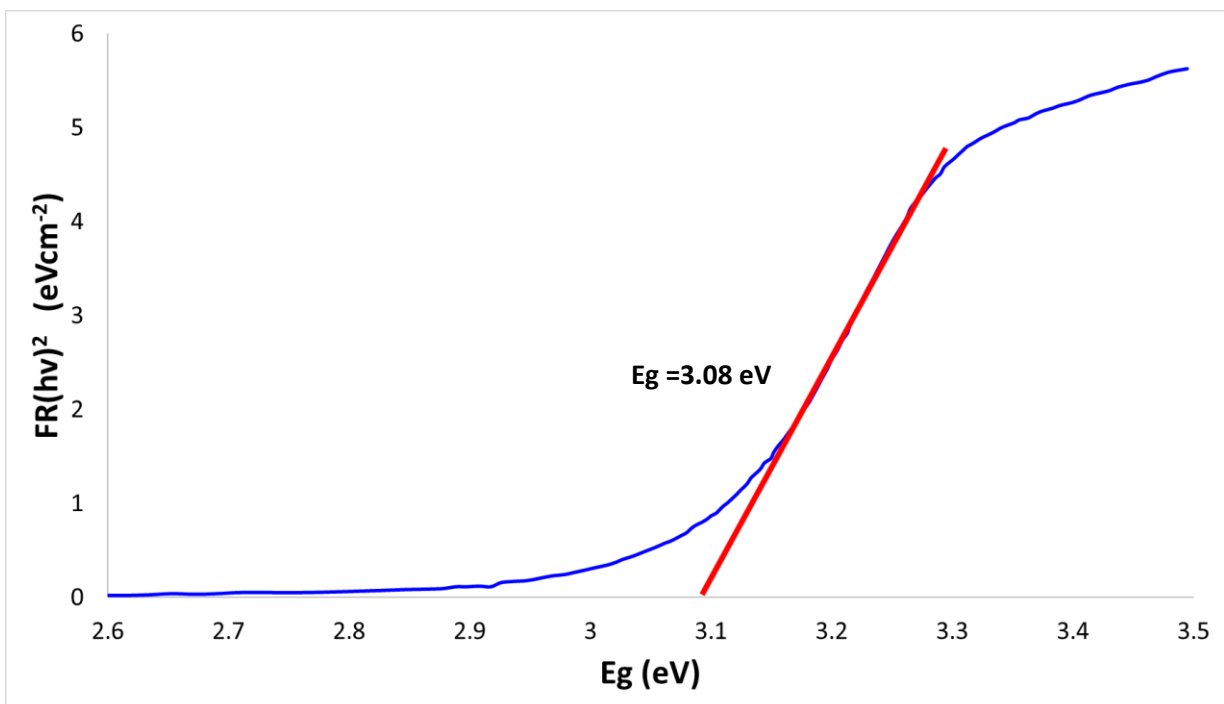


Figura 17. Cálculo del band gap energético del $ZnO_{(a)}$

4.1.5 Espectroscopia Raman $ZnO_{(a)}$

La Figura 18 representa el espectro Raman de $ZnO_{(a)}$ donde se muestran los picos de difracción significativos 325.20 cm^{-1} , 377 cm^{-1} , 435.81 cm^{-1} , 519.81 cm^{-1} , 563.92 cm^{-1} , 643.22 cm^{-1} , 1102.26 cm^{-1} and 1142.16 cm^{-1} . Los picos a 325.20 cm^{-1} and 377 cm^{-1} son vibraciones correspondientes al fonón óptico armónico simétrico A_1 (TO) and E_1 (TO). El pico a 435.81 cm^{-1} está relacionado con el modo no polar $2E_2$ (E_2 (high) y E_2 (low)) que indica la presencia y la tensión del Zn y el O en las interfaces de la red corresponde a las vibraciones que se producen en la subred pesada del Zn , y E_2 (low) representa las vibraciones que implican a los átomos de oxígeno. El pico a 519.81 cm^{-1} también corresponde a E_2 (high) y está asociado al fonón óptico de los átomos de oxígeno [180],[181]. El pico a 563.92 cm^{-1} corresponde a A_1 (LO) y está relacionado con el modo característico de la wurtzita del ZnO [180], [181]. Los picos a 1102.26 cm^{-1} y 1142.16 cm^{-1} están relacionados con $2LO$ (A_1) y corresponden a tres fonones armónicos característicos del ZnO [174]. Las vibraciones completas de la zona de Brillouin son $2A_1+2E_1+2B_1+2E_2$ [182]. Este resultado indica la formación característica de la wurtzita del ZnO sintetizado sólo en agua.

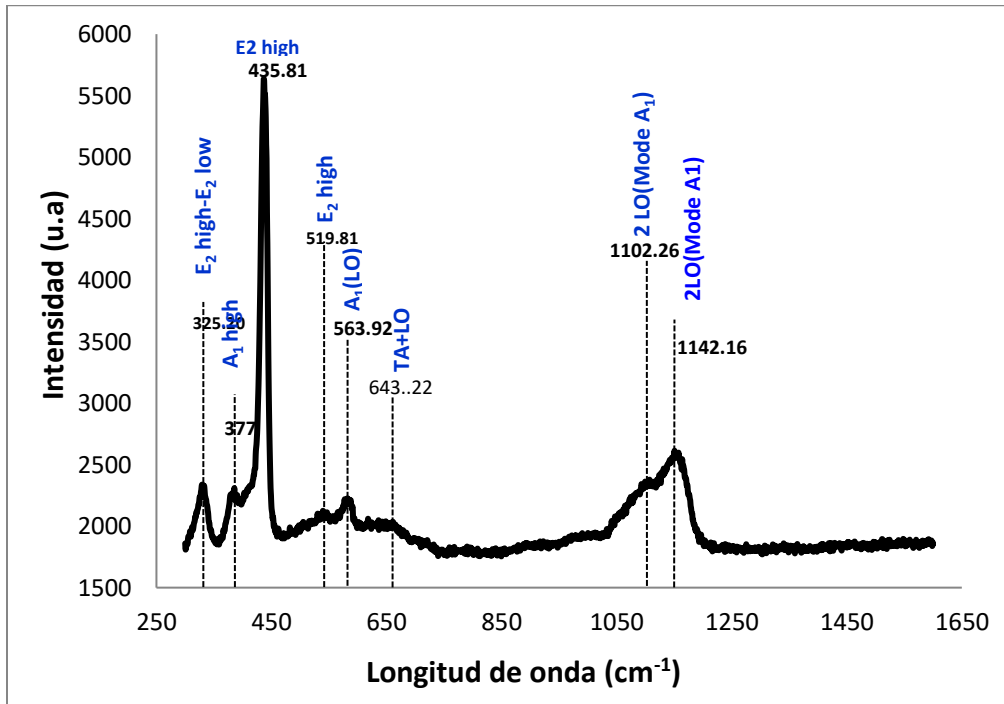


Figure 18. Difracción de espectro Raman de $ZnO_{(a)}$.

La emisión a 563.92 cm^{-1} está asociada a la presencia de O_i , y el ensanchamiento del pico difractado es directamente proporcional a la concentración de O_i en la red cristalina. Este resultado coincide con el análisis cualitativo realizado por EDS. En este caso, la baja resolución de los picos de difracción Raman está probablemente relacionada con una alta concentración de O_i . El $ZnO_{(a)}$ tipo-p muestra un pico característico E_2 at 519.81 cm^{-1} que se desplaza hacia la región del color rojo del espectro visible a medida que aumenta la concentración de impurezas en el cristal, este efecto se observó en otro trabajo, cuando el ZnO fue dopado con Sb^{3+} [183].

Las vacantes de oxígeno están relacionadas con la intensidad del pico de difracción a 643.22 cm^{-1} en el espectro Raman. En este caso, este pico característico es pequeño, lo que indica una baja concentración de en la muestra; la concentración se calculó según la ecuación (36) y utilizando la intensidad relativa de los picos de difracción a 563.92 , 435.81 and 643.22 cm^{-1} . La concentración de V_o en $ZnO_{(a)}$ fue de 27.9% , lo que demuestra que el V_o no está implicado en el bajo valor de E_g calculado para el , $ZnO_{(a)}$.

$$C(Vo) = \left(\frac{I_{mayor\ 563.92}}{(I_{435.81} + I_{643.22})} \right) * 100 \quad (39)$$

4.1.6 Fotoluminiscencia $ZnO_{(a)}$

La Figura 19 muestra el espectro de fotoluminiscencia de $ZnO_{(a)}$. Se observa un rango de difracción formando una meseta, a longitudes de onda inferiores a 450 nm, debido a la señal de saturación de la lámpara LED utilizada en la medición. La difracción que aparece a 535.395 nm corresponde al rango amarillo-naranja en el espectro visible; esta emisión está relacionada con la formación de O_i [158],[159],[184],[185],[186]. El pico amplio a 535.395 nm se produce por una emisión de nivel profundo relacionada con el proceso de recombinación de impurezas aceptoras como V_{Zn} , O_{Zn} , and O_i en la brecha de banda, y esta emisión podría ser un indicador óptico de la conductividad tipo-p del $ZnO_{(a)}$.

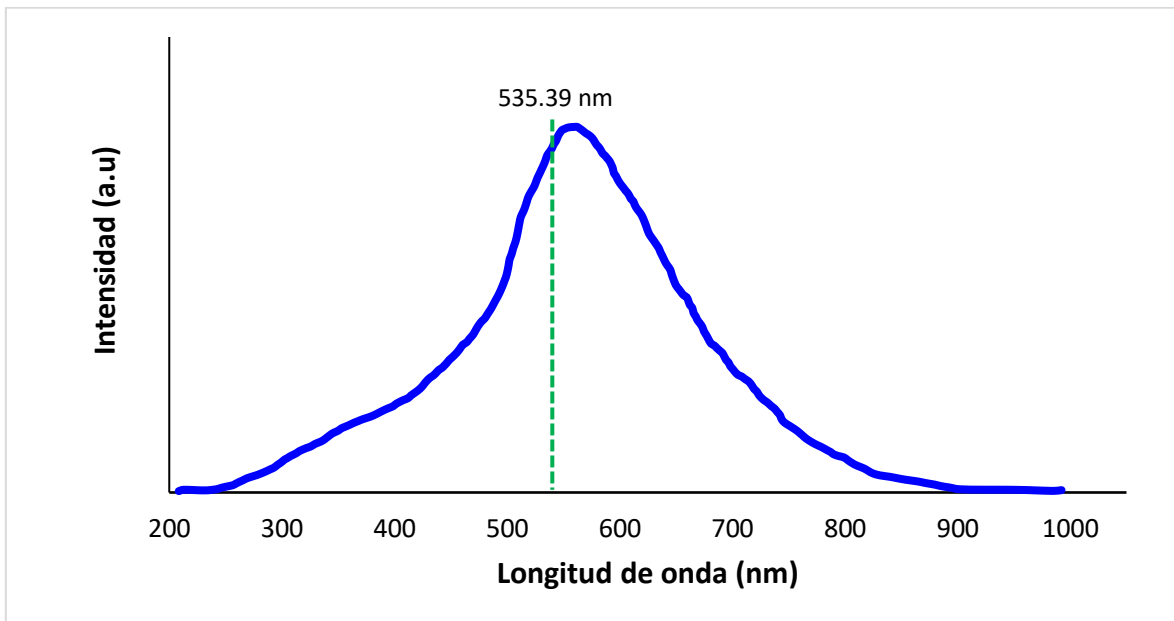


Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia de $ZnO_{(a)}$

4.2 Caracterización del ZnO_(p)

4.2.1 Difracción por rayos X (XRD) del ZnO_(p)

La Figura 20 muestra los espectros XRD de las muestras 10ZnOST, 20ZnOST y 30ZnOST. No hay picos relacionados con la fase hexagonal de *ZnO* en las posiciones indicadas por las marcas (*) en los tres espectros XRD. Los picos característicos a 13.40, 16.30, 20.26, 23.86, 24.82, 25.68, 27.04, 29.66, 32.48, 33.56, 35.98, 40.14, 41.08 y 46.09° corresponden a Zn(NO₃)₂ • 6H₂O (Tarjeta JCPDS 46- 0594). Los pequeños picos de difracción ubicados entre 10 y 30° están relacionados con subproductos del extracto. Este resultado indicó que la síntesis verde produjo precursores cristalinos de *ZnO* que necesitaban un tratamiento térmico a una temperatura adecuada para cristalizar en una fase tridimensional.

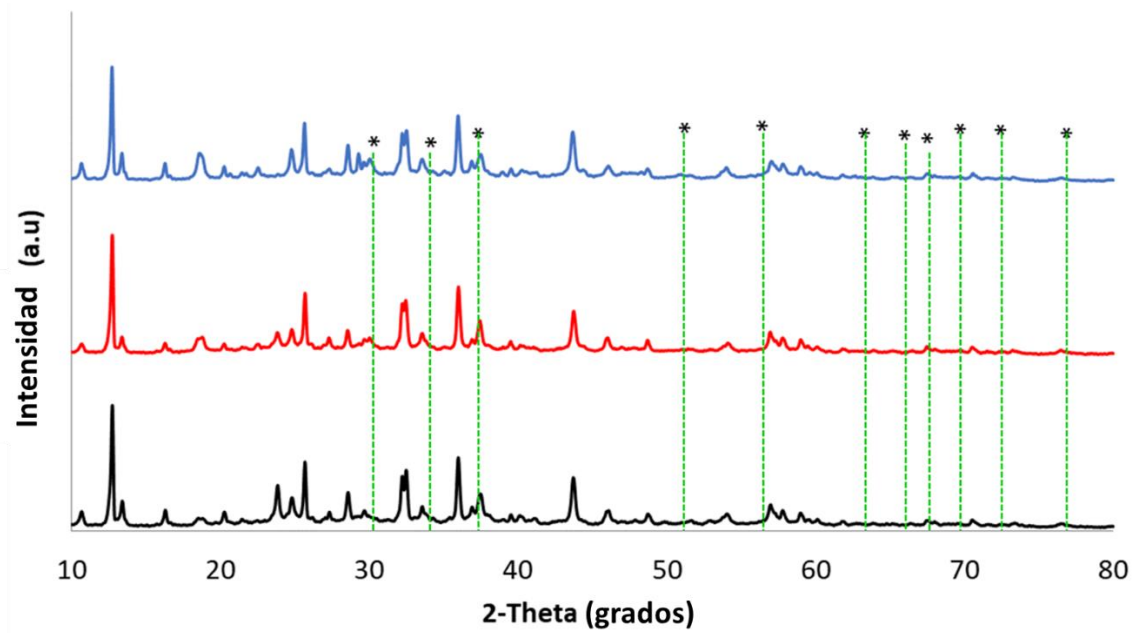


Figura 20. Difractogramas de 10ZnOST (negro), 20ZnOST (rojo) y 30ZnOST (azul). Las marcas (*) muestran la ausencia de picos de difracción en las posiciones específicas que definen la fase hexagonal del *ZnO*.

La Figura 21 muestra los difractogramas de las muestras de *ZnO* después del recocido a 400 °C. El tratamiento térmico contribuyó a recrystalizar en wurtzita hexagonal. Es posible identificar once picos de difracción ubicados en 31,72, 34,4, 36,22, 47,52, 56,52, 62,82, 66,34, 67,9, 69,04, 72,66 y 76,86°. Corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202), de acuerdo con la tarjeta JCPDS 36-1451. Algunos pequeños picos de difracción en el rango de 20 a 30° están asociados con la formación de superóxido de potasio (KO_2) como subproducto de síntesis

[187],[188].Sugerimos que KO_2 es una fase segregada porque K^+ reacciona con el oxígeno durante el proceso de recocido y no hay reacción con ZnO .

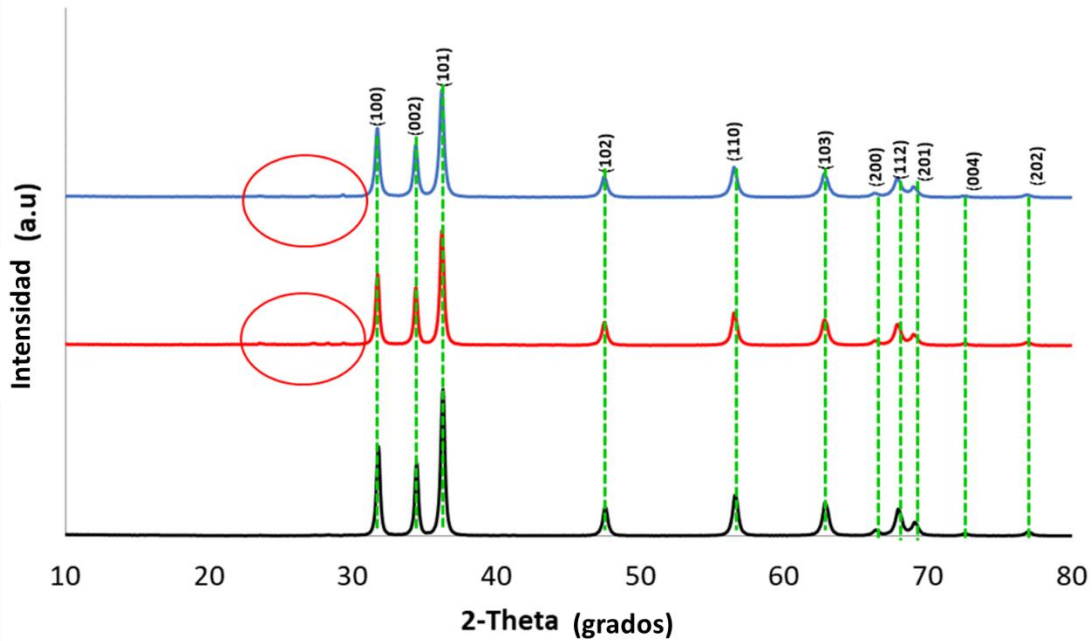


Figura 21. Difractogramas de ZnO sintetizado. 10ZnOCT (negro), 20ZnOCT (rojo) y 30ZnOCT (azul)

La presencia de impurezas de Mg^{2+} incorporado en la estructura cristalina de ZnO se investigó en las tres muestras recocidas mediante el análisis de los cambios de valor de los parámetros de la red [146], de acuerdo con los siguientes cálculos (Tabla 5).

Tabla 5. Valores de los parámetros de celosía de 10ZnOCT, 20ZnOCT y 30ZnOCT

Parámetros de red	Muestras		
	10ZnOCT	20ZnOCT	30ZnOCT
a (Å)	3.250	3.253	3.253
c (Å)	5.201	5.207	5.210
g	1.60	1.60	1.60
D(nm)	29.314	28.826	25.528
ε	0.001	0.001	0.001
vx10³(nm³)	25.192	23.953	16.636
Vcell (Å³)	47.509	47.738	47.768
Nu (x10⁶)	0.530	0.504	0.350
U	0.380	0.380	0.380
L (Å) (Zn-O)	1.976	1.979	1.979

Los valores de los parámetros de la red de las muestras recocidas proporcionaron información sobre la posible incorporación de Mg en la estructura cristalina de *ZnO*. Por ejemplo, el parámetro *a* se calculó para 10ZnOCT, 20ZnOCT, y 30ZnOCT, permanece casi constante de acuerdo con el valor reportado en la literatura $a = 3,25 \text{ \AA}$, [189]. Al mismo tiempo, los valores obtenidos para el parámetro *c* aumentan a medida que aumentan las concentraciones de extracto [190]. En este caso, las variaciones del parámetro *c* están relacionadas con la presencia de Mg^{2+} como elemento impurificante en el *ZnO*.

El extracto de hojas de perejil contiene una cierta cantidad de Mg^{2+} , que actúa como agente impurificante en la estructura cristalina del *ZnO*, modificando las propiedades optoelectrónicas y los parámetros reticulares en la estructura hexagonal. El Mg^{2+} ocupa sitios de sustitución ubicados en la red cristalina. Como se puede observar, el parámetro de red *a* no cambió su valor, lo que indica que la base de la celda unitaria wurtzita contiene sólo átomos de Zn, asegurando la estabilidad de la estructura cristalina. Los sitios disponibles para Mg^{2+} se encuentran a lo largo del eje *c* de la estructura cristalina debido a que su electronegatividad es menor que la del Zn^{2+} [191]. Produce una disminución de la energía de enlace y un aumento de relajación del parámetro de red *c*. La consecuencia de este proceso es la formación de O_i en la estructura cristalina [192],[193]. El volumen celular de las muestras recocidas aumentó en función del contenido de Mg en la estructura cristalina, y sugiere la formación de algunos defectos nativos que determinan las propiedades optoelectrónicas del semiconductor de banda ancha. El tamaño de grano (*D*) disminuye a medida que aumenta la concentración del extracto, lo que sugiere una mejora de la difusión del Mg^{2+} desde la estructura cristalina a la superficie del semiconductor, contribuyendo a la

posible formación de vacantes de oxígeno debido a la interacción entre el Mg^{2+} y el O_2 del ambiente durante el proceso de recocido [194],[195],[196]. En el caso del volumen celular, aumenta a medida que aumenta la concentración del extracto. Sugiere que la sustitución de Zn por Mg en la estructura de la wurtzita permite la incorporación de intersticiales de oxígeno que expanden la celda unitaria. Finalmente, los parámetros estructurales complementarios relacionados con las características mecánicas (el desplazamiento de la red con respecto al parámetro c (g), la microdeformación (ϵ), la longitud del enlace paralelo al eje c (U) y la longitud del enlace (L) indicó que las muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo son estructuras estables de wurtzita.

4.2.2 Caracterización por SEM y EDS $ZnO_{(p)}$

La Figura 22 muestra las características morfológicas de las muestras sintetizadas a 10, 20 y 30 g de extracto de perejil. Los granos de micropartículas aglomerados y de baja porosidad formaban los polvos de las tres muestras, probablemente debido al proceso de reducción químico incompleto del nitrato de zinc en los extractos naturales; sin embargo, fue suficiente para producir precursores cristalinos de ZnO tridimensional, como se discutió en los resultados de XRD.

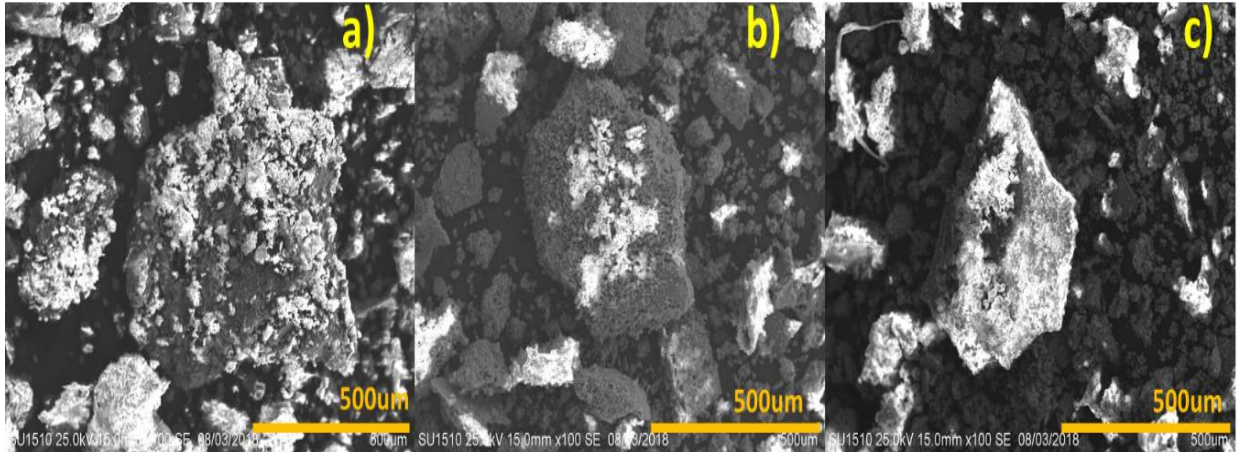


Figura 22. Micrografías de muestras sintetizadas. a) 10ZnOST, b) 20ZnOST y c) 30ZnOST

La Figura 23 muestra las micrografías de las muestras tratadas térmicamente. La morfología de los tres ejemplares estuvo formada por microgranos particulados. La textura de las muestras recocidas estaba compuesta de polvos más granulares y porosos que las muestras sintetizadas. El crecimiento de la estructura hexagonal de la wurtzita se debió a la cristalización asistida térmicamente de los precursores cristalinos de *ZnO* obtenidos durante la síntesis. La porosidad observada en las muestras recocidas podría estar relacionada con la reacción química de los subproductos orgánicos con el oxígeno ambiental a 400°C. Los polvos porosos de *ZnO* se han considerado de interés científico para aplicaciones electroquímicas[197].

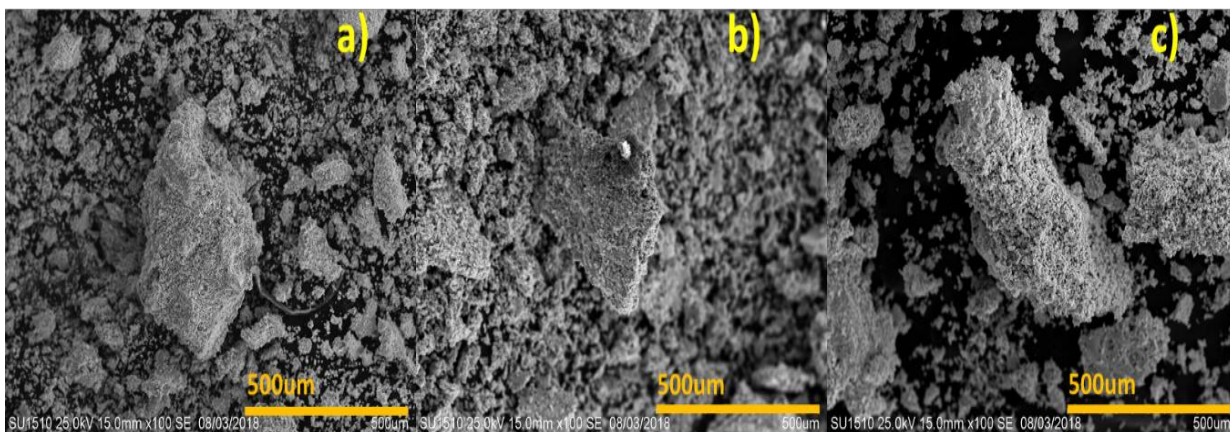


Figura 23. Micrografías de las muestras recocidas a 400 °C. a) 10ZnOCT, b) 20ZnOCT y c) 30ZnOCT.

La Tabla 6, muestra el porcentaje atómico medido por EDS de las muestras sintetizadas. La muestra de 10ZnOST contenía 11,86% de zinc, 69,85% de oxígeno y 12,81 de nitrógeno, un componente de la sal precursora. Además, se detectaron como residuos del extracto de perejil un 5,26% de carbono y algunas trazas de cloro y potasio. No se detectó magnesio debido a una proporción de escala. Se observó una condición similar para 20ZnOST y 30ZnOST; sin embargo, se detectaron trazas de magnesio y calcio en ambas muestras. El contenido de Mg en 20ZnOST es 0.37% y 0.24% en 30ZnOST. Se ha informado que la solubilidad de Mg en el complejo de *ZnO* solo depende de la coordinación de Mg-O [198],[199] pero los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el contenido de Mg en *ZnO* no es necesariamente proporcional a la concentración de extracto utilizada durante la síntesis. Además, también se encontraron trazas de fósforo en la muestra sintetizada con el extracto más concentrado. En definitiva, en las tres muestras, la relación Zn/O es suficiente para asegurar la existencia de precursores cristalinos de wurtzita *ZnO*.

Tabla 6. Composición química de las muestras de *ZnO* sintetizadas.

Elemento	At%		
	10ZnOST	20ZnOST	30ZnOST
C	5.26	11.87	9.84
N	12.81	9.89	10.31
O	69.85	65.68	67.96
Mg	---	0.37	0.24
P	---	---	0.10
Cl	0.07	0.07	---
K	0.15	0.13	0.11
Ca		0.06	0.05
Zn	11.86	11.92	11.39
Total	100	100	100

En la Tabla 7, se muestra la composición química de las muestras de *ZnO* recocidas a 400 °C, donde el tratamiento térmico permitió la formación completa de *ZnO* dopado con Mg. En este caso, las tres muestras contenían solo Zn, O y trazas de Mg y K. Los componentes químicos de la síntesis se eliminaron por acción térmica. Además, K reaccionó con O para formar la fase segregada de KO_2 , como se discutió por XRD.

Tabla 7. Composición química de las muestras de *ZnO* tratadas térmicamente.

Elemento	At%		
	10ZnOCT	20ZnOCT	30ZnOCT
O	59.19	59.50	60.28
Mg	0.44	2.01	1.33
K	0.86	0.74	1.15
Zn	39.51	37.76	37.24
Total	100	100	100

La relación estequiométrica de las tres muestras se puede establecer como (Mg + Zn): O. La concentración de Mg en las tres muestras es Mg(20ZnOCT) > Mg(30ZnOCT) > Mg(10ZnOCT), correspondientes a 2.01, 1.33 y 0.44 en%, respectivamente. No existe una relación lineal entre el contenido de Mg incorporado en cada muestra y las concentraciones de extracto utilizadas en las síntesis. En las tres muestras, la variación del contenido de O fue menor al 1.9%, pero el contenido de Zn cambió alrededor del 5.74%, lo que sugiere que el Mg ocupó un sitio de Zn durante la síntesis, según el número de coordinación entre los dos cationes. El mecanismo factible para incorporar Mg²⁺ en la red cristalina de *ZnO* se describe a continuación.

4.2.3 Mecanismo de reacción de la síntesis del ZnO_(p)

El mecanismo propuesto para obtener *ZnO* dopado con Mg²⁺ con tipo de conductividad no p se basa en el número de coordinación y el radio iónico del dopante. Además, la cantidad de Mg²⁺ disponible en el extracto acuoso y la cantidad de OH⁻ disponible en el proceso de síntesis son necesarias para obtener el *ZnO*: Mg. El proceso de impurificación ocurre por la sustitución elemental de Zn²⁺ por Mg²⁺ en los sitios octaédricos [200],[201]. Implica necesariamente al menos dos procesos: la descomposición de la sal precursora de *Zn(NO₃)₂•6H₂O* disuelta en el extracto vegetal [137], lo que permite la formación de cationes y aniones Zn²⁺. El segundo proceso ocurre cuando el complejo Zinc-ellagate se forma en solución acuosa [141], donde el catión Zn²⁺ permanece rodeado por cuatro oxígenos. Los átomos de oxígeno, que originalmente rodeaban al ion Zn²⁺, ahora se sienten fuertemente atraídos por el Mg²⁺ debido a su número de coordinación de 6, que es compatible con el oxígeno. El radio iónico de Mg²⁺ (0,66 Å) es más pequeño que el radio iónico de Zn²⁺ (0,74 Å), por lo que el Mg²⁺ es fuertemente atraído hacia el interior del complejo Zinc-ellagate, desplazando el Zn²⁺ y permitiendo que el Mg²⁺ pudiera estar centrado y rodeado por cuatro oxígenos [201],[137]. Este mecanismo explica la formación de los precursores cristalinos mencionados en los resultados de XRD para las muestras sintetizadas.

El tratamiento térmico ayuda a que los residuos de la sal precursora (*ZnO*) se evaporen y los cristales de *ZnO* se consoliden. La formación de defectos nativos está más relacionada con la cantidad de Mg²⁺ incorporada en la estructura que con el proceso de recocido. Sin embargo, la interacción del oxígeno ambiental con la superficie, asociada con una cantidad

suficientemente grande de Mg^{2+} en la vecindad de la superficie del semiconductor, hace posible la formación de V_O como defectos nativos predominantes. Por otro lado, la baja concentración de Mg en el ZnO , asociada a una fuerte atracción con enlaces OH ionizados, en presencia de H^+ , puede desplazar al Zn^{2+} y formar defectos nativos predominantes basados en O_i y V_{Zn} [164],[165],[168]. La interacción de Mg^{2+} en el complejo Zinc-ellagato, la disponibilidad de oxígenos libres, la solvatación, entre otros parámetros, parecen controlar las condiciones experimentales. Sin embargo, la formación de defectos nativos predominantes consolida el tipo de conductividad en este tipo de semiconductor.

4.2.4 Reflectancia difusa del $ZnO_{(p)}$

Los valores de banda prohibida de energía (E_g) se calcularon considerando transiciones directas de banda óptica en el rango de 250 a 3000 nm y utilizando la ecuación de Kubelka-Munk (ecs. 38-39) [172].

La Figura 24 muestra los valores de banda prohibida calculados de las tres muestras sintetizadas. Las respuestas de absorción de energía óptica están relacionadas con las condiciones de síntesis en cada caso. Las muestras sintetizadas con extractos de 10 g (Figura 24 a) y 30 g de hojas de perejil (Figura 24c) mostraron valores de brechas de energía óptica muy similares, 2.73 y 2.69 eV, respectivamente. Los resultados sugieren que fenomenológicamente, ambas muestras tienen una naturaleza cristalográfica similar.

Por otro lado, la muestra sintetizada con un extracto de 20 g de hojas de perejil, 20ZnOCT (Figura 24b), registró la mayor brecha de energía, 3.05 eV (línea roja). La muestra exhibió

una banda de absorción adicional a 2.7 eV (línea punteada negra) relacionada con la formación de vacantes de oxígeno en estados donantes poco profundos como una propiedad característica de ZnO de tipo n. Esta banda prohibida adicional no se observó en 10ZnOCT y 30ZnOCT, lo que indica que las vacantes de oxígeno no eran los defectos nativos predominantes en estos semiconductores. En este caso, las vacantes de zinc o los intersticiales de oxígeno podrían ser los defectos nativos predominantes en las muestras sintetizadas en extractos de 10 y 30 g de hojas de perejil.

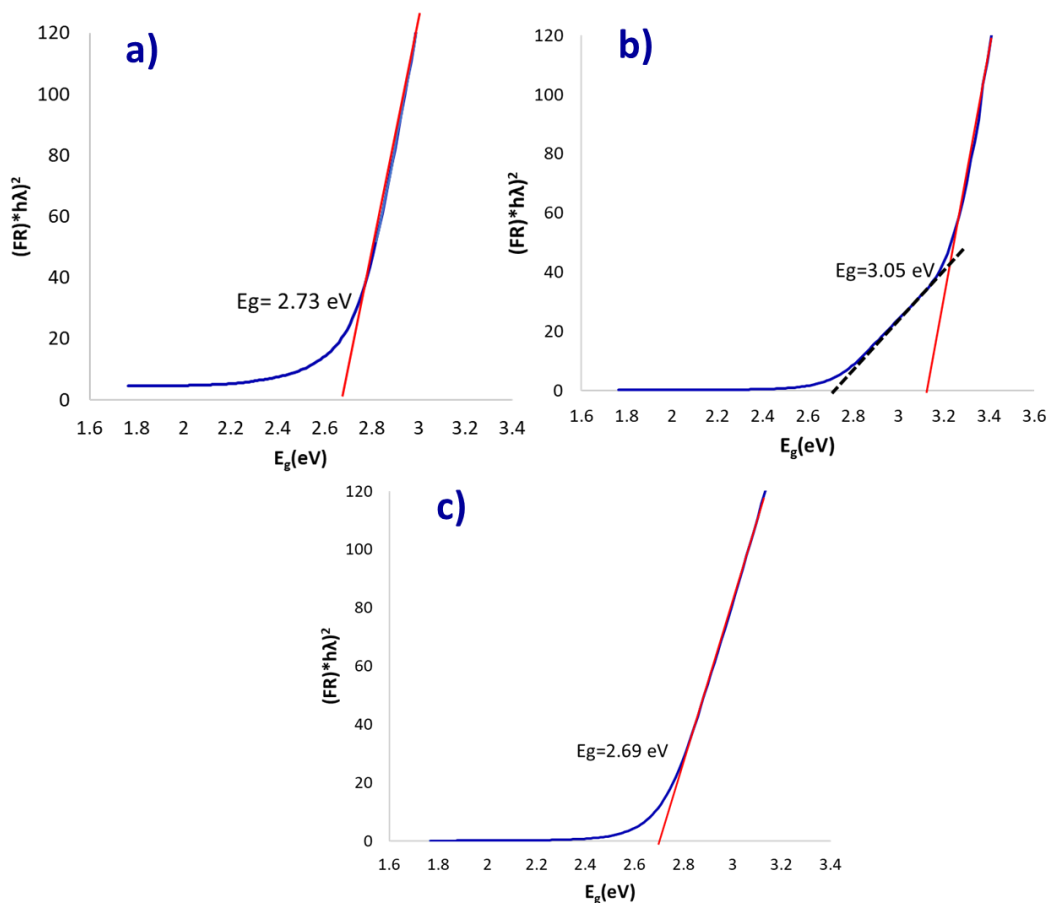


Figura 24. Valor de banda prohibida óptica de a) 10ZnOST, b) 20ZnOST y c) 30ZnOST.

La Figura 25 muestra la banda prohibida de energía calculada para las muestras de *ZnO* tratadas térmicamente. Los valores de banda prohibida de las tres muestras son inferiores al valor teórico informado en la bibliografía para el *ZnO* wurtzita, que es de 3.37 eV [202],[203]. 3.16 eV fue la brecha de banda calculada para 20ZnOCT (Figura 25b), mientras que las muestras de 10ZnOCT y 30ZnOCT muestran intervalos de banda más bajos, 3.08 eV (Figura 25a) y 3.15 eV (Figura 25c), respectivamente. Los valores de banda prohibida según la condición de síntesis fueron $E_g(20ZnOCT) > E_g(30ZnOCT) > E_g(10ZnOCT)$.

La impurificación de *ZnO* con Mg^{2+} es un método aceptable para mejorar o modificar el valor de banda prohibida del semiconductor. Este proceso es factible debido a la afinidad química entre los iones Mg^{2+} contenidos en el extracto en solución acuosa y el Zn^{2+} en la red cristalina de *ZnO*. El valor de la banda prohibida de energía aumenta al aumentar el contenido de Mg^{2+} en la estructura de *ZnO* [195], [204]. A partir de los resultados de EDS, se puede considerar que el Mg^{2+} se incorpora de acuerdo con las condiciones fisicoquímicas establecidas por la electronegatividad y el número de coordinación principalmente entre Mg y Zn. Esta condición implica necesariamente un mecanismo de formación del *ZnO*: Mg que ocurre a través de un gradiente de concentración, correlacionando la cantidad de Mg que llega a la zona de reacción con Zn y O. Existe una competencia entre K^+ y Mg^{2+} para reaccionar con el oxígeno disuelto en el agua [205].

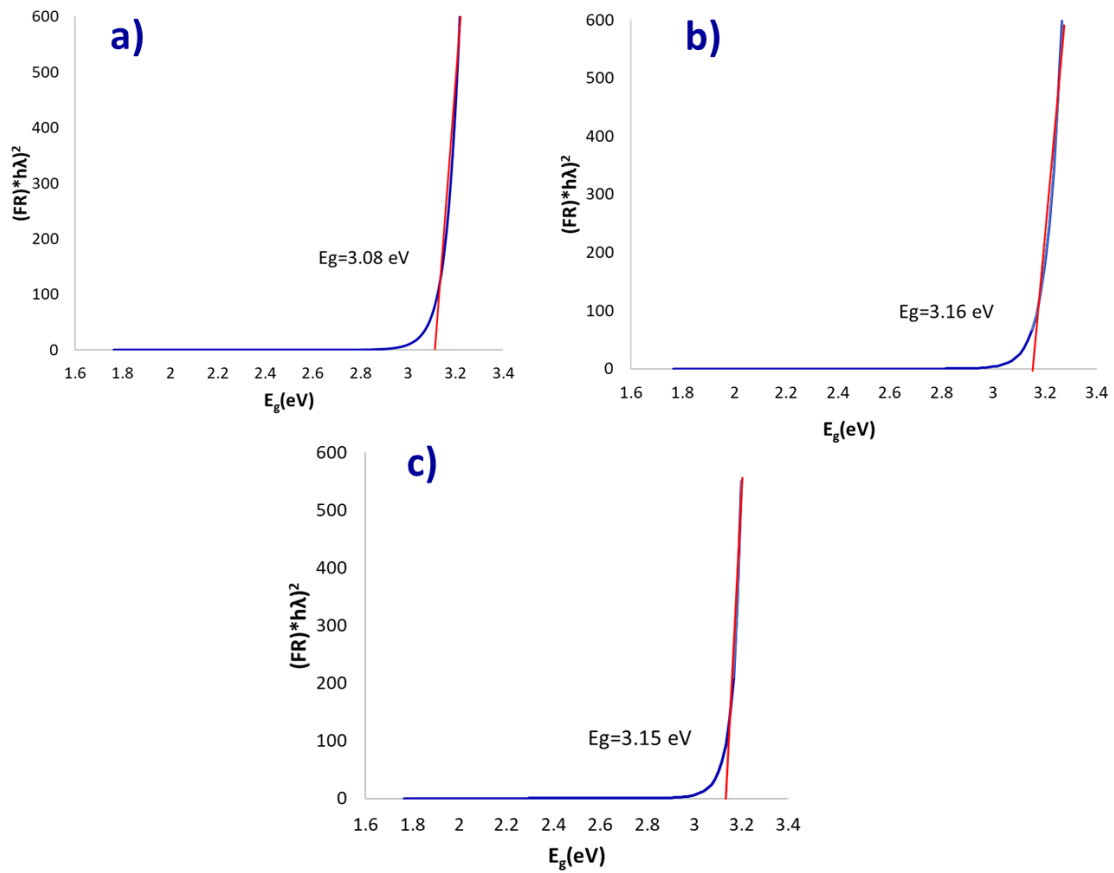


Figura 25. Valores de banda prohibida óptica. a) 10ZnOCT, b) 20ZnOCT y c) 30ZnOC.

4.2.5 Fotoconductividad del $ZnO_{(p)}$

La influencia de defectos nativos predominantes como V_o , O_i , o V_{Zn} en el tipo de conductividad de las muestras se investigó mediante un análisis de fotocorriente. Los defectos nativos resultantes del contenido de impurificación de Mg en el ZnO determinaron las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores. El tipo de conductividad de los

semiconductores podría identificarse correlacionando los portadores de carga fotogenerados con los defectos superficiales o profundos en la superficie de las muestras. Desafortunadamente, en nuestro caso, los experimentos basados en los efectos de Hall o Seebeck proporcionaron resultados equívocos debido a la falta de conducción electrónica adecuada entre los polvos y la interacción de la superficie de la muestra con el oxígeno circundante, incluso a temperatura ambiente. Las muestras de 10ZnOCT y 30ZnOCT mostraron baja conductividad electrónica, mientras que el 20ZnOCT fue muy conductor. Las condiciones experimentales del análisis de fotocorriente incluyeron la preparación de película gruesa, como se menciona en la sección experimental.

La Figura 26 muestra la respuesta de fotocorriente de las películas gruesas preparadas con las muestras de *ZnO* tratadas térmicamente. Se impuso una polarización de bajo voltaje de 1.0 V en los dos electrodos de la superficie de las películas y se separaron 1 cm entre sí. Fue posible detectar los portadores de carga fotoexcitados y minimizar el efecto de migración de los defectos nativos minoritarios que podrían afectar la señal de foto-respuesta. Las muestras se mantuvieron en la oscuridad durante 24 h antes de los experimentos. El sistema de adquisición de datos descrito en la sección experimental, se utilizó para medir la corriente durante la caracterización optoelectrónica. Las muestras se colocaron en la cámara de un simulador solar, donde la condición de oscuridad o la exposición de la iluminación puntual se podía controlar electrónicamente desde la computadora. Las muestras se colocaron en la oscuridad durante 20 segundos a 25 °C. Posteriormente, se iluminaron durante 20 segundos con la lámpara ubicada en el techo del simulador solar (a 90 cm de las muestras). Después

de eso, la corriente de estabilización se registró hasta 60 segundos en la oscuridad apagando la fuente de luz visible.

La señal de foto-respuesta de la muestra de 10ZnOCT (Figura 26a) mostró un gráfico típico de un semiconductor de banda ancha de banda ancha altamente resistiva. La corriente en la oscuridad (I_D) y la fotocorriente (I_L) se registraron en el orden de nanoamperes, 0.24 y 0.28 nA, respectivamente. Significa que el transporte eléctrico de esta muestra se realiza mediante huecos en lugar de electrones. La relación I_L/I_D indica que la conducción eléctrica está limitada principalmente por un proceso de recombinación profunda de las especies fotoexcitadas debido al bajo contenido de Mg que reacciona con O en la red cristalina de ZnO. El nivel de energía profunda está asociado con los intersticiales de oxígeno. Esta aseveración se basa en la rápida disminución de la señal de fotocorriente cuando se apagó la lámpara, más específicamente, a los 70 segundos de iniciado el experimento, donde la corriente alcanzó valores similares a los obtenidos durante los primeros 20 segundos del experimento. Este resultado sugiere una baja densidad de vacantes de oxígeno y, en consecuencia, pocos electrones libres en la superficie de esta muestra de ZnO. Consideramos que la incorporación completa de Mg^{2+} (0.44 at%) se coordinó con el oxígeno en la red cristalina para formar enlaces de Mg-O y establecer sitios de energía ubicados ligeramente por encima de la banda de valencia. La banda prohibida cambió de 2.73 a 3.11 eV después del proceso de recocido debido a la recristalización y la difusión de especies. Este proceso evitó la formación de las vacantes de oxígeno en la superficie y produjo la conductividad de tipo p de la muestra.

La foto-respuesta de la muestra 20ZnOCT mostró el espectro típico de un ZnO de tipo n altamente dopado (Figura 26b). En este caso, la corriente medida aumentó desde la oscuridad ca. 1.7416 A/cm^2 a 1.744 A/cm^2 cuando se iluminó la muestra. Este ligero aumento de la corriente eléctrica indica la baja fotoactividad asociada a la alta conductividad electrónica del semiconductor. El comportamiento del comportamiento eléctrico está relacionado con el exceso de vacantes de oxígeno en la superficie. Los resultados de EDS mostraron que esta muestra contenía la mayor cantidad de Mg incorporada en la estructura cristalina (2.01 %at). Sin embargo, esta concentración es todavía demasiado pequeña en comparación con otros métodos de impurificación *ex situ*, pero es suficiente para modificar las propiedades estructurales y optoelectrónicas del semiconductor. Un gradiente de difusión hacia la superficie permite la reacción del Mg^{2+} con el oxígeno ambiental durante el tratamiento térmico, lo que conduce predominantemente a la formación de vacantes de oxígeno, disminuyendo la resistencia electrónica. El Mg cercano a la superficie produjo defectos nativos y sitios de recombinación poco profundos alrededor de la banda de conducción. La influencia de los defectos nativos minoritarios en la señal de foto-respuesta se analizó aplicando una alta polarización eléctrica de 15 V a la muestra (Figura 26c). La corriente en la oscuridad disminuyó a aproximadamente 10 mA/cm^2 debido a la migración de defectos nativos minoritarios a la superficie. Significa que la señal de fotocorriente disminuyó alrededor de cinco órdenes de magnitud con respecto a la polarización a 1.0 V. La fotocorriente alcanzó un valor aproximado de 35 mA/cm^2 durante el tiempo de iluminación. La corriente de estabilización mostró una tendencia errática, un patrón característico de estados de recombinación superficial activados por el efecto térmico de la lámpara. La disminución de la fotocorriente probablemente implicó la recombinación de las

vacantes de oxígeno con los intersticiales de oxígeno migrados, reduciendo la conductividad mostrada al bajo voltaje aplicado.

La muestra de 30ZnOCT mostró una fotocorriente que aumentaba linealmente durante la exposición a la iluminación (Figura 26d). La corriente de estabilización podría estar asociada con el proceso de recombinación en sitios poco profundos debido a sitios localizados correspondientes a O_i y V_{Zn} . La foto-respuesta se generó en el rango de nano amperios (6 a 8 nA), y probablemente indica un estado de transición entre las propiedades optoelectrónicas de esta muestra con respecto a las muestras con el contenido más bajo y alto de Mg (10ZnOCT y 20ZnOCT, respectivamente). El contenido de Mg (1.33 at%) de la muestra de 30ZnOCT fue insuficiente para generar el gradiente de concentración necesario para producir un exceso de vacantes superficiales de oxígeno. El proceso de recocido podría promover un gradiente de concentración de Mg^{2+} desde la red cristalina hasta la superficie. Las vacantes de oxígeno como defectos nativos minoritarios son consecuencia del gradiente de concentración. La reacción de los defectos nativos minoritarios con el oxígeno ambiental durante el proceso de recocido produce una transición optoelectrónica de banda a banda mayor que 10ZnOCT pero manteniendo la conductividad de tipo p. Finalmente, existe una relación entre el tipo de conductividad del semiconductor y los defectos nativos predominantes que podrían ser más importantes que la incorporación *per se* de iones metálicos en el ZnO.

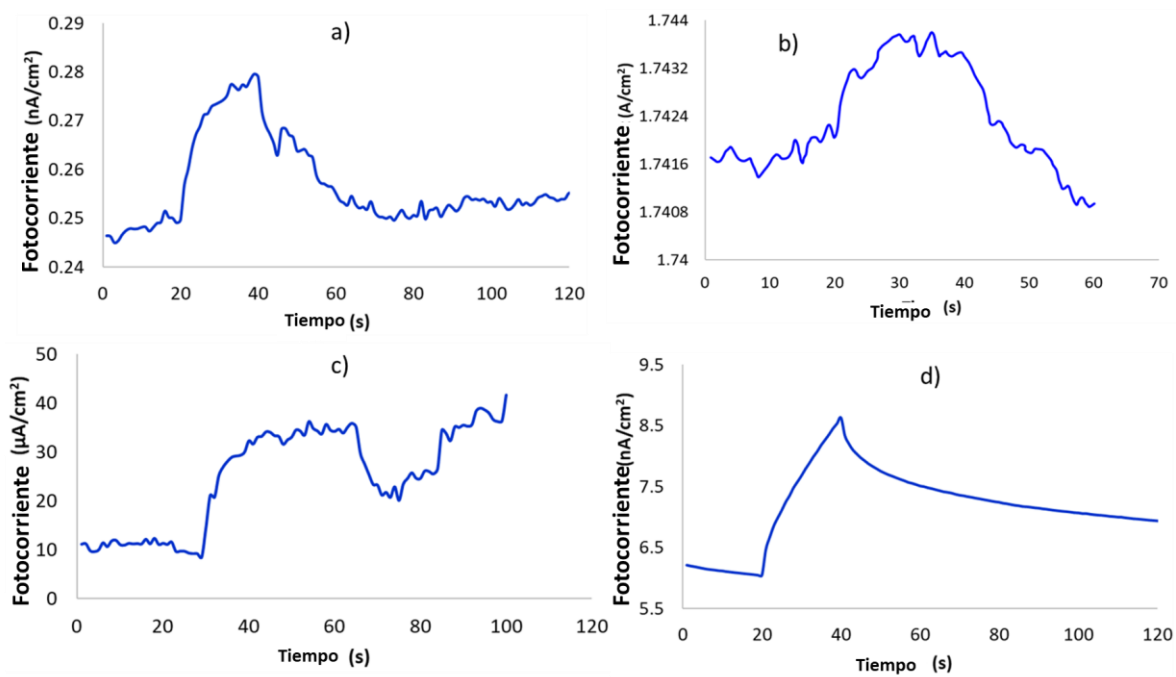


Figura 26. Foto-respuesta de muestras recocidas. (a) 10ZnOCT a 1.0 V, (b) 20ZnOCT a 1.0 V, (c) 20ZnOCT a 15 V, (d) 30ZnOCT a 1.0 V.

4.2.6 Caracterización electroquímica $ZnO_{(p)}$

Se investigó la influencia en el umbral de las reacciones *redox* del oxígeno debido a los sitios activos foto-generados que se formaron en la superficie del semiconductor $ZnO_{(p)}$, aplicando iluminación difusa y puntual sobre el electrodo basado en $ZnO_{(p)}/Ag$. El estudio se realizó sobre:

- i) Las reacciones *redox* del oxígeno (luz visible aplicada en las direcciones anódica y catódica)
- ii) La reacción de evolución del oxígeno (aplicando iluminación selectiva en la dirección anódica o catódica).
- iii) La reacción de reducción del oxígeno (aplicando iluminación selectiva en la dirección anódica o catódica).

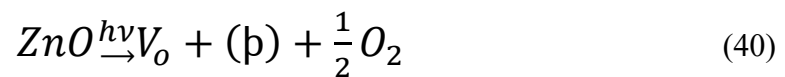
4.2.6.1 Efectos de la luz visible en las reacciones *redox* del oxígeno en el electrodo basado en ZnO/Ag

El estudio de la influencia de sitios activos en el $ZnO_{(p)}$ sobre ambas reacciones *redox* se realizó bajo la presencia de luz durante el ciclo electroquímico completo. La ventana electroquímica se estableció a partir de -0.70 a $+1.20 V/V_{ref}$. La Figura 27 muestra el voltamperograma de las reacciones *redox* en medio alcalino. Dónde se puede apreciar el comportamiento de las reacciones en presencia de luz, sobre el electrodo basado en $ZnO_{(p)}/Ag$. La línea marcada de color negro corresponde al ciclo iluminado mediante luz difusa. Se pudo observar los picos de corriente, asociados al barrido de potencial aplicado,

en donde ocurren las reacciones *redox* de oxígeno en presencia de luz. Cabe destacar que estas reacciones muestran un comportamiento diferente cuando estas se iluminan con luz difusa o luz puntual. Dicha diferencia se apreció en el umbral de potencial cinético de la reacción y en el pico máximo de corriente generada.

El $ZnO_{(p)}$ cuando fue iluminado con luz difusa (línea negra), fue posible identificar que el umbral de evolución de oxígeno se originó en $+0.5015 V/ref$ en dirección anódica. Mientras que la cinética de reducción de oxígeno se localizó en $+0.63254 V/ref$. En tanto que los potenciales del par *redox* (*picos*), se localiza en $+0.69631$ y $+0.5561 V/ref$ en dirección anódica y catódica respectivamente. Generando así mismo, corrientes máximas de 7.5897×10^{-3} y $-6.5905 \times 10^{-3} A/cm^2$. Los potenciales *redox* obtenidos experimentalmente se encontró en concordancia con otros sistemas basados en ZnO en medios acuosos alcalinos. De acuerdo a lo reportado en la literatura para un sistema parecido al que se presenta en este trabajo, la cinética de reacción de la evolución de oxígeno en medio alcalino en $Zn_xO_y:Co$, ocurre en $+0.603 V/ref$ [216],[217]. También se ha reportado para un sistema basado en ZnO, que el umbral cinético de reducción de oxígeno ocurre en $+0.70 V/ref$ [218]. En los casos mencionados de referencia, no se ha podido especificar la relación que existe entre el tipo de semiconductor y la presencia de luz. Para el caso que se reporta, fue necesario establecer una relación entre la respuesta electroquímica del semiconductor (electrodo) y la generación de sitios activos en la superficie de $ZnO_{(p)}$ y las vacancias de oxígeno (V_o) cuando la superficie es expuesta a la luz. Los sitios activos se forman de forma natural en el $ZnO_{(p)}$, pero su interacción con las reacciones *redox* en presencia de algún tipo de iluminación aún no ha sido ampliamente estudiada.

Es posible que los sitios activos guarden alguna dependencia respecto al potencial aplicado y al estado instantáneo de reacción *redox* en el que se encuentre el electrodo (estado transitorio) o a la luz incidente sobre su superficie semiconductor (estado estable). El entendimiento de estos procesos es complejo porque si se considera únicamente la reacción anódica, cuando el $ZnO_{(p)}$ tipo-*n* es iluminado, los electrones de su banda de valencia (BV) son foto-excitados a los estados altos de la banda de conducción (BC), dejando en la banda de valencia un hueco cargado positivamente [216]. El hueco formado estará disponible en la superficie del electrodo, siempre y cuando se encuentre disponible como sitio activo, donde se adsorberán los radicales OH^- para posteriormente ser foto-oxidados y evolucionar a oxígeno. Cabe hacer mención que cuando el $ZnO_{(p)}$ fue iluminado, se generaron sitios activos (b) y vacancias de oxígeno (V_o) de acuerdo a la ecuación 37 [219].



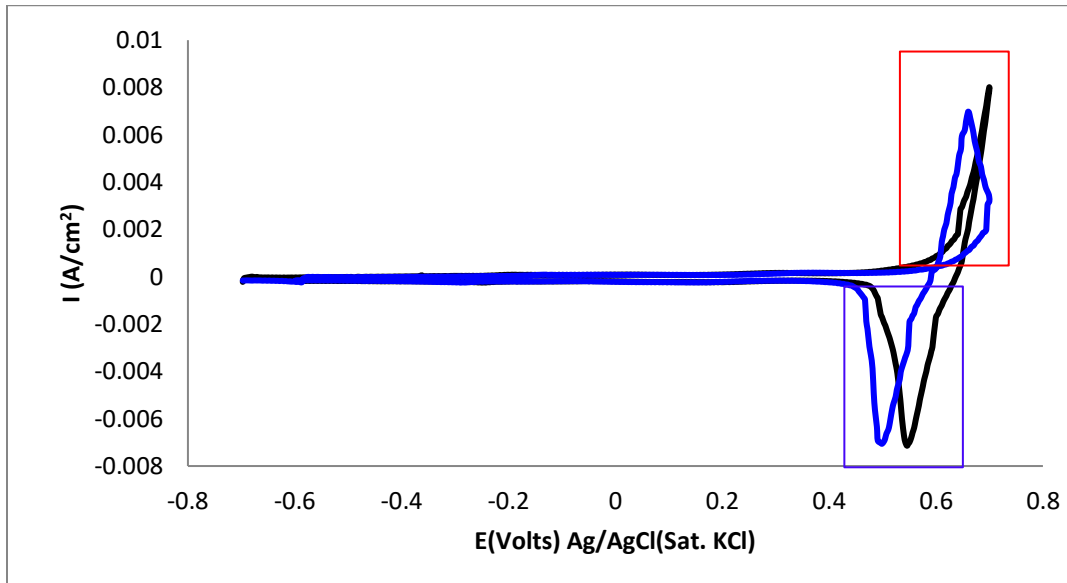


Figura 27. Voltamperograma de la reacción de evolución de oxígeno (recuadro rojo) y reacción de reducción de oxígeno (recuadro azul).

Por tanto, se puede deducir que el umbral de potencial de reacción y la generación de corriente son función de la cantidad de OH adsorbidos en los β y las V_O en el $ZnO_{(p)}$ que pudieran ser observados en los procesos *redox*. Es posible considerar que la foto-sensibilidad del semiconductor puede ser consecuencia del método de síntesis utilizado en este caso, así como de la presencia de Mg como material dopante.

La foto-generación de sitios activos y vacancias de oxígeno como efecto de la incidencia de luz visible, puede ser analizada mediante las variaciones en el umbral de los potenciales de reacción *redox*, así como del gradiente en el flujo de corriente eléctrica que se produce como consecuencia de la reacción correspondiente (Figura 27).

Para lograr lo anterior, en este trabajo el $ZnO_{(p)}$ fue iluminado con luz puntual (voltamperograma azul), donde se observó una disminución en el umbral de potencial de reacción en relación con la iluminación difusa (voltamperograma negra), lo que fue considerado como un mejoramiento de la cinética de reacción. Los umbrales de potencial de la cinética de reacción de la evolución de oxígeno se localizaron en $0.49774 V/ref$ y en $0.58632 V/ref$ para la reducción de oxígeno. Los picos de potenciales redox se localizaron en $0.664 V/ref$ y $0.50501 V/ref$, generando corrientes de 6.7073×10^{-3} y $-6.8202 \times 10^{-3} A/cm^2$.

Se observó que los potenciales de las cinéticas de reacción para la formación y reducción de oxígeno, presentaron una diferencia de $0.00376 V/ref$ y $0.04622 V/ref$ con respecto a los potenciales de cinéticas obtenidos en el $ZnO_{(p)}$ iluminado con luz difusa. Este cambio se atribuyó a una mayor cantidad de formación de sitios activos(b) y vacancias de oxígeno (V_o) fotoinducidos. Que facilitaron la reactividad y selectividad en el proceso de oxidación y foto-reducción del oxígeno[220]. La foto-sensibilidad que mostró el $ZnO_{(p)}$ para la formación de sitios activos y distribución de vacancias de oxígeno en procesos *redox* no quedan claramente entendidos en este semiconductor dopado con Mg, o mejor dicho, el papel del Mg como impurificante, no queda claramente entendido en la foto-sensibilidad del ZnO . Experimentalmente se observó que existe una relación directa entre la cantidad de sitios activos(b) y vacancias de oxígeno (V_o) fotoinducidos, en relación con la cantidad de luz incidente en la superficie del $ZnO_{(p)}$. Entre mayor concentración de sitios activos(b) y vacancias de oxígeno (V_o) mejor adsorción de OH para llevar a cabo la reacción de evolución y reducción de oxígeno. Así mismo, hace falta entender el papel que juegan los sitios activos

y las vacancias de oxígeno para cada reacción en particular, así como también las características que debe tener el proceso mismo de formación de (b) y (V_o), y su disponibilidad al momento mismo de llevarse a cabo la reacción de interés. Lo anterior probablemente esté relacionado a las condiciones fisicoquímicas que se necesitaron para formar los sitios activos, y el tiempo requerido para que se adsorbieran las especies químicas necesarias para llevar a cabo la reacción de interés, ya sea la reacción de reducción de oxígeno (ORR) o la reacción de evolución de oxígeno (OER).

Pareciera una paradoja cuando se analizan las reacciones *redox* que se llevaron a cabo sobre el electrodo basado en $ZnO_{(p)}$, cuando fue iluminado de forma puntual durante todo el ciclo de experimentación, se observó que la generación de corriente pico, en el potencial considerado como referencia para realizarse la evolución de oxígeno, fue menor en comparación con la corriente obtenida en el mismo electrodo cuando fue iluminado con luz difusa. Sin embargo, se observó lo contrario cuando se analizó la ORR sobre el mismo electrodo, en donde la corriente pico en el potencial de referencia, cuando el electrodo fue iluminado con luz puntual, fue mayor que cuando se ilumina con luz difusa.

Las diferencias en la generación de corriente en los pares *redox* cuando el $ZnO_{(p)}$ fue iluminado con luz puntual o luz difusa pueden estar relacionados a la generación de sitios activos (b) y vacancias de oxígeno (V_o) en $ZnO_{(p)}$, las cuales favorecieron selectivamente las cinéticas de reacción de evolución o reducción de oxígeno, donde se observaron cambios en el umbral de potencial de reacciones, así como de los picos máximos relativos en cada caso.

Para obtención de la información anterior, se estudió el efecto selectivo de la presencia de luz puntual o difusa en las reacciones *redox*, para ello se aplicó iluminación en diversos momentos de los ciclos electroquímicos y se analizó la respuesta voltamperométrica del sistema.

4.2.6.2 La reacción de evolución del oxígeno (aplicando iluminación selectiva en la dirección anódica o catódica).

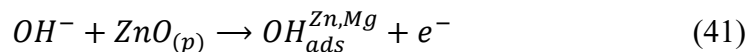
Iluminación en el semiciclo de oxidación

Utilizando la respuesta *I vs t* del sistema, se estudió el efecto de iluminación de la OER, donde se iluminó la respuesta voltamperométrica en dirección anódica y catódica secuencialmente. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: El $ZnO_{(p)}$ fue iluminado con luz difusa y posteriormente con luz puntual, a lo largo de toda la ventana electroquímica en dirección anódica, permitiendo la foto-activación de sitios activos(p) y vacancias de oxígeno (V_o) en la región de la OER.

La Figura 24 muestra la respuesta *I vs T* de la OER en el electrodo basado en $ZnO_{(p)}$. La curva en color negro representa la reacción cuando el electrodo fue iluminado con luz difusa. Se observó una corriente pico máxima de $8.0189 \times 10^{-3} A/cm^2$ en el proceso de evolución de oxígeno, alcanzando el estado de saturación en un tiempo de 70.93 s, debido al control de masa. En este caso, la generación de corriente se debió a la oxidación de *OH* y de la formación de especies complejas en el proceso de evolución de oxígeno [219].

A medida que exista mayor disposición de sitios activos (b) y vacancias de oxígeno (V_o) foto-inducidos, la cantidad de OH y de especies complejas serán más fácil de oxidar, generando con ello un incremento en la generación de corriente y durante un tiempo sostenido más largo. Se pudo inferir que los OH presentes en el medio electrolítico, reaccionaron electroquímicamente en los sitios activos (b) y (V_o) del $ZnO_{(p)}$. Pero cuando estos se relacionaron con los Zn e impurezas de Mg en la estructura cristalina del $ZnO_{(p)}$, generaron especies complejas en su superficie [220].

Para el caso del semiconductor sintetizado, la formación de especies complejas se debió a la interacción de los OH con el Zn y Mg de la estructura cristalina $ZnO_{(p)}$ en el proceso de evolución de oxígeno. Formando con ello especies adsorbidas de Zn- (OH_{ads}^{Zn}) y especies adsorbidas de Mg- (OH_{ads}^{Mg}) más la generación de un electrón, de acuerdo a la ecuación (41). [220][221].



Las especies adsorbidas de Zn, OH_{ads}^{Zn} , o especies adsorbidas de Mg, OH_{ads}^{Mg} , que quedan en la superficie del $ZnO_{(p)}$, generan un semi-óxido superficial, que se forma al mismo tiempo que la generación de sitios activos (b) y (V_o), asociado a efectos opto-electrónicos cuando el $ZnO_{(p)}$ es iluminado.

Por lo tanto, la formación del semi-óxido condiciona la generación de corriente, lo que se observa como una mejora en las propiedades de conducción electrónica superficial. Para tener una generación de corriente fue necesario contar con una buena difusión de las especies de OH_{ads}^{Zn} y OH_{ads}^{Mg} . De tal forma que al coordinarse con las V_o se formen OH_{ads}^v (ec. 42).



Fue posible que los OH_{ads}^v formados, se absorbieron rápidamente en la superficie del $ZnO_{(p)}$, contribuyendo a desencadenar la reacción de evolución de oxígeno y la formación de V_o (ec. 43) [220]. Lo anterior pudo comprobarse cuando se aumentó la intensidad de luz durante el semiciclo de reducción.



Por otro lado, fue posible observar en la línea color rojo. La cual corresponde al $ZnO_{(p)}$ iluminado de forma puntual, presentó un máximo de generación de corriente de $8.054 \times 10^{-3} A/cm^2$, esta corriente es similar a la corriente generada en luz difusa. Sin embargo, el tiempo de generación de corriente es de 72.92 s, mayor a lo presentado por luz difusa. Ambos comportamientos de los cronoamperogramas con iluminación difusa y

puntual (Figura 28), se observó un comportamiento faradaico en la relación I vs t . Lo que permitió sugerir que la respuesta está relacionada al tiempo de vida o disponibilidad de las especies reactantes que son susceptibles de contribuir como reactivos en la reacción de oxidación. Es decir, mientras los sitios fotoactivos se estén generando, habrá una mayor posibilidad de que los reactantes sean absorbidos en cada sitio activo. A medida que los sitios activos dejen de generarse se reduce la disposición de sitios activos. Provocando con ello deficiencia de sitios activos y aumento de las especies intermediarias. Los sitios activos son entonces, función de la intensidad de iluminación y se puede comprobar con la diferencia que existe en la cantidad de corriente y el tiempo de reacción, cuando se le pone iluminación puntual o difusa.

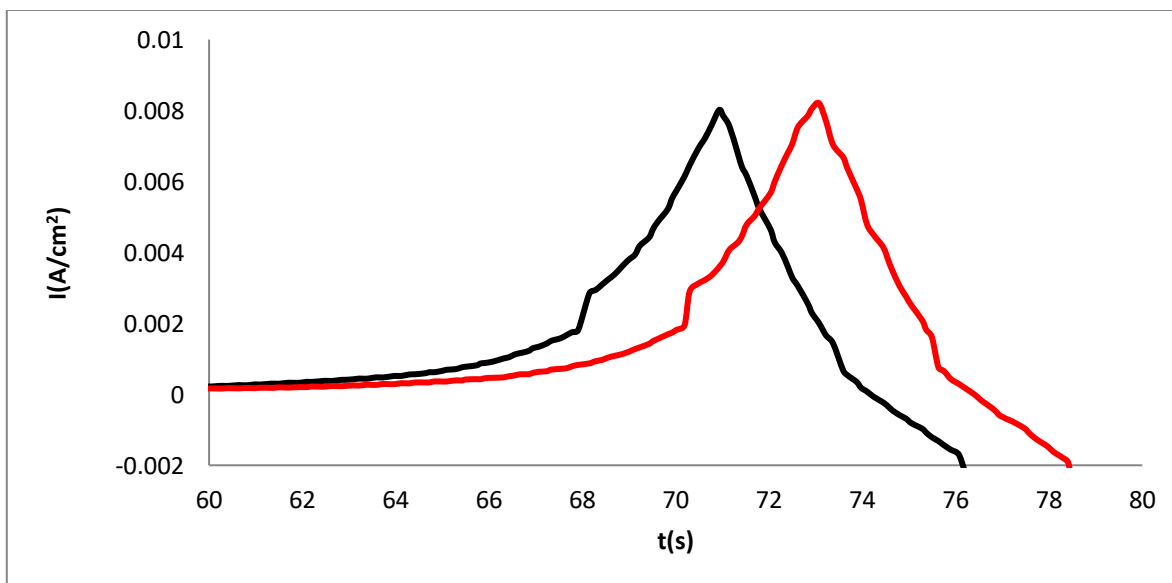


Figura 28. Respuesta I vs t del sistema de la formación de difusión y reacción de las especies de OH_{ads}^{Zn} y OH_{ads}^{Mg} para formar OH_{ad}^V .

4.2.6.3 La reacción de reducción del oxígeno (aplicando iluminación selectiva en la dirección anódica o catódica).

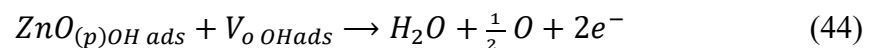
Estudio de la OER aplicando iluminación en el semiciclo de reducción

En la Figura 29 la línea negra corresponde a la respuesta I vs t del sistema, de la reacción de evolución de oxígeno, aplicando iluminación difusa durante el semiciclo de reducción o dirección catódica. Fue posible observar una corriente máxima de $8.0139 \times 10^{-3} A/cm^2$ en un tiempo de 70.93 s. En línea azul se muestra la reacción de evolución de oxígeno iluminando de forma puntual, el semiciclo en dirección catódica, se observó un pico de corriente máxima de $8.489 \times 10^{-3} A/cm^2$ en un tiempo de 72.27 s. Esto significa un 5.92% más en relación con la corriente de generación y un 1.89% más de tiempo de generación de corriente. Estos incrementos pudieran estar relacionados a la generación de sitios fotoactivos por efecto de la mayor intensidad de luz aplicada sobre el electrodo, aunado a las propiedades superficiales del $ZnO_{(p)}$ sintetizado. Los sitios activos interactúan con los reactantes necesarios para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno, de acuerdo con lo discutido anteriormente.

En este caso fue posible observar que el comportamiento I vs t, de la OER, es función de la aplicación de iluminación en dirección catódica sobre el voltamperograma. En la iluminación difusa, se observó una menor corriente de reacción y del tiempo de ocurrencia, en comparación con la iluminación puntual. Este fenómeno se relaciona directamente a la menor foto-generación de sitios activos que estuvieron disponibles para que las especies complejas de OH_{ads}^{Zn} y OH_{ads}^{Mg} se quedaran adsorbidas en la superficie del $ZnO_{(p)}$, dando lugar entonces,

a la generación de un efecto de doble capa, disminuyendo la disponibilidad de que los sitios activos (b) y vacancias de oxígeno (V_o) que pudieron participar en la reacción, lo que se observa como una disminución en la generación de corriente. Mientras que el voltamperograma en línea azul, mostró una mayor generación de corriente con mayor duración en tiempo. Esto se puede explicar debido a la electro-reducción o liberación de especies de OH_{ads}^{Zn} y OH_{ads}^{Mg} que pudieron haber estado adsorbidas en los sitios activos (b) y vacancias de oxígeno (V_o), sobre la superficie del semiconductor, permitiendo que la superficie del $ZnO_{(p)}$ pueda estar disponible para poder llevar a cabo la OER. Esto pudo ser posible a los sitios activos (b), que mostraron un estado de oxidación mayor al de la especies adsorbidas, permitiendo que las especies adsorbidas se redujeran; y con ello, la superficie del $ZnO_{(p)}$ quedará libre de especies, regresando a su estado inicial [222]. Este proceso está directamente relacionado con la forma en la que fue iluminado el electrodo basado en $ZnO_{(p)}$ (durante el semiciclo en dirección catódica), de forma que se privilegió la foto-activación de los sitios activos y estados de vacancias de oxígeno disponibles, como elementos de anclaje de especies reactantes para la OER.

El $ZnO_{(p)}$ al estar nuevamente en su estado inicial, su superficie contendrá sitios activos (b) y vacancias de oxígeno (V_o), las cuales estarán disponible para adsorber los OH y contribuir a la evolución de oxígeno, de acuerdo a la ecuación (44) [223], [224].



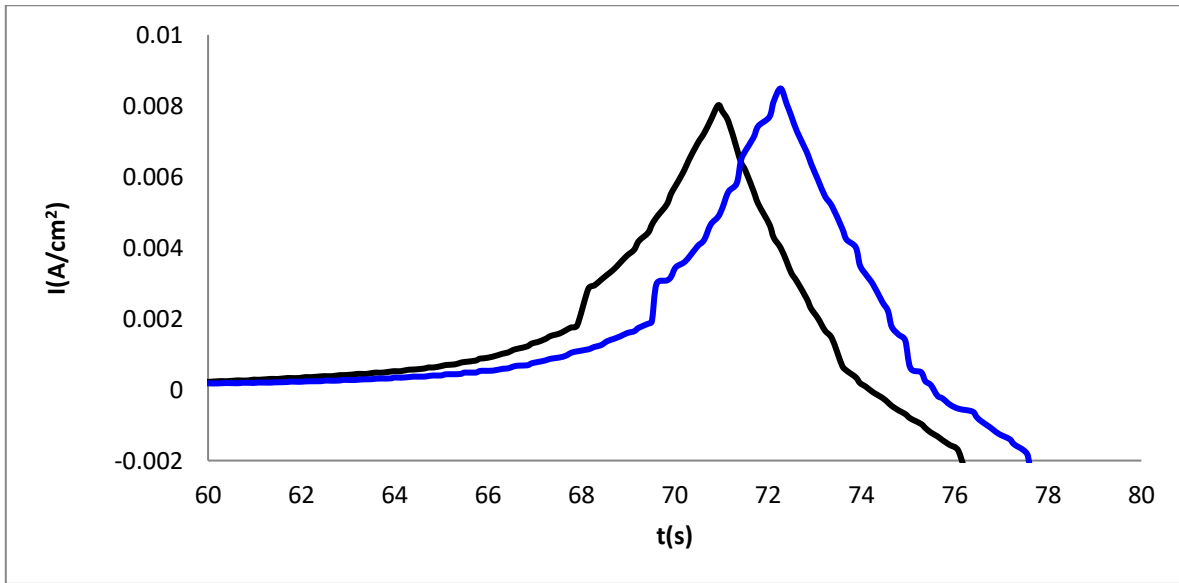


Figura 29. Región de oxidación beneficiada por la disposición de sitios activos (p) y vacancias de oxígeno (V_o), en el $ZnO_{(p)}$, para la reacción de evolución de oxígeno. Iluminación puntual en el semiciclo del voltamperograma en dirección catódico.

4.3 Caracterización del $ZnO_{(ca)}$ bidimensional

4.3.1 Difracción de rayos X (XRD) del $ZnO_{(ca)}$

En la Figura 30 se muestra el patrón de XRD del $ZnO_{(ca)}$. El espectro corresponde a un patrón típico de un sólido nanoparticulado. La estructura cristalina era wurtzita hexagonal de ZnO (PDF-36-1451). Se identificaron once planos en el espectro de DRX: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202). Es posible sugerir que la fase cristalina de $ZnO_{(ca)}$ es la misma que la de ZnO tridimensional. Con este resultado, suponemos que el $ZnO_{(ca)}$ pudo obtenerse por la reacción de combustión espontánea de Zn-sal en el extracto de café a 90°C. Los parámetros de red a y c se calcularon a partir de los tres planos principales (100), (002) y (101) y utilizando las ecuaciones (30), (31), (33-37), para un sistema hexagonal [151].

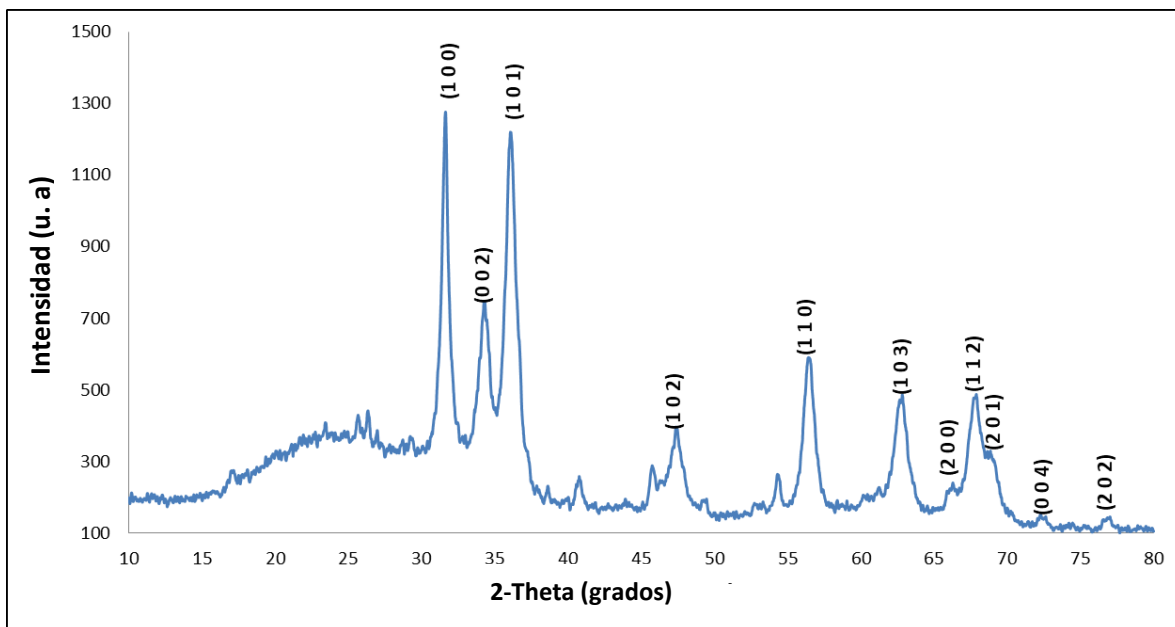


Figura 30. Espectro de XRD del $ZnO_{(ca)}$ sintetizado en extracto de café.

Los valores calculados para los parámetros fueron $a= 3.2594 \text{ \AA}$, $c= 5.2196 \text{ \AA}$ y el volumen de la celda fue de 48.022 \AA^3 . El volumen de la celda de $ZnO_{(ca)}$ es mayor que los valores reportados para las nanopartículas aisladas de ZnO .

La relación c/a se calculó según la estructura wurtzita hexagonal de ZnO , obteniendo un valor de 1.6014. El valor c/a está asociado al desplazamiento del parámetro a con respecto al eje c . El valor máximo de c/a reportado en la literatura para la estructura wurtzita del ZnO es 1.633 [225]. También se calculó el parámetro u del semiconductor [146]. Este es un parámetro posicional en la estructura wurtzita que relaciona el desplazamiento de cada átomo en el eje- c . En este caso, se obtuvo un valor de $u = 0.3800$. Los resultados calculados para el valor c/a y el parámetro u sugieren que no hay cambios significativos en la estructura cristalina durante la formación del $ZnO_{(ca)}$.

La longitud de enlace Zn-O (L) del $ZnO_{(ca)}$ se calculó y se encontró un valor de $L = 1.9833 \text{ \AA}$. Este valor coincide con el valor comúnmente reportado para la longitud de enlace de la wurtzita Zn-O, que es 1.9767 \AA [156]. La longitud de enlace calculada para $ZnO_{(ca)}$ es superior a 1.9767 \AA y podría estar asociada a la formación de una fase sólida basada en nanopartículas mucho más pequeñas que 100 nm . Lo que significa la posibilidad de generar puntos cuánticos (QDs) en nanopartículas aisladas de ZnO , como se ha discutido en otros artículos [226]:[227]:[228].

Los parámetros a , c , volumen de celda, relación c/a , parámetro u y la longitud de enlace calculados en este trabajo para el $ZnO_{(ca)}$ son valores similares a los obtenidos para las nanopartículas de ZnO . En la Tabla 8 se muestra la similitud entre los parámetros de red del

$ZnO_{(ca)}$ con algunas nanopartículas de ZnO reportadas en la literatura. Esto significa que las nanopartículas y el $ZnO_{(ca)}$ tienen la misma naturaleza y estructura cristalina, composición, pero diferente morfología, siendo que el $ZnO_{(ca)}$ es bi-dimensional. Es por ello por lo que el $ZnO_{(ca)}$ ocupa más volumen y una mayor longitud de enlace que las nanopartículas debido a la tensión que existe para formar un sistema sólido y poroso basado en nanopartículas esféricas.

Tabla 8. Parámetros de la célula de $ZnO_{(ca)}$ y algunas nanopartículas reportadas en la literatura.

Parámetros de la celda	Nanopartículas	
	$ZnO_{(ca)}$	ZnO
a	3.250 Å	3.250 Å [229]
c	5.219 Å	5.211 Å [230]
V_{cell}	48.022 Å ³	47.779 (Å ³) [231],[155]
$h (c/a)$	1.601	1.602[232]
u	0.380	0.380[155]
L	1.983 Å	1.976 Å[156]

4.3.2 Análisis de TEM, HRTEM y EDS del $ZnO_{(ca)}$

La Figura 31(a) muestra una imagen TEM del $ZnO_{(ca)}$ sintetizado. El sólido bidimensional está formado por cuasi-nanoesferas con un diámetro muy inferior a 100 nm. El espesor de la muestra es igual al diámetro de cada nanoesfera aproximadamente de 20 nm. Cumple claramente la definición de material bidimensional[233]. En la Figura 32(b) se muestra otra porción del material sólido donde se observa una gran superficie que podría ser muy útil para aplicaciones electroquímicas. La morfología obtenida en $ZnO_{(ca)}$ podría producir puntos cuánticos con alta densidad de átomos en la superficie del material y tiene la posibilidad de confinar electrones en dos dimensiones para potenciar la reacción electroquímica en su superficie [234].

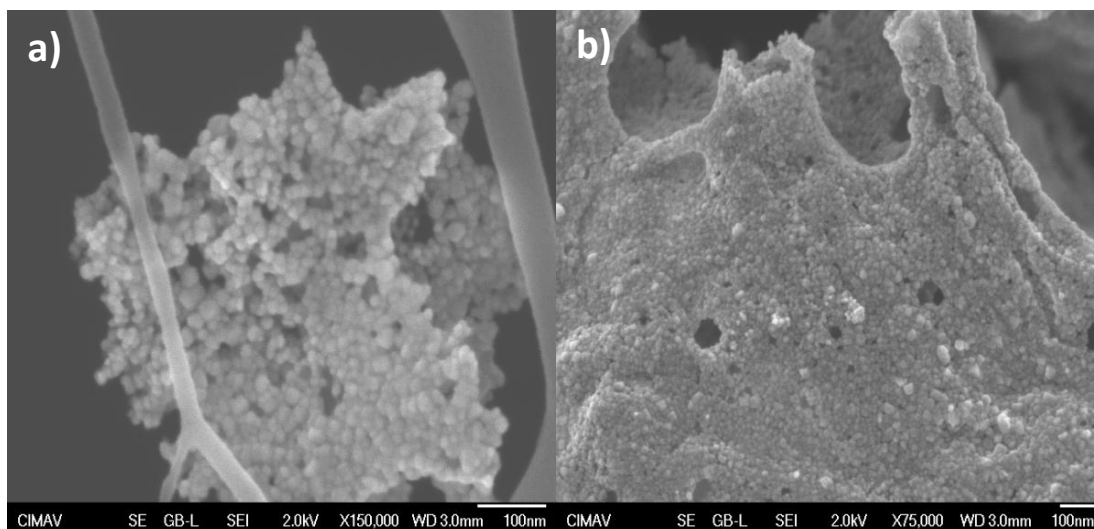


Figura 31. Imágenes TEM de $ZnO_{(ca)}$. a) El material formado por nanoesferas. b) Una gran superficie útil para aplicaciones electroquímicas.

La composición estructural de las nanoesferas se investigó mediante HRTEM (Figura 32). Las nanoesferas están formadas por partículas con radios inferiores a 20 nm según las micrografías analizadas. Los planos y las distancias interplanares se calcularon a partir de los datos cristalográficos del ZnO. Se observó el plano (100) con una distancia interplanar de 2.85 Å y también se identificó el plano proyectado (001) con una distancia de 5.22 Å, este valor corresponde al parámetro c de la estructura wurtzita del ZnO. Sugerimos que la presencia de los planos (100) y (001) podría mejorar la actividad electroquímica de la superficie del semiconductor. Esto se debe a que el plano (001) se ha asociado a propiedades fotoluminiscentes o catalíticas en partículas estables de ZnO bidimensionales o de puntos cuánticos [235]. Los planos (002) y (101) muestran distancias interplanares de 2.61 Å y 2.48 Å respectivamente en la muestra $ZnO_{(ca)}$. Se ha discutido en otro lugar [236] que las propiedades eléctricas del ZnO determinan aplicaciones como sensores para la detección de amoníaco, etanol, acetona y vapor de agua. Estas características se han asociado a la actividad del plano (002) en el semiconductor cristalino. El plano no polar (101) activa el proceso de fisisorción de hidrógeno en la superficie materiales bidimensionales de ZnO [237]. Los resultados obtenidos por HRTEM confirmaron la síntesis del óxido de zinc bidimensional y se puede considerar el uso de este material en aplicaciones electroquímicas donde se necesita la adsorción de especies químicas en la superficie del material.

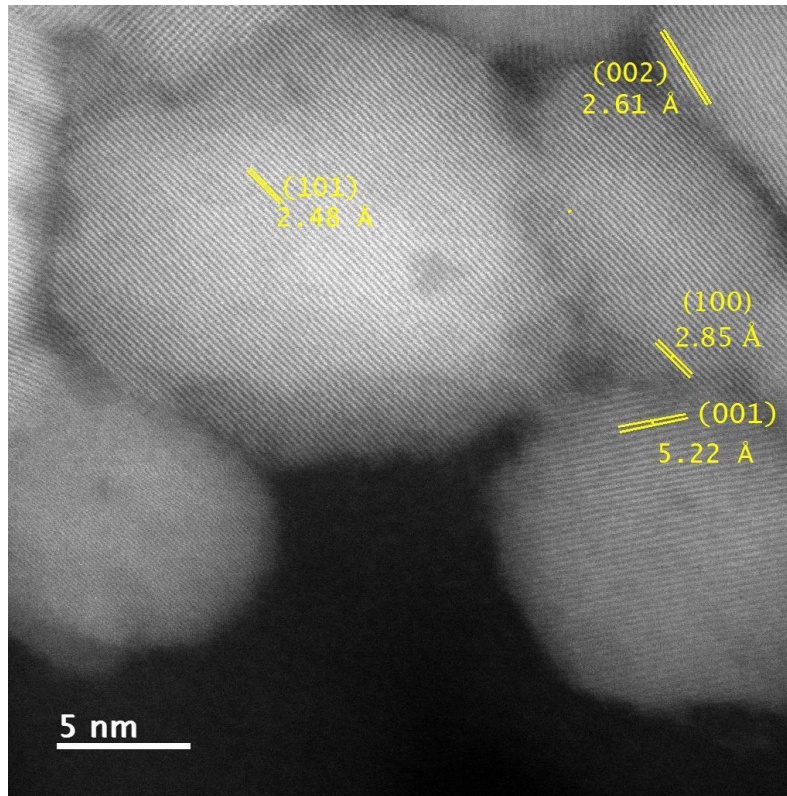


Figura 32. Imagen HRTEM de nanopartículas $ZnO_{(ca)}$. Identificación de los planos (100), (002) y (101) y del plano proyectado (001).

La composición química del $ZnO_{(ca)}$ se midió por EDS, obteniéndose una proporción atómica de zinc del 36,12%, oxígeno del 51,21%, carbono del 9,58% y potasio del 3,09%. El exceso de oxígeno, carbono y potasio sugiere la formación de K_2O o CO_2 en lugar de ZnO enriquecido en oxígeno. Las trazas son subproductos inertes de la síntesis verde; los resultados de la XRD de la muestra apoyan esta afirmación.

4.3.3 Mecanismo de reacción del $ZnO_{(ca)}$ bidimensional

La representación esquemática del mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de ZnO en extracto de café se muestra en la Figura 33 (a) muestra la solución agitada formada por la sal de Zn añadida al extracto de café a 60 °C. Se produce una disolución de cationes de Zn^{2+} y aniones de $2NO_3^-$ como se mencionó anteriormente, para el caso del ZnO sintetizado con extracto de perejil) [238] con los grupos hidroxilos obtenidos del ácido elágico y el agua (OH_2). Para el caso de esta síntesis, el complejo de Zn se forma con los componentes de los polifenoles del café. Los iones $2NO_3^-$ se sitúan normalmente junto a las moléculas de OH_2 . Esta parte del mecanismo fue propuesta anteriormente por Karnan et al, para la síntesis de ZnO en el extracto de rambután [137]. En la Figura 33 (b) se muestra la presencia de una solución espumosa como resultado de la evaporación de la fase líquida a 90 °C antes de una reacción de combustión. En presencia de suficiente agua en la solución (solución espumosa) se forman estructuras de tipo core-shell (núcleo: Zn-O, cáscara: polifenoles). Las estructuras *core-shell* son probablemente la etapa inicial para la formación de nanopartículas aisladas y esféricas de Zn-O, como fue propuesto por Mittal et al [239]. Pero en este caso, hay un material bidimensional y la propuesta para completar el mecanismo de síntesis del $ZnO_{(ca)}$ negro es la siguiente: La síntesis de $ZnO_{(ca)}$ negro implica que las nanopartículas queden adheridas unas a otras por suficientes polifenoles en el cambio de fase (líquido a sólido) en el instante de la evaporación completa del agua . Se produjo un proceso de combustión espontánea debido a la presencia de compuestos de polifenol como la cafeína como alcaloide, el ácido clorogénico, el nitrato y más compuestos procedentes del extracto de café a 90°C. La combustión espontánea se observa como una llama rojiza con la formación

instantánea de una ceniza como polvo de gran volumen, liberando gases (NO_2 y O_2) como se representa esquemáticamente en la Figura 33(c). El polvo es negro y forma un sólido bidimensional constituido por nanoesferas de ZnO .

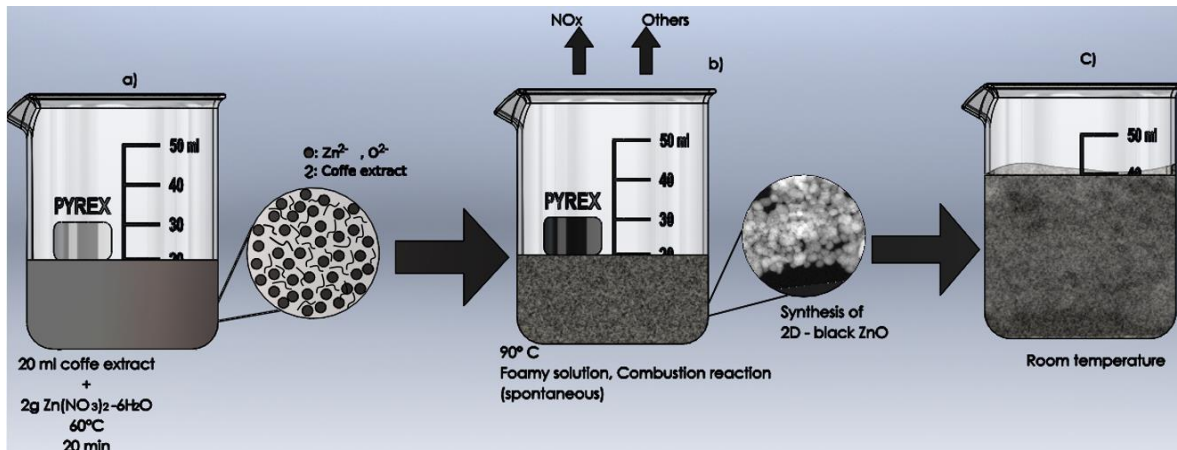


Figura 33. Mecanismos de reacción por combustión para la formación de ZnO bidimensional.

4.3.4 Reflectancia difusa del $\text{ZnO}_{(ca)}$

En la Figura 34 se muestra el gráfico de absorbancia obtenido a partir de un espectro de reflectancia difusa UV-Vis. Los datos se utilizaron para calcular la brecha de banda óptica de $\text{ZnO}_{(ca)}$, utilizando las ecs. (38-39) [240].

Se encontró una brecha de banda óptica de 2.82 eV para $\text{ZnO}_{(ca)}$. Donde se sugiere que el bajo valor banda de energía y el color negro del ZnO sintetizado, son características intrínsecas de la morfología bidimensional del ZnO . Estas características generan

interesantes propiedades optoelectrónicas probablemente debidas a defectos en los estados superficiales o por la presencia de planos no polares [241].

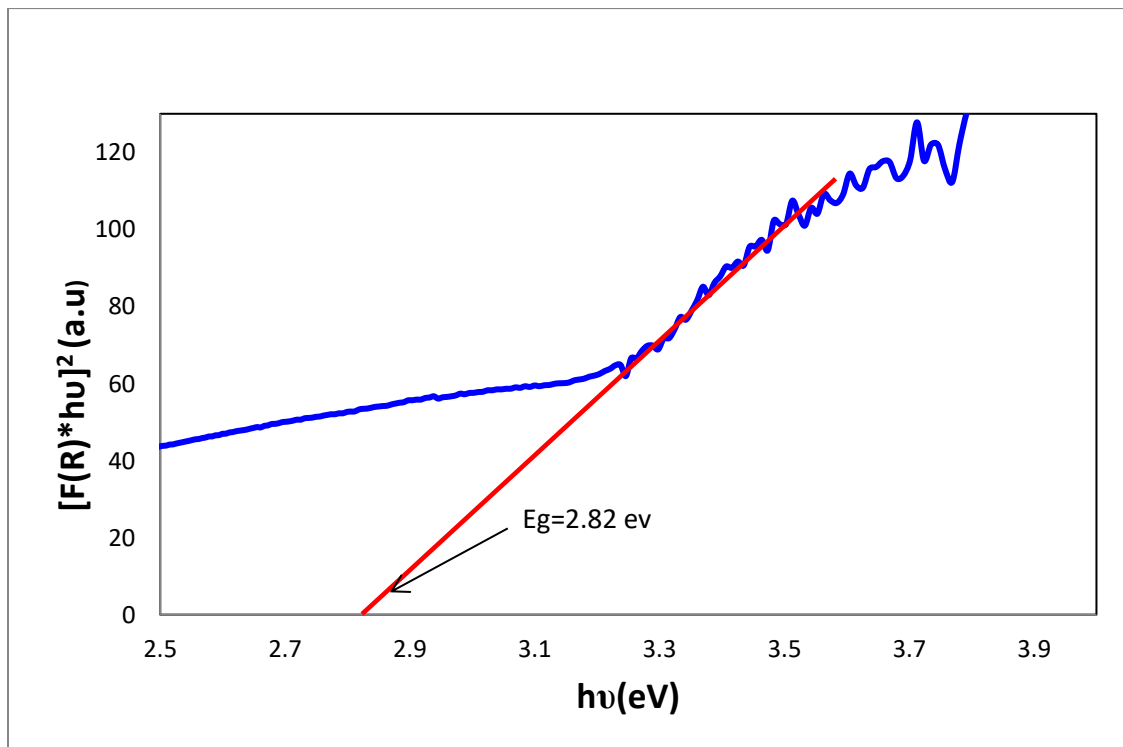


Figura 34. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de 2D-ZnO para calcular la brecha de banda óptica.

4.3.5 Fotoluminiscencia del $ZnO_{(ca)}$

En la Figura 35 se muestra el espectro de fotoluminiscencia (PLS) de $ZnO_{(ca)}$. Este estudio muestra una emisión en el rango de 380 a 570 nm, correspondiente a la región visible (del violeta al verde). La emisión máxima se encuentra en el rango de 424 a 453 nm y corresponde a una sección del violeta y el azul. Esta emisión característica se ha relacionado con defectos intersticiales de Zn y O en la superficie del semiconductor [242]. En este caso, la fotoemisión en el rango visible podría estar asociada a la morfología del semiconductor, y la amplia fotoemisión implica: (a) Estados intersticiales profundos de zinc (Zn_i) que producen una emisión en la región violeta-azul. (b) Una fotoemisión en la región azul debida a los estados intersticiales de transición del Zn, O_{Zn} y los estados intersticiales del oxígeno (O_i) [243]. (c) Una débil señal de fotoemisión de 496 a 532 nm correspondiente a la región verde, probablemente asociada a las vacantes de oxígeno (V_o). La fotoemisión a diferentes longitudes de onda es también una respuesta característica de los puntos cuánticos en las nanopartículas semiconductoras [242]. La brecha de banda calculada por PLS es de 2.87 eV y coincide con el resultado obtenido por reflectancia difusa. Probablemente significa que el espectro de fotoluminiscencia corresponde a una transición de banda sin tensiones, defectos o trampas de energía en la brecha de energía.

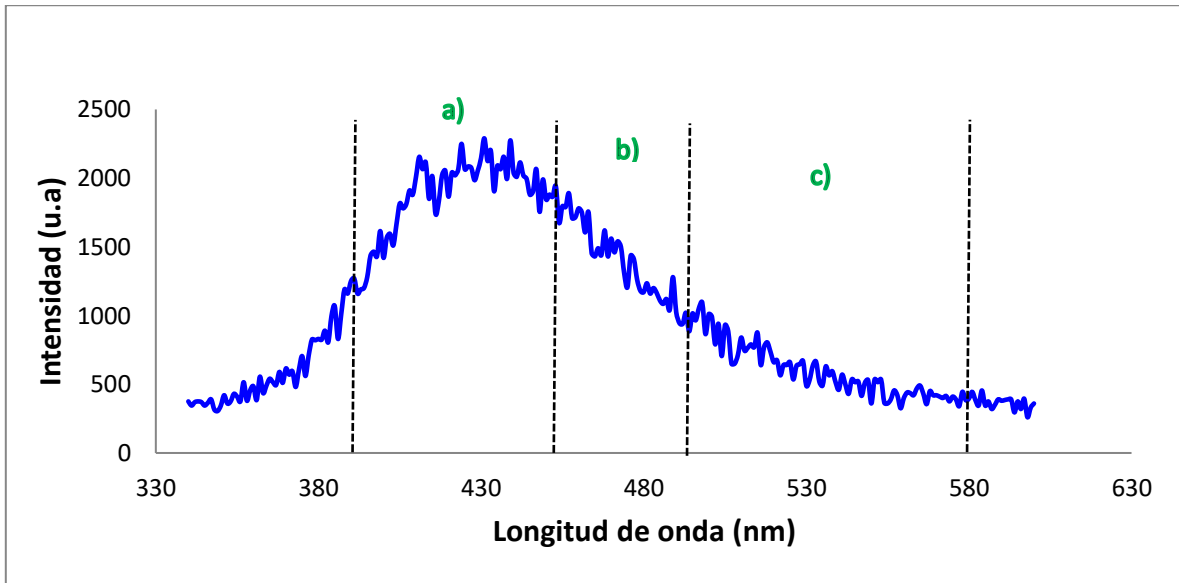


Figura 35. Espectro de fotoluminiscencia de $ZnO_{(ca)}$. a) Señales de composición de fotoemisión azul-violeta, b) azul y c) verde.

4.3.6 Reacciones electroquímicas redox asistidas por el efecto plasmónico en $ZnO_{(ca)}/Ag$ para la cuantificación de etanol en medio líquido.

4.3.6.1 El efecto plasmónico en el sensor de etanol.

La estabilidad de $ZnO_{(ca)}/Ag$ se investigó mediante el monitoreo del potencial de circuito abierto (OCP) durante 30 minutos en la celda electroquímica a 25 °C. El OCP se mantuvo estable en el electrolito alcalino durante toda la medición. La configuración de la celda electroquímica se describe en la sección experimental. La ventana electroquímica fue $-0.7 < \text{Potential } (V/V_{ref}) < +1.4$, evitando la degradación del ZnO (potenciales inferiores a $-0.7 V/V_{ref}$) [244]. Después, se realizaron 10 ciclos de CV a 20 mV/s para confirmar la estabilidad del rendimiento del electrodo, y los gráficos I-V sólo mostraron picos de corriente de las reacciones redox de la Ag.

La contribución del efecto plasmónico en la respuesta electroquímica se determinó analizando la relación de densidad de corriente (ΔI) entre la corriente generada en la oscuridad y la generada bajo la luz visible (luz difusa). La figura 36 muestra la sección de voltamperogramas en el rango $-0,35 < \text{Potencial } (V/V_{ref}) < 0$, electrolito acuoso 1M KOH a 20 mV/s y 25°C, donde no hay presencia de reacciones *redox* pero la corriente aumenta como consecuencia del efecto plasmónico que promueve la adsorción débil de OH^- en la superficie de $ZnO_{(ca)}/Ag$ debido al efecto plasmónico. En este caso, la corriente bajo iluminación (línea roja) es 2.40 veces mayor que la corriente en la oscuridad.

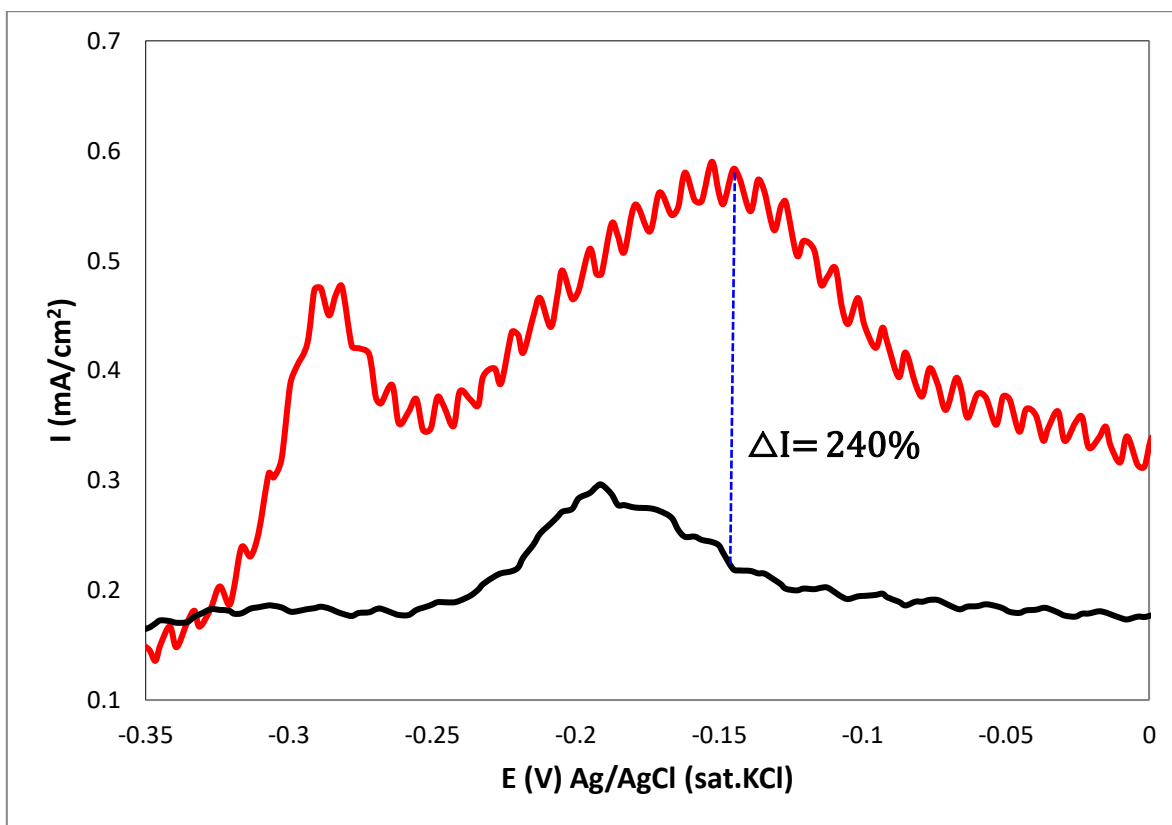
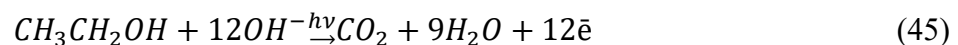


Figura 36. Influencia de la luz visible en el electrodo basado en $ZnO_{(ca)}/Ag$. Los voltamperogramas se realizaron en 1M KOH a 25 °C y 20 mV/s de velocidad de barrido, en la oscuridad (línea negra), bajo luz difusa (línea roja). I indica la foto-corriente incrementada por el efecto plasmónico.

4.3.6.2 Reacción de electro-oxidación del etanol en el sensor.

Se prepararon electrolitos acuosos que contenían 1, 2 y 3 mol/L de etanol (Fermont) disuelto en 1M de KOH para llevar a cabo la reacción de electro-oxidación (EOR) del etanol en la superficie del sensor $ZnO_{(ca)}/Ag$. Sólo se muestran los resultados correspondientes a las reacciones *redox* que ocurren a 2 mol/L para simplificar la explicación del fenómeno. En el ANEXO A, se encuentran los los voltamperogramas a 1, 2 y 3 mol/L.

La Figura 37 representa la sección de voltamperometría cíclica en la dirección anódica donde se realizaron los experimentos de EOR en la oscuridad (línea gris), luz difusa (línea roja), iluminación puntual (línea azul). Se utilizó 1M KOH como línea de base en la oscuridad (línea negra punteada). El electrolito contenía 35 mL de KOH 1M y 4,04 mL de etanol anhidro (2M CH₃CH₂OH, ARG), y los experimentos se realizaron a 25°C y 60 rpm. El umbral del potencial de reacción anódica se produjo en +0,40 V/Vref para los voltamperogramas iluminados (gráficos rojo y azul) en lugar del experimento realizado en la oscuridad (+0.46 V/Vref). Esto significa que el menor sobre-potencial está directamente relacionado con la existencia de plasmones superficiales. Asimismo, el pico de re-oxidación de CO se observó a +1.04 V/Vref en los voltamperogramas registrados bajo luz visible, pero no se observó cuando el experimento se realizó en la oscuridad o en la línea de base. Concluimos que las propiedades electrocatalíticas de ZnO_(ca)/Ag son activadas por la luz visible. La reacción completa de electro-oxidación del etanol asistida por el efecto plasmónico ($h\nu$) en un medio alcalino puede ser expresada como sigue (ec. 45).



OH^- , CH_3CH_2OH , CO y CO_2 se adsorben en el ZnO_(ca), y el efecto plasmónico permite la transferencia de cargas electrónicas parciales desde o hacia la superficie del semiconductor, promoviendo la formación de sitios de acidificación debido a la fuerte absorción de CO , H^+ , and OH^- en las islas de reacción establecidas por el plano polar (001) del ZnO donde se

produce la adsorción de CO antes de la electro-oxidación a CO_2 [245],[246],[247]. Se sabe que el $ZnO_{(ca)}/Ag$ no es un electrocatalizador prometedor, por lo que la producción de CO_2 implica necesariamente el paso de formación de CO según la ec. (46).

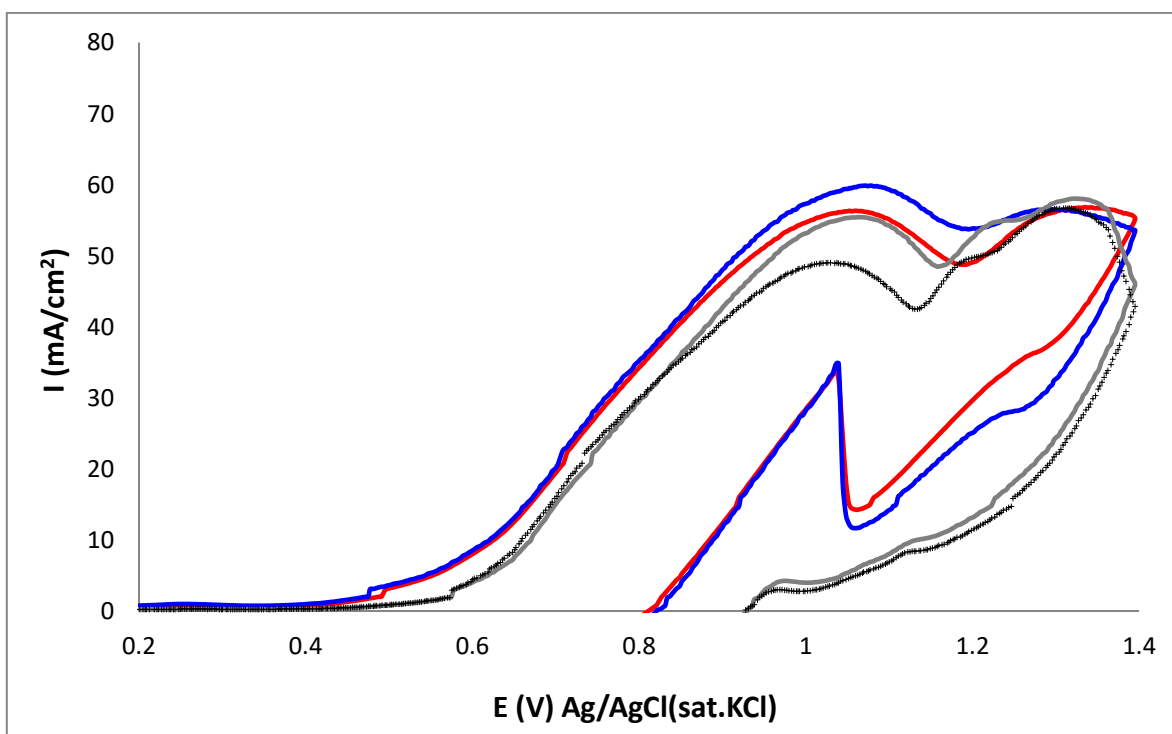
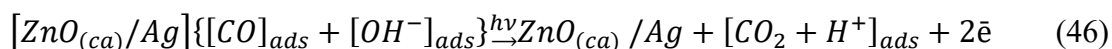


Figure 37. Reacción de electro-oxidación del etanol en el electrodo 2D-ZnO/Ag a 2 mol/L. Reacción asistida por efecto plasmónico bajo iluminación difusa (línea roja) y puntual (línea azul). Los voltamperogramas realizados en la oscuridad (línea gris), y la línea base (línea negra punteada) se colocan como referencias para indicar la ausencia de reacciones bajo estas condiciones experimentales. Electrolito de referencia: 35 mL de KOH 1M. Electrolito experimental: 35 mL de 1M KOH + 4.04 mL de etanol anhidro (2M CH_3CH_2OH).

4.3.6.3 La reacción de electro-reducción del dióxido de carbono en el sensor.

La Figura 38 representa la reacción de electro-reducción de CO_2 en la superficie del electrodo. Al igual que en los experimentos anteriores, los voltamperogramas se registraron bajo luz difusa (línea roja) y luz puntual (línea azul). El electrolito contenía 35 mL de KOH 1M y 4.04 mL de etanol anhidro (2M CH_3CH_2OH), y los experimentos se realizaron a 25°C y 60 rpm. Los experimentos realizados en la oscuridad (línea gris), y la línea de base (línea negra punteada) muestran un rendimiento similar, indicando la ausencia de reacción de reducción de CO_2 . Sin embargo, la reacción es activada por la luz visible, y el potencial de corte final corresponde a la cantidad máxima de CO_2 que se electro-reduce en cada experimento. Se puede explicar, considerando que los plasmones superficiales interactúan con las especies adsorbidas (CO_2 , H^+ and OH^-) a potenciales inferiores a +0.82 V/Vref en dirección catódica, produciendo sitios locales acidificados y la formación iones de HCO_3^- según la ecuación 43. Produce una reacción de reducción electroquímica espontánea entre las especies adyacentes: HCO_3^- , nH^+ , y me^- para producir CH_4 (ecuación 47). La reacción se completa cuando los reactivos se agotan en la superficie 2D-ZnO, obteniendo un potencial de corte final en el intervalo $-0.20 \leq V/V_{ref} \leq +0.025$, proporcional a la concentración inicial de etanol (1, 2 y 3 mol/L).

En este trabajo, el potencial de corte final de la reacción de electro-reducción del CO_2 bajo iluminación puntual para la muestra que contiene 2 mol/L de etanol fue de ca. -0.1819 V/Vref. Este valor es cercano al teórico reportado para la reacción de electro-reducción de CO_2 to CH_4 (-0.20 V/Vref or -0.240 V/NHE) (ec. 48). Se sugiere que el CH_4 se produce en

este proceso, según las ecuaciones 47-49 [50]. Así mismo se necesitan más estudios para determinar los mecanismos implicados en estas reacciones electroquímicas asistidas por el efecto plasmónico.

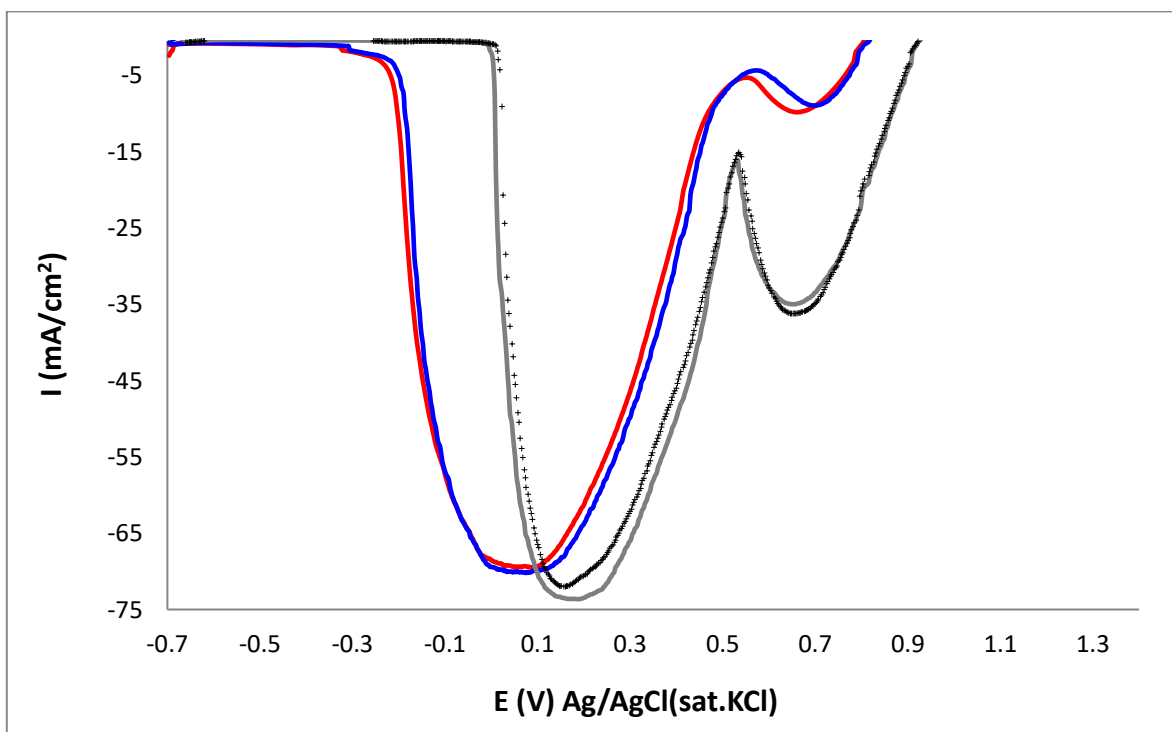
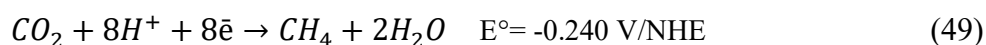
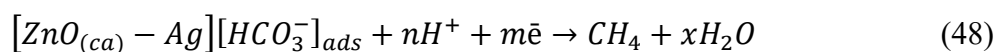


Figura 38. Reacción de electro-reducción de CO_2 en un electrodo $ZnO_{(ca)}/Ag$. Reacciones asistidas por efecto plasmónico bajo iluminación difusa (línea roja) y puntual (línea azul). Los voltamperogramas realizados en la oscuridad (línea gris) y la línea base (línea negra

punteada) se colocan como los valores de referencia para indicar la ausencia de reacciones de reducción. Electrolito de referencia: 35 mL de KOH 1M. Electrolito experimental: 35 mL de 1M KOH + 4.04 mL de etanol anhidro (2M CH₃CH₂OH).

4.3.7 Determinación in situ de etanol en muestras de bioalcohol artesanal mediante el uso del sensor activado por el efecto plasmónico.

De acuerdo a los objetivos de este trabajo, se logró con éxito la electrooxidación de etanol y la electro-reducción de CO₂ sobre el electrodo ZnO_(ca)/Ag. Mediante el análisis realizado en cada una de las reacciones, fue posible encontrar una relación entre la cantidad de electrooxidación de etanol y la generación de CO₂ reducido a metano. Ante esta relación se propone el ZnO_(ca) Ag como un material que permite cuantificar la concentración de etanol en un medio líquido. Actuando el ZnO_(ca) Ag como un sensor *in-situ*.

El funcionamiento del sensor se basa en las reacciones redox etanol/CO₂ secuenciadas sobre ZnO_(ca)/Ag. Los experimentos se realizaron bajo las dos intensidades de iluminación mencionadas anteriormente y por duplicado. La Figura 39 muestra los potenciales de corte finales de CO₂ frente a la molaridad de etanol de las muestras (1, 2, 3 mol/L). Los resultados obtenidos bajo iluminación difusa (líneas verdes y negras) y puntual (líneas azules y rojas) se correlacionaron linealmente con un ajuste mínimo del 88.39%, lo que significa que el sensor funciona independientemente de la intensidad de luz aplicada a su superficie.

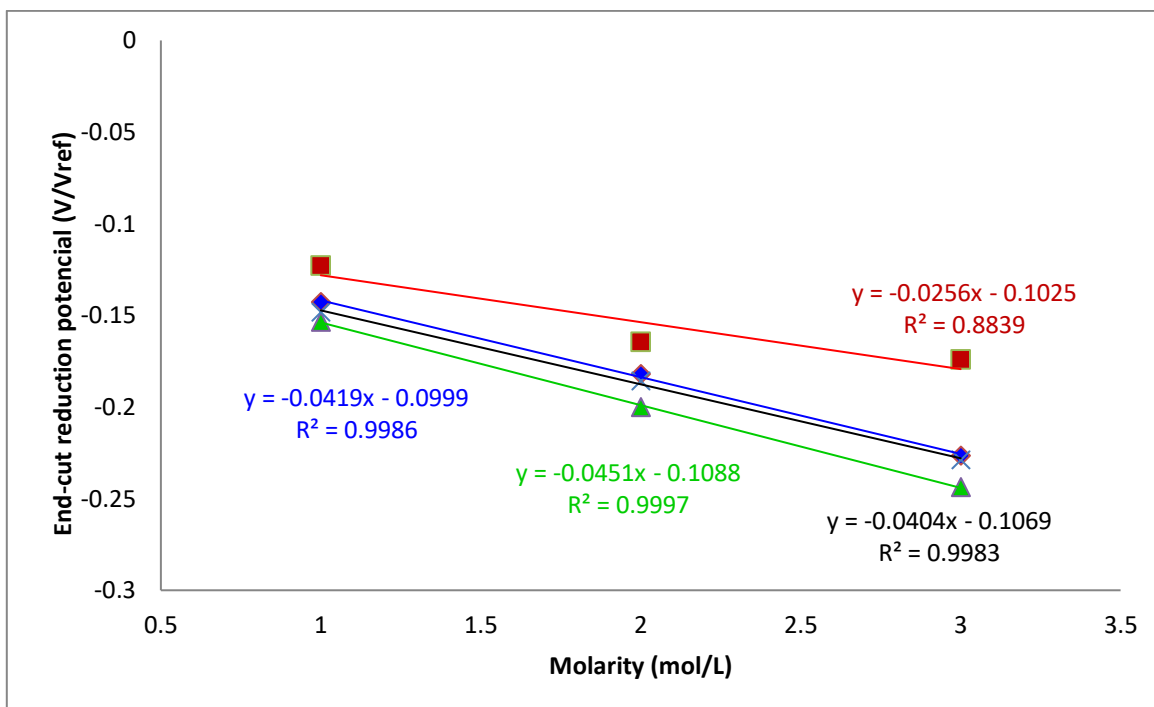


Figura 39. Relación lineal entre el potencial de corte final de la reacción de electro-reducción del CO_2 y la concentración molar de etanol (ARG). Las reacciones *redox* se llevaron a cabo a 25°C. Las líneas de correlación azules y rojas se obtuvieron bajo luz puntual, las verdes y negras se registraron bajo luz difusa.

La ecuación de calibración con una correlación lineal del 74.5% (ecuación 50) se derivó de los datos obtenidos en los experimentos realizados bajo iluminación y se representó en la Figura de Mérito del sensor (Figura 40).

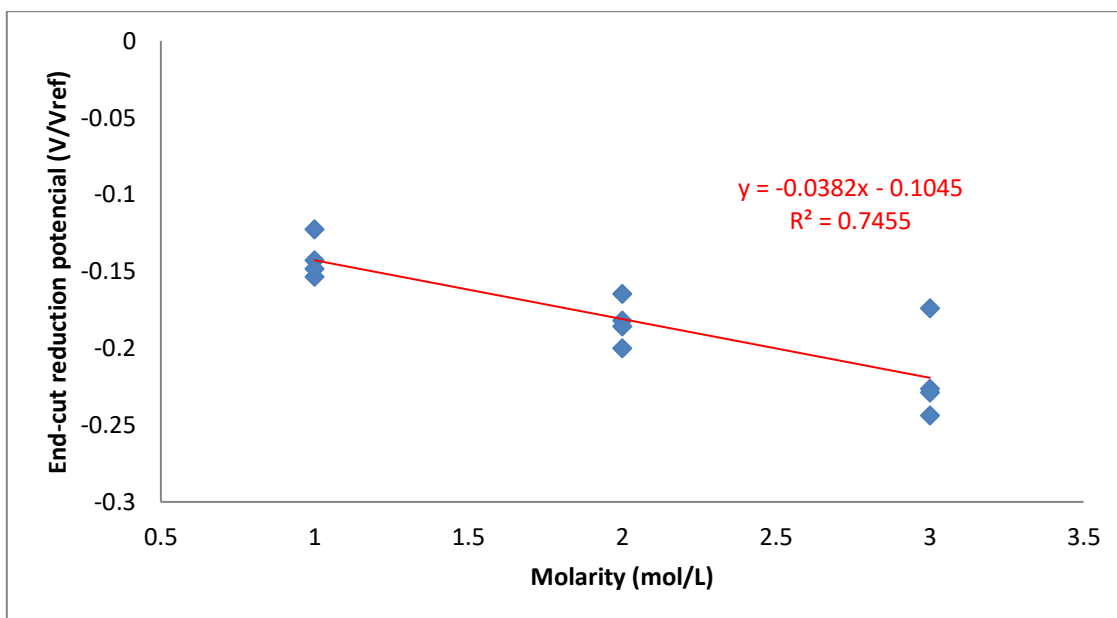


Figura 40. Figura de mérito para la obtención de la curva de calibración del sensor *in-situ*, considerando los cuatro experimentos realizados bajo iluminación difusa y puntual.

$$y = -0.038x - 0.1045. \quad (50)$$

Donde y es el potencial de corte final de la electro-reducción de CO_2 , x es la molaridad de etanol disuelta en el electrolito. La ecuación de calibración dependiente del potencial es (ecuación 51):

$$C = -26.1780 * E_r - 2.7356. \quad (51)$$

Donde C es la concentración molar calculada de etanol (mol/L) en la muestra, E_r es el potencial de corte final (V/V_{ref}). Como caso de estudio, se utilizó la ecuación de calibración

para calcular la molaridad de etanol en cuatro muestras de bioalcoholes artesanales. Las muestras fueron las siguientes (i) alcohol obtenido de la destilación del maíz (alcohol de maíz), (ii) alcohol de los destilados de cabeza del agave (alcohol de cabeza), (iii) alcohol de los destilados de corazón del agave (alcohol de corazón) y (iv) alcohol de los destilados de cola del agave (alcohol de cola). En México, los alcoholes de maíz y de corazón se producen ampliamente para el consumo humano, mientras que los alcoholes de cabeza y de cola son subproductos sin usos aparentes.

La concentración real de etanol de cada muestra se midió previamente por cromatografía de gases (Agilent serie 6850, columna INNOWAX modelo 1909 1N-133E, patrón interno n-butanol a 10 g/L, autoinyector), y los resultados se muestran en la Tabla 8.

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un matraz abierto a 25°C, bajo iluminación puntual y por duplicado. Se diluyeron 2 mL de cada muestra de bioalcohol en 35 mL de KOH 1M siguiendo los mismos detalles experimentales para la curva de calibración. Se utilizó la voltamperometría cíclica para lograr las reacciones *redox* secuenciadas y obtener los potenciales de corte finales. La concentración de etanol se calculó utilizando la ecuación de calibración. Los resultados y los errores relativos (ϵ_r) entre los valores reales y los calculados (según la ecuación 52) también se condensan en la Tabla 9.

$$\epsilon_r = \left| \frac{V_{real} - V_m}{V_{real}} \right| * 100. \quad (52)$$

Donde ϵ_r es el error relativo, V_{real} es la molaridad del etanol medida por cromatografía de gases y V_m es la molaridad calculada del etanol mediante la ecuación de calibración.

Tabla 9. Concentración de etanol medida y calculada en las muestras de bioetanol.

Bio-alcohol	Molaridad real medida por cromatografía C (mol/L)	Er (V/Vref)	Molaridad calculada por el sensor <i>in-situ</i> C (mol/L)	Error relativo %
Maíz	7.85	-0.3986	7.6989	1.92
Corazón	8.84	-0.3981	7.6861	13.05
Colas	2.58	-0.3840	7.3188	-183.67
Cabezas	12.07	-0.3655	6.8337	43.38

El potencial de electro-reducción del alcohol de maíz ($-0.3986 V/V_{ref}$) es el más negativo entre las cuatro muestras. Representa finalmente la mayor concentración de etanol, 7.6989 mol/L. Este valor es un 1.92% inferior a la concentración real de etanol. Del mismo modo, el alcohol de corazón muestra una concentración de etanol calculada de 7.6861 mol/L, que es similar a la del alcohol de maíz, y es un 13.05% inferior al valor real. Estos dos valores calculados se aproximan a la cantidad real, con un error relativo de alrededor del 13%. Sugerimos que casi el 98% del alcohol de maíz y el 87% del alcohol de corazón se convirtieron electroquímicamente en algún compuesto a base de carbono. En este caso, el límite de detección más bajo del sensor es de 1 mol/L de etanol, y el umbral de adquisición de datos corresponde al potencial de adsorción del OH ($+0,015 V/V_{ref}$). Por otro lado, existe

una discrepancia significativa entre los valores de concentración de etanol reales y los calculados de las muestras de residuos de bioalcohol (alcoholes de cabeza y cola). Los dos residuos de alcohol contienen etanol y otros compuestos orgánicos formados durante el proceso de fermentación-destilación o el tiempo de almacenamiento. La concentración real de etanol en el alcohol de cabeza era de 12.07 M, pero el valor calculado era de 6.33 M, lo que produce un error relativo del 43.38%. Esto significa que el 57% del etanol se electro-oxida a CO_2 y el 43% produce especies intermedias estables, como acetato, metanol, ésteres, entre otros. La concentración de etanol medida en el alcohol de cola fue de 2.58 M, mientras que la concentración de etanol calculada fue de 7.3188 M, mostrando un error relativo de 183.67%. Los destilados de cola del agave contienen acetaldehído, acetato, alcohol etílico, metanol, isobutanol, n-propanol, alcoholes de fusel y CO_2 que es susceptible de ser añadido al dióxido de carbono producido durante la reacción de electro-oxidación.

Conclusiones

Al término de esta tesis fue posible demostrar la factibilidad de sintetizar ZnO tri-dimensional y bi-dimensional mediante la síntesis verde, utilizando extractos naturales con alto contenido de flavonoides. La síntesis en agua del ZnO permitió entender la influencia de los defectos nativos en la conductividad de los materiales obtenidos. Este resultado fue utilizado para proponer los posibles mecanismos de síntesis del ZnO en cualquiera de las condiciones experimentales realizadas en este trabajo.

Se sintetizó $ZnO_{(a)}$ de tipo p utilizando solo agua como agente reductor polar. El análisis XRD mostró la existencia de los 11 planos característicos de la estructura de la wurtzita pero con el plano preferencial (002). Los a y c valores de los parámetros de red fueron modificados debido a la presencia de oxígeno intersticiales en la estructura cristalina, lo que contribuyó al crecimiento de la (002) plano. Los resultados obtenidos por análisis Raman, espectro de fotoluminiscencia y reflectancia difusa sugirieron que la conductividad de tipo p del ZnO era una función del O_i como defecto nativo predominante. Muestra la importancia de comprender el efecto de las condiciones de síntesis para producir defectos nativos, que son cruciales para determinar las propiedades optoelectrónicas del ZnO , incluido el tipo de conductividad. Es probable que sea más práctico preparar semiconductores de banda ancha controlando los defectos nativos con propiedades optoelectrónicas bien definidas en lugar de utilizar materiales de dopaje ex situ como se propone típicamente para este semiconductor.

El uso de extractos de perejil a diferentes concentraciones y el tratamiento térmico a 400 °C fueron condiciones suficientes para preparar wurtzita ZnO. El análisis XRD confirmó la formación de ZnO impurificado con Mg. La concentración de extracto durante la síntesis influyó en la morfología de las muestras. Los valores de banda prohibida aumentaron con respecto al contenido de Mg incorporado en la estructura de ZnO. Los resultados optoelectrónicos sugieren que Mg reacciona con Zn-O de la siguiente manera: (i) En la estructura cristalina sustituyendo Zn^{2+} por Mg^{2+} , o (ii) En la superficie por reacción térmica de Mg^{2+} y O_2 ambiental cuando el contenido de Mg es suficiente para difundirse hacia la superficie. Los defectos nativos como los intersticiales de oxígeno y las vacantes de oxígeno podrían formarse en ambos procesos, pero el defecto nativo predominante determina el tipo de conductividad del ZnO. El uso de síntesis verde y un proceso de recocido apropiado podría controlar eficazmente el tipo de conductividad, el valor de la banda prohibida y los defectos nativos predominantes en el semiconductor.

Para la caracterización electroquímica se utilizó un electrodo estable basado en $ZnO_{(ca)}/Ag$. El cual al ser iluminado el efecto plasmónico generados favorece a las reacciones de evolución y reducción de oxígeno a temperatura ambiente. Se comprobó que el $ZnO_{(p)}$ era estable en medio alcalino a 1M de KOH. El $ZnO_{(p)}$ podría utilizarse en sistemas electroquímicos para la conversión de energía química en eléctrica, como las pilas de combustible.

Finalmente se sintetizó ZnO bidimensional en el extracto de café a 90°C. La DRX confirmó la formación de ZnO wurtzita. La TEM mostró la formación de cuasi nanoesferas de un tamaño menor de 100 nm que formaron la fase sólida del semiconductor. Gracias a los

observado por TEM y el tamaño de las esferas era cercano a 5 nm, por lo que podemos corroborar la obtención de un material bidimensional para el caso del $ZnO_{(ca)}$. El tamaño a nivel nanométrico que presenta el $ZnO_{(ca)}$, favoreció a la reducción del valor de brecha de energía, del cual se obtuvo un valor de 2.82 eV y un valor de brecha de energía desde el análisis de fotoluminiscencia de 2.87 eV. Estas características favorecieron para la generación del efecto plasmónico en el $ZnO_{(ca)}$.

El sensor basado en 2D-ZnO/Ag asistido por el efecto plasmónico mostró la viabilidad de cuantificar in-situ, bajo algunas condiciones, la concentración de etanol en muestras de bioalcohol. El principio de funcionamiento electroquímico del sensor implica reacciones selectivas como la reacción de electro-oxidación del etanol y la reacción de electro-reducción del CO_2 llevadas a cabo en la superficie del ZnO bidimensional. Se propuso una figura de mérito de las reacciones *redox* para obtener la curva de calibración para calcular la concentración de etanol en las muestras. La investigación de las reacciones redox activadas por el efecto plasmónico abre una oportunidad de I+D sobre nuevos sensores para la detección de compuestos orgánicos volátiles.

Es importante resaltar que el método de química verde podría adoptar el papel como uno de los mejores agentes reductores de origen natural para sintetizar materiales semiconductores a bajo costo, con excelentes propiedades químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas por la presencia de impurezas in situ y que la generación de residuos en el proceso es casi nulo, favoreciendo a la producción de semiconductores sin causar daños al medio ambiente.

Del mismo modo se concluye que la obtención de materiales sintetizados por química verde presenta una gran versatilidad en sus aplicaciones, siendo una de ellas y estudiada fue el aprovechamiento de residuos del destilado para la generación de energía eléctrica y la obtención de CO_2 para ser reducido a un combustibles a base de carbono. De este modo se puede decir que los semiconductores de ZnO sintetizados por química verde materiales que podrían sustituir a los catalizadores de alto costo y favorecer a procesos *redox* de cualquier reacción a un potencial energéticamente bajo, esto de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo.

Productos obtenidos del proyecto

3 Patentes solicitadas y 1 patente en preparación

Zagal Padilla- C. K., Gamboa Sánchez S. A, Patente solicitada: “Dispositivo electroquímico que se activa por medio de radiación electromagnética” .MX/a/2017/010804.

Saavedra Rubio D, Zagal Padilla- C. K., Gamboa Sánchez S. A, Patente solicitada: “Dispositivo para el almacenamiento de energía basado en compósitos cerámicos”.
MX/a/2018/004750

Zagal Padilla- C. K., Gamboa Sánchez S. A, Patente solicitada:” Producción de metano sustentable asistido por luz visible en un material de 2 dimensiones” . MX/a/2018/012369.

Zagal-Padilla C. K., Diaz-Gómez C. and Gamboa S. A.”. Patente: “Barrera protectora 2D para la eliminación de SARS-CoV-2 y reducción de CO_2 exhalado por el cuerpo humano.
(En preparación).

3 Artículos científicos publicados en revistas indexadas

Zagal-Padilla C. K. and Gamboa, S. A. Optoelectronic characterization of ZnO obtained by green synthesis of Zn-salt precursor in parsley extract. *J. Alloys Compd.* 767, 932–937 (2018).

C.K. Zagal-Padilla, J. García-Sandoval, S.A. Gamboa, A feasible and low-cost green route to prepare ZnO with n or p-type conductivity by changing the parsley extract concentration, *J. Alloys Compd.* 891 (2022) 162087. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162087>.

C.K. Zagal-Padilla, C. Diaz-Gómez, S.A. Gamboa, Electrochemical characterization of a plasmonic effect ethanol sensor based on two-dimensional ZnO synthesized by green chemistry, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 137 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106240>.

2 Artículos sometidos a revistas arbitradas

Zagal-Padilla C. K. and Gamboa, S. A. Easy preparation of p-type ZnO due to the formation of oxygen interstitials during the synthesis only in water. *Materials Research Bulletin* (2021, en revisión).

C. Diaz-Gómez, **Zagal-Padilla C. K.**, S.A. Gamboa, Facile synthesis of p-type two-dimensional ZnO powders using extract of Azadirachta indica leaves as natural reducing agent, Materials Today Communications (2021, en revision).

3 artículos científicos en preparación

Díaz-Gómez C., Carrillo-Morales M., Gamboa S. A., **Zagal-Padilla C. K.** y Masegosa-Méndez H “*An easy method for preparing p-type two-dimensional ZnO powders to inhibit Gram+ or Gram- bacteria dispersed in water*”. (2021, en proceso).

C.K. Zagal-Padilla, C. Diaz-Gómez, S.A. Gamboa “*Photo-generated active sites on the surface of ZnO:Mg by selective application of visible light: Improvement of the oxygen redox reactions in alkaline medium for energy conversion and storage applications*” (2021 en proceso).

C.K. Zagal-Padilla, C. Diaz-Gómez, S.A. Gamboa “*A novel Homojunction Quantum Dot Solar Cell based on ZnO synthesized by Green chemistry*” (2021 en proceso).

5 Artículos de divulgación publicados

Gamboa Sánchez Sergio Alberto, Pérez Juárez Luis Gerardo, **Zagal Padilla Claudia Karina**, Díaz Gómez Carlos, Cortés González Héctor Daniel. Diseño de un convertidor catalítico de baja temperatura para obtener metano sustentable a partir del CO₂ producido durante el funcionamiento de un motor de combustión interna, Rev. Tecnol. Digit. 9 (2019) 19–27.

Zagal Padilla Claudia Karina, Gamboa Sánchez Minerva, Rivera Martínez Mario Arturo, Hernández Cristóbal Orlando, Gamboa Sánchez Sergio Alberto. Síntesis de PtZn / C y su caracterización electroquímica como catalizador de bajo contenido de platino en la reacción catódica de reducción de oxígeno. Rev. Tecnol. Digit. 9 (2019) 57–68

Claudia Karina-Zagal-Padilla, Minerva Gamboa-Sánchez, Sergio Alberto-Gamboa-Sánchez. Plasmonic effect of ZnO for power generation using industrial alcohol. Foro de Desarrollo Sur-Sureste, Universidades Tecnológicas y Politécnicas (2020).

Karla Berenice López-González, Minerva Gamboa-Sánchez, **Claudia Karina Zagal-Padilla**, CO₂ to sustainable methane conversion by artificial photosynthesis. Foro de Desarrollo Sur-Sureste, Universidades Tecnológicas y Politécnicas (2020).

C.K. Zagal-Padilla, H. Alducin-Castillo, S.A. Gamboa. Energy poverty in artisanal production sectors. Foro Nacional de Energía Universidades Tecnológicas y Politécnicas (2021).

1 Libro blanco para transferencia tecnológica

Claudia Karina Zagal Padilla y Sergio Alberto Gamboa Sánchez. Elaboración del libro blanco para transferencias tecnológica de la Patente” Producción de metano sustentable asistido por luz visible en un material de 2 dimensiones” MX/a/2018/012369.

2 Capítulos en libro

Sergio Alberto Gamboa Sánchez, **Claudia Karina Zagal Padilla**, Carlos Díaz Gómez, “Propiedades *Optoelectrónicas de ZnO Sintetizado mediante Química Verde*” (ISBN está en trámite), (2019).

Sergio A. Gamboa, Carlos Díaz, **Karina Zagal**, Gabriela Ruiz, “El reto en la producción de metano, oxígeno y glucosa a partir del CO₂ para aplicaciones en los planetas Marte y Tierra utilizando materiales bidimensionales” (ISBN está en trámite) (2021).

7 Recursos Humanos formados

Jumayra García Sandoval. Tesis de licenciatura: “Estudio de la foto-respuesta de ZnO:Mg, K, mediante un extracto vegetal”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Agosto 2018. Co-tutora.

Gustavo Jared Molina Román. Tesis licenciatura “Estudio de la reacción de oxidación de etanol en el catalizador basado en PdCu para su aplicación en celda de combustible”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos noviembre 2018. Co-tutora.

Gabriel Salas López, Tesis de licenciatura “Estudio del efecto plasmónico para la electrooxidación de etanol en celdas de combustible utilizando ZnO nanoparticulado”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Noviembre 04, 2020. Co-tutora

Cinthia Yael González Aguilar. Tesis de licenciatura” Caracterización de ZnO sintetizados por química verde para su utilización en celdas solares de puntos cuánticos”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Marzo 05, 2021. Co-tutora

Maritza Sánchez Rivas, Tesis de licenciatura” Estudio morfológico y estructural del ZnO sintetizado por química verde utilizando tres agentes reductores”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Junio 03, 2021. Co-tutora

Patricia Vargas Guzmán. Tesis de licenciatura “Reacciones redox en geles orgánicos en electrolito ácido y alcalino para celdas electroquímicas” . Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Julio 07, 2021. Co-tutora

Adair Isidro Ángeles, Israel de Jesús López Muñoz, “Reacciones redox de tres alcoholes mediante el uso de ZnO bidimensional para la identificación de productos a base de carbono”. Universidad Tecnológica del Valle del Mezquital. Agosto 2021. Asesora externa.

7 Ponencias presentadas

“Energy poverty in artisanal production sectors. Foro Nacional de Energía Universidades Tecnológicas y Politécnicas 15 de octubre 2021.

“Efecto Plasmónico del ZnO para la generación de energía usando alcohol industrial”
“Energía y sustentabilidad para el Bienestar Presente y Futuro” Foro de Desarrollo Sureste. Universidades Tecnológicas y Politécnicas. 20 de noviembre del 2020.

“Energía, Medio Ambiente para un desarrollo Sostenible” Tree Hero Konferenz Edición México. 23 de mayo del 2020.

“Analysis of the reaction mechanism for obtaining sustainable methane from the plasmon assisted electro-oxidation of bioethanol on 2D ZnO synthesized by Green chemistry” 20^a. Escuela de Investigación en Energía Instituto de Energías Renovables- UNAM. 20 de Enero del 2020.

“Diseño Sustentable y Eficiente Usando Estrategias Bioclimáticas” Escuela Superior de Diseño y Arquitectura, Universidad Autónoma de Guerrero Festejo de los XIX años de la ESDA Acamixtla, Taxco de Alarcón Gro. Diciembre 2019

“Energía, Medio Ambiente, Taxco Para un Desarrollo Sostenible” 26ª. Semana Nacional de Ciencia y Tecnología Centro de Bachillerato Tecnológico Industrial y de Servicios No. 82 Taxco de Alarcón, Gro. 29 de Octubre del 2019

“Tecnologías basadas en Energías Renovables para su Aprovechamiento en el Diseño Arquitectónico de Vanguardia” Escuela Superior de Diseño y Arquitectura, Universidad Autónoma de Guerrero Acamixtla, Taxco de Alarcón Gro. 22 de Octubre del 2019.

Evaluación como jurado de examen y/o concurso

Participación como Jurado Calificador en el XXI Concurso Nacional de Prototipos y II Encuentro Nacional de Emprendedores en su fase Estatal Unidad de Educación Media Superior Tecnológica Industrial y de Servicios Taxco de Alarcón Guerrero. 22 de Marzo del 2019.

Jumayra García Sandoval. Tesis de licenciatura: “Estudio de la foto-respuesta de ZnO:Mg, K, mediante un extracto vegetal”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Agosto 2018. (Presidenta en examen de grado).

Gustavo Jared Molina Román. Tesis licenciatura “Estudio de la reacción de oxidación de etanol en el catalizador basado en PdCu para su aplicación en celda de combustible”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos noviembre 2018. (Presidenta en examen de grado).

Gabriel Salas López, Tesis de licenciatura “Estudio del efecto plasmónico para la electrooxidación de etanol en celdas de combustible utilizando ZnO nanoparticulado”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Noviembre 04, 2020. (presidenta en examen de grado).

Cinthia Yael González Aguilar. Tesis de licenciatura” Caracterización de ZnO sintetizados por química verde para su utilización en celdas solares de puntos cuánticos”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Marzo 05, 2021. (presidenta en examen de grado).

Maritza Sánchez Rivas, Tesis de licenciatura” Estudio morfológico y estructural del ZnO sintetizado por química verde utilizando tres agentes reductores”. Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Junio 03, 2021. (Presidenta en examen de grado).

Patricia Vargas Guzmán. Tesis de licenciatura “Reacciones redox en geles orgánicos en electrolito ácido y alcalino para celdas electroquímicas” . Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Julio 07, 2021. (Presidenta en examen de grado).

ANEXO A

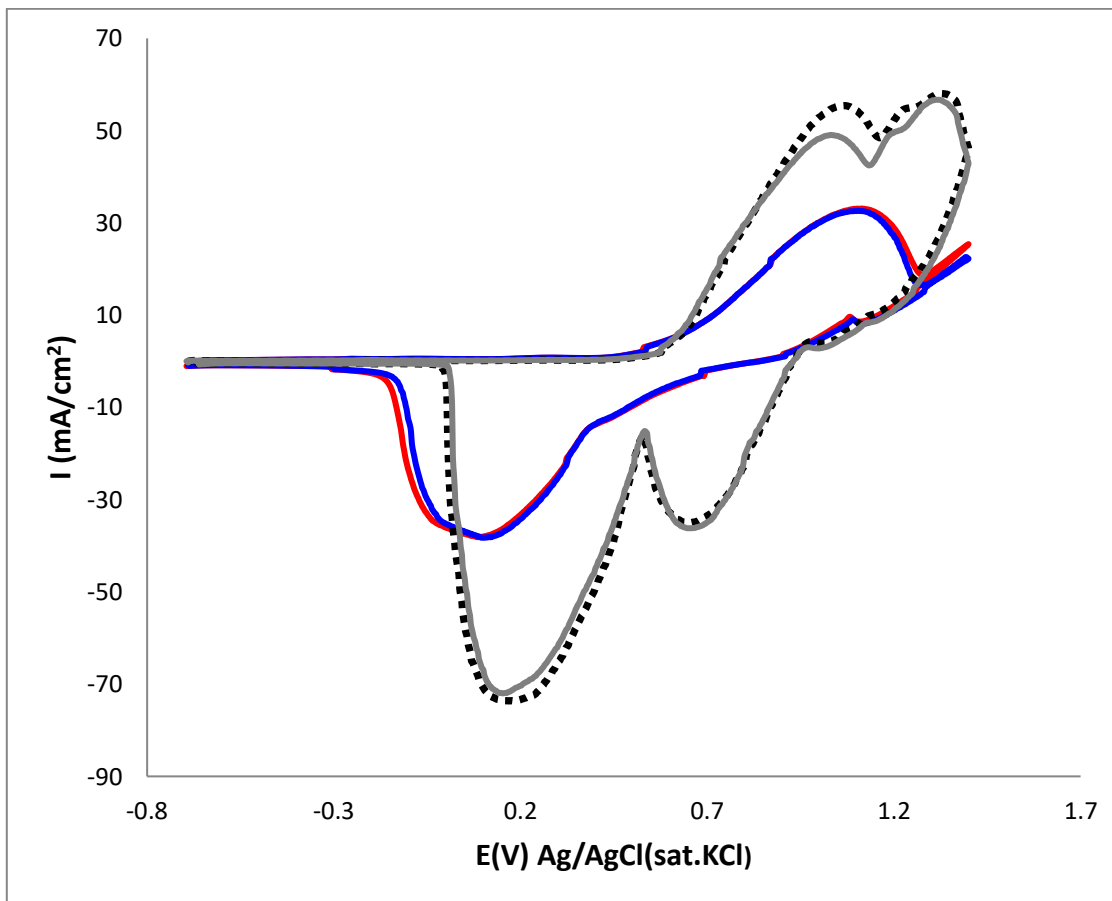


Figura S2. Reacción *redox* del etanol sobre el electrodo de $ZnO_{(ca)}/Ag$ a 1 mol/L. Reacción asistida por efecto plasmónico bajo iluminación difusa (línea roja) y puntual (línea azul). Los voltamperogramas realizados en la oscuridad (línea gris) y la línea base (línea negra punteada) se colocan como referencias para indicar la ausencia de reacciones bajo estas condiciones experimentales. Electrolito de referencia: 35 mL de KOH 1M. Electrolito experimental: 35 mL de 1M KOH + 2,02 mL de etanol anhidro (1M CH_3CH_2OH).

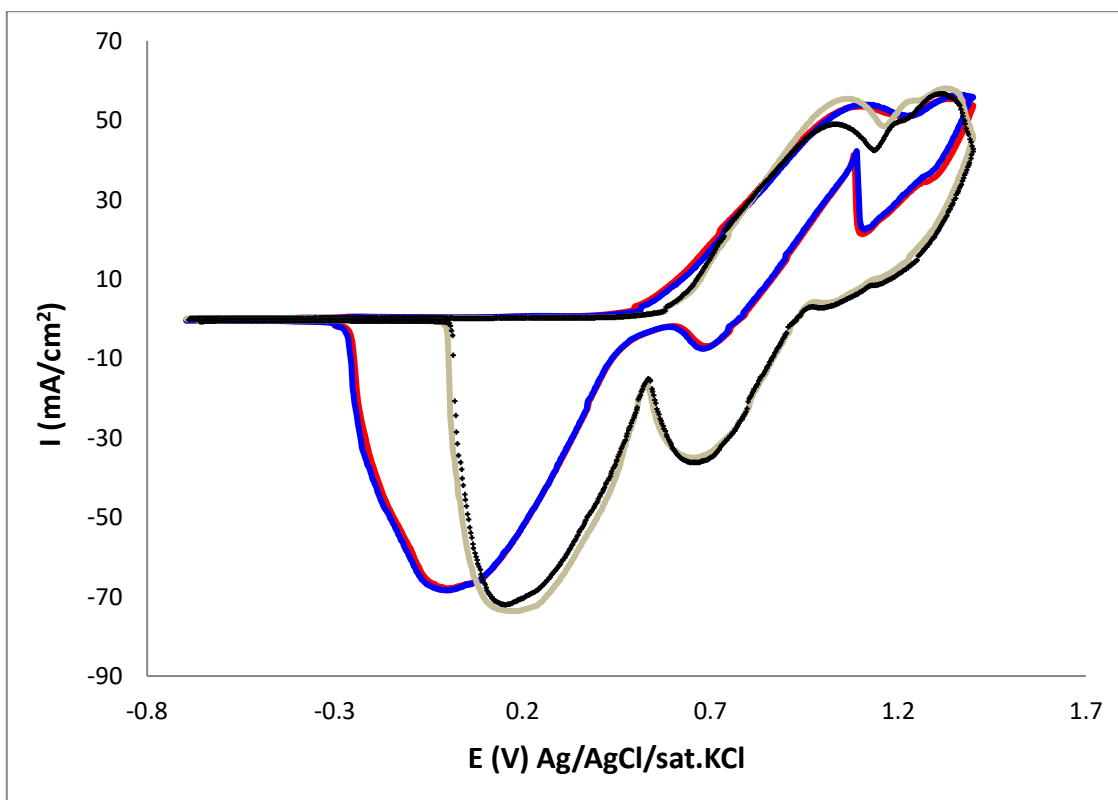


Figura S3. Reacción *redox* del etanol en el electrodo de $ZnO_{(ca)}/Ag$ a 2 mol/L. Reacción asistida por efecto plasmónico bajo iluminación difusa (línea roja) y puntual (línea azul). Los voltamperogramas realizados en la oscuridad (línea gris) y la línea base (línea negra punteada) se colocan como referencias para indicar la ausencia de reacciones bajo estas condiciones experimentales. Electrolito de referencia: 35 mL de KOH 1M. Electrolito experimental: 35 mL de 1M KOH + 4,04 mL de etanol anhidro (2M CH_3CH_2OH).

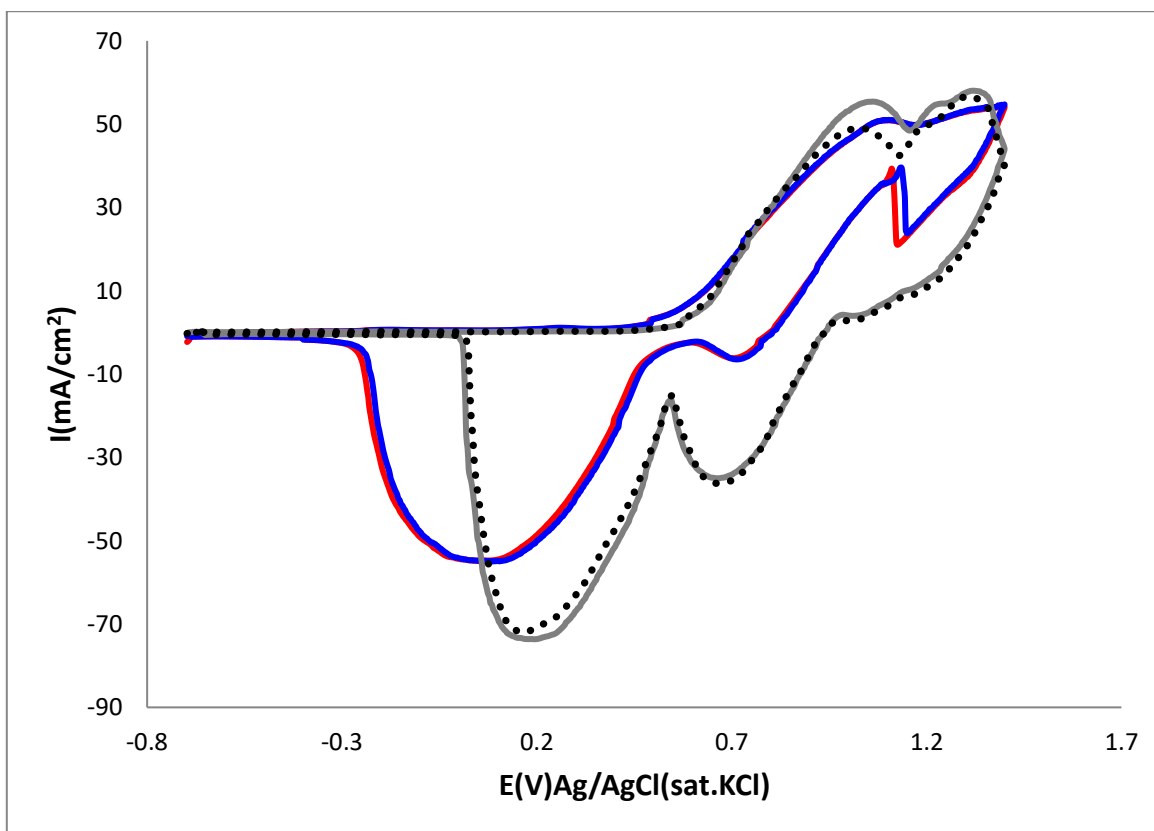


Figura S4. Reacción *redox* del etanol sobre el electrodo de $ZnO_{(ca)}/Ag$ a 3 mol/L. Reacción asistida por efecto plasmónico bajo iluminación difusa (línea roja) y puntual (línea azul). Los voltamperogramas realizados en la oscuridad (línea gris) y la línea base (línea negra punteada) se colocan como referencias para indicar la ausencia de reacciones bajo estas condiciones experimentales. Electrolito de referencia: 35 mL de KOH 1M. Electrolito experimental: 35 mL de 1M KOH + 6,06 mL de etanol anhidro (3M CH_3CH_2OH).

Referencias

- [1] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, Elsevier Ltd, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- [2] L. Tsui, C. Zafferoni, A. Lavacchi, M. Innocenti, F. Vizza, G. Zangari, Electrocatalytic activity and operational stability of electrodeposited Pd e Co fi lms towards ethanol oxidation in alkaline electrolytes, *J. Power Sources*. 293 (2015) 815–822. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.121>.
- [3] Y.X. Chen, A. Lavacchi, H.A. Miller, M. Bevilacqua, J. Filippi, M. Innocenti, A. Marchionni, W. Oberhauser, L. Wang, F. Vizza, Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms5036>.
- [4] Y.H. Chu, Y.G. Shul, Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 11261–11270. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.062>.
- [5] J. Tayal, B. Rawat, S. Basu, Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 14884–14897. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.035>.
- [6] Q. Wang, X. Lu, Q. Xin, G. Sun, Polyol-synthesized Pt_{2.6}Sn₁Ru_{0.4}/C as a high-performance anode catalyst for direct ethanol fuel cells, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1394–1401. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60063-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60063-2).
- [7] S. Carrión-Satorre, M. Montiel, R. Escudero-Cid, J.L.G. Fierro, E. Fattás, P. Ocón, Performance of carbon-supported palladium and palladium-ruthenium catalysts for alkaline membrane direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 8954–8962. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.053>.
- [8] F. Joensen, J.R. Rostrup-Nielsen, Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells, *J. Power Sources*. 105 (2002) 195–201. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00939-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00939-9).
- [9] G.J.K. Acres, Recent advances in fuel cell technology and its applications, *J. Power Sources*. 100 (2001) 60–66. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00883-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00883-7).
- [10] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, J. Zhang, N.S. Marinkovic, P. Liu, A.I. Frenkel, R.R. Adzic, Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂, *Nat. Mater.* 8 (2009) 325–330. <https://doi.org/10.1038/nmat2359>.

- [11] C. Bianchini, P.K. Shen, Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4183–4206. <https://doi.org/10.1021/cr9000995>.
- [12] J. Friedl, U. Stimming, Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells, *Electrochim. Acta.* 101 (2013) 41–58. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.130>.
- [13] K.D. Snell, A.G. Keenan, Effect of anions and pH on the ethanol electro-oxidation at a platinum electrode, *Electrochim. Acta.* 27 (1982) 1683–1696. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80164-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80164-3).
- [14] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna, A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 407–415. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80080-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80080-4).
- [15] C. Wang, Y. Rong, T.Y. Hsu, Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study H., *Mater. Sci. Pol.* 24 (2006) 351–356. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.034>.
- [16] E.A. Monyoncho, S.N. Steinmann, C. Michel, E.A. Baranova, T.K. Woo, P. Sautet, Ethanol Electro-oxidation on Palladium Revisited Using Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) and Density Functional Theory (DFT): Why Is It Difficult to Break the C-C Bond?, *ACS Catal.* 6 (2016) 4894–4906. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00289>.
- [17] Y. Wang, S. Zou, W. Bin Cai, Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials, *Catalysts.* 5 (2015) 1507–1534. <https://doi.org/10.3390/catal5031507>.
- [18] Y.Y. Yang, J. Ren, H.X. Zhang, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, W. Bin Cai, Infrared spectroelectrochemical study of dissociation and oxidation of methanol at a palladium electrode in alkaline solution, *Langmuir.* 29 (2013) 1709–1716. <https://doi.org/10.1021/la305141q>.
- [19] P.T. Iwasita, S.C. Sp, The Electrocatalysis of Ethanol Oxidation, (2002) 76–83.
- [20] X.Y. Ma, Y. Chen, H. Wang, Q.X. Li, W.F. Lin, W. Bin Cai, Electrocatalytic oxidation of ethanol and ethylene glycol on cubic, octahedral and rhombic dodecahedral palladium nanocrystals, *Chem. Commun.* 54 (2018) 2562–2565. <https://doi.org/10.1039/c7cc08793d>.
- [21] H. Mao, T. Huang, A. Yu, Surface noble metal modified PdM/C (M = Ru, Pt, Au) as anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Alloys Compd.* 676 (2016) 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.200>.

- [22] Q.L. Zhang, J.N. Zheng, T.Q. Xu, A.J. Wang, J. Wei, J.R. Chen, J.J. Feng, Simple one-pot preparation of Pd-on-Cu nanocrystals supported on reduced graphene oxide for enhanced ethanol electrooxidation, *Electrochim. Acta.* 132 (2014) 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.159>.
- [23] E. Antolini, E.R. Gonzalez, Alkaline direct alcohol fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 3431–3450. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.145>.
- [24] M.M.O. Thotiyl, T.R. Kumar, S. Sampath, Pd supported on titanium nitride for efficient ethanol oxidation, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 17934–17941. <https://doi.org/10.1021/jp1038514>.
- [25] L.C. Battirola, J.F. Schneider, Í.C.L. Torriani, G. Tremiliosi-Filho, U.P. Rodrigues-Filho, Improvement on direct ethanol fuel cell performance by using doped-Nafion?? 117 membranes with Pt and Pt-Ru nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 12060–12068. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.126>.
- [26] C. Xu, P. kang Shen, Y. Liu, Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide, *J. Power Sources.* 164 (2007) 527–531. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.071>.
- [27] M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction, *Langmuir.* 22 (2006) 10409–10415. <https://doi.org/10.1021/la0610553>.
- [28] M.M.O. Thotiyl, T.R. Kumar, S. Sampath, Pd supported on titanium nitride for efficient ethanol oxidation, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 17934–17941. <https://doi.org/10.1021/jp1038514>.
- [29] F. Fouda-Onana, S. Bah, O. Savadogo, Palladium-copper alloys as catalysts for the oxygen reduction reaction in an acidic media I: Correlation between the ORR kinetic parameters and intrinsic physical properties of the alloys, *J. Electroanal. Chem.* 636 (2009) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.06.023>.
- [30] F. Fouda-Onana, O. Savadogo, Study of O₂ and OH adsorption energies on Pd-Cu alloys surface with a quantum chemistry approach, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1769–1776. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.026>.
- [31] D. Liu, Q. Guo, H. Hou, O. Niwa, T. You, Pd_xCo_y nanoparticle/carbon nanofiber composites with enhanced electrocatalytic properties, *ACS Catal.* 4 (2014) 1825–1829. <https://doi.org/10.1021/cs5000153>.
- [32] C. Peng, Y. Hu, M. Liu, Y. Zheng, Hollow raspberry-like PdAg alloy nanospheres: High electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline media, *J. Power Sources.* 278 (2015) 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.056>.

- [33] J. Wang, N. Cheng, M.N. Banis, B. Xiao, A. Riese, X. Sun, Comparative study to understand the intrinsic properties of Pt and Pd catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 185 (2015) 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.151>.
- [34] Y. Wang, S. Zou, W.-B. Cai, Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials, *Catalysts.* 5 (2015) 1507–1534. <https://doi.org/10.3390/catal5031507>.
- [35] H. Wang, K. Jiang, Q. Chen, Z. Xie, W.-B. Cai, Carbon monoxide mediated chemical deposition of Pt or Pd quasi-monolayer on Au surfaces with superior electrocatalysis for ethanol oxidation in alkaline media, *Chem. Commun.* 52 (2016) 374–377. <https://doi.org/10.1039/C5CC06551H>.
- [36] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2654. <https://doi.org/10.1039/b703315j>.
- [37] L. An, T.S. Zhao, Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 9994–9999. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.150>.
- [38] R.M. Modibedi, T. Mehlo, K.I. Ozoemena, M.K. Mathe, Preparation, characterisation and application of Pd/C nanocatalyst in passive alkaline direct ethanol fuel cells (ADEFC), *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 15605–15612. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.113>.
- [39] C. Lamy, A. Lima, J.M. Léger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *J. Power Sources.* 105 (2002) 283–296.
- [40] H. Gao, J.Y.S. Lin, Y. Li, B. Zhang, Electroless plating synthesis, characterization and permeation properties of Pd-Cu membranes supported on ZrO₂ modified porous stainless steel, *J. Memb. Sci.* 265 (2005) 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.050>.
- [41] A. Tsoukalou, P.M. Abdala, A. Armutlulu, E. Willinger, A. Fedorov, C.R. Müller, Operando X-ray Absorption Spectroscopy Identifies a Monoclinic ZrO₂:In Solid Solution as the Active Phase for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol, *ACS Catal.* 10 (2020) 10060–10067. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01968>.
- [42] F. Vahedi Gerdeh, A. Feizbakhsh, E. Konož, H. Faraji, ZrO₂, and MnS₂-ZrO₂ nanocomposites with decorating multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) for high-performance photocatalysis: Preparation and Optimisation, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 00 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722813>.

- [43] A. Perechodjuk, Y. Zhang, V.A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, S. Bartling, C.R. Kreyenschulte, G. Jiang, E. V. Kondratenko, The effect of supported Rh, Ru, Pt or Ir nanoparticles on activity and selectivity of ZrO₂-based catalysts in non-oxidative dehydrogenation of propane, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020) 117731. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117731>.
- [44] F. Creutzig, N.H. Ravindranath, G. Berndes, S. Bolwig, R. Bright, F. Cherubini, H. Chum, E. Corbera, M. Delucchi, A. Faaij, J. Fargione, H. Haberl, G. Heath, O. Lucon, R. Plevin, A. Popp, C. Robledo-Abad, S. Rose, P. Smith, A. Stromman, S. Suh, O. Masera, Bioenergy and climate change mitigation: An assessment, *GCB Bioenergy*. 7 (2015) 916–944. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12205>.
- [45] G.A. Camara, T. Iwasita, Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.01.013>.
- [46] J. Zhang, Y. Mao, J. Zhang, J. Tian, M.B. Sullivan, X.M. Cao, Y. Zeng, F. Li, P. Hu, CO₂ reforming of ethanol: Density functional theory calculations, microkinetic modeling, and experimental studies, *ACS Catal.* 10 (2020) 9624–9633. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05231>.
- [47] S.M.H. and A.S. William C. Chueh, Christoph Falter, Mandy Abbott, Danien Scipio, Philipp Furler, High-Flux Solar-Driven Thermochemical Dissociation of CO₂ and H₂O Using Nonstoichiometric Ceria, *Sci. Reports*. 330 (2010) 1797–1802. <https://doi.org/10.1126/science.1197834>.
- [48] R. Kortlever, J. Shen, K.J.P. Schouten, F. Calle-vallejo, M.T.M. Koper, Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. Lett.* 6(20) (2015) 4073–4082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01559>.
- [49] S. Zhang, Q. Fan, R. Xia, T.J. Meyer, CO₂ Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis, *Acc. Chem. Res.* 53 (2020) 255–264. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00496>.
- [50] Z. Sun, T. Ma, H. Tao, Q. Fan, B. Han, Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO₂ Reduction Using Two-Dimensional Materials, *CHEMPR*. 3 (2017) 560–587. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.09.009>.
- [51] S. Yu, A.J. Wilson, J. Heo, P.K. Jain, Plasmonic Control of Multi-Electron Transfer and C – C Coupling in Visible-Light-Driven CO₂ Reduction on Au Nanoparticles, *Nano Lett.* 18 (2018) 2189–2194. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b05410>.
- [52] L. Zhao, F. Ye, D. Wang, X. Cai, C. Meng, H. Xie, Lattice Engineering on Metal Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic Reduction of CO₂ into CH₄, *ChemSusChem*. 11 (2018) 3524–3533. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801294>.

- [53] W. Huang, G. Yuan, A composite heterogeneous catalyst C-Py-Sn-Zn for selective electrochemical reduction of CO₂ to methanol, *Electrochem. Commun.* 118 (2020) 106789. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106789>.
- [54] L. Han, S. Song, M. Liu, S. Yao, Z. Liang, H. Cheng, Z. Ren, W. Liu, R. Lin, G. Qi, X. Liu, Q. Wu, J. Luo, H.L. Xin, X. Liu, Q. Wu, J. Luo, H.L. Xin, Stable and Efficient Single-Atom Zn Catalyst for CO₂ Reduction to CH₄, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 12563–12567. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12111>.
- [55] L.R.L. Ting, O. Piqué, S.Y. Lim, M. Tanhaei, F. Calle-Vallejo, B.S. Yeo, Enhancing CO₂ Electroreduction to Ethanol on Copper-Silver Composites by Opening an Alternative Catalytic Pathway, *ACS Catal.* 10 (2020) 4059–4069. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05319>.
- [56] M.M. and M.H.-R. Syed Tajammul Hussain, US 2008287555 A1, 2008.
- [57] H.M. Ryota Doi, Hiroshi Hida, Schinichi Ichikawa, JPH07188961A, 1993.
- [58] L. Zhang, Z. Zhao, J. Gong, Nanostructured Materials for Heterogeneous Electrocatalytic CO₂ Reduction and their Related Reaction Mechanisms *Angewandte*, (2017) 11326–11353. <https://doi.org/10.1002/anie.201612214>.
- [59] and G.M. Chieh-Chao Yang, Yi-Hui Yu, Bart van der Linden, Jeffrey C.S. Wu, Artificial Photosynthesis over Crystalline TiO₂-Based Catalysts: Fact or Fiction?, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (2010) 8398–8406.
- [60] M.Y. Gubin, A.Y. Leksin, A. V. Shesterikov, A. V. Prokhorov, V.S. Volkov, All-plasmonic switching effect in the graphene nanostructures containing quantum emitters, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1–23. <https://doi.org/10.3390/nano10010122>.
- [61] C. Wu, A.B. Khanikaev, G. Shvets, Broadband slow light metamaterial based on a double-continuum Fano resonance, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.107403>.
- [62] T.H. Qiu, Electromagnetically induced holographic imaging in hybrid artificial molecule, *Opt. Express.* 23 (2015) 1338–1344. <https://doi.org/10.1364/OE.23.024537>.
- [63] Z. He, H. Li, S. Zhan, B. Li, Z. Chen, H. Xu, Tunable Multi-switching in Plasmonic Waveguide with Kerr Nonlinear Resonator, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep15837>.
- [64] W.S. Chang, J.B. Lassiter, P. Swanglap, H. Sobhani, S. Khatua, P. Nordlander, N.J. Halas, S. Link, A plasmonic Fano switch, *Nano Lett.* 12 (2012) 4977–4982. <https://doi.org/10.1021/nl302610v>.

- [65] S.E. Hosseinijad, M. Neshat, R. Faraji-Dana, M. Lemme, P.H. Bolívar, A. Cabellos-Aparicio, E. Alarcón, S. Abadal, Reconfigurable THz plasmonic antenna based on few-layer graphene with high radiation efficiency, *Nanomaterials*. 8 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.3390/nano8080577>.
- [66] Z. Liu, E. Gao, Z. Zhang, H. Li, H. Xu, X. Zhang, X. Luo, F. Zhou, Dual-Mode On-to-Off Modulation of Plasmon-Induced Transparency and Coupling Effect in Patterned Graphene-Based Terahertz Metasurface, *Nanoscale Res. Lett.* 15 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3237-y>.
- [67] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nat. Sci.* 424 (2003) 824–830.
- [68] A. Zukuls, R. Eglitis, T. Kaāmbre, R. Ignatans, K. Šmits, K. Rubenis, D. Začs, A. Šutka, Permanent photodoping of plasmonic gallium-ZnO nanocrystals, *Nanoscale*. 12 (2020) 6624–6629. <https://doi.org/10.1039/d0nr01005g>.
- [69] H. Xu, H. Li, B. Li, Z. He, Z. Chen, M. Zheng, Influential and theoretical analysis of nano-defect in the stub resonator, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep30877>.
- [70] P.U. Londhe, N.B. Chaure, Effect of pH on the properties of electrochemically prepared ZnO thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 60 (2017) 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.005>.
- [71] A. Bouvet-Marchand, A. Graillet, J. Volk, R. Dauksevicius, C. Sturm, M. Grundmann, E. Saoutieff, A. Viana, B. Christian, V. Lebedev, J. Radó, I.E. Lukács, N.Q. Khánh, D. Grosso, C. Loubat, Design of UV-crosslinked polymeric thin layers for encapsulation of piezoelectric ZnO nanowires for pressure-based fingerprint sensors, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 605–613. <https://doi.org/10.1039/c7tc04153e>.
- [72] A. Sharmin, S. Tabassum, M.S. Bashar, Z.H. Mahmood, Depositions and characterization of sol–gel processed Al-doped ZnO (AZO) as transparent conducting oxide (TCO) for solar cell application, *J. Theor. Appl. Phys.* 13 (2019) 123–132. <https://doi.org/10.1007/s40094-019-0329-0>.
- [73] W. Li, Y.J. Guo, Q.B. Tang, X.T. Zu, J.Y. Ma, L. Wang, K. Tao, H. Torun, Y.Q. Fu, Highly sensitive ultraviolet sensor based on ZnO nanorod film deposited on ST-cut quartz surface acoustic wave devices, *Surf. Coatings Technol.* 363 (2019) 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.041>.

- [74] O.F. Farhat, M.M. Halim, M.J. Abdullah, M.K.M. Ali, N.K. Allam, Morphological and structural characterization of single-crystal ZnO nanorod arrays on flexible and non-flexible substrates, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 720–725. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.73>.
- [75] F.A. Garcés, N. Budini, R.R. Koropecki, R.D. Arce, Structural Analysis of ZnO:(Al,Mg) Thin Films by X-ray Diffraction, *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015) 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.108>.
- [76] D. Wu, M. Yang, Z. Huang, G. Yin, X. Liao, Y. Kang, X. Chen, H. Wang, Preparation and properties of Ni-doped ZnO rod arrays from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.067>.
- [77] M.F. Cerqueira, T. Viseu, J. Ayres De Campos, A.G. Rolo, T. De Lacerda-Aroso, F. Oliveira, I. Bogdanovic-Radovic, E. Alves, M.I. Vasilevskiy, Raman study of insulating and conductive ZnO:(Al, Mn) thin films, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 212 (2015) 2345–2354. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532162>.
- [78] J.W. Lee, N.G. Subramaniam, T.W. Kang, Y. Shon, E.K. Kim, Ferroelectric behavior and reproducible Bi-stable resistance switching property in K-doped ZnO thin films as candidate for application in non-volatile memories, *Solid State Commun.* 209–210 (2015) 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.02.019>.
- [79] Y. Zhang, T. Feng, X. Zhou, Q. Pei, T. Hao, W. Zhang, S. Wu, H. Mao, X.-M. Song, Facile preparation of one dimension ZnO/chalcogenide semiconductor heterostructure for efficient photoelectrochemical water splitting, *J. Alloys Compd.* 685 (2016) 581–586. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.306>.
- [80] Z.J. Othman, A. Matoussi, F. Fabbri, F. Rossi, G. Salviati, Optical and structural properties of Zn_{1-x}Mg_xO ceramic materials, *Appl. Phys. A.* 116 (2014) 1501–1509. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8279-5>.
- [81] C. Panatarani, F. Faizal, F.F. Florena, D. Jumhur, I. Made Joni, The effects of divalent and trivalent dopants on the luminescence properties of ZnO fine particle with oxygen vacancies, *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 2605–2612. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.04.024>.
- [82] I. Ahmad, M.S. Akhtar, E. Ahmed, M. Ahmad, Highly efficient visible light driven photocatalytic activity of graphene and CNTs based Mg doped ZnO photocatalysts: A comparative study, *Sep. Purif. Technol.* 245 (2020) 116892. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116892>.

- [83] S.E. Harrison, Conductivity and Hall effect of ZnO at low temperatures, *Phys. Rev.* 93 (1954) 52–62. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.52>.
- [84] J.H. Kim, J.H. Lee, Y. Park, J.Y. Kim, A. Mirzaei, H.W. Kim, S.S. Kim, Toluene- and benzene-selective gas sensors based on Pt- and Pd-functionalized ZnO nanowires in self-heating mode, *Sensors Actuators, B Chem.* 294 (2019) 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.032>.
- [85] Y. Zhang, L. Liu, B. Van der Bruggen, M.K.H. Leung, F. Yang, A free-standing 3D nano-composite photo-electrode—Ag/ZnO nanorods arrays on Ni foam effectively degrade berberine, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 179–191. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.026>.
- [86] S. Chu, H. Li, Y. Wang, Q. Ma, H. Li, Q. Zhang, P. Yang, Porous NiO/ZnO flower-like heterostructures consisting of interlaced nanosheet/particle framework for enhanced photodegradation of tetracycline, *Mater. Lett.* 252 (2019) 219–222. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.145>.
- [87] N. High-dimensional, N. Dimensions, What is the difference between one , two , three , and zero dimensional nanomaterials ?, (2019) 3–6. <https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-one-two-three-and-zero-dimensional-nanomaterials>.
- [88] S.B. Jagadale, V.L. Patil, S.A. Vanalakar, P.S. Patil, H.P. Deshmukh, Preparation, characterization of 1D ZnO nanorods and their gas sensing properties, *Ceram. Int.* 44 (2018) 3333–3340. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.116>.
- [89] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S.C. Tsang, Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12540–12541. <https://doi.org/10.1021/ja9052703>.
- [90] A. Dodd, A. McKinley, T. Tsuzuki, M. Saunders, Tailoring the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide by transition metal oxide doping, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 382–386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.041>.
- [91] A. Moumen, N. Kaur, N. Poli, D. Zappa, E. Comini, One dimensional ZnO nanostructures: Growth and chemical sensing performances, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/nano10101940>.
- [92] Y. Lin, H. Hu, Y.H. Hu, Role of ZnO morphology in its reduction and photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 502 (2020) 144202. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144202>.

- [93] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, One-step synthesis, characterizations and mechanistic study of nanosheets-constructed fluffy ZnO and Ag/ZnO spheres used for Rhodamine B photodegradation, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 491–501. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.027>.
- [94] S. Wu, K.S. Hui, K.N. Hui, K.H. Kim, Erratum: Ultrathin porous NiO nanoflake arrays on nickel foam as an advanced electrode for high performance asymmetric supercapacitors (*Journal of Materials Chemistry A* (2016) DOI: 10.1039/c6ta02005d), *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 9700. <https://doi.org/10.1039/c6ta90113a>.
- [95] Guo-Liang Chai and Zheng-Xiao Guo, Highly effective sites and selectivity of nitrogen- electrochemical reduction, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1268–1275. <https://doi.org/10.1039/c5sc03695j>.
- [96] J.Z. and Q.C. Yuejie Liu, Pyrrolic-nitrogen doped graphene: a metal-free electrocatalyst with high efficiency and selectivity for the reduction of carbon dioxide to formic acid: a computational study, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 18 (2016) 5491–5498. <https://doi.org/10.1039/c5cp07458d>.
- [97] A. Umar, M.S. Chauhan, S. Chauhan, R. Kumar, G. Kumar, S.A. Al-Sayari, S.W. Hwang, A. Al-Hajry, Large-scale synthesis of ZnO balls made of fluffy thin nanosheets by simple solution process: Structural, optical and photocatalytic properties, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 521–528. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.058>.
- [98] C. Anichini, W. Czepa, D. Pakulski, A. Aliprandi, A. Ciesielski, P. Samorì, Chemical sensing with 2D materials, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8cs00417j>.
- [99] X. Huang, C. Tan, Z. Yin, H. Zhang, Hybrid nanostructures based on two-dimensional nanomaterials, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2185–2203. <https://doi.org/10.1002/adma.201304964>.
- [100] S. Leonardi, Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensor Applications, *Chemosensors.* 5 (2017) 17. <https://doi.org/10.3390/chemosensors5020017>.
- [101] J. Kaur, H. Singh, Fabrication and analysis of piezoelectricity in 0D, 1D and 2D Zinc Oxide nanostructures, *Ceram. Int.* 46 (2020) 19401–19407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.283>.
- [102] M.R. Alenezi, S.J. Henley, N.G. Emerson, S.R.P. Silva, From 1D and 2D ZnO nanostructures to 3D hierarchical structures with enhanced gas sensing properties, *Nanoscale.* 6 (2014) 235–247. <https://doi.org/10.1039/c3nr04519f>.

- [103] M. McCune, W. Zhang, Y. Deng, High efficiency dye-sensitized solar cells based on three-dimensional multilayered ZnO nanowire arrays with “caterpillar-like” structure, *Nano Lett.* 12 (2012) 3656–3662. <https://doi.org/10.1021/nl301407b>.
- [104] K. Yumigeta, C. Kopas, M. Blei, D. Hajra, Y. Shen, D. Trivedi, P. Kolari, N. Newman, S. Tongay, Low-temperature synthesis of 2D anisotropic MoTe₂ using a high-pressure soft sputtering technique, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 1443–1448. <https://doi.org/10.1039/d0na00066c>.
- [105] K.L. Tai, J. Chen, Y. Wen, H. Park, Q. Zhang, Y. Lu, R.J. Chang, P. Tang, C.S. Allen, W.W. Wu, J.H. Warner, Phase Variations and Layer Epitaxy of 2D PdSe₂ Grown on 2D Monolayers by Direct Selenization of Molecular Pd Precursors, *ACS Nano.* 14 (2020) 11677–11690. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04230>.
- [106] F. Wang, H. Zhao, J. Liang, T. Li, Y. Luo, S. Lu, X. Shi, B. Zheng, J. Du, X. Sun, Magnetron sputtering enabled synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 20260–20285. <https://doi.org/10.1039/d0ta07644a>.
- [107] H.Y. Jang, J.H. Nam, J. Yoon, Y. Kim, W. Park, B. Cho, One-step H₂S reactive sputtering for 2D MoS₂/Si heterojunction photodetector, *Nanotechnology.* 31 (2020) 225205. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab7606>.
- [108] P. Cheng, W. Zhang, L. Zhang, J. Gou, P.K.J. Wong, L. Chen, Molecular beam epitaxy fabrication of two-dimensional materials, Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816187-6.00004-2>.
- [109] P.S. Avdienko, D. V. Kolyada, D.D. Firsov, O.S. Komkov, I. V. Sedova, S. V. Sorokin, Structural and optical properties of quasi-2D GaTe layers grown by molecular beam epitaxy on GaAs (001) substrates, *J. Phys. Conf. Ser.* 1697 (2020). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012131>.
- [110] W. Mortelmans, S. El Kazzi, B. Groven, A. Nalin Mehta, Y. Balaji, S. De Gendt, M. Heyns, C. Merckling, Epitaxial registry and crystallinity of MoS₂ via molecular beam and metalorganic vapor phase van der Waals epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0013391>.
- [111] K. Xiong, J.C.M. Hwang, M. Hilse, L. Li, A. Goritz, M. Lisker, M. Wietstruck, M. Kaynak, R. Engel-Herbert, A. Madjar, Large-Scale Fabrication of Submicrometer-Gate-Length MOSFETs with a Trilayer PtSe₂ Channel Grown by Molecular Beam Epitaxy, *IEEE Trans. Electron Devices.* 67 (2020) 796–801. <https://doi.org/10.1109/TED.2020.2966434>.
- [112] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89–90. <https://doi.org/10.1063/1.1753975>.

- [113] Y. Wu, P. Yang, Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3165–3166. <https://doi.org/10.1021/ja0059084>.
- [114] W. Wang, H. Shu, D. Zhou, J. Wang, X. Chen, Ultrafast nucleation and growth of high-quality monolayer MoSe₂ crystals via vapor-liquid-solid mechanism, *Nanotechnology*. 31 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8fe2>.
- [115] S. Najmaei, Z. Liu, W. Zhou, X. Zou, G. Shi, S. Lei, B.I. Yakobson, J.C. Idrobo, P.M. Ajayan, J. Lou, Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers, *Nat. Mater.* 12 (2013) 754–759. <https://doi.org/10.1038/nmat3673>.
- [116] D.K. Oh, H. Choi, H. Shin, K. Kim, M. Kim, J.G. Ok, Tailoring zinc oxide nanowire architectures collectively by catalytic vapor-liquid-solid growth, catalyst-free vapor-solid growth, and low-temperature hydrothermal growth, *Ceram. Int.* 47 (2021) 2131–2143. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.049>.
- [117] T. Li, J. Feng, L. Liang, W. Sun, X. Wang, J. Wu, P. Xu, M. Liu, D. Ma, Particle-Catalyst-Free Vapor-Liquid-Solid Growth of Millimeter-Scale Crystalline Compound Semiconductors on Nonepitaxial Substrates, *ACS Omega*. (2020). <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00864>.
- [118] F. Li, Y. Huang, S. Wang, S. Zhang, Critical review: Growth mechanisms of the self-assembling of silicon wires, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 38 (2020) 010802. <https://doi.org/10.1116/1.5132759>.
- [119] M. Kölbach, K. Harbauer, K. Ellmer, R. Van De Krol, Elucidating the Pulsed Laser Deposition Process of BiVO₄ Photoelectrodes for Solar Water Splitting, *J. Phys. Chem. C*. 124 (2020) 4438–4447. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11265>.
- [120] B. Wang, Z. Bin Zhang, S.P. Zhong, Z.Q. Zheng, P. Xu, H. Zhang, Recent progress in high-performance photo-detectors enabled by the pulsed laser deposition technology, *J. Mater. Chem. C*. 8 (2020) 4988–5014. <https://doi.org/10.1039/c9tc07098b>.
- [121] J. Yao, Z. Deng, Z. Zheng, G. Yang, Stable, Fast UV-Vis-NIR Photodetector with Excellent Responsivity, Detectivity, and Sensitivity Based on α -In₂Te₃ Films with a Direct Bandgap, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 20872–20879. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06222>.
- [122] E.H.H. Hasabeldaim, O.M. Ntwaeaborwa, R.E. Kroon, E. Coetsee, H.C. Swart, Luminescence properties of Eu doped ZnO PLD thin films: The effect of oxygen partial pressure, *Superlattices Microstruct.* 139 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106432>.

- [123] V. Ganesan, M. Hariram, S. Vivekanandhan, S. Muthuramkumar, *Periconium* sp. (endophytic fungi) extract mediated sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles for antimicrobial and antioxidant applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 105 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104739>.
- [124] M. Parashar, V.K. Shukla, R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 3729–3749. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
- [125] S. Demirci, T. Dikici, M.M. Tünçay, N. Kaya, A study of heating rate effect on the photocatalytic performances of ZnO powders prepared by sol-gel route: Their kinetic and thermodynamic studies, *Appl. Surf. Sci.* 507 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145083>.
- [126] M. Gao, X. Wu, J. Liu, W. Liu, The effect of heating rate on the structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6919–6922. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.031>.
- [127] M. Stan, A. Popa, D. Toloman, A. Dehelean, I. Lung, G. Katona, Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39 (2015) 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.038>.
- [128] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 3–13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1).
- [129] M. Bandeira, M. Giovanela, M. Roesch-Ely, D.M. Devine, J. da Silva Crespo, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation, *Sustain. Chem. Pharm.* 15 (2020) 100223. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100223>.
- [130] S.S. Salem, A. Fouda, Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Prospective Biotechnological Applications: an Overview, *Biol. Trace Elem. Res.* 199 (2021) 344–370. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02138-3>.
- [131] P. Anastas, N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- [132] L. Aideé, B. Salinas, M. Teresa, G. González, Biosíntesis de nanopartículas de ZnS utilizando cepas de hongos, *Ingenierías.* X (2007) 22.
- [133] M. Sundrarajan, S. Ambika, K. Bharathi, Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using *Pongamia pinnata* and their activity against pathogenic bacteria, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 1294–1299. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.07.001>.

- [134] T.R. Lakshmeesha, M.K. Sateesh, B.D. Prasad, S.C. Sharma, D. Kavyashree, M. Chandrasekhar, H. Nagabhushana, Reactivity of crystalline ZnO superstructures against fungi and bacterial pathogens: Synthesized using nerium oleander leaf extract, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 4068–4079. <https://doi.org/10.1021/cg500699z>.
- [135] A.J. Wang, Q.C. Liao, J.J. Feng, P.P. Zhang, A.Q. Li, J.J. Wang, Apple pectin-mediated green synthesis of hollow double-caged peanut-like ZnO hierarchical superstructures and photocatalytic applications, *Crystengcomm.* 14 (2012) 256–263. <https://doi.org/Doi.10.1039/C1ce05830d>.
- [136] H. Çolak, E. Karaköse, Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method, *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 658–662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.090>.
- [137] T. Karnan, S.A.S. Selvakumar, Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (*Nephelium lappaceum*L.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye, *J. Mol. Struct.* 1125 (2016) 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.029>.
- [138] M.R. Loizzo, R. Tundis, M. Bonesi, F. Menichini, D. De Luca, C. Colica, F. Menichini, Evaluation of *Citrus aurantifolia* peel and leaves extracts for their chemical composition, antioxidant and anti-cholinesterase activities, *J. Sci. Food Agric.* 92 (2012) 2960–2967. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5708>.
- [139] H. Kato, In vitro assays: Tracking nanoparticles inside cells, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 139–140. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.25>.
- [140] H. Çoak, E. Karakose, Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method, *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 658–662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.090>.
- [141] O.J. Nava, P.A. Luque, C.M. Gómez-Gutiérrez, A.R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, M.L. Mota-González, A. Olivas, Influence of *Camellia sinensis* extract on Zinc Oxide nanoparticle green synthesis, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.069>.
- [142] O.J. Nava, C.A. Soto-Robles, C.M. Gómez-Gutiérrez, A.R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, A. Olivas, P.A. Luque, Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles, *J. Mol. Struct.* 1147 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.078>.
- [143] A.K. Singh, P. Pal, V. Gupta, T.P. Yadav, V. Gupta, S.P. Singh, Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of zinc oxide quantum dots using *Eclipta alba*, *Mater. Chem. Phys.* 203 (2018) 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.049>.

- [144] S.S. Rad, A.M. Sani, S. Mohseni, Biosynthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from leaf extract of *Mentha pulegium* (L.), *Microb. Pathog.* 131 (2019) 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2019.04.022>.
- [145] N. Matinise, X.G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, M. Maaza, ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation, *Appl. Surf. Sci.* 406 (2017) 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.219>.
- [146] P.Bindu and Sabu Thomas, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *J. Theor. Appl. Phys.* 8 (2014) 123–134. <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>.
- [147] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed, 1978, London, n.d.
- [148] M. Frentrup, N. Hatui, T. Wernicke, J. Stellmach, A. Bhattacharya, M. Kneissl, Determination of lattice parameters, strain state and composition in semipolar III-nitrides using high resolution X-ray diffraction, *J. Appl. Phys.* 114 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4834521>.
- [149] A. Londoño, J. Jurado, C. Vargas, Estudio Vibracional de Nanoestructuras de ZnO Sinterizadas por Reacción en Estado Sólido, *Rev. Colomb. Física.* 44 (2012) 71–75.
- [150] L. Znaidi, Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 174 (2010) 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>.
- [151] R.O. Yathisha, Y.A. Nayaka, C.C. Vidyasagar, Microwave combustion synthesis of hexagonal prism shaped ZnO nanoparticles and effect of Cr on structural , optical and electrical properties of ZnO nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 181 (2016) 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.046>.
- [152] N.M. Isik M, Gasanly, Gd-doped ZnO nanoparticles : Synthesis , structural and thermoluminescence properties, *J. Lumin.* 207 (2019) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.022>.
- [153] B.S. T. Ivanovaa,*, A. Harizanovaa, T. Koutzarovab, B. Vertruyenc, Structural and morphological characterization of sol-gel ZnO : Ga films : Effect of annealing temperatures, *Thin Solid Films.* 646 (2018) 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.042>.
- [154] R. Bhardwaj, A. Bharti, J.P. Singh, K.H. Chae, N. Goyal, S. Gautam, Structural and electronic investigation of ZnO nanostructures synthesized under different environments, *Heliyon.* (2018) e00594. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00594>.
- [155] M.A. Basyooni, M. Shaban, A.M. El Sayed, Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films, *Sci. Rep.* 7 (2017) 41716. <https://doi.org/10.1038/srep41716>.

- [156] P.C. Urai Seetawan, Suwit Jugsujinda, Tosawat Seetawan, Ackradate Ratchasin, Chanipat Euvananont, Chabaipon Junin, Chanchana Thanachayanont, Effect of Calcinations Temperature on Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk, *Mater. Sci. Appl.* 02 (2011) 1302–1306. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.29176>.
- [157] M. Acosta, A. Iribarren, L. Habana, The role of interstitial oxygen on the structural and electrical properties of ZnO film grown by the pulsed laser deposition technique, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 19 (2017) 506–510.
- [158] S.R. Yu Zexin, Moussa Hatem, Ma Yangzhou, Liu Meimei, Chouchene Bilel, Oxygen-defective ZnO films with various nanostructures prepared via a rapid one-step process and corresponding photocatalytic degradation applications, *J. Colloid Interface Sci.* 534 (2019) 637–648. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.067>.
- [159] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports Prog. Phys.* 72 (2009) 29. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [160] S.L. Yao, J.D. Hong, C.T. Lee, C.Y. Ho, D.S. Liu, Determination of activation behavior in annealed Al-N codoped ZnO films, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3587164>.
- [161] J. Zhang, L. Sun, J. Yin, H. Su, C. Liao, C. Yan, Control of ZnO morphology via a simple solution route, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4172–4177. <https://doi.org/10.1021/cm020077h>.
- [162] X.L. Hu, Y.J. Zhu, S.W. Wang, Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods, *Mater. Chem. Phys.* 88 (2004) 421–426. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.010>.
- [163] E. Guesnet, R. Dendievel, D. Jauffrès, C.L. Martin, B. Yrieix, A growth model for the generation of particle aggregates with tunable fractal dimension, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 513 (2019) 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2018.07.061>.
- [164] K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, P. O'Brien, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. A,B: film thickness profiles for Zn²⁺ and Zn²⁺/TEA systems; Fig. C: SEM images of ZnO f, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2575. <https://doi.org/10.1039/b404784b>.
- [165] Y.X. Sun Yongjiang, Wang Li, C. Kezheng, Facile synthesis of flower-like 3D ZnO superstructures via solution route, *Cryst. Growth Des.* 13 (2012) 3199–3204. <https://doi.org/10.1039/c2ce06335b>.
- [166] L. Helm, A.E. Merbach, Inorganic and bioinorganic solvent exchange mechanisms, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1923–1959. <https://doi.org/10.1021/cr030726o>.
- [167] C.G. Van De Walle, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1012–1015. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1012>.

- [168] Y.M. Strzhemechny, J. Nemergut, D.C. Look, L.J. Brillson, Remote hydrogen plasma processing of ZnO single crystal surfaces, 94 (2003) 1–7. <https://doi.org/10.1063/1.1606859>.
- [169] K. Ip, M.E. Overberg, Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, S.O. Kucheyev, C. Jagadish, J.S. Williams, R.G. Wilson, J.M. Zavada, Thermal stability of ion-implanted hydrogen in ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3996–3998. <https://doi.org/10.1063/1.1524033>.
- [170] S.K.M. Cheol Hyoun Ahn, Young Yi Kim, Dong Chan Kim, H.K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J. Appl. Phys.* 013502 (2009) 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.3054175>.
- [171] R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B.G. Svensson, E. Monakhov, M. Ganchenkova, R.M. Nieminen, Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.045206>.
- [172] I.S.Y. Aydin, C El-sadek, M S Abd Zheng, Kaibo Yahia, Synthesis , diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol – gel calcination technique, *Opt. Laser Technol.* 48 (2013) 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.11.004>.
- [173] F.Y. C. Aydin, M. Benhaliliba, Almed A. Al-Ghamdi, Zarah H. GAfer, Farid El-Tantawy, Determination of optical band gap of ZnO : ZnAl₂O₄ composite semiconductor nanopowder materials by optical reflectance method, *J Electroceram.* 31 (2013) 265–270. <https://doi.org/10.1007/s10832-013-9829-5>.
- [174] F.L.S. and J.M.E. de M. Edgar Alves Araújo Junior, Francisco Xavier Nobre, Giancarlo da Silva Sousa, Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing, *RSC Adv.* 7 (2017) 24263–24281. <https://doi.org/10.1039/c7ra03277c>.
- [175] W. Chebil, M.A. Boukadhaba, I. Madhi, A. Fouzri, A. Lusson, C. Vilar, V. Sallet, Structural, optical and NO₂ gas sensing properties of ZnMgO thin films prepared by the sol gel method, *Phys. B Condens. Matter.* 505 (2017) 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.028>.
- [176] S. Cho, Effects of Growth Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Radio-frequency Magnetron Sputtering, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 10 (2009). <https://doi.org/10.4313/TEEM.2009.10.6.185>.
- [177] N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, E.S. Klepikova, V.M. Lyubov, A. V. Kopach, Controlled Growth of one-dimensional zinc oxide nanostructures in the pulsed electrodeposition mode, *Semiconductors.* 46 (2012) 825–831. <https://doi.org/10.1134/S1063782612060127>.

- [178] M.N. Amini, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, The role of the V Zn –N O –H complex in the p-type conductivity in ZnO , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 5485–5489. <https://doi.org/10.1039/c4cp05894a>.
- [179] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1974–1976. <https://doi.org/10.1063/1.1609251>.
- [180] C.J. Sreenivas, K Cong, R.M. Liao, L Jayakumar, O D Salunke, H G Kadam, Structural impact of Mn implantation on ZnO, *New J. Phys.* 10 (2008) 0–15. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/4/043004>.
- [181] G. Bajpai, I. Moirangthem, S. Sarkar, S. Roy, C.P. Vinod, S. Bajpai, S. Riyajuddin, K. Ghosh, D.R. Basaula, M. Khan, Role of Li + and Fe 3 + in modi fi ed ZnO : Structural , vibrational , opto- electronic , mechanical and magnetic properties, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7232–7243. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.004>.
- [182] S.I.K. M. Koyano, Phung Quoc Bao, Le Thi Thanh Binh, Le Hong Ha, Nguyen Ngoc Long, Photoluminescence and Raman Spectra of ZnO Thin Films by Charged Liquid Cluster Beam Technique, *Phys.Stat. Sol.* 131 (2002) 125–131.
- [183] and R.S.K. Kousik Samanta, Pijush Bhattacharya, Raman scattering studies of -type Sb-doped ZnO thin films, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3516493>.
- [184] J.L. Yuanyuan Lv,Zhiyong Zhang, Junfeng Yan, Wu Zhao, Chunxue Zhai, Growth mechanism and photoluminescence property of hydrothermal oriented ZnO nanostructures evolving from nanorods to nanoplates, *J. Alloys Compd.* 718 (2019) 161–169. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.075>.
- [185] M.A.V.H. Y.H. Leung, X.Y. Chen, A.M.C. Ng, M.Y. Guo, F.Z. Liu, A.B. Djurić, W.K. Chan, X.Q. Shi, Applied Surface Science Green emission in ZnO nanostructures — Examination of the roles of oxygen and zinc vacancies, *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.160>.
- [186] S.A.S. Sanjaya Brahma, Yellow–red luminescence in ZnO nanoparticles synthesized from zinc acetylacetonate phenanthroline, *Mater. Lett.* 164 (2019) 235–238. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.147>.
- [187] M.S. Jung, S. Ha, D. Koo, K.T. Lee, Electrochemically Generated KO₂ as a Phase-Transfer Mediator for Na-O₂ Batteries, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 7644–7651. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11631>.
- [188] W. Wang, N.-C. Lai, Z. Liang, Y. Wang, Y.-C. Lu, Superoxide Stabilization and a Universal KO₂ Growth Mechanism in Potassium-Oxygen Batteries , *Angew. Chemie.* 130 (2018) 5136–5140. <https://doi.org/10.1002/ange.201801344>.

- [189] K.R. Devi, G. Selvan, M. Karunakaran, K. Kasirajan, L.B. Chandrasekar, M. Shkir, S. AlFaify, SILAR-coated Mg-doped ZnO thin films for ammonia vapor sensing applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 10186–10195. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03564-8>.
- [190] A. Goktas, A. Tumbul, Z. Aba, M. Durgun, Mg doping levels and annealing temperature induced structural, optical and electrical properties of highly c-axis oriented ZnO:Mg thin films and Al/ZnO:Mg/p-Si/Al heterojunction diode, *Thin Solid Films.* 680 (2019) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.04.024>.
- [191] A. El Hamidi, E. El Mahboub, K. Meziane, A. El Hichou, A. Almaggoussi, The effect of electronegativity on optical properties of Mg doped ZnO, *Optik (Stuttg).* 241 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167070>.
- [192] H. Chen, J. Ding, S. Ma, Structural and optical properties of ZnO:Mg thin films grown under different oxygen partial pressures, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 42 (2010) 1487–1491. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.12.005>.
- [193] L. Wang, L. Meng, V. Teixeira, S. Song, Z. Xu, X. Xu, Structure and optical properties of ZnO:V thin films with different doping concentrations, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 3721–3725. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.043>.
- [194] S. Jaballah, M. Benamara, H. Dahman, A. Ly, D. Lahem, M. Debliquy, L. El Mir, Effect of Mg-doping ZnO nanoparticles on detection of low ethanol concentrations, *Mater. Chem. Phys.* 255 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123643>.
- [195] S.J. Priscilla, R. Daniel, Y. Dhakshayani, S.C. Caroline, K. Sivaji, Effect of magnesium dopant on the structural, morphological and electrical properties of ZnO nanoparticles by sol-gel method, *Mater. Today Proc.* 36 (2020) 793–796. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.005>.
- [196] M. Rouchdi, E. Salmani, B. Fares, N. Hassanain, A. Mzerd, Synthesis and characteristics of Mg doped ZnO thin films: Experimental and ab-initio study, *Results Phys.* 7 (2017) 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.023>.
- [197] W. Kim, M. Choi, K. Yong, Generation of oxygen vacancies in ZnO nanorods/films and their effects on gas sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.* 209 (2015) 989–996. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.072>.
- [198] Y. Ogawa, S. Fujihara, Band-gap modification and tunable blue luminescence of wurtzite Mg xZn 1-xO thin films, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 202 (2005) 1825–1828. <https://doi.org/10.1002/pssa.200520053>.
- [199] M. Rusop, K. Uma, T. Soga, T. Jimbo, Optical and Structural Properties of Mg x Zn 1 – x O Thin Films Synthesized by Sol-gel Dip Coating Method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 23 (2002) 231–234.

- [200] R. Dutta, N. Mandal, Mg doping in wurtzite ZnO coupled with native point defects: A mechanism for enhanced n-type conductivity and photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4738990>.
- [201] T. Dudev, C. Lim, Principles governing Mg, Ca, and Zn binding and selectivity in proteins, *Chem. Rev.* 103 (2003) 773–787. <https://doi.org/10.1021/cr020467n>.
- [202] R.S. Mohar, I. Sugihartono, V. Fauzia, A.A. Umar, Dependence of optical properties of Mg-doped ZnO nanorods on Al dopant, *Surfaces and Interfaces.* 19 (2020) 100518. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100518>.
- [203] S. Jaballah, M. Benamara, H. Dahman, A. Ly, D. Lahem, M. Debliquy, L. El Mir, Effect of Mg-doping ZnO nanoparticles on detection of low ethanol concentrations, *Mater. Chem. Phys.* 255 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123643>.
- [204] N. Siregar, Motlan, J. Panggabean, The effect magnesium (Mg) on structural and optical properties of ZnO:Mg thin film by sol-gel spin coating method, *J. Phys. Conf. Ser.* 1428 (2020). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1428/1/012026>.
- [205] B. Yan, Y. Hou, Effect of Soil Magnesium on Plants: A Review, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 170 (2018). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/170/2/022168>.
- [206] M.N. Conde, K. Dakhsi, H. Zouihri, K. Abdelouahdi, L. Laanab, M. Benaissa, B. Jaber, Preparation of ZnO Nanoparticles without Any Annealing and Ripening Treatment, *J. Mater. Sci. Eng.* 1 (2011) 985–990.
- [207] Janotti Anderson, D.W.C.G. Van, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports Prog. Phys.* 72 (2009). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [208] S.A. Nishant, Kumar, Green photoluminescence and photoconductivity from screen-printed Mg doped ZnO films, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.024>.
- [209] S.V. Verma Kartikey, Chaudhary Babulal, Kumar Vijay, Investigation of structural , morphological and optical properties of Mg : ZnO thin fi lms prepared by sol-gel spin coating method, *Vaccum.* 146 (2017) 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.06.031>.
- [210] A.S. Sugumar Ravishankar, Influence of substrate heating and annealing on the properties and photoresponse of manganese doped zinc oxide thin fi lms, *Superlattices Microstruct.* 110 (2017) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.09.004>.
- [211] Z.A. Abdelouhab, D. Djouadi, A. Chelouche, T. Touam, Structural, morphological and Raman scattering studies of pure and Ce-doped ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal route using nonorganic precursor, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 95 (2020) 136–145. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05293-0>.

- [212] A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, J.L. Rao, C. Shivakumara, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, EPR, thermo and photoluminescence properties of ZnO nanopowders, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 81 (2011) 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.06.048>.
- [213] W. Vallejo, A. Cantillo, C. Díaz-Urbe, Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation on Ag-Doped ZnO Thin Films, *Int. J. Photoenergy.* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/1627498>.
- [214] R. Sánchez Zeferino, M. Barboza Flores, U. Pal, Photoluminescence and raman scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3530631>.
- [215] L. Lima, L. de S. Caldas, A. Alí, J. Barreto, R. Freitas, A. Mazzarella, G. Felix, V. Carozo, F. Stavale, Growth and Raman spectroscopy of ultrathin ZnO(0001) films on Ag(001), *Surf. Sci.* 704 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121748>.
- [216] R. Kishore, X. Cao, X. Zhang, A. Bieberle-Hütter, Electrochemical water oxidation on WO₃ surfaces: A density functional theory study, *Catal. Today.* 321–322 (2019) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.030>.
- [217] K. Zhu, X. Zhu, W. Yang, Application of In Situ Techniques for the Characterization of NiFe-Based Oxygen Evolution Reaction (OER) Electrocatalysts, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 58 (2019) 1252–1265. <https://doi.org/10.1002/anie.201802923>.
- [218] S.K. Singh, K. Takeyasu, J. Nakamura, Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen-Doped Carbon Materials, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–17. <https://doi.org/10.1002/adma.201804297>.
- [219] S. Han, C. Cai, W. Caiyang, X. Xiang, H. Deng, X. Zu, M.J. Lawrence, K. Sun, M. Gu, Interface engineering to enhance the oxygen evolution reaction under light irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 115 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5111374>.
- [220] K. Govatsi, A. Seferlis, S.N. Yannopoulos, S.G. Neophytides, The photo-electrokinetics of the O₂ evolution reaction on ZnO nanorods, *Electrochim. Acta.* 298 (2019) 587–598. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.082>.
- [221] T. Moyo, J. Petersen, M.J. Nicol, The electrochemistry and kinetics of the oxidative dissolution of chalcopyrite in ammoniacal solutions. Part II – Cathodic reactions, *Hydrometallurgy.* 184 (2019) 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.12.020>.
- [222] X. Kong, Z. Peng, Low-dimensional materials for alkaline oxygen evolution electrocatalysis, *Mater. Today Chem.* 11 (2019) 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.10.011>.

- [223] A. Brouzgou, *Methods for Electrocatalysis*, in: *Methods Electrocatal.*, Springer International Publishing, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-27161-9>.
- [224] C. Zhu, C. Li, M. Zheng, J.J. Delaunay, Plasma-Induced Oxygen Vacancies in Ultrathin Hematite Nanoflakes Promoting Photoelectrochemical Water Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 22355–22363. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06131>.
- [225] C. Kittel, H.Y. Fan, *Introduction to Solid State Physics*, 1957. <https://doi.org/10.1119/1.1934457>.
- [226] D.-Y. Guo, C.-X. Shan, S.-N. Qu, D.-Z. Shen, Highly Sensitive Ultraviolet Photodetectors Fabricated from ZnO Quantum Dots/Carbon Nanodots Hybrid Films, *Sci. Rep.* 4 (2015) 7469. <https://doi.org/10.1038/srep07469>.
- [227] S. Li, Z. Sun, R. Li, M. Dong, L. Zhang, W. Qi, X. Zhang, H. Wang, ZnO Nanocomposites Modified by Hydrophobic and Hydrophilic Silanes with Dramatically Enhanced Tunable Fluorescence and Aqueous Ultrastability toward Biological Imaging Applications, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8475. <https://doi.org/10.1038/srep08475>.
- [228] M.K. Patra, M. Manoth, V.K. Singh, G. Siddaramana Gowd, V.S. Choudhry, S.R. Vadera, N. Kumar, Synthesis of stable dispersion of ZnO quantum dots in aqueous medium showing visible emission from bluish green to yellow, *J. Lumin.* 129 (2009) 320–324. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.10.014>.
- [229] R. Khokhra, B. Bharti, H.-N. Lee, R. Kumar, Visible and UV photo-detection in ZnO nanostructured thin films via simple tuning of solution method, *Sci. Rep.* 7 (2017) 15032. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15125-x>.
- [230] R. Khokhra, B. Bharti, H.-N. Lee, R. Kumar, Visible and UV photo-detection in ZnO nanostructured thin films via simple tuning of solution method, *Sci. Rep.* 7 (2017) 15032. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15125-x>.
- [231] M.A. Basyooni, M. Shaban, A.M. El Sayed, Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films, *Sci. Rep.* 7 (2017) 41716. <https://doi.org/10.1038/srep41716>.
- [232] S.K. Verma, P.K. Panda, E. Jha, M. Suar, S.K.S. Parashar, Altered physiochemical properties in industrially synthesized ZnO nanoparticles regulate oxidative stress; induce in vivo cytotoxicity in embryonic zebrafish by apoptosis, *Sci. Rep.* 7 (2017) 13909. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14039-y>.
- [233] G. Neri, Thin 2D: The New Dimensionality in Gas Sensing, *Chemosensors*. 5 (2017) 21. <https://doi.org/10.3390/chemosensors5030021>.

- [234] H. Zheng, J. Zhang, R. Berndt, A minimal double quantum dot, *Sci. Rep.* 7 (2017) 10764. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10814-z>.
- [235] S. Kanta, B. Plangklang, W. Subsingha, Lateral Surface Nanowires and Quantum Structures Based on ZnO, in: *Energy Procedia*, 2014: pp. 604–609. <https://doi.org/10.5772/711>.
- [236] O. Dimitrov, D. Nesheva, V. Blaskov, I. Stambolova, S. Vassilev, Z. Levi, V. Tonchev, Gas sensitive ZnO thin films with desired (002) or (100) orientation obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 712–719. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.039>.
- [237] A. Wander, N.M. Harrison, An ab initio study of hydrogen adsorption on ZnO(1010), *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 6191–6193. <https://doi.org/10.1021/jp004627f>.
- [238] O.J. Nava, P.A. Luque, C.M. Gómez-Gutiérrez, A.R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, M.L. Mota-González, A. Olivas, Influence of *Camellia sinensis* extract on Zinc Oxide nanoparticle green synthesis, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.069>.
- [239] A.K. Mittal, Y. Chisti, U.C. Banerjee, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnol. Adv.* 31 (2013) 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>.
- [240] W. Yang, B. Zhang, Q. Zhang, L. Wang, B. Song, Y. Ding, C.P. Wong, Adjusting the band structure and defects of ZnO quantum dots via tin doping, *RSC Adv.* 7 (2017) 11345–11354. <https://doi.org/10.1039/C6RA25940E>.
- [241] K. Zidek, M. Abdellah, K. Zheng, T. Pullerits, Electron relaxation in the CdSe quantum dot-ZnO composite: Prospects for photovoltaic applications, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep07244>.
- [242] K. Vidhya, M. Saravanan, G. Bhoopathi, V.P. Devarajan, S. Subanya, Structural and optical characterization of pure and starch-capped ZnO quantum dots and their photocatalytic activity, *Appl. Nanosci.* 5 (2015) 235–243. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0312-7>.
- [243] K. Bandopadhyay, J. Mitra, Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal?, *RSC Adv.* 5 (2015) 23540–23547. <https://doi.org/10.1039/C5RA00355E>.
- [244] D.M. Druskovich, I.A.N.M. Ritchie, The Electrochemical oxidation of silver in cormate solutions, *Electrochim. Acta.* 34 (1989) 409–414. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87019-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87019-7).

- [245] Zagal-PAdilla C.K. and Gamboa S.A., Optoelectronic characterization of ZnO obtained by green synthesis of Zn-salt precursor in parsley extract, *J. Alloys Compd.* 767 (2018) 932–937. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.191>.
- [246] S. Kundu, A new route for the formation of Au nanowires and application of shape-selective Au nanoparticles in SERS studies, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 831–842. <https://doi.org/10.1039/c2tc00315e>.
- [247] J. Das, D. Khushalani, Erratum: Nonhydrolytic route for synthesis of ZnO and its use as a recyclable photocatalyst (*Journal of Physical Chemistry C* (2010) 114C), *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 8114. <https://doi.org/10.1021/jp102261d>.