

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



“SÍNTESIS HÍBRIDA (BIOSÍNTESIS-HIDROTHERMAL) Y CARACTERIZACIÓN DE  
 $Y(OH)_3$  DOPADO CON  $EU^{3+}$ ”

TESIS QUE PRESENTA

IQ. Gabriela Rodríguez de la Concha Azcárate

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

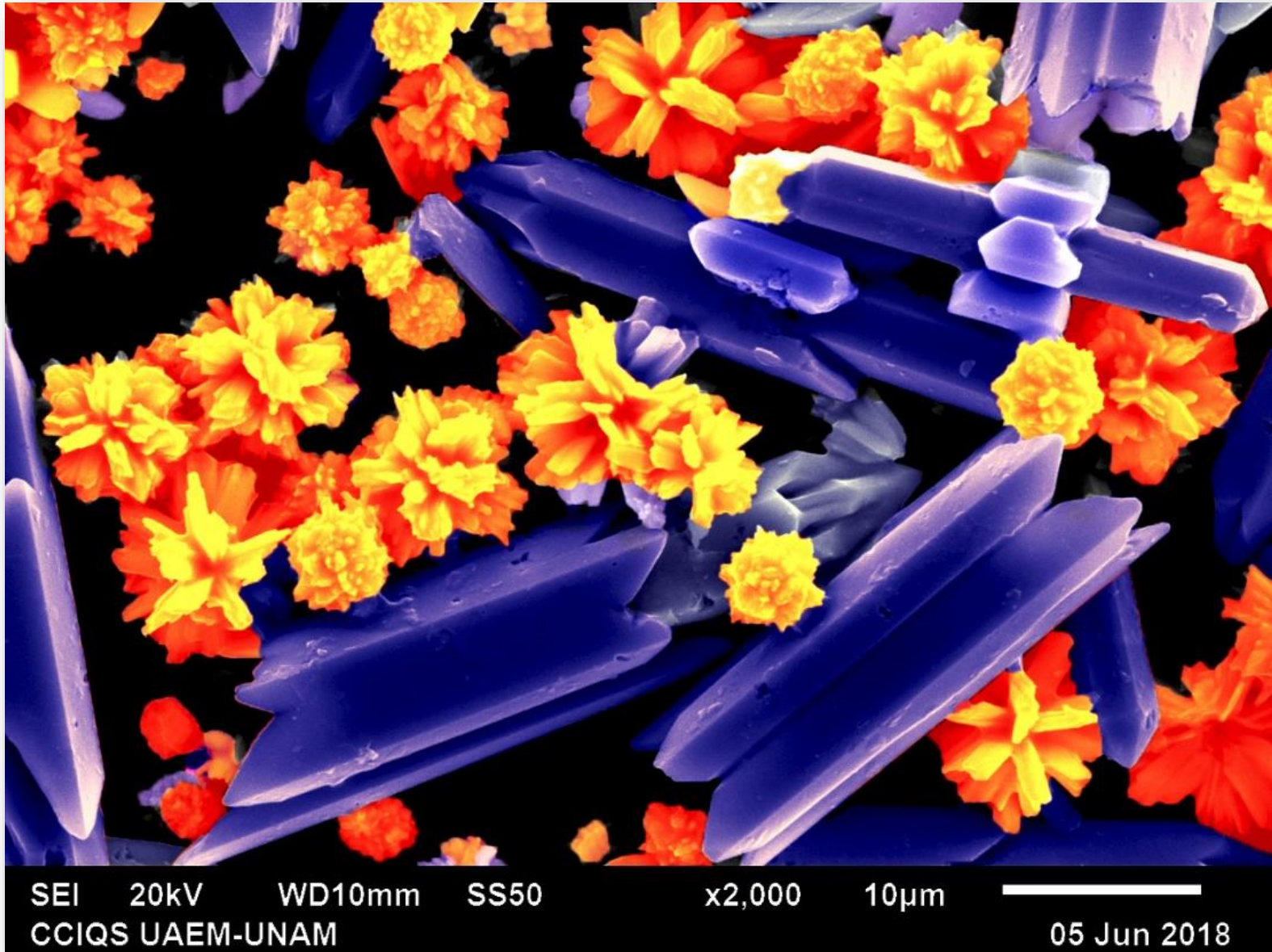
DRA. NAYELY TORRES GÓMEZ

DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ

DICIEMBRE 2019

*¿Qué sería de la ciencia sin arte y viceversa?*

*“Todo nuestro conocimiento tiene su principio en los sentimientos” Leonardo Da Vinci*



# AGRADECIMIENTOS

A la maestría en Ciencia de Materiales por los conocimientos adquiridos, a CONACYT por el apoyo económico con la beca No. 63274, por el financiamiento con el proyecto de infraestructura clave 280518 y Ciencia Básica clave A1-S34533. Y a la UAEM por el financiamiento con el proyecto 4425/2017C.

A mi asesor de tesis el Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor, por la orientación, recursos y ayuda que me brindó para la realización de esta tesis, por su apoyo y aprecio que me permitieron aprender mucho más que lo estudiado en este proyecto. A mi asesora la Dra. Nayely Torres Gómez por su apoyo, tiempo, consejos, amistad que me ha brindado desde el principio de este camino y al Dr. Marco Antonio Camacho López por su apoyo para concluir este proyecto.

También agradezco a las siguientes personas que me apoyaron en la caracterización de los productos obtenidos, en este trabajo de investigación.

Dr. Víctor Hugo Castrejón Sánchez - Espectroscopia Raman

Dr. Víctor Fabián Ruiz Ruiz - Difracción de Rayos X

Dr. Gustavo López Téllez - Interpretación de XPS

M. en C. Lizbeth Triana Cruz - Espectroscopia de Infrarrojo

M. en C. Emanuel Velarde Granados - Espectroscopia Raman

M. en C. Alejandra Núñez Pineda - Análisis térmicos

A la Universidad de Toronto y al Profesor Nazir P. Kherani por permitirme realizar una estancia de investigación en el programa "International Visiting Graduate Student", así como a Andrew Flood y Sara Almenabawy por su apoyo durante este periodo para realizar las pruebas de Espectroscopia de UV-Vis por reflectancia difusa, Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Fotoluminiscencia.



## DEDICATORIA

A mi madre, eres una mujer que me hace llenar de orgullo, te amo y no va haber manera de devolverte tanto que me has ofrecido desde incluso antes de nacer. Esta tesis es un logro más que llevo a cabo, y sin lugar a dudas ha sido en gran parte gracias a ti; no sé en donde me encontraría de no ser por tu apoyo y guía en cada paso a lo largo de mi vida.

A mi esposo, por estar siempre a mi lado apoyándome y ayudándome a ser una mejor versión de mí. Gracias por formar parte de mi vida y por acompañarme en cada logro y meta que he logrado a tu lado. Tu ayuda ha sido fundamental, has estado conmigo incluso en los momentos más turbulentos. Gracias por tu amor y por brindarme el tiempo necesario para realizarme profesionalmente.

A ti bebé, por acompañarme en los meses lejos de casa, y aunque aún no has nacido has hecho que vea la vida de una forma diferente enfocándome en terminar y continuar esta carrera que he decido, para darte lo mejor que podamos ofrecerte.

A mis sobrinos, por todas las alegrías que ustedes me provocan.

A mi hermana que nunca titubeo para ayudarme y apoyarme en todo momento. Gracias por tu tiempo, tus consejos, tu apoyo incondicional y tu cariño.

A mis compañeros de maestría, Thalí, Estefany, Paco, Rafa, Gabo por cada momento que recorrimos juntos en esta meta.

A mis amigos en el laboratorio, sin ustedes estos dos años no hubieran sido tan divertidos.



## RESUMEN

La principal motivación para realizar este trabajo es que al llevar a cabo una recopilación bibliográfica se observó que no se ha reportado la caracterización completa de  $Y(OH)_3$  como objetivo principal en los estudios de investigación, debido a que el  $Y(OH)_3$  se ha utilizado en su mayoría como precursor en la síntesis de otros materiales. Tampoco se conoce el tiempo óptimo en el que se forma hidróxido de itrio cristalino. Y aunque la síntesis hidrotermal se ha llevado a cabo utilizando otros métodos como el electroquímico, químico, etc., no se ha reportado el uso de extracto de té verde para propiciar el crecimiento de cristales de algún material.

Por las razones mencionadas en el párrafo anterior se realizó un estudio de la síntesis hidrotermal de  $Y(OH)_3$ , analizando el efecto del tiempo de reacción. Se obtuvo un tiempo óptimo de 12 h para lograr  $Y(OH)_3$  puro y cristalino. También se obtuvo hidróxido de itrio a partir de un método híbrido novedoso, uniendo las ventajas del método hidrotermal con el uso de extracto de *Camelia sinensis*. Se logró sintetizar el hidróxido cristalino y en una sola fase utilizando menos tiempo en la reacción (4 h). Posteriormente se dopó el hidróxido con Europio al 5% en peso utilizando las mejores condiciones de reacción.

Cada una de las muestras obtenidas en las diferentes condiciones se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, espectroscopia ultravioleta visible, fotoluminiscencia y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Una vez caracterizados los materiales por separado se obtuvo una respuesta luminiscente del hidróxido de itrio dopado con europio; se realizó un estudio completo del hidróxido de itrio y se desarrolló un método novedoso de síntesis híbrido.



## ABSTRACT

The main motivation to carry out this work is it was observed the complete characterization of  $Y(OH)_3$  has not been reported as the objective in research studies, because  $Y(OH)_3$  has been used mostly as a precursor in the synthesis of other materials. Neither optimal time at which crystalline yttrium hydroxide is formed is known. Although hydrothermal synthesis has been carried out using other methods such as electrochemical, chemical, etc., the use of green tea extract to promote growth of crystals of some material has not been reported.

A study of the hydrothermal synthesis of  $Y(OH)_3$  was carried out by varying the reaction time obtaining an optimal time of 12 h to achieve pure and crystalline  $Y(OH)_3$ . Yttrium hydroxide was also obtained from a novel hybrid method combining the advantages of the hydrothermal method with the use of *Camellia sinensis* extract, which allowed the crystalline hydroxide to be synthesized and in a single phase using less time in the reaction (4 h). The hydroxide was subsequently doped with 5%w Europium using the best reaction conditions.

Each of the samples were characterized by infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, dispersive energy X-ray spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, visible ultraviolet spectroscopy, photoluminescence and X-ray photoelectronic spectroscopy.

Once the materials were characterized separately, a luminescent response of the yttrium doped with europium was obtained, a complete study of the yttrium hydroxide was carried out and a novel hybrid synthesis method was developed.



# Índice

AGRADECIMIENTOS.....	3
DEDICATORIA .....	4
RESUMEN .....	5
ABSTRACT.....	6
ÍNDICE DE ABREVIATURAS .....	10
ÍNDICE DE FIGURAS .....	12
ÍNDICE DE TABLAS .....	15
ÍNDICE DE ANEXOS .....	16
Capítulo 1: Introducción.....	18
1.1.    Materiales .....	18
1.2.    Métodos de síntesis de materiales .....	19
1.2.1.    Método de síntesis hidrotermal.....	21
1.2.2.    Biosíntesis utilizando extractos de plantas .....	22
1.3.    Materiales semiconductores.....	25
1.3.1.    Propiedades ópticas de los materiales.....	25
1.3.2.    Semiconductores dopados: absorción y luminiscencia.....	27
1.4.    Hidróxido de Itrio .....	27
1.4.1.    Propiedades y aplicaciones .....	28
1.4.2.    Métodos de síntesis .....	29
1.4.3.    Estructura Cristalina .....	30
1.5.    Europio $Eu^{3+}$ .....	32
Capítulo 2. Fundamentos de Técnicas de Caracterización.....	37
2.1.    Espectroscopia Raman .....	37
2.2.    Espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR).....	39



2.3.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	40
2.4.	Espectroscopia de dispersión de energía (EDS) .....	43
2.5.	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	43
2.6.	Difracción de Rayos X de polvos (DRX).....	44
2.7.	Termogravimetría (TG) y Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).....	47
2.8.	Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis) .....	47
2.9.	Micro Fotoluminiscencia ( $\mu$ PL).....	48
2.10.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	48
Capítulo 3. Sección experimental.....		52
3.1.	Innovación .....	52
3.2.	Hipótesis.....	52
3.3.	Objetivo(s).....	52
3.4.	Metas.....	52
3.5.	Metodología experimental.....	53
3.6.	Caracterización.....	54
Capítulo 4: Resultados y discusión .....		57
4.1.	Síntesis hidrotermal de $Y(OH)_3$ variando el tiempo de reacción.....	57
4.1.1.	Espectroscopias Raman e Infrarrojo (IR).....	57
4.1.2.	Difracción de Rayos X de polvos (DRX).....	62
4.1.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) .....	65
4.1.4.	Espectroscopia de UV-Vis.....	71
4.2.	Síntesis híbrida de $Y(OH)_3$ .....	72
4.2.1.	Espectroscopia s Infrarrojo (IR) .....	73
4.2.2.	Difracción de Rayos X de polvos (DRX).....	73



4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) .....	75
4.2.4. ¿Por qué el extracto de <i>Camellia sinensis</i> mejora la pureza del hidróxido?.....	75
4.3. Síntesis de $Y(OH)_3:Eu^{3+}$ .....	77
4.3.1. Espectroscopia s Infrarrojo (IR) y Raman .....	77
4.3.2. Difracción de Rayos X de polvos (DRX).....	78
4.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) .....	79
4.3.4. Espectroscopia UV-Vis.....	85
4.3.5. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).....	89
4.3.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	90
Capítulo 5: Conclusiones .....	96
Bibliografía .....	98
ANEXOS .....	108



## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

%	Porcentaje
°C	Grados centígrados
Ac	Acetato ( $C_2H_3O_2$ ) <sup>-1</sup>
Ag	Plata
Atm	Atmósferas
Au	Oro
bcc	Cúbica centrada en el cuerpo
Blueshift	Cualquier disminución en la longitud de onda, con un aumento correspondiente en la frecuencia, de una onda electromagnética.
CCDs	Dispositivos acopladores de carga
Ce	Cerio
cm <sup>-1</sup>	Uno entre centímetros
Co	Cobalto
Cu	Cobre
DRX	Difracción de rayos x
DSC	Calorimetría diferencial de Barrido
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía
EL	Electroluminiscencia
eV	Electronvoltio
fcc	Cúbica centrada en caras
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FT-IR	Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier
g	Gramos
H	Hidrógeno
h	Horas
hcp	Hexagonal compacta
kJ	Kilo joule
LED	Diodo emisor de luz
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
Mn	Manganeso
mol <sup>-1</sup>	Uno entre mol
NE	No estudiado
Ni	Níquel
nm	Nanómetros
O	Oxígeno
PL	Fotoluminiscencia
redox	Oxido reducción
Rm	Raman



Ru	Rutenio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TG	Termo gravimetría
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta visible
$\nu$	Frecuencia
XPS	Espectroscopia por emisión de rayos X
Y	Itrio
$Y(C_2H_3O_2)_3$	Acetato de itrio
$Y(NO_3)_3$	Nitrato de itrio
$Y(OH)_3$	Hidróxido de itrio
Zn	Zinc
$\mu m$	Micrómetros



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de fabricación "Bottom-up" y "Top-down" (imagen modificada de la referencia [10]).....	20
Figura 2 Esquema de la síntesis verde bioinspirada de nanomateriales (Imagen modificada de la referencia [25]).....	22
Figura 3 Compuestos fenólicos del extracto de <i>Camellia sinensis</i> .....	24
Figura 4. Entorno $YO_3$ prismático trigonal trivalente del $Y^{3+}$ .....	28
Figura 6 Esquema de la estructura cristalina del $Y(OH)_3$ [73].....	32
Figura 7. Mecanismo de luminiscencia del $Eu^{3+}$ y espectro de emisión [16].....	35
Figura 8 Proceso de dispersión Raman cuando (a) $w > w_R$ (Stokes) y (b) $w < w_R$ (anti-Stokes) [80].....	39
Figura 9 Diagrama de la interacción de los electrones con la materia [88].....	41
Figura 10 Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [90].....	42
Figura 11 Diagrama de partículas atravesando dos rendijas [95].....	45
Figura 12 Diagrama de ondas atravesando dos rendijas [95].....	46
Figura 13 Principio de funcionamiento de XPS [103].....	49
Figura 14 Espectros Raman de $Y(OH)_3$ variando el tiempo de reacción desde 2 hasta 24 horas.....	59
Figura 15 Espectros FT-IR de $Y(OH)_3$ variando el tiempo de reacción desde 2 a 24 horas.....	60
Figura 16 Patrones de difracción de rayos X de $Y(OH)_3$ variando el tiempo de reacción de 2 a 24 horas (*) $Y(OH)_2NO_3$ (JCPDS No. 01-085-6279) (.) $YO(OH)$ (JCPDS No. 01-074-2350). (líneas punteadas) $Y(OH)_3$ JCPDS No. 01-083-2042.....	62
Figura 17 Micrografías SEM de las muestras sintetizadas a (a)2h, (b)4h, (c)6h, (d)8h, (e)10h, (f)12h, (g)16h, (h)20h y (i)24h.....	67
Figura 18 Tamaño de microbarras de $Y(OH)_3$ y relación L/A (longitud/ancho) en función del tiempo.....	68
Figura 19 Mecanismo de formación de $Y(OH)_3$ .....	70
Figura 20 Micrografías FESEM de $Y(OH)_3$ a las 12 horas de reacción observadas a a)3000x y b)20000x.....	71
Figura 21 Espectro UV-Vis de $Y(OH)_3$ a las 2, 12 y 24 horas de reacción.....	72
Figura 22 FT-IR de $Y(OH)_3$ sintetizado por el método híbrido con 4 horas de reacción utilizando (a) $Y(NO_3)_3$ y (b) $Y(C_2H_3O_2)_3$ como precursores.....	73



Figura 23 DRX de  $Y(OH)_3$  utilizando el método de síntesis híbrido con 4 horas de reacción utilizando (a)  $Y(NO_3)_3$  y (b)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursores. DRX de  $Y(OH)_3$  utilizando el método hidrotermal con 4 horas de reacción utilizando (d)  $Y(NO_3)_3$  y (e)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursores. (c) y (f) tarjeta JCPDS No. 01-083-2042 ..... 74

Figura 24 Micrografías SEM de  $Y(OH)_3$  sintetizado con el método híbrido con 4 horas de reacción utilizando (a)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y  $Y(NO_3)_3$  como precursores ..... 75

Figura 25 Diagrama de formación de  $Y(OH)_3$  con la materia orgánica del té verde ..... 76

Figura 26 Espectros FT-IR de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el (a,b) método hidrotermal y (c,d) método híbrido utilizando como precursores (a,c)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (b,d)  $Y(NO_3)_3$  ..... 77

Figura 27 Espectro Raman de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado por el método (a,b) hidrotermal e (c,d) híbrido utilizando como precursor (a,c)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (b,d)  $Y(NO_3)_3$  ..... 78

Figura 28 Patrones de difracción de Rayos X de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado por el método (a,b) hidrotermal e (c,d) híbrido utilizando como precursor (a,c)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (b,d)  $Y(NO_3)_3$  (Las líneas punteadas se refieren a la fase hexagonal de  $Y(OH)_3$ ) ..... 79

Figura 29 Micrografías de SEM de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado por el método (a,b) hidrotermal e (c,d) híbrido utilizando como precursor (a,c)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (b,d)  $Y(NO_3)_3$  ..... 80

Figura 30 Mapeo EDS de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal utilizando  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursor ..... 81

Figura 31 Line scan de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal utilizando  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursor ..... 82

Figura 32 Mapeo EDS de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal utilizando  $Y(NO_3)_3$  como precursor ..... 83

Figura 33 Line scan de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal utilizando  $Y(NO_3)_3$  como precursor ..... 84

Figura 34 Espectro de reflectancia difusa en función de la longitud de onda de (a,b,c,d)  $Y(OH)_3$  y (e,f,g,h)  $Y(OH)_3:Eu^{3+}$  sintetizados con el método (b,f,d,h) hidrotermal e (a,e,c,g) híbrido utilizando (a,b,e,f)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (c,d,g,h)  $Y(NO_3)_3$  como precursor ..... 86

Figura 35  $[F(R\alpha)hv]^2$  en función de la energía del fotón para la determinación del band gap de (a,c)  $Y(OH)_3$  y (b,d)  $Y(OH)_3:Eu^{3+}$  sintetizado por el método (c,d) hidrotermal e (a,b) híbrido utilizando  $Y(NO_3)_3$  como precursor ..... 87



Figura 36  $[F(R\alpha)hv]^2$  en función de la energía del fotón para la determinación del band gap de (a,c)  $Y(OH)_3$  y (b,d)  $Y(OH)_3:Eu^{3+}$  sintetizado por el método (c,d) hidrotermal e (a,b) híbrido utilizando  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursor ..... 88

Figura 37 Diagrama de la medición de micro fotoluminiscencia de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  ..... 89

Figura 38 Espectro de micro fotoluminiscencia de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  después de la excitación con 254 nm utilizando como precursor (a)  $Y(NO_3)_3$  y (b)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  ..... 90

Figura 39 Espectro XPS del  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  al 5% en peso con las señales de Eu (3d), O (1s) e Y(3d). (a,c) Sintetizada por el método híbrido utilizando como precursor (a,b)  $Y(NO_3)_3$  y (c,d)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  ..... 91

Figura 40 Señales XPS de los iones de Europio dopados en  $Y(OH)_3$ . (a,c) Sintetizada por el método híbrido utilizando como precursor (a,b)  $Y(NO_3)_3$  y (c,d)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  ..... 92



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Características micro estructurales [5].....	19
Tabla 2. Biosíntesis de nanopartículas .....	23
Tabla 3. Compuestos fenólicos del extracto de <i>Camellia sinensis</i> .....	24
Tabla 4. Ejemplos de síntesis de hidróxido de itrio dopado con europio .....	29
Tabla 5. Las siete clases de cristales [68] .....	31
Tabla 6 Corrimientos Raman de $Y(OH)_3$ a diferentes tiempos de reacción.....	58
Tabla 7 Número de onda en Infrarrojo de $Y(OH)_3$ a diferentes tiempos de reacción.....	61
Tabla 8 Resultados refinamiento Rietveld .....	63
Tabla 9 Tabla de FWHM del pico principal de DRX asociados con el plano (100) .....	64
Tabla 10 Resultados del tamaño de cristalita por la ecuación de Scherrer .....	65
Tabla 11 Valores del cálculo del peso molecular $Y(OH)_3$ .....	69
Tabla 12 Resultados EDS en % masa de cada elemento de las muestras obtenidas a los diferentes tiempos de reacción.....	69
Tabla 13 Porcentaje en masa de europio obtenido por EDS .....	84
Tabla 14 Tabla de valores de Energía de Enlace de los picos $Eu 3d_{5/2}$ y $Eu 3d_{3/2}$ .....	93



## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 Micrografías SEM del método hidrotermal a diferentes magnificaciones (a) 2h, (b) 6h, (c,d) 8h, (e,f) 10h, (g) 16h, (h,i,j) 20h, (k) 24h .....	108
Anexo 2 Patrones de difracción de rayos X de $Y(OH)_3$ utilizando $Y(C_2H_3O_2)_3$ como precursor con 2, 4, y 12 horas de reacción .....	119
Anexo 3 Micrografía SEM de $Y(OH)_3$ sintetizado con el método hidrotermal con 4 horas de reacción utilizando $Y(C_2H_3O_2)_3$ como precursor.....	120
Anexo 4 Micrografía SEM de $Y(OH)_3$ dopado con $Eu^{3+}$ sintetizado con el método híbrido utilizando acetato de itrio como precursor .....	121
Anexo 5 (a) Flor de $YO(OH)$ y (b) Flor de $Y(OH)_3$ .....	122



# CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

SEI 20kV WD10mm SS50 x5,000 5µm  
CCIOS UAEM-UNAM 05 Jun 2018



# Capítulo 1: Introducción

Durante el transcurso del tiempo el hombre, los materiales y la ingeniería han evolucionado y continúan haciéndolo. El mundo actual es de cambios dinámicos y los materiales no son la excepción. A través de la historia, el progreso ha dependido de las mejoras de los materiales con los que se trabaja [1]. La ciencia de materiales es el campo de investigación que se encarga de esta constante evolución. Es una ciencia multidisciplinaria que involucra diferentes campos del conocimiento como física, química e ingeniería. La Ciencia Materiales se enfoca en estudiar las características más importantes de materiales [2].

## 1.1. Materiales

El objetivo principal de la ciencia de los materiales es el conocimiento básico de la estructura interna, las propiedades y la elaboración de materiales [1]. Desde el siglo XIX se conoce la relación entre el tamaño de las partículas y sus propiedades, cuando Faraday demostró que el color de la solución coloidal de las partículas de Au se puede modificar según su tamaño [3]. En este sentido es importante que los materiales posean propiedades aceptables para sus aplicaciones previstas. Estos criterios son válidos para la micro fabricación, en la que las piezas tienen dimensiones generales de menos de 1 mm [4]. En esta escala se emplea el término microestructura que es generalmente utilizado para cubrir una amplia variedad de características estructurales, desde las que son visibles a simple vista hasta aquellas que corresponden a las distancias interatómicas en la red cristalina [5]. Ya que las aplicaciones de los materiales están en función de su tamaño, es esencial conocer las diferencias entre los términos: macroestructuras, mesoestructuras, microestructuras y nanoestructuras. En la Tabla 1 se condensan estas diferencias.



Tabla 1 Características micro estructurales [5]

Escala	Macroestructura	Mesoestructura	Microestructura	Nanoestructura
<b>Magnificación típica</b>	x1	x10 <sup>2</sup>	x10 <sup>4</sup>	x10 <sup>6</sup>
<b>Técnicas comunes para su observación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inspección visual</li> <li>• Radiografía de rayos X</li> <li>• Inspección ultrasónica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Microscopía óptica</li> <li>• Microscopía electrónica de barrido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Microscopía electrónica de barrido y transmisión</li> <li>• Microscopía de Fuerza atómica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difracción de rayos X</li> <li>• Microscopia de efecto túnel</li> <li>• Microscopia de transmisión de alta resolución</li> </ul>
<b>Características</b>	Defectos de producción  Porosidad, grietas e inclusiones	Granos y tamaño de partículas  Morfología de fase y anisotropía	Subestructura de dislocación, límites de grano y fase  Fenómeno de precipitación	Estructura de cristal e interfaz  Defectos puntuales y grupos de defectos puntuales

Tomando en cuenta la importancia de los micro y nanomateriales, los métodos de síntesis que permiten controlar tanto su morfología como su tamaño, se han convertido en uno de los temas de mayor interés debido a las propiedades y posibles aplicaciones que se han observado en estos materiales [6].

## 1.2. Métodos de síntesis de materiales

Los métodos de síntesis de micro y nanomateriales se llevan a cabo generalmente mediante dos rutas:

**Top-down:** Se refiere a los métodos que implican el tallado de estructuras preformadas [7], involucra principalmente métodos físicos como son la evaporación térmica, la preparación de aglomerados (clústeres) gaseosos, la implantación de iones, el depósito químico en fase vapor y la molienda o activación mecanoquímica [8].



**Bottom-up:** Consiste en construir a partir de las más pequeñas “piezas de materia” conocidas, como son los átomos y las moléculas; entidades supramoleculares en la escala nanométrica con propiedades específicas [9].

En la Figura 1 se muestra un diagrama ejemplificando la fabricación de nanopartículas de la forma “Top-down” y “Bottom-up”, mostrando algunos ejemplos de cada técnica.

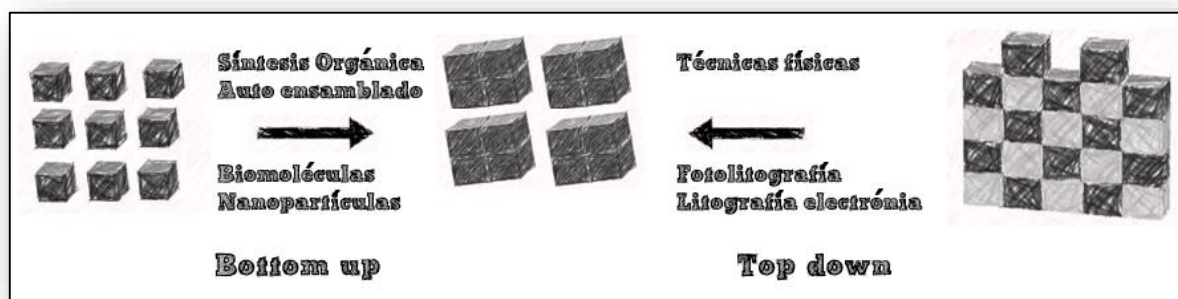


Figura 1. Ejemplo de fabricación "Bottom-up" y "Top-down" (imagen modificada de la referencia [10])

En la ruta **Bottom-up** existen los métodos físicos, químicos y biológicos para la síntesis de micro y nanomateriales:

Los **métodos físicos** utilizan técnicas como la ablación láser, la cual ha demostrado ser una poderosa y versátil técnica para preparar nanopartículas con alta pureza. Para preparar nanopartículas metálicas y cerámicas de óxidos metálicos se utiliza la condensación de vapor, que implica la evaporación de un metal sólido, seguido por una rápida condensación para formar el material nanoestructurado [11].

Los **métodos químicos** involucran la síntesis coloidal, la reducción fotoquímica y radiolítica, la irradiación con microondas, la utilización de dendrímeros, la síntesis solvotermal y el método sol-gel [8], son los métodos más usados para la síntesis de nanopartículas [12].



Sin embargo, los procesos físicos y químicos son generalmente caros y requieren químicos tóxicos. Es por esto que surgen los métodos de síntesis biológicos [13].

### 1.2.1. Método de síntesis hidrotermal

El método hidrotermal ofrece una excelente posibilidad para el procesamiento de materiales avanzados, ya sea en cristales simples, a granel, partículas finas o nanopartículas [14]. En general, este método se puede definir como cualquier reacción homogénea o heterogénea en presencia de solventes acuosos o mineralizados, en condiciones de alta temperatura y presión para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles a condiciones normales [15].

La mayoría de los autores mencionan, que para llevar a cabo una síntesis hidrotermal se debe considerar la temperatura por encima de los  $100^{\circ}C$  y la presión mayor a 1 atm. En publicaciones recientes se reportan condiciones más suaves, por lo que se puede definir a un método de síntesis hidrotermal como **“cualquier reacción heterogénea en presencia de un disolvente (acuoso o no) en un sistema cerrado a temperatura de reacción por encima de la ambiente y una presión mayor a 1 atm”** [16].

Al método hidrotermal se le ha agregado energía adicional para hacer que el proceso sea extremadamente eficaz y más rápido; utilizando este método junto con los métodos electroquímicos, químicos, por microondas, sonar, sol-gel, biomolecular, etc. También se usan comúnmente agentes de protección, moléculas orgánicas, tensoactivos, etc., para lograr el crecimiento en la dirección cristalográfica deseada y para detener el crecimiento del cristal en las direcciones no deseadas. Tales desarrollos han hecho que la técnica sea fácil de usar para fabricar productos funcionales con control in situ sobre su crecimiento [17].

## 1.2.2. Biosíntesis utilizando extractos de plantas

Dado el creciente interés por el cuidado del medio ambiente se han desarrollado métodos de síntesis que involucran el uso de microorganismos [18] como bacterias [19] y hongos [20], así como el uso de plantas [21] *in vivo* o su extracto [22].

Los métodos biológico o también llamados métodos de síntesis “verdes” tienen ventajas que sobresalen de los métodos químicos o físicos; esto se debe esencialmente a que son: amigables con el ambiente [23], proporcionan una forma fácil, de bajo costo y producción a gran escala que no requieren reactivos tóxicos ni equipo de laboratorio sofisticado [24]. Un método de síntesis que contenga uno o más pasos biológicos produce un ahorro de energía y un menor impacto ambiental, en comparación con las técnicas convencionales. La naturaleza ha creado una variedad de especies para la producción de materiales inorgánicos nano y microscópicos, contribuyendo a la mejora en las áreas de investigación (Figura 2), en su mayoría sin explorar en relación con la biosíntesis de materiales [13].

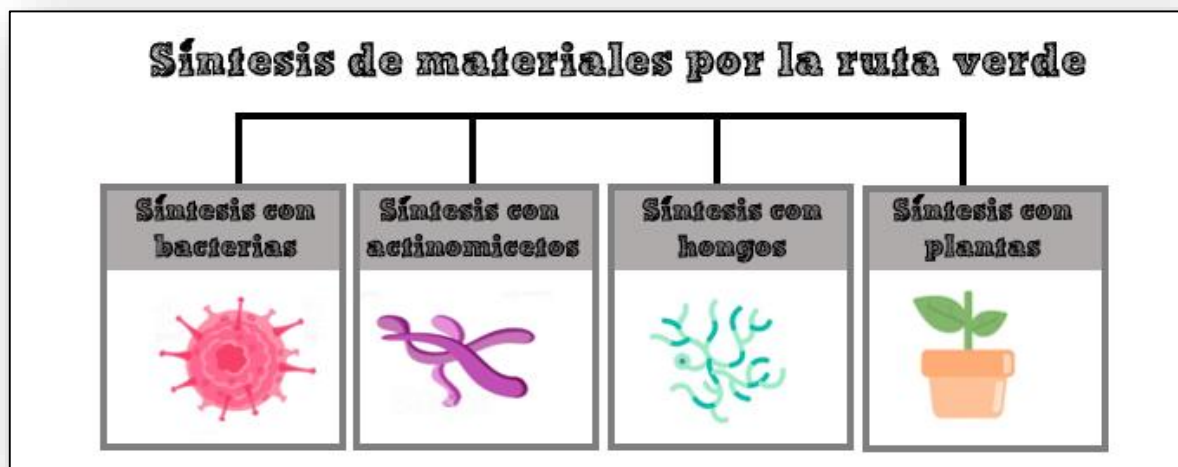


Figura 2 Esquema de la síntesis verde bioinspirada de nanomateriales (Imagen modificada de la referencia [25])

Sin embargo, el uso de microorganismo y plantas *in vivo* tiene dos desventajas sobresalientes en el método, la primera es que se necesita eliminar el exceso de biomasa y la segunda es la



forma en la que se separan las nanopartículas de las células de estos organismos [22]. Por otro lado, el uso de extractos de plantas tiene ventajas considerables en comparación con los dos anteriores ya que se considera un recurso sostenible y renovable para la producción de nanopartículas [13]. En los extractos se encuentran biomoléculas como proteínas, aminoácidos, enzimas, polisacáridos, alcaloides, taninos, compuestos fenólicos, saponinas, terpenoides y vitaminas, los cuales pueden coadyuvar o propiciar la reducción y estabilización de las nanopartículas [23].

Dentro de estas moléculas resaltan los polifenoles, los cuales son ácidos débiles, como el fenol, y son reductores fuertes (salvo la resorcina), son solubles en agua, como el alcohol y el éter. La propiedad más interesante de los polifenoles es la facilidad de oxidarse para producir quinonas, así como la formación de un equilibrio de óxido-reducción (redox) [26]. Varios autores han reportado la síntesis de diversas nanopartículas utilizando extracto de plantas, de hojas o cáscaras de algunas frutas; algunos ejemplos se muestran en la Tabla 2, con tamaños de partícula que van de 3-5 nm de CuO hasta 40-80 nm de CoO.

Tabla 2. Biosíntesis de nanopartículas

NP	Agente Reductor	(nm)	Referencia
ZnO	Tomate, naranja, toronja, limón ***	9.7±3	[27]
CuO/rGO	Glucosa	3-5	[28]
ZnO	<i>Suaeda aegyptiaca</i> *	60	[29]
$Mn_3O_4$	<i>Adalodakam</i> *	44	[30]
$RuO_2$	<i>Acalypha indica</i> *	6-25	[31]
CoO	<i>Punica granatum</i> ***	40-80	[32]
CuO	<i>Caloropis procera</i> **	46	[33]
ZnO	<i>Camellia sinensis</i> *	8±0.5	[34]
Ni	<i>Camellia sinensis</i> *	43-48	[35]
Ag, Au	<i>Camellia sinensis</i> *	30-40	[36]

\* Extracto de planta, \*\* Extracto de hojas, \*\*\* Cáscara

La síntesis de materiales utilizando extracto de plantas, como ya se mencionó, a menudo se denomina síntesis verde ya que reduce o elimina el uso de sustancias peligrosas y son realmente eficaces en la síntesis de materiales a gran escala [37]. En este sentido el té verde (*Camellia sinensis*) se ha convertido en uno de los agentes estabilizantes más novedosos,



hecho atribuido a su alto contenido de compuestos que promueven dicha estabilización, entre ellos destacan los polifenoles, teanina, teaflavinas, minerales y alcaloides purínicos [38]. Rababah, T. *et al.* en 2004 reportó los compuestos fenólicos que contiene el té verde en mg por cada 100 g del extracto; las mediciones se realizaron en seco y se hicieron por triplicado; teniendo una mayor cantidad de epicatequina como se muestra en la Tabla 3 [39]. En la Figura 3 se muestran las estructuras de estos compuestos.

Tabla 3. Compuestos fenólicos del extracto de *Camellia sinensis*

Fenol	mg/100g de extracto	Fenol	mg/100g de extracto
ácido protocatecuico	22.67±1.4	catequina	18.3±1.3
ácido cafeico	830.1±18.4	ácido benzoico	319.78±11.9
ácido vanílico	61.17±4.0	epicatequina	1087.02±44.4
ácido siríngico	75.91±3.2		

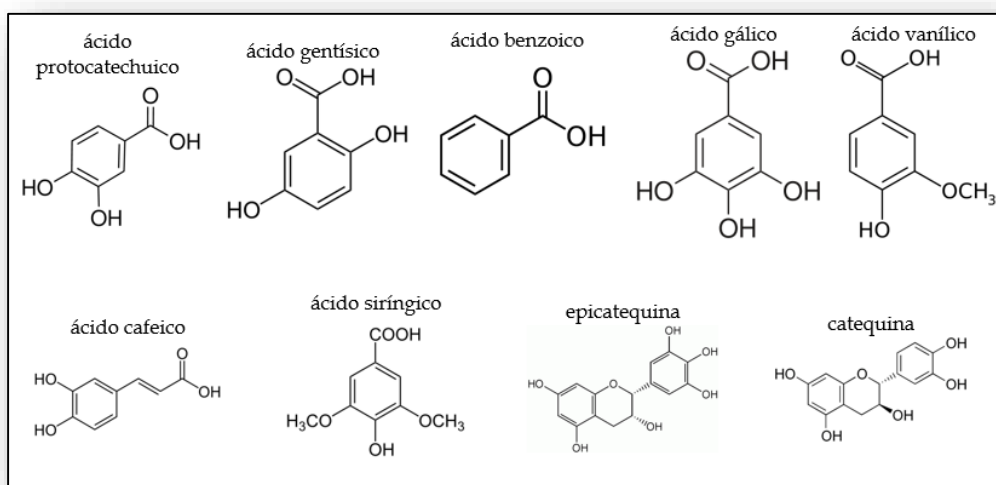


Figura 3 Compuestos fenólicos del extracto de *Camellia sinensis*

En la Tabla 2 se observa que los reportes incluyen la obtención de nanopartículas de metales como níquel [27], plata [40],[36], oro [36] y óxido de zinc [34]; utilizando el extracto de *Camellia sinensis*.



Para este proyecto los iones OH de los componentes del extracto de *Camellia sinensis* servirán como agentes pasivantes para las micropartículas de hidróxido de itrio sintetizadas ya que interactuarán con la superficie de estas logrando que se estabilicen [41].

La revisión bibliográfica realizada permitió determinar que no hay información donde se reporte la implementación de síntesis verde o que se haya utilizado extracto de *Camellia sinensis* para sintetizar hidróxido de itrio.

### 1.3. Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores tienen una conductividad moderadamente buena que es más alta que la de materiales aislantes, pero más baja que la de los conductores. Un semiconductor puro tiene propiedades aislantes, mientras que si se encuentra altamente contaminado se comporta como metal [42]. Algunas características de los semiconductores son la sensibilidad a la luz, los efectos de rectificación y una dependencia extrema entre sus propiedades y las impurezas contenidas. Después de alcanzar una comprensión amplia de su naturaleza física en las décadas de 1930 y 1940, los semiconductores se definen a menudo utilizando el modelo de banda y los niveles de impurezas que definen las características que los distinguen: los semiconductores son sólidos cuya banda de conducción está separada de la banda de valencia por una brecha de energía o mejor conocida como “*bandgap* ( $E_g$ )” [43]. El *bandgap* para los materiales semiconductores está en el rango de 150-290 kJmol<sup>-1</sup> (1-4 eV) [44].

#### 1.3.1. Propiedades ópticas de los materiales

Los materiales semiconductores poseen propiedades ópticas y electrónicas importantes que son útiles para diversas aplicaciones como microelectrónicas, detectores, sensores, láser y fotovoltaicas. Las propiedades ópticas están conectadas intrínsecamente con las transiciones electrónicas y las dos dependen de la estructura cristalina del material [45].



## **Absorción: transiciones directas e indirectas de *bandgap***

La absorción óptica de los materiales semiconductores es determinada por su estructura electrónica, y es constantemente utilizada para medir sus propiedades ópticas y eléctricas. Esta absorción es el resultado de las interacciones entre la materia y la luz, es decir, entre fotones y electrones y/o átomos del material. Cuando fotones de luz, con una cierta frecuencia y por lo tanto con una cierta energía ( $E = h\omega$ ,  $\omega$  es la frecuencia y  $h$  la constante de Planck), inciden sobre el material, y resulta que está en resonancia con la diferencia de energía entre los estados electrónicos y las transiciones son permitidas, o parcialmente permitidas, un fotón con esa energía es absorbido por el material. Esto se refleja como una disminución de la transmisión o un aumento en la absorbancia de la luz que pasa a través de la muestra. Midiendo la transmisión o absorción, en función de la frecuencia de la luz, se obtiene un espectro de absorción. Este espectro es característico de cada material. Para semiconductores con un *bandgap* directo, el pico excitónico usualmente está definido y caracterizado por un “*blue-shift*” (Se desplaza a una energía mayor o longitud de onda menor) con la disminución del tamaño de partícula [45].

## **Emisión: fotoluminiscencia y dispersión Raman**

La luminiscencia es el fenómeno que experimentan algunos materiales capaces de absorber energía y de volver a emitirla en forma de luz visible. Esta emisión de luz se le llama radiación en frío ya que no es motivada por el calor [46].

Los micro y nanomateriales pueden presentar dos tipos de luminiscencia en relación al tiempo de emisión de luz. La fluorescencia es la luminiscencia que desaparece al cesar la fuente que la produce y la fosforescencia permanece algún tiempo al retirar la fuente que la produce [47].

La emisión de luz de las micro y nanopartículas sirve como prueba para sus propiedades electrónicas. La emisión también es la base para las aplicaciones en láseres, sensores ópticos y LEDs. La emisión de luz puede ser foto-inducida o inducida electrónicamente, comúnmente llamadas fotoluminiscencia (PL) y electroluminiscencia (EL); existen otros



procesos como la triboluminiscencia, bioluminiscencia, entre otros, sin embargo, el proceso que produce el fenómeno de emisión es diferente, en general, el prefijo que antecede luminiscencia, establece su origen. En PL, la emisión es resultado de la foto-excitación de los electrones del material. La energía de los fotones emitidos usualmente es menor que la energía de los fotones incidentes y esta emisión es llamada emisión Stokes [45]. En EL, la luz emitida es el resultado de una respuesta a la corriente eléctrica.

La dispersión Raman es un tipo especial de emisión de luz. PL y Raman pueden ser tratadas utilizando el mismo marco con la principal diferencia que la dispersión Raman es mucho más rápida que PL [45].

### 1.3.2. Semiconductores dopados: absorción y luminiscencia

Una interesante clase de micro y nanopartículas semiconductoras luminiscentes son las que están dopadas con iones de un metal de transición o de tierras raras. Los materiales semiconductores dopados tienen una gran importancia en varias áreas tecnológicas, incluida la industria de semiconductores. Comparados con los semiconductores sin dopar, los materiales dopados ofrecen la posibilidad de usar el dopante para modificar sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas. Las nanopartículas semiconductoras luminiscentes dopadas son de gran interés por sus posibles usos en optoelectrónica, en LEDs y láseres o como novedosos materiales luminiscentes por sus propiedades magnéticas y electro-ópticas [45].

## 1.4. Hidróxido de Itrio

El hidróxido de itrio es un compuesto que no ha sido ampliamente estudiado y no hay suficiente información sobre sus propiedades y características. En los estudios realizados por diversos autores [48], se enfocaron principalmente en la síntesis y caracterización del material que se obtendrá después del tratamiento térmico del  $Y(OH)_3$ ; a pesar de que las características morfológicas o estructurales que tenga el hidróxido de itrio son la base para el material que se obtendrá.



### 1.4.1. Propiedades y aplicaciones

El hidróxido de itrio es un sólido blanco, en el que cada ion  $Y^{3+}$  se encuentra en un entorno  $YO_9$  prismático trigonal trivalente, como se muestra en la Figura 4. El hidróxido de itrio es insoluble en agua [49].

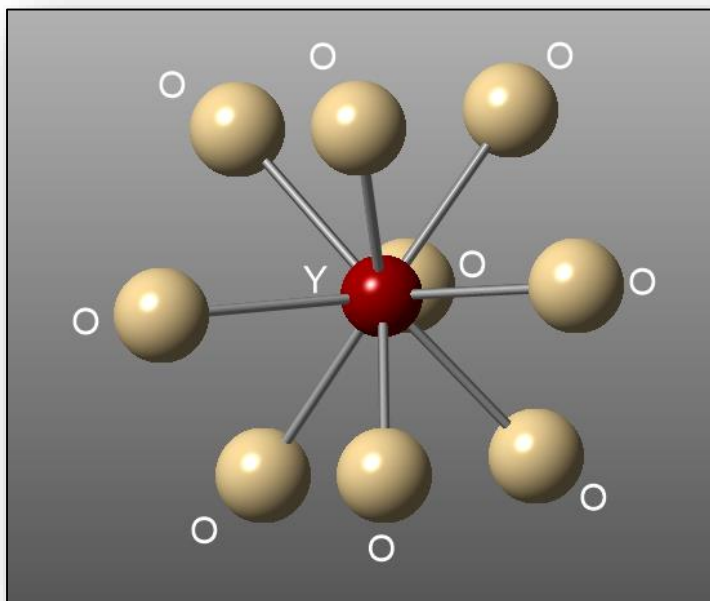


Figura 4. Entorno  $YO_9$  prismático trigonal trivalente del  $Y^{3+}$

Es un material que posee excelentes propiedades químicas y físicas tales, como alta permitividad eléctrica, alto punto de fusión, alta resistencia y alta tenacidad a la fractura [48]. El hidróxido de itrio ha sido utilizado para mejorar la resistencia a la corrosión de diversos metales y aleaciones como el acero al carbón, acero inoxidable, zinc, bronce, aluminio y aleaciones de magnesio, entre otros. Lo anterior se logra al sustituir el  $Cr(IV)$  como inhibidor de corrosión ya que este elemento es tóxico y cancerígeno [50].

Así mismo, ha sido utilizado como principal precursor del óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) y del ortovanadato de itrio ( $YVO_4$ ). El  $Y_2O_3$  es usado, con base en las propiedades ópticas que adquiere cuando es dopado con tierras raras como el Europio [51], Iterbio [52], Cerio [53], Neodimio [54], Praseodimio y Erblio [55]. El  $YVO_4$  tiene aplicaciones gracias a sus



propiedades ópticas y catalíticas [56]. El hidróxido de itrio también se ha utilizado para la separación de elementos traza en agua salina [57]. Asimismo, las capas de  $Y(OH)_3$  son útiles debido a que son las únicas representantes conocidas de compuestos de intercambio de aniones inorgánicos [58].

El hidróxido de itrio dopado con europio, es utilizado como precursor del óxido de itrio dopado con europio tiene aplicaciones en fotónica, nanotecnología, electrónica, amplificación óptica, detección de fluorescencia en ingeniería biomédica y control ambiental [59].

### 1.4.2. Métodos de síntesis

Los métodos más utilizados para sintetizar  $Y(OH)_3$  como intermediario son el método hidrotermal [60] y el método de hidrólisis [59], [61]. En la Tabla 4 se muestra una recopilación de ejemplos de estos estudios realizados en la síntesis de  $Y(OH)_3:Eu^{3+}$  donde se observa que la caracterización estructural o morfológica del hidróxido, no es el principal objetivo de los investigadores, también se observa que utilizan reactivos tóxicos y tiempos elevados de reacción. Es importante resaltar que el  $Y(OH)_3$  solo es considerado como un paso intermedio en las investigaciones de la siguiente tabla.

Tabla 4. Ejemplos de síntesis de hidróxido de itrio dopado con europio

No.	Método de síntesis $Y(OH)_3$	Precusores	Condiciones de síntesis	Reactivos utilizados	Estructura $Y(OH)_3$	Morfología	Referencia
1	Hidrólisis de urea	$Y_2(CO_3)_3$ $Eu_2O_3$	140°C por 3 h	Urea, HCl, EG	NE	NE	[62]
2	Hidrólisis asistida por Co precipitación	$Y(NO_3)_3$ $Eu(NO_3)_3$	20 h	Amonio	Amorfo o pequeños cristales hexagonales	NE	[59]
3	Hidrotermal	$Y(NO_3)_3$	140°C por 24 h	PEG-6000 NaOH	Hexagonal	Nanotubos	[60]
4	Hidrotermal	$YCl_3$ $EuCl_3$	320°C 40 MPa	KOH	Hexagonal	Nanotubos	[63]

Nota: (NE) No estudiado



### 1.4.3. Estructura Cristalina

Los sólidos cristalinos están compuestos por átomos, moléculas o iones organizados de una forma periódica en tres dimensiones. Las posiciones ocupadas siguen un orden que se repite para grandes distancias atómicas [64]. Los sólidos amorfos están compuestos por átomos, moléculas o iones que no presentan un orden de largo alcance, sin embargo, puede presentar orden de corto alcance [64].


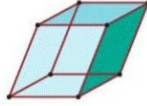

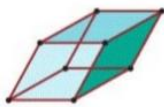


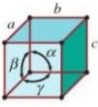
Una estructura cristalina es la forma geométrica en la que átomos, moléculas o iones se encuentran espaciados en un material. Estos son empaquetados de manera ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres dimensiones del espacio [64]. La mayoría de los metales tienen tres estructuras básicas: hcp (hexagonal compacta), fcc (cúbica centrada en caras) o bcc (cúbica centrada en el cuerpo) [65].

Los cristales son partículas sólidas de forma regular con caras planas brillantes. Robert Hooke, en 1664, fue el primero en notar que la regularidad de su apariencia externa es un reflejo de un alto grado de orden interno. Sin embargo, los cristales de la misma sustancia varían en forma considerable. Steno observó, en 1671, que esto no se debe a que varíe su estructura interna, en realidad es el resultado de que algunas caras se desarrollan más que otras [65]. Se define como *celda unitaria* a la porción más simple de la estructura cristalina, que al repetirse mediante traslación se reproduce en todo el cristal [66].

Al llevar la red de una a tres dimensiones se tienen las siguientes celdas unitarias: triclinica, monoclinica, ortorrómbica, trigonal, hexagonal, tetragonal y cubica. (Se muestran en la Tabla 5 las características de cada celda)



Tabla 5. Las siete clases de cristales [67]

Sistema	Geometría	Sistema	Geometría
Monoclínica	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$ 	Triclínica	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$ 
Ortorrómbica	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$ 	Trigonal/romboédrica	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$ 
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$ 	Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$ 
Cúbica	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$ 		

En 1988 Sato y colaboradores reportaron dos fases cristalinas del hidróxido de itrio: hexagonal y monoclínica. Estas fueron sintetizadas, obteniendo primero una solución de hidróxido de itrio amorfo al variar las sales de itrio ( $YCl_3$  y  $Y(NO_3)_3$ ) como precursores, a una temperatura de  $50^\circ C$  y un tiempo de reacción de una hora. La fase hexagonal la sintetizaron al agregar una solución alcalina, al hidróxido amorfo, a  $80^\circ C$  durante 9 días. Finalmente, la fase monoclínica fue sintetizada con un tratamiento hidrotermal durante 20 horas a  $300^\circ C$  [68].



En reportes posteriores a 1988 se ha estudiado la fase hexagonal, [48], [60], [69]-[71], sin embargo no hay investigaciones acerca de la fase monoclinica; por lo que en este proyecto se pretenden estudiar a fondo esta estructura cristalina.

En la Figura 5 se muestra un esquema de la estructura cristalina del hidróxido de itrio. Como puede verse, el hidróxido de itrio está caracterizado por una estructura cristalina hexagonal y tiene una simetría  $P6_3/m$ .

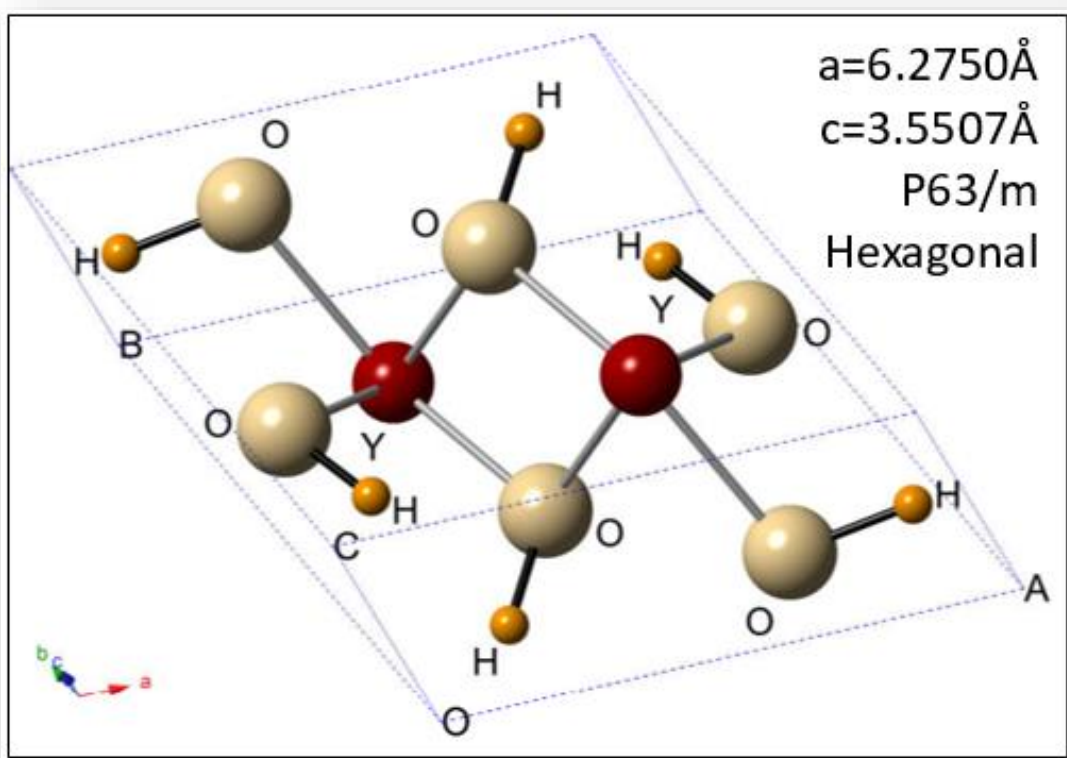


Figura 5 Esquema de la estructura cristalina del  $Y(OH)_3$  [72]

## 1.5. Europio $Eu^{3+}$

El uso de materiales de tierras raras como fuentes para la emisión de luz, ha sido altamente eficaz para el desarrollo de dispositivos de emisión de campo y paneles de televisión. Con el fin de mejorar los resultados de luminiscencia, se han sintetizado materiales a partir de diferentes técnicas, entre las cuales destacan la síntesis química, el método de sol-gel, la



condensación de gas, la combustión, la precipitación hidrotermal y solvotermal y otras técnicas, siendo objetivo fundamental determinar la relación entre las propiedades ópticas y la cristalinidad [73].

La luminiscencia de algunos materiales se presenta cuando estos son dopados con elementos luminiscentes. Los materiales anfitriones proporcionan estabilidad al material huésped. Las tierras raras son un claro ejemplo de estos elementos [45].

Los iones de tierras raras se caracterizan por tener la capa 4f incompleta. Las transiciones electrónicas entre los niveles 4f están protegidas de la influencia del campo cristalino y tienen energías discretas. Es por ello que, durante el fenómeno de la luminiscencia, el color de la emisión depende de la posición de la banda de excitación que puede variar según la naturaleza de la matriz cristalina [74].

Las tierras raras son los mejores activadores y sensibilizadores en la mayoría de los sistemas de "fósforos". Sus características luminiscentes se deben a sus capas parcialmente llenas. Los estados de energía de los electrones f están bien "apantallados" o protegidos por los electrones de las capas externas; ellos también son menos afectados por el campo cristalino y se comportan como iones libres. Tienen propiedades ópticas similares en varias matrices, pero diferente intensidad [74].

El dopado con metales lantánidos le confiere al material anfitrión mejores propiedades luminiscentes, con respecto a otros metales del bloque d, debido a que las transiciones dentro de los niveles 4f dan lugar a líneas de emisión muy delgadas e intensas, las que pueden ser seleccionadas en todo el rango de interés: azul ( $Ce^{+3}$ ), verde ( $Er^{+3}$ ,  $Tb^{+3}$ ), rojo ( $Eu^{+3}$ ,  $Pr^{+3}$ ,  $Sm^{+3}$ ) y en el infrarrojo cercano ( $Nd^{+3}$ ,  $Er^{+3}$ ) [74].

El Europio fue descubierto en 1896 Eugne-Antole Demarcay quien sospechaba que ciertas muestras de samario estaban contaminadas con un elemento desconocido. Demarcay observó unas líneas difusas que no correspondían al samario mientras realizaba un análisis espectroscópico. Lo aisló casi puro en 1991. Presenta valencias  $2+$  y  $3+$  [74].



El Europio es un metal que forma parte de las tierras raras. Es sólido, plateado y tan blando como el plomo, por lo tanto, es maleable y tiene una reactividad química parecida a la del calcio<sup>[Nota1]</sup>. Cuando es expuesto al aire se oxida rápidamente, y a temperaturas de 150°C a 180°C entra en combustión espontánea. Se puede obtener como las otras tierras raras, a través de la purificación y separación de ortofosfatos lantánidos [75]. Es el elemento más reactivo de todas las tierras raras, no tiene aplicaciones solo como  $Eu$  metálico [76]; sin embargo cuando forma parte de un compuesto o al estar dopando a un material, es utilizado en dispositivos luminiscentes y dispositivos de estado sólido basados en láser [59].

Se emplea en diversas aleaciones, como material para tecnologías láser y en televisores a color, en los que aporta el rojo a las transmisiones. Es un buen absorbente de núcleos atómicos, de modo que se emplea en la industria nuclear [75].

Los iones de las tierras raras, como lo es el Europio, se caracterizan por tener el nivel electrónico 4f incompleto. Los espectroscopistas utilizan una notación que describe los niveles electrónicos ( $n$ ) en la configuración electrónica de los átomos,  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , estos corresponden con  $l = 0, 1, 2, 3, 4$  respectivamente, los cuales representan subniveles electrónicos [77].

Para poder entender los términos descritos en la Figura 6 se describirá el cálculo para el término del estado fundamental. El  $Eu^{3+}$  tiene una configuración electrónica de  $[Xe]4f^6$  por lo tanto  $M$  al igual que  $m$ , puede tomar los valores de 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 para cada electrón, ocupando cada nivel con el mismo espín,  $m_s = +1/2$ . Esto quiere decir que el valor más alto de  $l$  es 3, por lo tanto  $L=3$ . Como  $S$  es la suma de todos los espines  $S=6 \times 1/2=3$ . Y ya que  $J=L+S$  entonces  $J=6$ . Sin embargo,  $J$  también puede tomar los valores de 5, 4, 3, 2, 1 y 0; por lo que tomando en cuenta la regla de Hund, el valor de la multiplicidad más alta,  $2S+1=7$ , ocupará el nivel de energía más bajo y el valor más alto de  $L$ ,  $L=3$ , también será colocado en el nivel de energía más bajo,  $F$ . Puesto que  $4f^6$  llena menos de la mitad al orbital, entonces  $J=0$ . Tal que el estado base para  $4f^6$  es  ${}^7F_0$  [77].

<sup>1</sup> El calcio reacciona de manera violenta con el agua, cuando se encuentra en estado metálico, con la finalidad de formar hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ ), desprendiendo hidrógeno en dicha reacción [115].

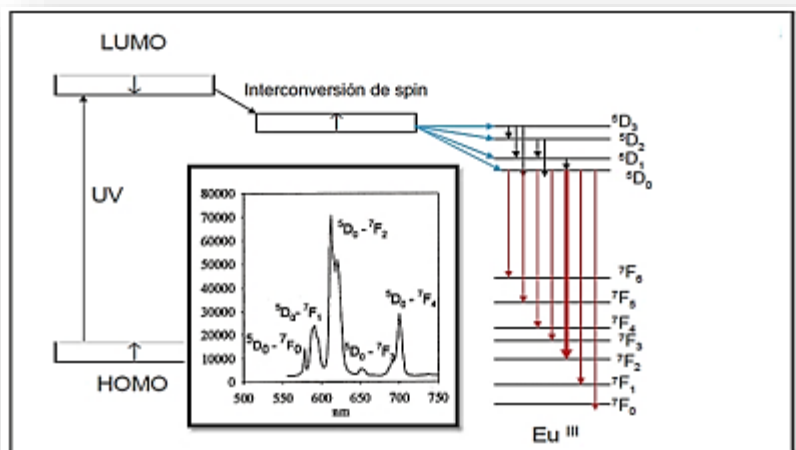


Figura 6. Mecanismo de luminiscencia del  $Eu^{3+}$  y espectro de emisión [16]

Los cationes de Europio con valencia  $2^+$  y  $3^+$ , presentan luminiscencia débil. Una forma de aumentar esta luminiscencia es colocarlos en compuestos inorgánicos como óxidos metálicos o con ligantes que favorezcan la transferencia de energía hacia el metal, aumentando así la emisión. Este fenómeno de transferencia se caracteriza por una banda de absorción en el intervalo de 350 y 405 nm para el  $Eu^{3+}$  y  $Eu^{2+}$  respectivamente. En el caso del  $Eu^{3+}$ , la transferencia de energía se presenta en los estados  $T_n$  del ligante hacia los niveles de energía  $^5D_n$  del Europio, como se puede observar en la Figura 6. Para obtener una transferencia eficiente se requiere un *gap* de 0.37 eV [16].



# CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

BEC 20kV WD9mm SS50 x4,000 5µm  
CCIOS UAEM-UNAM 08 May 2019



## Capítulo 2. Fundamentos de Técnicas de Caracterización

La caracterización de los materiales es importante para asegurar que las partículas sintetizadas tienen las características que estamos buscando. En la ciencia de materiales, el término “caracterización” se refiere al proceso general de explorar las propiedades y estructura del material. Este proceso es fundamental para entender y manipular sus propiedades y de ese modo poder orientarlos a diversas aplicaciones. La caracterización de materiales involucra técnicas que exploran las propiedades y la estructura microscópica, esto se refiere a cualquier proceso que trate del análisis de los materiales tales como pruebas mecánicas, análisis térmicos y cálculos de densidad. Constantemente están emergiendo nuevas y más avanzadas técnicas que se unen a las técnicas de caracterización que se han practicado durante siglos. Caracterizar los materiales ayuda a determinar su composición y estructura, así como determinar si el método de síntesis fue exitoso o no. Algunas técnicas son cualitativas y otras cuantitativas [78].

El principal objetivo de este capítulo es proporcionar información teórica y detalles experimentales, sobre las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto de tesis.

### 2.1. Espectroscopia Raman

La técnica de Espectroscopia Raman es potencialmente utilizada para identificar los enlaces químicos en las moléculas o en sólidos y en materiales semiconductores dopados [79] y es una tecnología que no se ve afectada por la presencia de agua [80].

Raman utilizó la luz del Sol enfocada a través de un telescopio para lograr una alta intensidad y visualizar la luz esparcida por la muestra. Los primeros espectrómetros usaban lámparas de descargas de mercurio como fuente de iluminación y placas fotográficas para detectar la luz. La invención de tubos fotomultiplicadores permitió la colección y manipulación electrónicamente de la luz detectada. Sin embargo, tenían la desventaja de ser



capaces de medir una sola longitud de onda. Los espectrómetros modernos utilizan dispositivos acopladores de carga (CCDs, por sus siglas en inglés) como los usados en las cámaras fotográficas modernas los cuales son altamente sensitivos, y tienen la capacidad de medir todo el espectro de una sola vez [81].

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz que incide es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva [82].

Los espectros Raman se originan cuando se irradia una luz intensa (láser) de frecuencia  $\nu_0$  sobre la muestra, la luz dispersada se observa en dirección perpendicular a la luz incidente y se puede clasificar en dos partes: (i) la dispersión de Rayleigh, que tiene la misma frecuencia ( $\nu_0$ ) que la luz incidente, y (ii) la dispersión de Raman que tiene la frecuencia  $\nu_0 \pm \nu_R$ , donde  $\nu_R$  es la frecuencia correspondiente a la vibración molecular. Las líneas  $\nu_0 + \nu_R$  y  $\nu_0 - \nu_R$  se denominan líneas anti-Stokes y Stokes, respectivamente. Así, en la Espectroscopia Raman, se mide la frecuencia de vibración molecular ( $\nu_R$ ) como un cambio desde la frecuencia incidente ( $\nu_0$ ) [79]. En la Figura 7 se muestra el diagrama de nivel de energía para dispersión Raman Stokes y anti-Stokes.

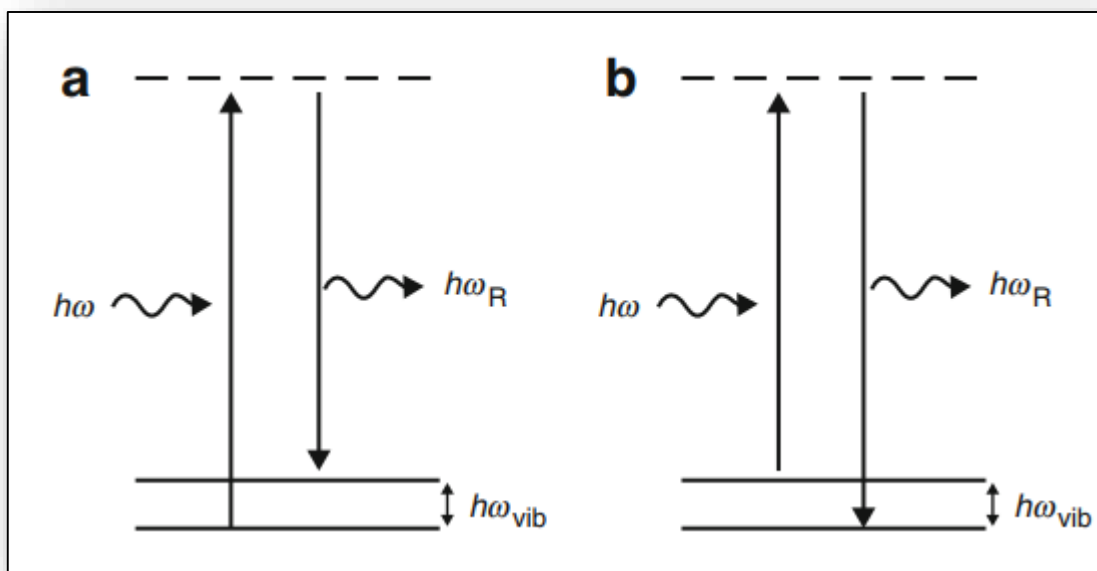


Figura 7 Proceso de dispersión Raman cuando (a)  $w > w_R$  (Stokes) y (b)  $w < w_R$  (anti-Stokes) [79]

Se han desarrollado métodos a partir de la espectroscopia Raman para determinar la cristalinidad de los materiales, en donde se relaciona el ancho de las bandas y la definición del espectro con el % de cristalinidad. Estos estudios se han llevado a cabo en materiales orgánicos como celulosa [83] e indometacina [84].

## 2.2. Espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800-10\text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR):  $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ , IR medio:  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ; IR lejano:  $400-10\text{ cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. El método de transformada de



Fourier (FT-IR), ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos [85].

Las moléculas o la muestra absorben radiaciones IR y muestra un espectro de absorción. IR mide la cantidad de radiación absorbida por la molécula y su intensidad. La absorción de radiación causa varios movimientos moleculares que crean un momento dipolar neto. Por lo tanto, se dice que una molécula es activa en IR si tiene un momento dipolar neto (por ejemplo,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $NO_2$ ,  $TiO_2$ ), de lo contrario será inactiva en IR (por ejemplo,  $H_2$ ,  $O_2$ , etc.). Una de las principales ventajas de esta espectroscopia es su capacidad para identificar grupos funcionales como C=O, C-H o N-H. La Espectroscopia FT-IR permite obtener información sobre las propiedades vibraciones de tipo de muestras: sólidos, líquido y gases [79].

### 2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Los electrones en el microscopio electrónico se generan por efecto termoiónico en un filamento (cátodo) que es generalmente de tungsteno, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es  $0.037 \text{ \AA}$  ( $0.01 \text{ \AA}$  para 1 MV). Los electrones acelerados, interaccionan con el material, induciendo distintos procesos como se muestran en la Figura 8; en dicha interacción, estos pueden ser transmitidos, difractados de manera elástica o inelástica, absorbidos o retrodispersados [86].

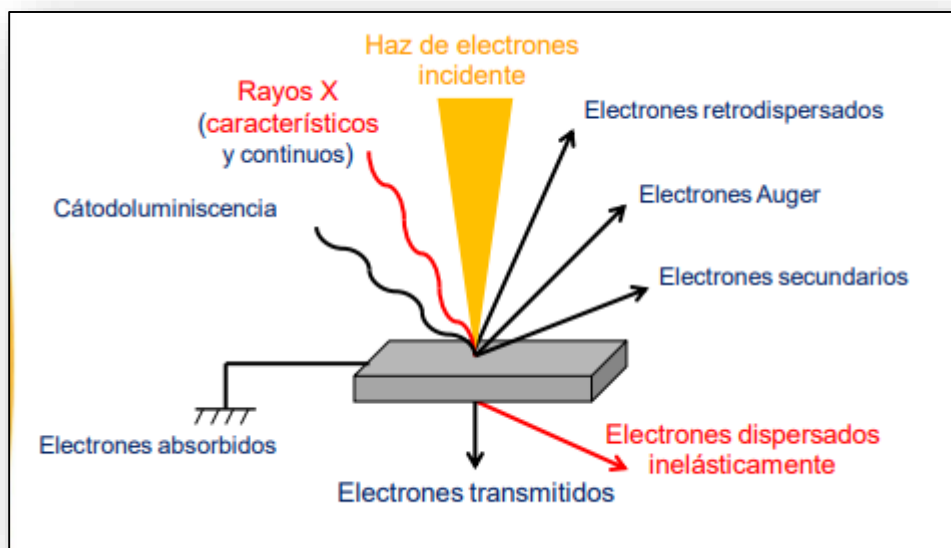


Figura 8 Diagrama de la interacción de los electrones con la materia [87]

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en la escala de nanómetros (nm) a micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) [88].

La microscopía SEM es una técnica que ha sido utilizada para observar los fenómenos en la superficie de un material. A la muestra se le hacen incidir electrones de alta energía y se analizan los electrones o rayos X que salen de la muestra. Estos electrones o rayos X, proporcionan información sobre la topografía de la superficie, su morfología, composición, orientación de los granos, información cristalográfica, etc. La morfología indica la forma y el tamaño, mientras que la topografía indica las características de la superficie de un objeto el “como se ve”, su textura, suavidad o rugosidad. Analizando los rayos X que salen se puede obtener su composición [79]. En la Figura 9 se muestra un diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido clásico.

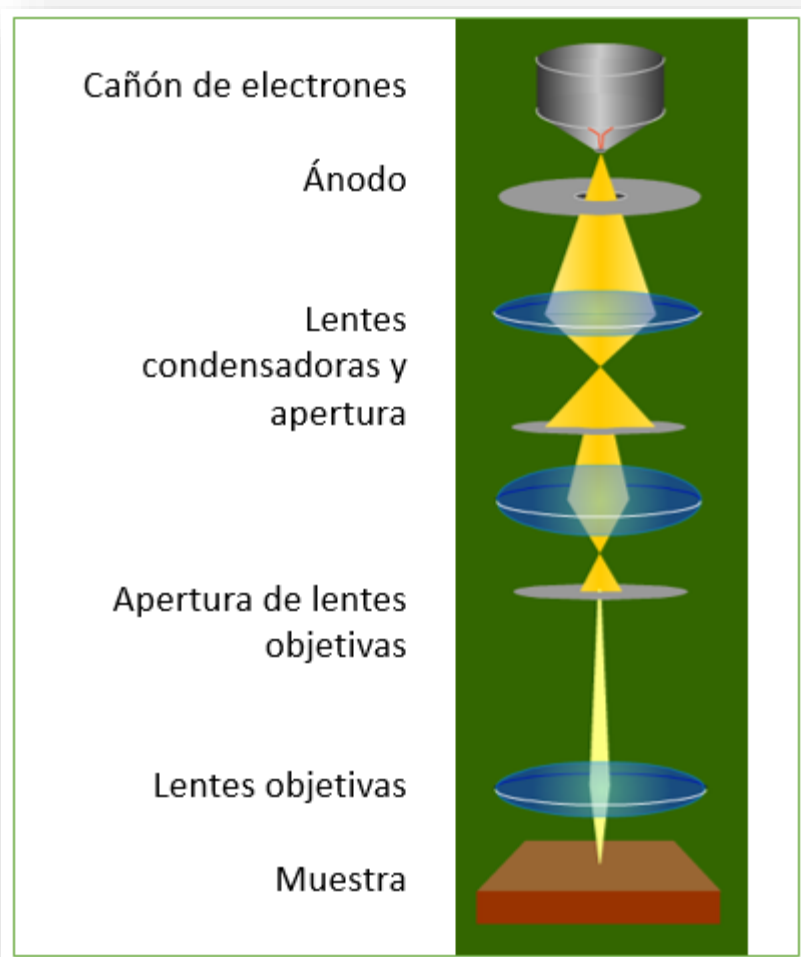


Figura 9 Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [89]

Cuando el haz de electrones incidente (haz primario) y llega a la muestra, se emiten varios tipos de electrones:

- electrones retrodispersados, que son aquellos electrones provenientes de la superficie de la muestra, los cuales proporcionan una imagen cualitativa de la zona con distinto número atómico
- electrones secundarios, que son electrones arrancados de los átomos, y nos proporcionan la imagen de la morfología superficial
- si el electrón es arrancado proviene de una capa interna, el átomo regresara a su estado base mediante la liberación de energía. Si la energía liberada es mediante la emisión de un



fotón se obtienen rayos X característicos, pero si es mediante la liberación de un electrón de una capa superior recibe el nombre de efecto Auger [77] (Figura 8)

## 2.4. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

Normalmente el microscopio electrónico de barrido está equipado con un detector EDS, el cual es usado para medir los rayos X característicos (Figura 8) de elementos principales (>10% peso) en la muestra [88].

El resultado del análisis es un espectro de “cuentas” vs. Energía. Las partes principales del espectrómetro son:

- Detector
- Procesador electrónico
- Analizador multicanal

El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía del rayo X. Este pulso se convierte en voltaje. La señal se amplifica a través de un transistor (FET), se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un rayo X con una energía específica. La señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal [90].

## 2.5. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles [91].



La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico [91].

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (in lens). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo [91].

## 2.6. Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica extremadamente importante en el campo de la caracterización de materiales para obtener información de su estructura atómica, a partir de materiales cristalinos y no cristalinos (amorfos). Se utiliza para obtener información sobre la estructura fina de los materiales: tamaño de cristalita, parámetros de red, composición química, tipo de ordenamiento, etc [92].

La Difracción de Rayos X está basada en la interferencia que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. Para ello es aplicable la Ley de Bragg [93]:

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

En donde:

$n$  = número entero

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X

$d$  = distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción



$\theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

La difracción es en general una característica de todas las ondas y puede ser definida como la modificación en el comportamiento de la luz o de otras ondas cuando estas interactúan con otro objeto [92]. Para entender este fenómeno, se puede comparar el comportamiento de una onda con el de una partícula en un experimento idéntico. Para simplificar, se utiliza una rejilla con únicamente dos rendijas. En la Figura 10 y Figura 11 se presentan los resultados que se obtendrían si sobre ella se lanza un chorro de partículas o una onda, respectivamente [94].

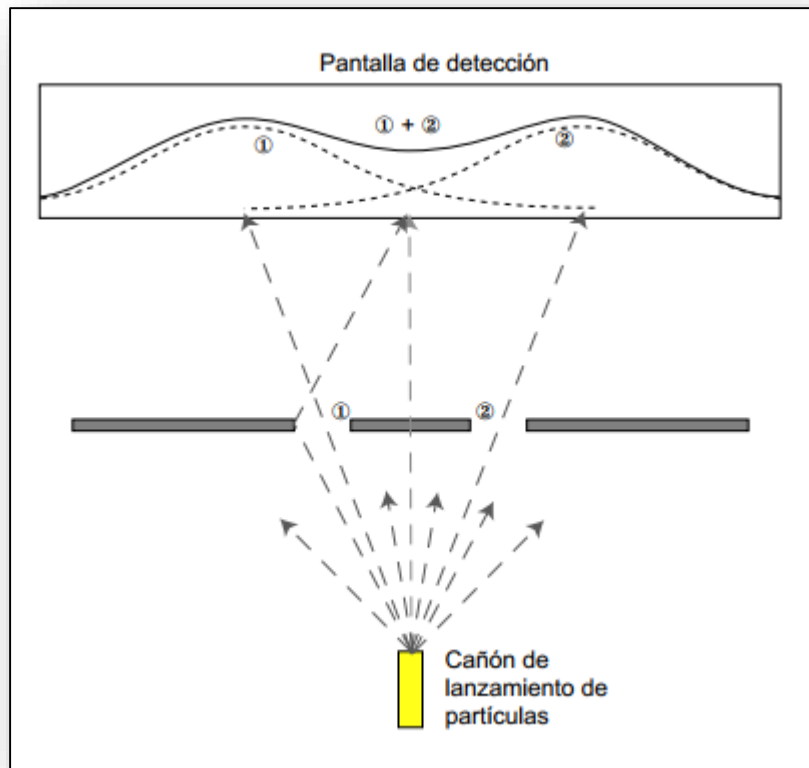


Figura 10 Diagrama de partículas atravesando dos rendijas [94]

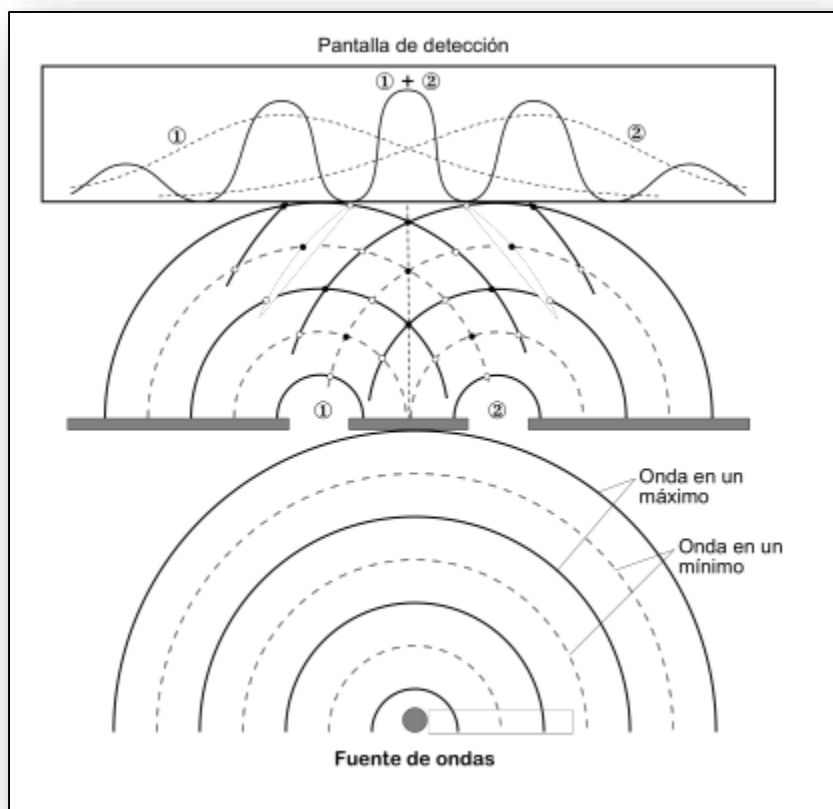


Figura 11 Diagrama de ondas atravesando dos rendijas [94]

Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son: la posición de los picos expresada en valores de  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $d$  o  $q=1/d^2$ ; La intensidad de pico que se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste; El perfil de pico que, aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada [95].



## 2.7. Termogravimetría (TG) y Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

La termogravimetría (TG), es la técnica en la cual la masa de la muestra es monitorizada frente al tiempo o a la temperatura, mientras la temperatura de la muestra se incrementa, normalmente de forma lineal con el tiempo y en una atmósfera controlada. Mediante esta técnica se observa la evolución del peso de una muestra en función del tiempo o temperatura, y nos permite evaluar las posibles ganancias o pérdidas de peso que sufre esa muestra, causadas por ejemplo por una deshidratación, descomposición, absorción, oxidación, etc.

El equipo que realiza estos ensayos se llama Termobalanza o Analizador termogravimétrico, y las curvas que se obtienen con esta técnica se llaman curvas termogravimétricas o curvas TG [96].

En Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la muestra y la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Así, los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor ( $dH/dt$ ) en función de la temperatura. Con estos datos se pueden obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción [97].

## 2.8. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)

La espectroscopia UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos grupos funcionales presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopia UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes



en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibraciones y electrónicas [98].

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. Permite estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras, así como el entorno de los átomos algunos átomos metálicos [99].

## 2.9. Micro Fotoluminiscencia ( $\mu$ PL)

La espectroscopia de Fotoluminiscencia es un método de no-contacto y no destructivo que permite sondear la estructura electrónica de los materiales. En esencia, la luz se dirige sobre una muestra, donde se absorbe y puede ocurrir un proceso llamado foto-excitación. La foto-excitación hace que los electrones del material pasen a un estado electrónico superior, y entonces liberan energía, (fotones); al relajarse, es promovido a un nivel de energía más bajo. La emisión de luz, o luminiscencia a través de este proceso es la Fotoluminiscencia, PL [100].

Por lo general, los estudios de fotoluminiscencia proporcionan información estadística sobre las estructuras del material ya que el área de excitación y recolección de datos cubre un gran conjunto de estructuras por lo que la microfotoluminiscencia ( $\mu$ PL) se refiere a la fotoluminiscencia recolectada en un área micrométrica determinada [101].

## 2.10. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), es un método de análisis cuantitativo sensible a la superficie y se utiliza para determinar con precisión la composición elemental de los materiales sólidos. La técnica es la herramienta más extendida para la caracterización

química de recubrimientos y superficies de películas delgadas, tanto para aplicaciones industriales como para investigación. Entre otros, esto se debe a:

- Es no destructivo
- Tiene una amplia ventana de análisis que cubre todos los elementos a menos que H y He.
- Presenta una alta sensibilidad.
- Para el límite de detección de metales pesados  $<0,005\%$  (ppm en peso).
- Para elementos ligeros orgánicos e inorgánicos límite de detección  $<1\%$ .
- Sin efectos matriciales que comprometan la confiabilidad de otras técnicas como EDS, XRF y FTIR.

El principio de funcionamiento de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico descrito en la Figura 12

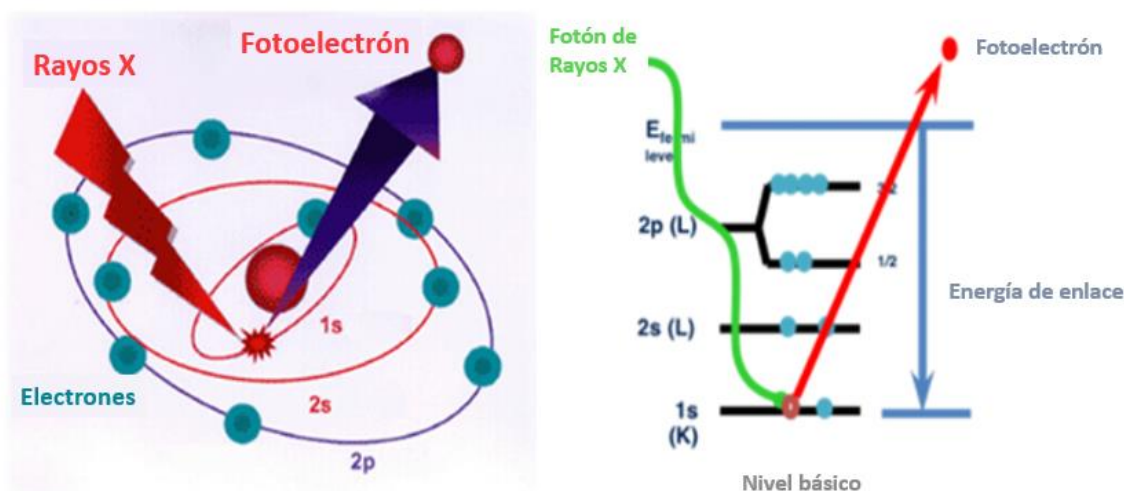


Figura 12 Principio de funcionamiento de XPS [102]

Cuando un fotón incide en la superficie de la muestra, su energía puede ser absorbida completamente por la nube electrónica de los átomos presentes en la muestra. Si la energía es lo suficientemente alta, esto puede provocar la ionización de la muestra y la expulsión de los llamados fotoelectrones con una energía cinética que, de acuerdo con la ecuación de



Einstein (1), está determinada por la energía de enlace de electrones del electrón expulsado y la energía de fotones.

$$E_{\text{cinética}} = h\nu - E_{\text{enlace}} \quad (1)$$

La energía de enlace de los electrones de la banda de valencia no solo depende de la composición elemental sino también de las características del material, como la fase cristalina y otras, mientras que, en el caso de los electrones internos, la energía de enlace es una característica de la fuente de los átomos y del nivel electrónico. Por lo tanto, según este principio, XPS utiliza fotones de rayos X de alta energía para inducir la fotoemisión de los electrones centrales que escapan con una **energía cinética que es específica del elemento químico emisor** [102].



# CAPÍTULO 3

## SECCIÓN

### EXPERIMENTAL

SEI 20kV WD10mm SS50  
CCIOS UAEM-UNAM

x10,000 1 $\mu$ m

20 Apr 2018



## Capítulo 3. Sección experimental

### 3.1. Innovación

No se ha reportado la caracterización completa de  $Y(OH)_3$  como objetivo principal. Debido a que el  $Y(OH)_3$  se ha utilizado en su mayoría como precursor, no se conoce el tiempo óptimo en el que se forma hidróxido de itrio cristalino. Aunque la síntesis hidrotermal se ha llevado a cabo utilizando otros métodos como el electroquímico, químico, etc., no se ha reportado el uso de extracto de té verde para propiciar el crecimiento de cristales de algún material.

### 3.2. Hipótesis

El uso de una síntesis híbrida “Biosíntesis-hidrotermal”, asistida con extracto de *Camellia sinensis* ayudará en la obtención de  $Y(OH)_3$  cristalino.

### 3.3. Objetivo(s)

Utilizar un método novedoso de síntesis híbrido “Biosíntesis hidrotermal” en la obtención de  $Y(OH)_3$  cristalino.

### 3.4. Metas

- Sintetizar  $Y(OH)_3$  por el método hidrotermal variando los precursores y el tiempo de reacción de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 y 24 horas a  $160^\circ\text{C}$ .
- Obtener  $Y(OH)_3$  utilizando un novedoso método de síntesis híbrido “Biosíntesis-Hidrotermal” con *Camellia sinensis*.
- Obtener las condiciones óptimas para la síntesis híbrida de  $Y(OH)_3$  cristalino y doparlo con  $Eu^{3+}$  al 5%.
- Caracterizar el  $Y(OH)_3$  obtenido con las diferentes variables mediante EDS, FIT-IR, SEM, DRX, FESEM, Raman, UV-vis y  $\mu\text{PL}$ , XPS.



### 3.5. Metodología experimental

#### DISOLVENTES Y REACTIVOS

Los reactivos fueron utilizados como se suministran, sin previa purificación. El nitrato de itrio hexahidratado con 99.8% de pureza ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) fue suministrado por Sigma Aldrich, mientras que el alcohol etílico absoluto con 99.5% de pureza ( $CH_3CH_2OH$ ) fue comprado en CIVEQ. El acetato de itrio con 99.9% de pureza ( $C_6H_9O_6Y$ ) también fue adquirido a través de Aldrich al igual que el nitrato de europio con 99.99% de pureza ( $Eu(NO_3)_3$ ). El té verde utilizado fue de la marca Lagg's®. El hidróxido de sodio con 98.6% de pureza (NaOH) fue adquirido en Fermont, así como el hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) Fermont. aldrich. Y agua deionizada.

#### PREPARACIÓN DEL EXTRACTO DE TÉ VERDE (*Camellia sinensis*)

Se colocaron 20 mL de etanol en un vaso de precipitado y se calentó hasta el punto de ebullición  $\sim 78^\circ C$ , con agitación constante. Se agregó 0.6 g de té verde, manteniendo la agitación y temperatura durante 2 min. Se dejó enfriar y posteriormente se filtró para remover los residuos sólidos.

#### SÍNTESIS DE HIDRÓXIDO DE ITRIO ( $Y(OH)_3$ )

Se preparó una solución etanólica con 0.127 g de  $Y(NO_3)_3$  y otra solución con 0.067 g de  $C_6H_9O_6Y$ , posteriormente se agregaron 1.4g de hidróxido de sodio a cada una y se mantuvieron en agitación durante una hora. Las soluciones fueron transferidas al autoclave a una temperatura de  $160^\circ C$ , variando el tiempo de reacción de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, y 24 horas para la primera y 4 h para la segunda solución; pasado ese tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente, los productos obtenidos se lavaron y secaron durante 12 h a  $50^\circ C$ .



Para la Biosíntesis-Hidrotermal, después de agregar el hidróxido de sodio se agregaron 6mL del extracto de té verde y para el dopaje con Europio, después de agregar el precursor de itrio se agregó 5 % en peso de  $Eu(NO_3)_3$ .

Posteriormente se llevó a cabo la caracterización de los polvos obtenidos mediante Raman, FT-IR, DRX, SEM-EDS, FESEM, UV-vis,  $\mu$ PL y XPS.

### 3.6. Caracterización

⇒ Espectroscopia Raman

Para la caracterización Raman se dispersaron 0.05 g de muestra en 0.1 ml de alcohol isopropílico y se colocó una gota en un portaobjetos dejando secar a temperatura ambiente. Los espectros se obtuvieron en un rango de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , utilizando un equipo XploRA<sup>TM</sup>PLUS de HORIBA con una resolución espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Un láser DPSS ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ) con una apertura de  $300\text{ }\mu\text{m}$  y slit de  $100\text{ }\mu\text{m}$ . La potencia nominal del láser es de 25 mW pero se usó un filtro que sólo permitía el paso del 10% de la potencia, la lente del objetivo del microscopio fue de 50. Se promediaron 50 adquisiciones con un tiempo de exposición de 1 s cada una.

⇒ Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Las estructuras obtenidas se centrifugaron, se lavaron y se secaron a  $60^\circ\text{C}$ . Los espectros de IR se obtuvieron en un rango  $3000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , utilizando Espectrofotómetro FTIR, Tensor 27, Bruker con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

⇒ Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los difractogramas de los productos secos se obtuvieron en un rango  $2\theta$  de  $5$  a  $70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ , y una potencia del tubo de 25 mA y 35 kV, en un equipo Bruker D8-Advance con un tubo de descarga con ánodo de cobre y detector Linxeye.



⇒ Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los productos secos se dispersaron en isopropanol y se colocó una gota sobre cinta de carbono en el porta muestras del microscopio. Se utilizó un Microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6510LV, con un voltaje de aceleración de 15 y 20 kV. El equipo está equipado con detector de electrones secundarios, en modalidad de alto vacío; (resolución máxima de 5nm). El microscopio tiene acoplada una sonda de dispersión de energía (EDS) marca Bruker.

⇒ Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Los productos secos se dispersaron en isopropanol y se colocó una gota sobre cinta de carbono en el portamuestras del microscopio. Se utilizó un Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Nova 200 NanoSEM, con un cañón de emisión de campo de 30 kV.

⇒ Espectroscopia de Ultravioleta visible

La caracterización por espectroscopia de UV-Vis se llevó a cabo en el espectrómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, en un intervalo de 200 a 300 nm con una velocidad de escaneo de 600 nm/min.

Y en un Espectrómetro PerkinElmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR con una esfera de integración InGaAs de 150 mm; los espectros se obtuvieron en un intervalo de 200 a 800 nm en el modo de %Reflectancia con una velocidad de escaneo de 465 nm/min en la Universidad de Toronto

⇒ Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Los espectros XPS se obtuvieron en un espectrómetro de la marca Thermo Scientific K-Alpha con una fuente de rayos X Al  $K\alpha$  monocromática.



# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

BEC 20kV WD11mm SS50 x10,000 1 $\mu$ m  
CCIQS UAEM-UNAM 21 Jun 2018



## Capítulo 4: Resultados y discusión

Para encontrar las aplicaciones de un material que no ha sido ampliamente estudiado, es fundamental determinar sus propiedades a través de las diferentes técnicas de caracterización. Es necesario un conocimiento profundo de su estructura y propiedades físicoquímicas, las cuales dependen del método de preparación y de la naturaleza de los precursores. Por lo tanto, como se mencionó en el Capítulo anterior, se realizó una caracterización completa utilizando, Raman, FT-IR, DRX, SEM-EDS, FESEM, UV-vis, PL y XPS

### 4.1. Síntesis hidrotermal de $Y(OH)_3$ variando el tiempo de reacción

Esta síntesis se realizó por el método hidrotermal utilizando  $Y(NO_3)_3$  como precursor y variando el tiempo de reacción en 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 y 24 horas para determinar el tiempo óptimo en el que se obtendrá  $Y(OH)_3$  puro y cristalino. Para posteriormente continuar con las siguientes síntesis utilizando el mejor tiempo.

#### 4.1.1. Espectroscopias Raman e Infrarrojo (IR)

En la Figura 13 y Figura 14 se observan los espectros Raman y FT-IR, respectivamente, del hidróxido de itrio obtenido a los diferentes tiempos de reacción. En el espectro FT-IR de la Figura 14, a las 2 h se observa una banda ancha en  $3500\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento OH, mientras que las bandas registradas en  $1509$  y  $1370\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las frecuencias de flexión de OH, que también se observan a las 4 y 6 h. En la Figura 13 se puede observar en todas las muestras un pico intenso a  $3610\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace O-H del hidróxido (estiramiento). De la misma manera, el pico a  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de flexión del enlace Y-OH. En la Tabla 6 y Tabla 7 se observan los corrimientos Raman y el número de onda de cada uno de los picos y bandas del  $Y(OH)_3$  [68]. Una característica de este material es que las vibraciones de los enlaces O-H y Y-OH son activas en las dos Espectroscopias, esto debido a la simetría que presenta la celda unitaria del  $Y(OH)_3$ . (Figura 5)



La intensidad y el ancho de los picos observados en los espectros Raman (Figura 13) se pueden asociar a la cristalinidad del material, como se discutirá en los resultados de DRX, mostrados en la Figura 15.

*Tabla 6 Corrimientos Raman de  $Y(OH)_3$  a diferentes tiempos de reacción*

<b>2h</b>	<b>4h</b>	<b>6h</b>	<b>8h</b>	<b>10h</b>	<b>12h</b>	<b>16h</b>	<b>20h</b>	<b>24h</b>	<b>Asignación</b>
3605	3604	3603	3603	3599	3603	3603	3601	3601	O-H (estiramiento)
	708	701		701	704	704	701	701	Y-OH (flexión)
506	504	506	506	503	503	503	503	503	YO (estiramiento)
399	399	399	399	396	396	402	399	399	YO (estiramiento)

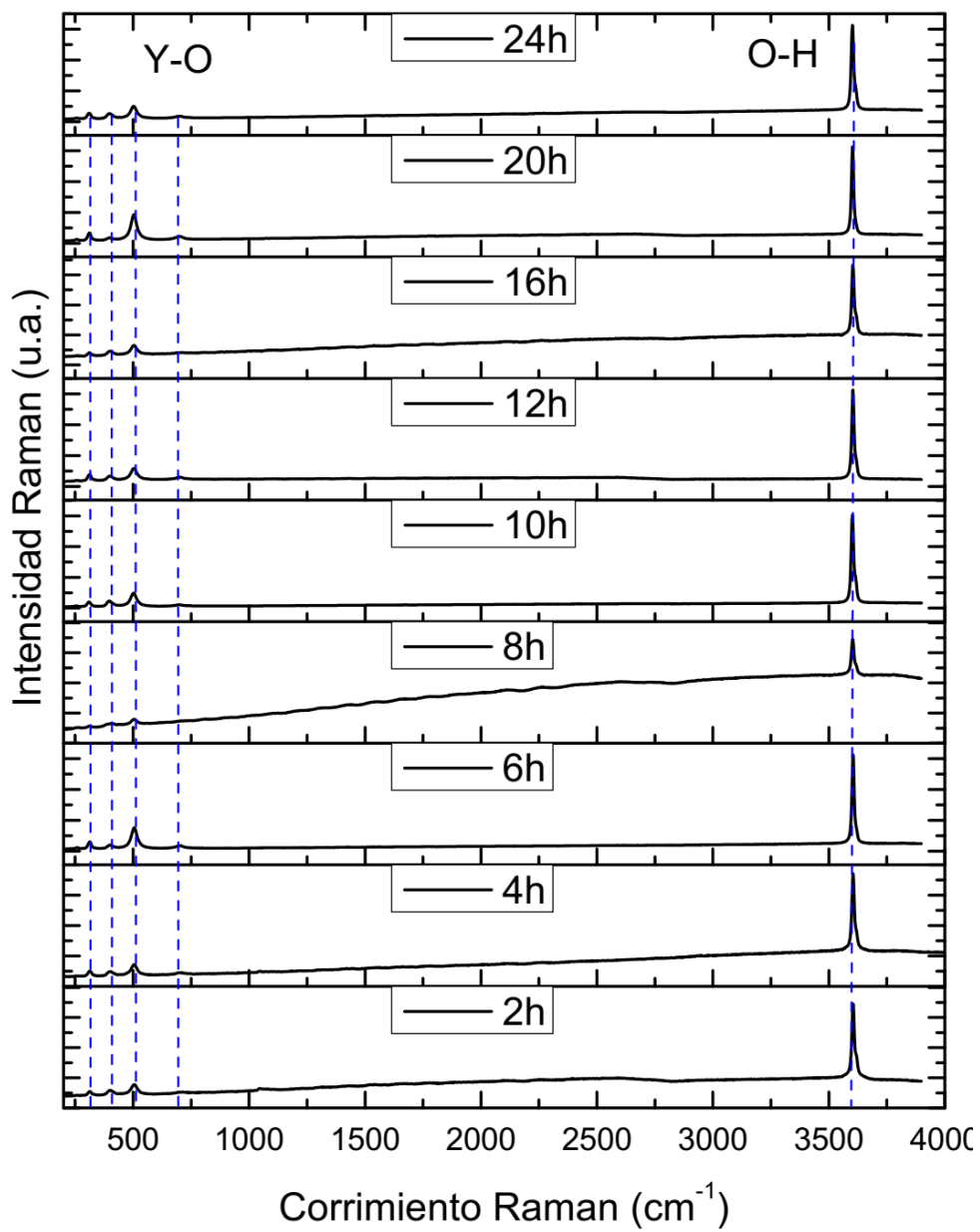


Figura 13 Espectros Raman de  $Y(OH)_3$  variando el tiempo de reacción desde 2 hasta 24 horas

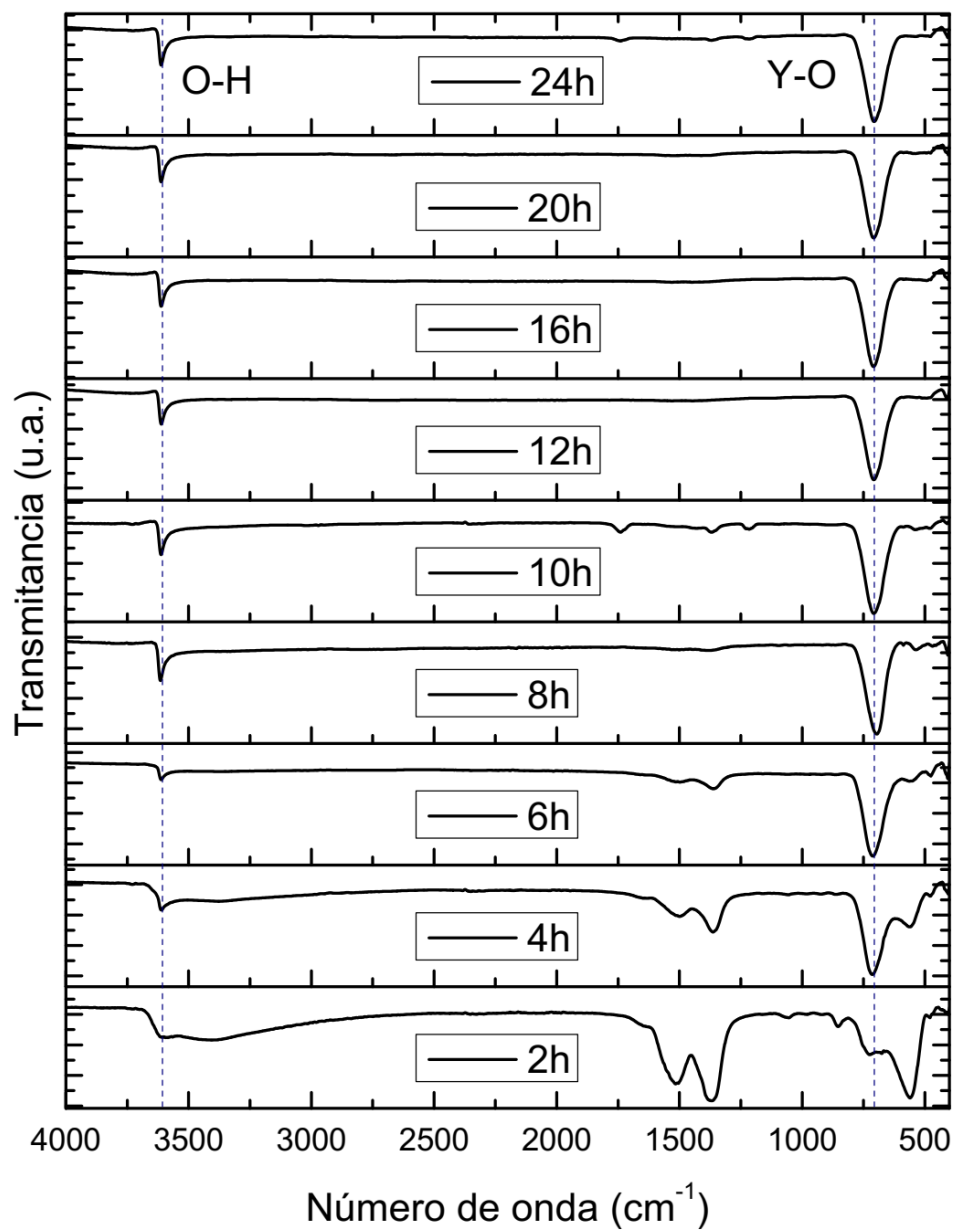


Figura 14 Espectros FT-IR de  $Y(OH)_3$  variando el tiempo de reacción desde 2 a 24 horas



Tabla 7 Número de onda en Infrarrojo de  $Y(OH)_3$  a diferentes tiempos de reacción

2h	4h	6h	8h	10h	12h	16h	20h	24h	Asignación
3600	3610	3610	3608	3610	3610	3610	3610	3610	O-H (Estiramiento)
3420	3381								O-H (Estiramiento)
1640	1640								O-H (flexión)
1512	1500	1509	1519	1740				1740	O-H (flexión)
1375	1363	1359	1387	1369				1368	O-H (flexión)
725	715	709	691	710	708	709	708	707	Y-OH (flexión)
561	560	560	540	540	510	502			YO (estiramiento)

Es importante resaltar que, a partir de las 12 horas, tomando en cuenta estas dos técnicas, se tiene  $Y(OH)_3$  puro (En FT-IR no se observa otra vibración).



### 4.1.2. Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

Por medio de difracción de rayos X se determinó la estructura cristalina y las fases obtenidas. La Figura 15 muestra los patrones de DRX de los polvos obtenidos desde 2 hasta 24 horas de reacción.

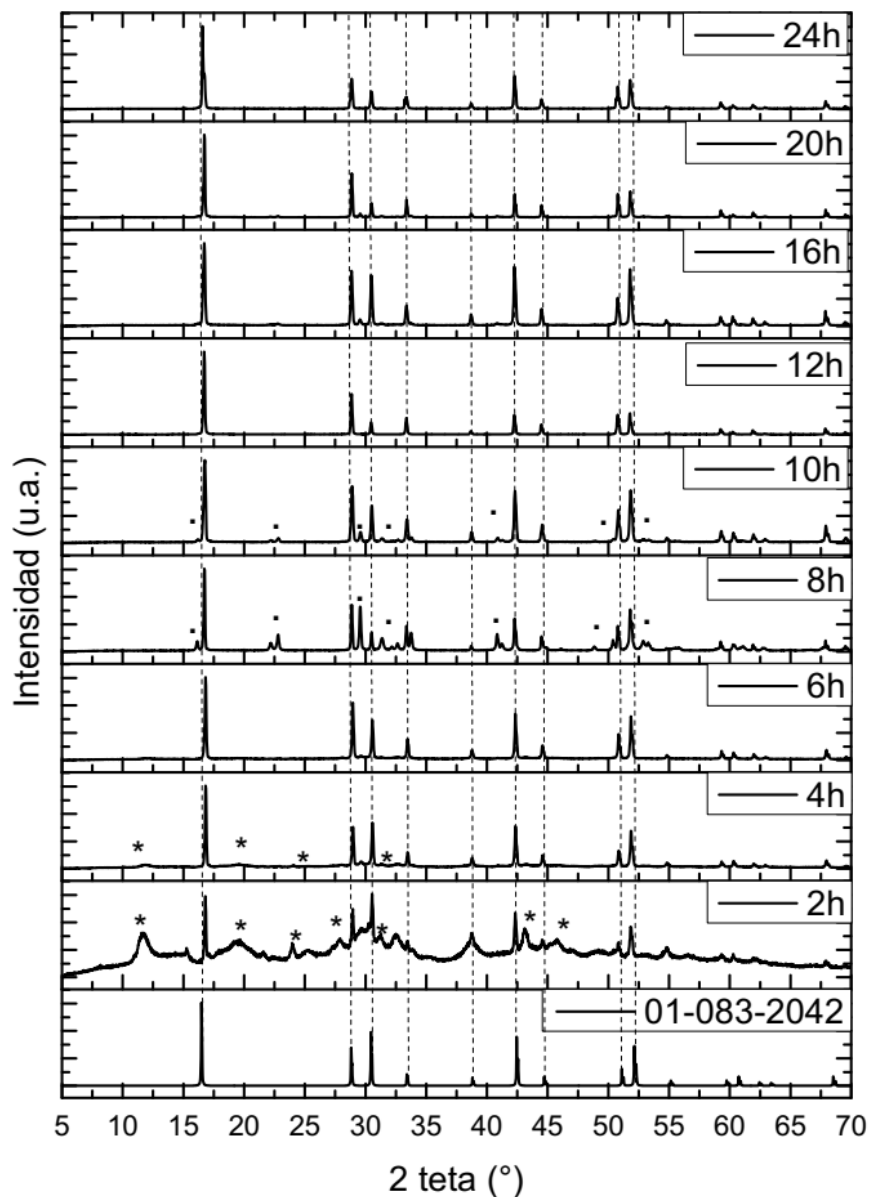


Figura 15 Patrones de difracción de rayos X de  $Y(OH)_3$  variando el tiempo de reacción de 2 a 24 horas (\*)  $Y(OH)_2NO_3$  (JCPDS No. 01-085-6279) (.)  $YO(OH)$  (JCPDS No. 01-074-2350). (líneas punteadas)  $Y(OH)_3$  JCPDS No. 01-083-2042.



En las muestras de 2 a 10 horas se realizó refinamiento Rietveld con ayuda el software Profex BGMN para calcular el porcentaje de fases que se encuentra en cada muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 8, se puede observar que a las 2, 4 y 6 horas se tiene un porcentaje de  $Y(OH)_3$  de 6.01, 54.70 y 62.73 % mezclado con  $Y(OH)_2NO_3$  que es la primera fase que se forma. A las 8 y 10 horas de reacción se forma una mezcla de  $Y(OH)_3$  y  $YO(OH)_3$  con un porcentaje del hidróxido de itrio de 41.26 y 87.75%. Se puede observar que la cantidad de  $Y(OH)_3$  aumenta conforme aumenta el tiempo de reacción hasta que a las 12 horas ya se tiene el hidróxido de itrio puro como se observa en la Figura 15. En la Tabla 8 también se muestran los parámetros de red de las tres fases obtenidas en este trabajo, las cuales se fueron iterando con el software Profex a partir de los datos reportados en [103] para la fase  $YO(OH)$  y [104] para  $Y(OH)_2NO_3$ .

Tabla 8 Resultados refinamiento Rietveld

Muestra	$Y(OH)_3$	$Y(OH)_2NO_3$	$YO(OH)$	$Y(OH)_3$	$Y(OH)_2NO_3$	$YO(OH)$
				<b>P6<sub>3</sub>/m</b>	<b>P12<sub>1</sub>1</b>	<b>P12<sub>1</sub>/m</b>
<b>2 h</b>	6.01 % ± 0.3	93.99 % ± 0.3	No presente	a = 6.2872 Å c = 3.55831 Å	a = 6.5366 Å b = 3.4797 Å c = 7.8600 Å β = 97.69°	No presente
<b>4 h</b>	54.70 % ± 0.87	45.30 % ± 0.87	No presente	a = 6.2872 Å c = 3.55831 Å	a = 6.5366 Å b = 3.4797 Å c = 7.8600 Å β = 97.69°	No presente
<b>6 h</b>	62.73 % ± 0.78	37.27 % ± 0.78	No presente	a = 6.2872 Å c = 3.55831 Å	a = 6.5366 Å b = 3.4797 Å c = 7.8600 Å β = 97.69°	No presente
<b>8 h</b>	41.26 % ± 0.53	No presente	58.74 % ± 0.53	a = 6.2872 Å c = 3.55831 Å	No presente	a = 4.3119 Å b = 3.6486 Å c = 6.1199 Å β = 112.8696°
<b>10 h</b>	87.74 % ± 0.38	No presente	12.26 % ± 0.38	a = 6.2872 Å c = 3.55831 Å	No presente	a = 4.3162 Å b = 3.6507 Å c = 6.1267 Å β = 112.908°



Tabla 9 Tabla de FWHM del pico principal de DRX asociados con el plano (100)

Tiempo de reacción [h]	FWHM (100) [2θ]
2	0.065
4	0.059
6	0.0608
8	0.0538
10	0.0995
12	0.078
16	0.0987
20	0.0708
24	0.0889

La ecuación de Scherrer está relacionada con la dimensión media de los cristalitas de una muestra policristalina, medida perpendicularmente a los planos hkl y el ensanchamiento de la reflexión, de la forma [105]

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_0 \text{sen}\theta}$$

Donde k es una constante, generalmente igual a la unidad,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  el ángulo de difracción y  $\beta_0$  la anchura a la intensidad de máximo medio (FWHM, por sus siglas en inglés).

Se puede reescribir la ecuación de Scherrer de la forma:

$$\beta_0 = \frac{k\lambda}{L_{hkl} \text{sen}\theta}$$

En la Tabla 10 se muestran los resultados del tamaño de cristalita calculados con la ecuación de Sherrer, es importante mencionar que estos resultados solo se toman como referencia ya que una de las suposiciones para utilizar esta ecuación es la forma de las partículas que tienen que ser esférica y las microparticulas de  $Y(OH)_3$  obtenidas presentan forma de microbarras.



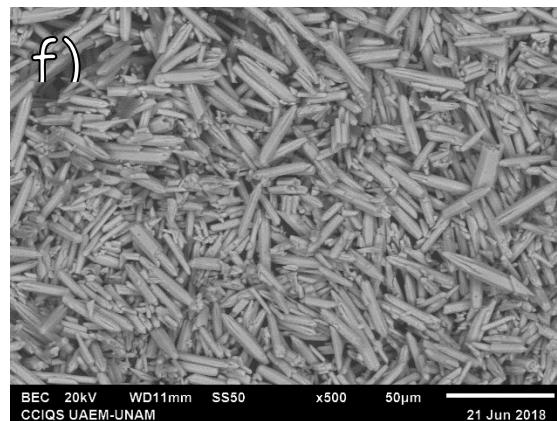
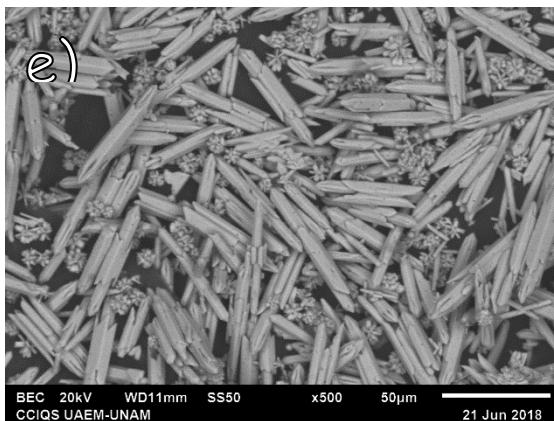
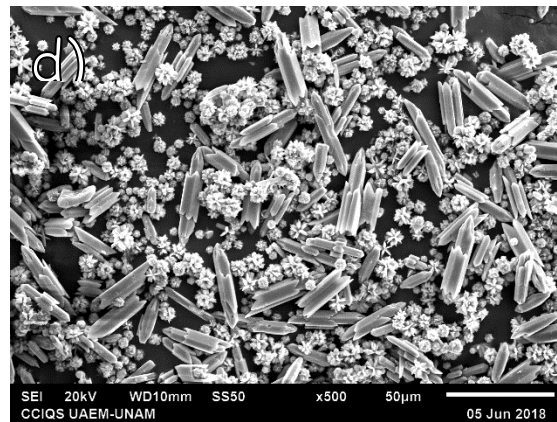
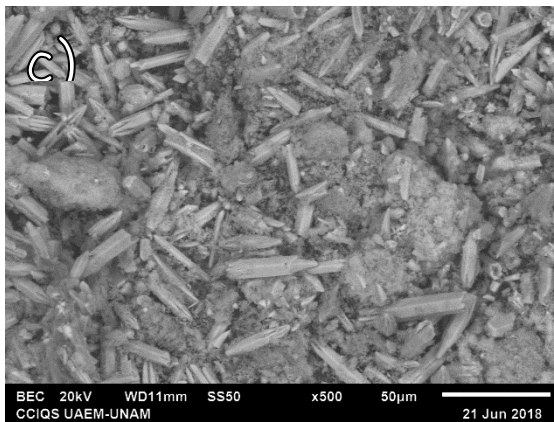
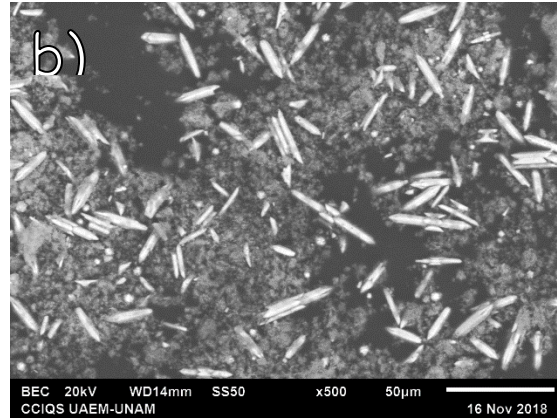
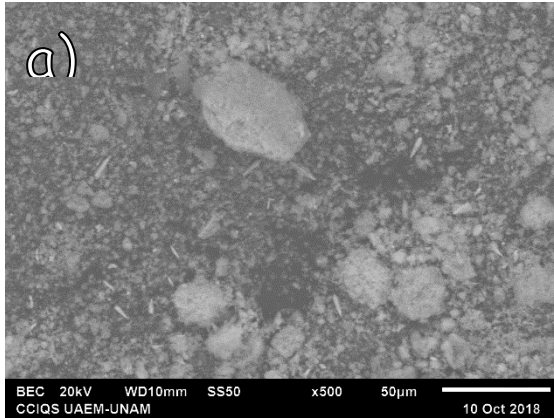
Tabla 10 Resultados del tamaño de cristalita por la ecuación de Scherrer

Tiempo de reacción (h)	L (nm)	Tiempo de reacción (h)	L (nm)
2	93.2	12	96.4
4	123.4	16	110.4
6	131.1	20	81.6
8	161.2	24	105.4
10	128.8		

Por lo que podemos observar que el ancho del pico varía inversamente con el tamaño de cristalita, esto quiere decir que a medida que el tamaño de la cristalita se hace más pequeño, el pico se hace más amplio. En la Tabla 9 se muestran las medidas del ancho a la altura media del pico principal del  $Y(OH)_3$ . Se puede apreciar que conforme aumenta el tiempo de reacción el ancho aumenta y por ende el tamaño de cristalita disminuye, aunque este cambio no es lineal.

#### 4.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de electrones (EDS)

Como se mencionó en el capítulo anterior, la microscopía electrónica de barrido nos ayuda a estudiar la morfología y el tamaño de las partículas de un material. En la Figura 16 se observa que la morfología preferente de crecimiento de las partículas de  $Y(OH)_3$  es en barras. A las 2, 4 y 6 horas hay materiales que no tienen forma micrométrica evidente, esto se debe a la formación de  $Y(OH)_2NO_3$ , que se observa por DRX. A las 8 y 10 horas se tiene una mezcla de  $YO(OH)$  y  $Y(OH)_3$ , lo que concuerda con lo observado en DRX y en las dos diferentes morfologías que se presentan en las micrografías de la Figura 16 d y Figura 16 e. Las reacciones con 16, 20 y 24 horas son  $Y(OH)_3$ ; en las Figura 16 g, h, i se aprecian dos morfologías: barras y flores. En el Anexo 5 se observan las diferencias en los dos tipos de flores sintetizadas. La muestra sintetizada a 12 horas de reacción solo presenta barras. En el Anexo 1 se muestran diferentes micrografías de las muestras de  $Y(OH)_3$  sintetizadas a los diferentes tiempos de reacción con distintas magnificaciones.



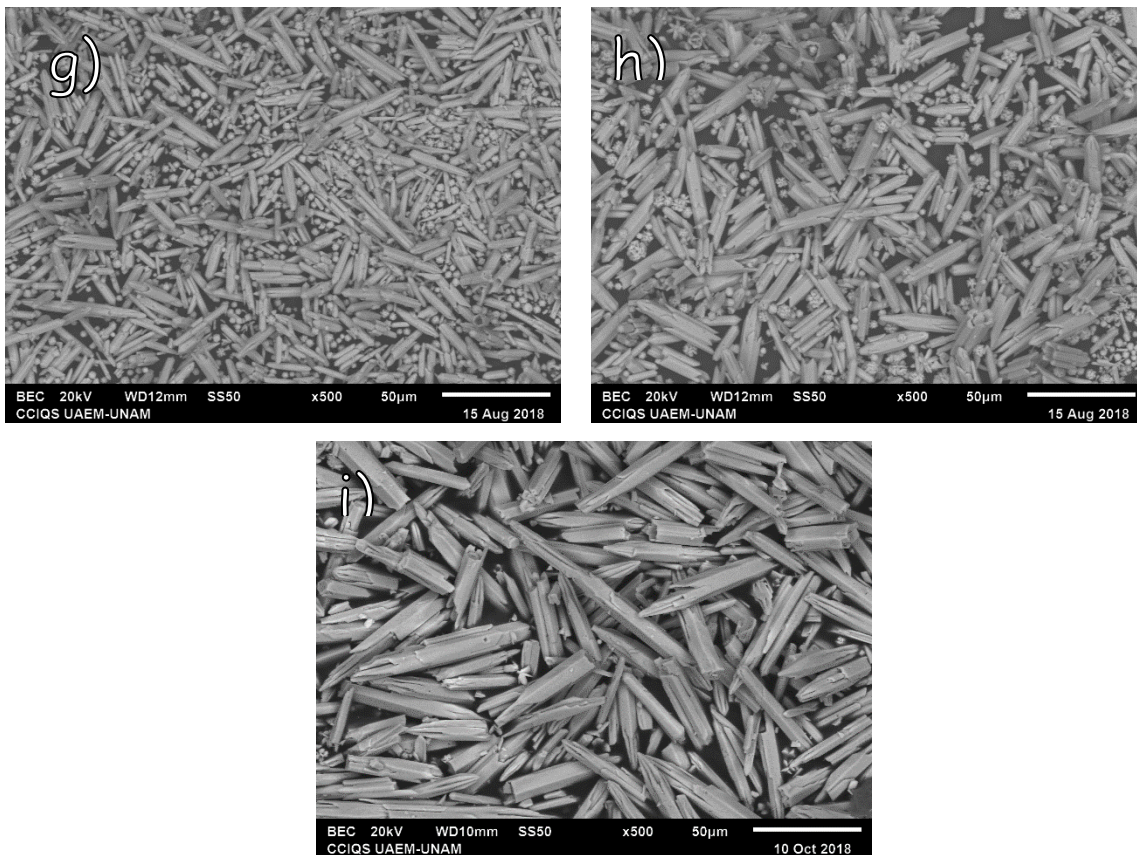


Figura 16 Micrografías SEM de las muestras sintetizadas a (a)2h, (b)4h, (c)6h, (d)8h, (e)10h, (f)12h, (g)16h, (h)20h y (i)24h

En la Figura 17 se muestra una gráfica de los tamaños de las microbarras de  $Y(OH)_3$  obtenidas a los diferentes tiempos de reacción; se observa que conforme aumenta el tiempo de reacción aumenta el tamaño pero no de forma lineal, esto se debe a las diferentes estructuras que se van formando, como se observa en la Figura 16.

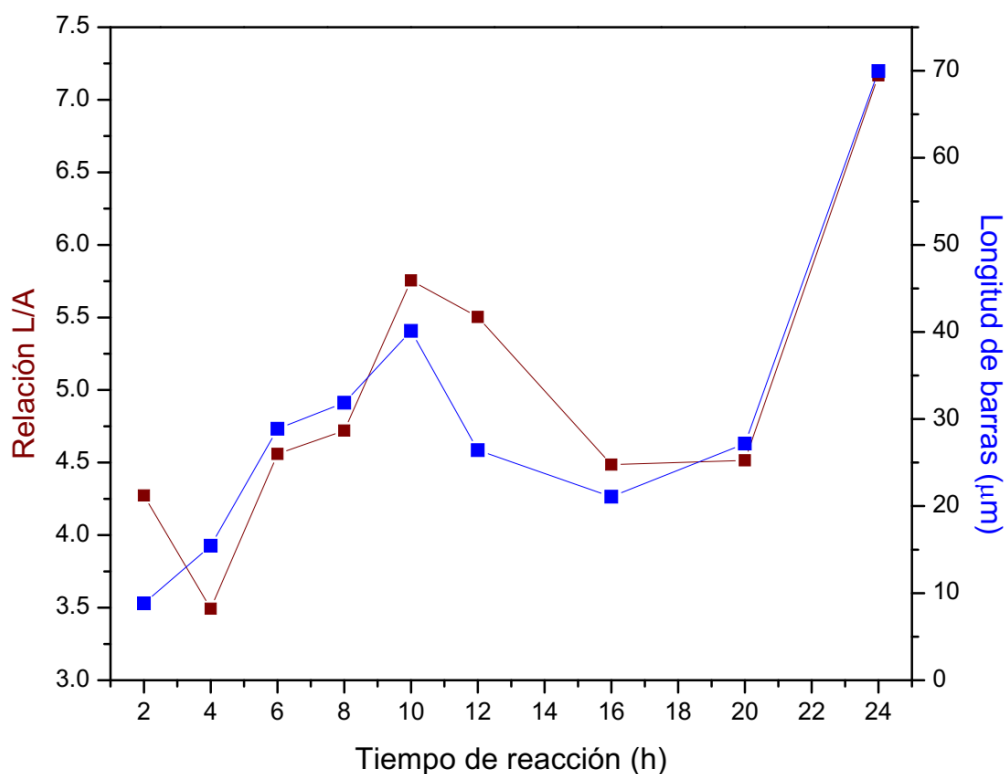


Figura 17 Tamaño de microbarras de  $Y(OH)_3$  y relación L/A (longitud/ancho) en función del tiempo

En la Tabla 12 se muestra el porcentaje experimental en peso de carbono, oxígeno, itrio y nitrógeno de las muestras obtenidas a los diferentes tiempos de reacción. Cuando se estudia la composición química de los materiales, los análisis mediante EDS dan información semicuantitativa del porcentaje en peso que tiene cada material, entre otra información, para analizar este porcentaje se compara el porcentaje teórico (1.85) con el experimental (Y/O).

Este análisis se lleva a cabo de la siguiente forma:

Se divide el %masa del itrio entre el %masa del oxígeno obtenido

$$\frac{Y}{O} = \frac{\%mY}{\%mO}$$

Esta relación se compara con la teórica obtenida:



Tabla 11 Valores del cálculo del peso molecular  $Y(OH)_3$

$Y(OH)_3$	PM Y * 1	88.90585
	PM O * 3	47.997
	PM H * 3	3.02352

$$\frac{Y}{O} \text{ teórico} = \frac{PM Y}{PM O} = \frac{88.906}{47.997} = 1.85$$

Se utiliza la siguiente fórmula para obtener el % de error entre la relación Y/O teórica contra la experimental

$$\% \text{diferencia} = 100 * \frac{(\frac{Y}{O} \text{ teórico} - \frac{Y}{O} \text{ experimental})}{\frac{Y}{O} \text{ teórico}}$$

La muestra obtenida a las 12 horas de reacción tiene una relación Y/O de 1.76 con un porcentaje de error de 5%; siendo este error el menor entre las muestras obtenidas a los diferentes tiempos de reacción, por lo que en EDS la muestra a 12 h también es la que presenta mejores resultados al igual que con los análisis FT-IR, Raman y DRX.

Tabla 12 Resultados EDS en % masa de cada elemento de las muestras obtenidas a los diferentes tiempos de reacción

Tiempo de reacción (h)	% Masa				Y/O	
	C	O	Y	N		
2	37.77	33.41	27.48	1.34	0.82	56%
4	25.02	35.59	39.39		1.11	40%
6	23.85	30.23	45.92		1.52	18%
8	40.04	24.01	35.95		1.50	19%
10	25.68	28.85	45.47		1.58	15%
<b>12</b>	<b>10.64</b>	<b>32.34</b>	<b>57.02</b>		<b>1.76</b>	<b>5%</b>
16	20.57	29.33	50.1		1.71	8%
20	33.96	27.82	38.22		1.37	26%
24	19.65	30.24	50.11		1.66	11%

Tomando en cuenta los resultados SEM, se propone un mecanismo de formación de las microbarras (Figura 18). Primero los iones de itrio  $Y^{3+}$  se hidrolizan para formar las partículas de  $Y(OH)_3$  (Figura 18a), luego las partículas de  $Y(OH)_3$  crecen en barras de  $Y(OH)_3$  (Figura 18b) [106]. Posteriormente, las barras más pequeñas forman un cinturón alrededor de las más grandes (Figura 18c y f), este cinturón continua creciendo de forma axial hasta cubrir completamente la barra más grande (Figura 18d), estas estructuras pueden tener seis orificios en el interior (Figura 18f). Algunos cinturones se podrían formar cuando la barra grande se sale de las barras pequeñas y forman estructuras huecas que continúan creciendo (Figura 18g). Finalmente, las flores formadas de la Figura 18h se formaron partiendo de un crecimiento de manera radial de las barras.

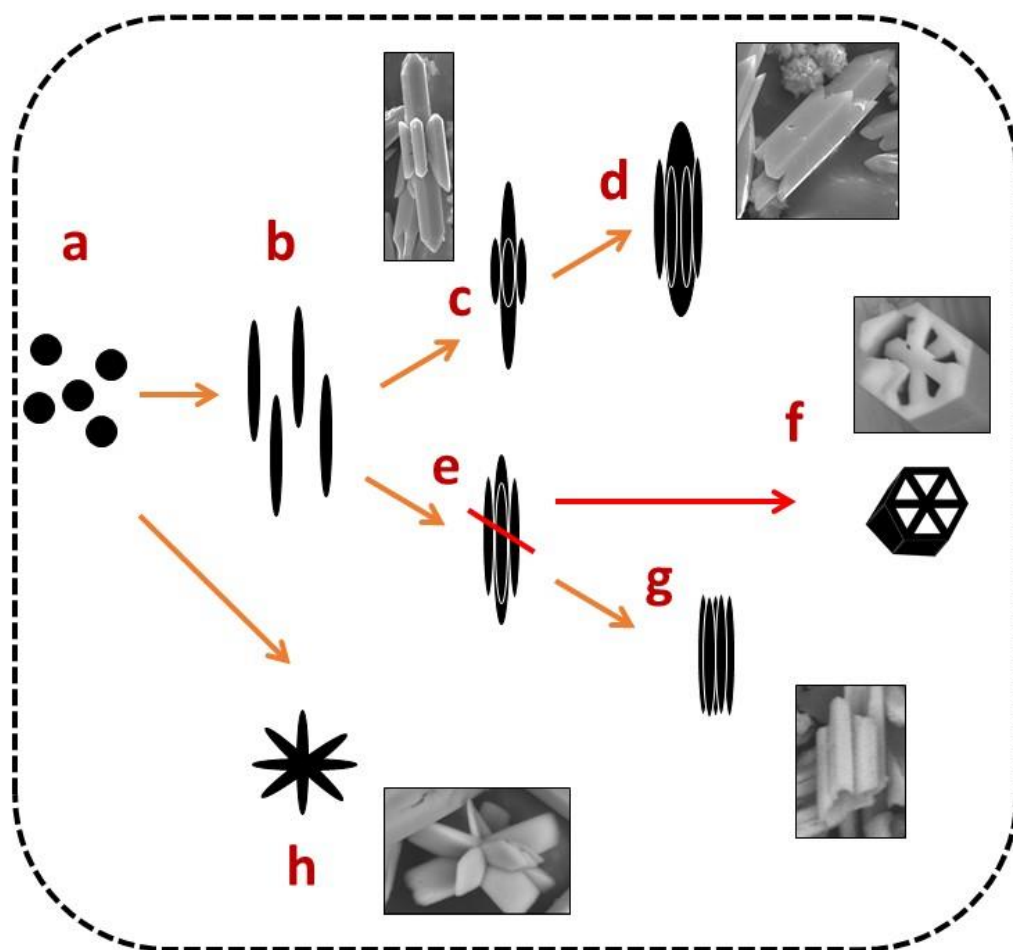


Figura 18 Mecanismo de formación de  $Y(OH)_3$

La principal diferencia entre las micrografías obtenidas por SEM con las obtenidas mediante FESEM, radica en que se puede obtener una mayor resolución a altas magnificaciones utilizando un menor voltaje. En la Figura 19 se pueden observar las barras de  $Y(OH)_3$  con 12 horas de reacción con una magnificación de 3000x y 20000x observando los detalles morfológicos que tienen estas barras, se puede apreciar cómo se van formando las barras capa por capa y las puntas en forma de desarmador.

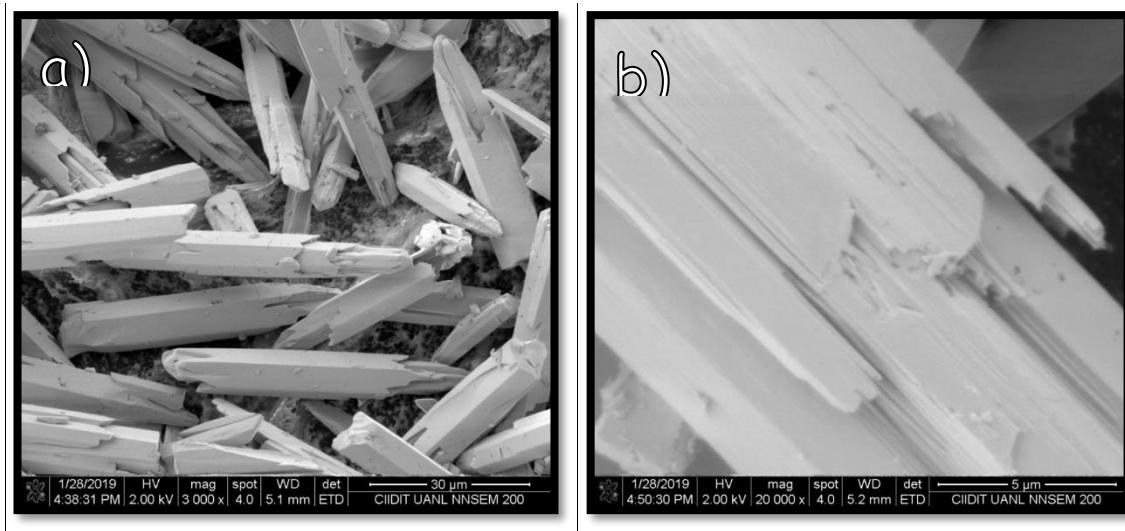


Figura 19 Micrografías FESEM de  $Y(OH)_3$  a las 12 horas de reacción observadas a a)3000x y b)20000x

#### 4.1.4. Espectroscopia de UV-Vis

En la Figura 20 se muestran los espectros UV-Vis de las muestras de  $Y(OH)_3$ . En los tres espectros se observa una absorción máxima a 223, 214 y 215 nm para las reacciones a 2, 12 y 24 horas, respectivamente. Estas absorciones están asociadas con las transiciones d-d que ocurren en el material. R. HariKrishna *et al.* reportan otra banda cerca de la que se observa en éste trabajo, correspondiente a las transiciones entre la banda de valencia y la de conducción, esta banda solo se observa en la muestra de 24 horas con una absorción débil. El *bandgap* se calculó utilizando el método Tauc [107] obteniendo 4.23, 4.10 y 4.60 eV para las 2, 12 y 24 horas, respectivamente. Las diferencias de estos valores se puede asociar con la cristalinidad y pureza del material, como se observó en DRX [72].

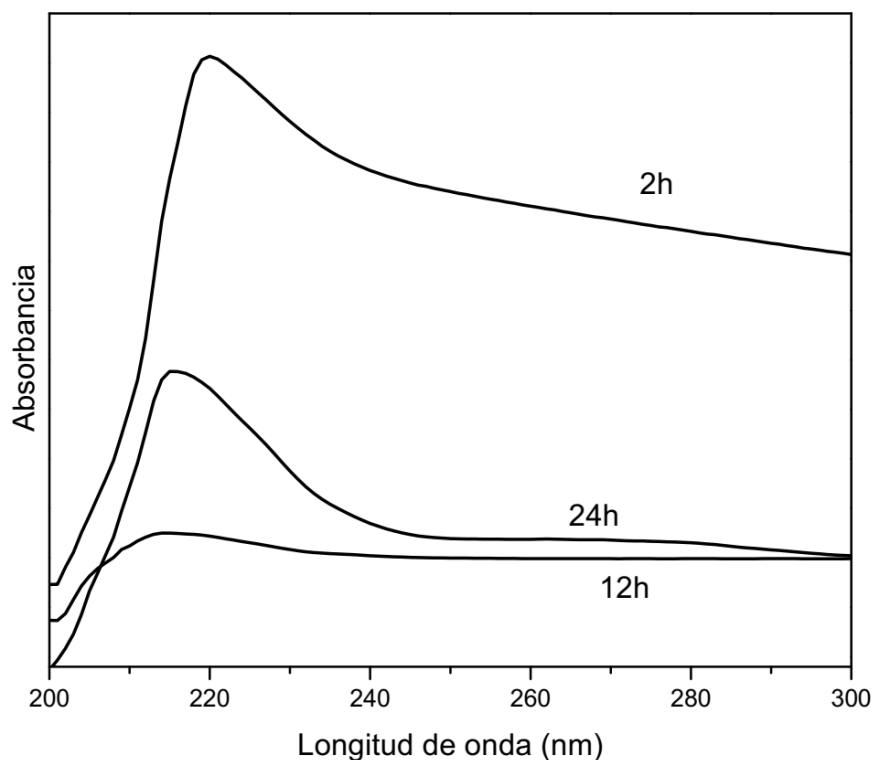


Figura 20 Espectro UV-Vis de  $Y(OH)_3$  a las 2, 12 y 24 horas de reacción

## 4.2. Síntesis híbrida de $Y(OH)_3$

La síntesis híbrida es un novedoso tipo de síntesis ya que, como se mencionó arriba no se ha reportado la unión entre el método hidrotermal y el extracto de *Camellia sinensis*. Ya que en el método anterior el  $Y(OH)_3$  a las 4 horas aún no era 100% puro, por lo que se podrá observar claramente el efecto que tiene la *Camellia sinensis* en el sistema.

La síntesis se llevó a cabo utilizando extracto de té verde dentro del reactor hidrotermal. Se estudió también el uso de acetato de itrio como precursor.

Para realizar las comparaciones de la síntesis híbrida se muestran los resultados a las 4 horas de reacción, ya que en este tiempo se observó que, en la síntesis hidrotermal, aún no se formaba completamente puro el hidróxido de itrio, de acuerdo con los resultados previamente discutidos.

### 4.2.1. Espectroscopia s Infrarrojo (IR)

En la Figura 21 se muestran los espectros infrarrojo de hidróxido de itrio utilizando el método de síntesis híbrida, como se puede observar se presentan las mismas vibraciones que la Figura 14. En los dos espectros se encuentran a  $3612\text{ cm}^{-1}$  la vibración de estiramiento de OH; así mismo, ubicados en  $1515\text{ cm}^{-1}$  y  $1390\text{ cm}^{-1}$ , se pueden identificar las frecuencias de flexión de OH y por ultimo a  $710\text{ cm}^{-1}$  la vibración de flexión de Y-OH.

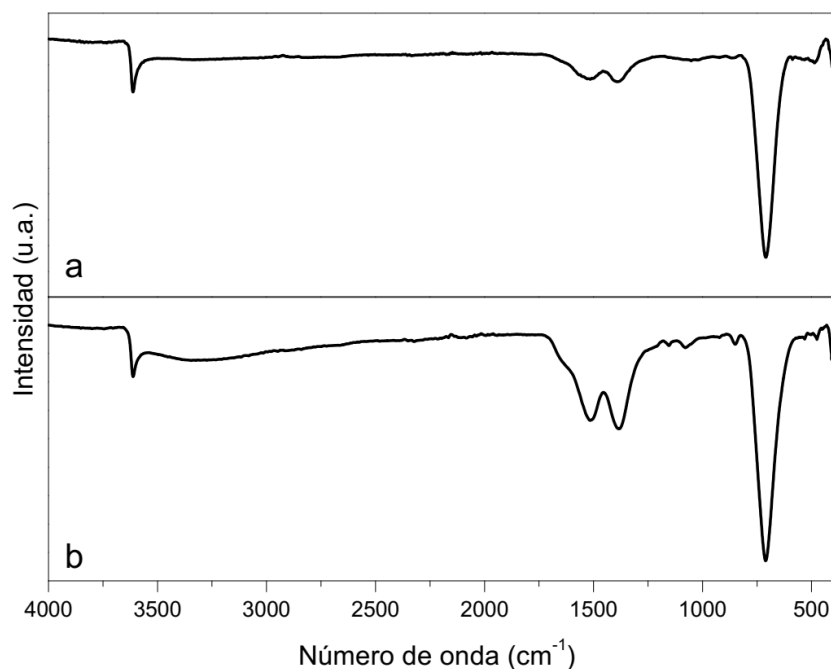


Figura 21 FT-IR de  $Y(OH)_3$  sintetizado por el método híbrido con 4 horas de reacción utilizando (a)  $Y(NO_3)_3$  y (b)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursores

Estos resultados de infrarrojo concuerdan con los resultados a las 4 horas de reacción con el método sin usar *Camellia sinensis* como se observa en la Figura 14 y no presentan cambios significativos.

### 4.2.2. Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

En la Figura 22 se puede observar la comparación entre el método híbrido (izquierda) y el hidrotermal (derecha). Cuando se utiliza acetato de itrio como precursor es evidente el impacto que tiene el extracto de *Camellia sinensis*; cuando apenas lleva 4 horas la reacción,



se observan, en la Figura 22 e, picos (\*) que coinciden con la tarjeta JCPDS No. 01-074-2350 ( $YO(OH)$ ) y cuando se utiliza el extracto (Figura 22 b), solo se observan los picos del  $Y(OH)_3$  (JCPDS No. 01-083-2042). Por otro lado, al utilizar nitrato de itrio como precursor el cambio no es tan evidente, sin embargo, se observan en la Figura 22d picos (°) que coinciden con la tarjeta JCPDS No. 01-085-6279 ( $Y(OH)_2NO_3$ ); se puede apreciar en la Figura 22 a que estos picos desaparecen cuando se utiliza el extracto.

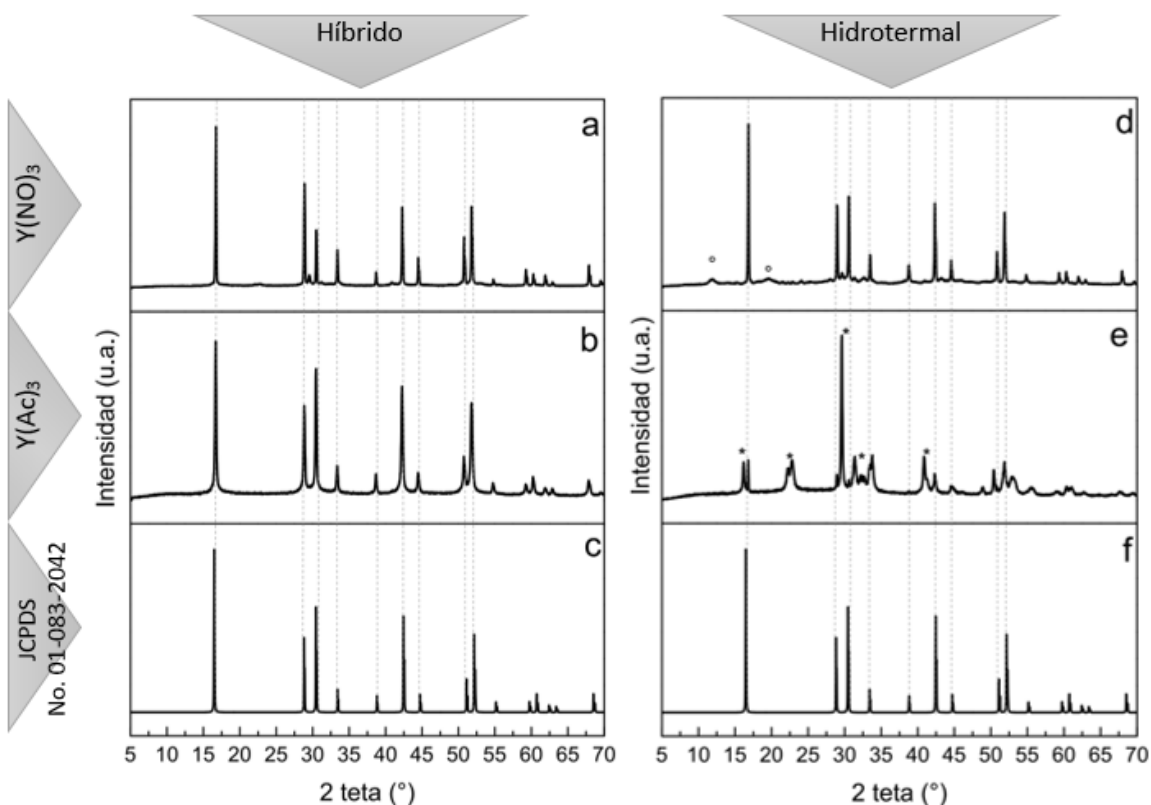


Figura 22 DRX de  $Y(OH)_3$  utilizando el método de síntesis híbrido con 4 horas de reacción utilizando (a)  $Y(NO_3)_3$  y (b)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursores. DRX de  $Y(OH)_3$  utilizando el método hidrotermal con 4 horas de reacción utilizando (d)  $Y(NO_3)_3$  y (e)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursores. (c) y (f) tarjeta JCPDS No. 01-083-2042

### 4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de electrones (EDS)

En las micrografías de hidróxido de itrio obtenido con el método híbrido se observa un cambio evidente cuando se utiliza nitrato de itrio como precursor. Con el mismo tiempo de reacción (4h) sin utilizar *Camellia sinensis*, se observan algunas microbarras (Figura 16b) y material que no tiene forma, en contraste con los resultados obtenidos al utilizar el extracto (Figura 23 b) se observan microbarras y micro semiesferas. Por otro lado, utilizando acetato de itrio como precursor, se forman ovoides de hidróxido de itrio con el método híbrido (Figura 23 a). Sin el extracto de *Camellia sinensis* se observan las microbarras a la par con estructuras semi esféricas de  $YO(OH)$  (Anexo 3), resultado que es consistente con lo observado en DRX.

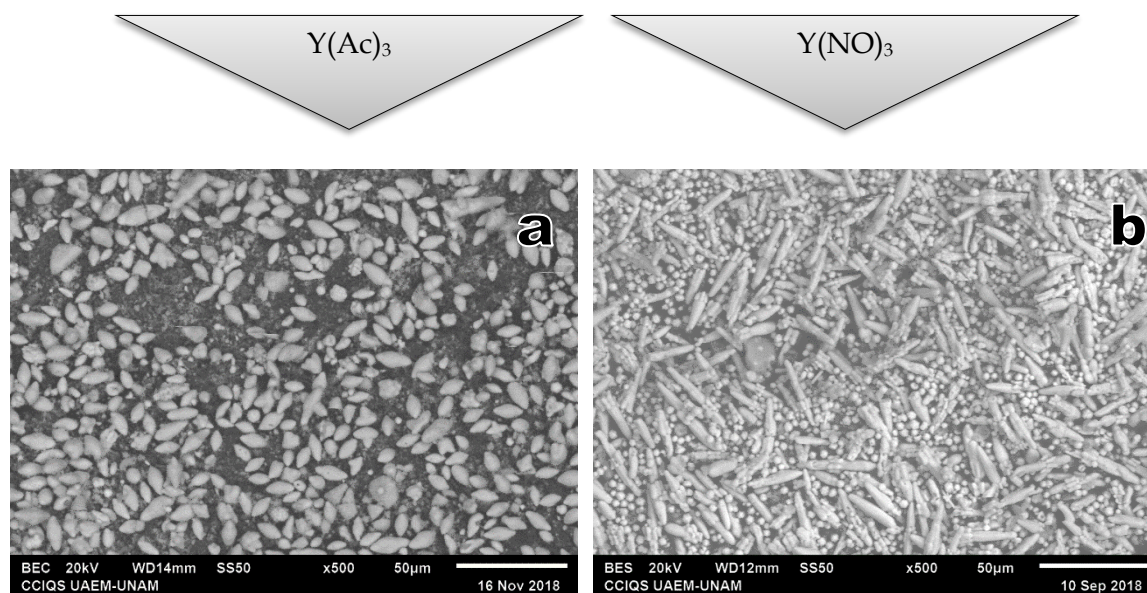


Figura 23 Micrografías SEM de  $Y(OH)_3$  sintetizado con el método híbrido con 4 horas de reacción utilizando (a)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y  $Y(NO_3)_3$  como precursores

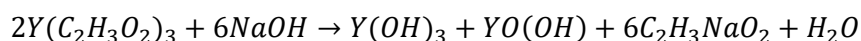
### 4.2.4. ¿Por qué el extracto de *Camellia sinensis* mejora la pureza del hidróxido?

Los componentes del extracto del *Camellia sinensis* juegan un doble papel, como reductores y como pasivantes, ya que tienen compuestos que llevan a cabo la reducción y otros que

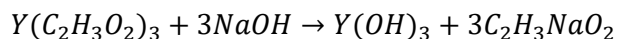


interaccionan con la superficie de las nanopartículas logrando que se estabilicen [41]. Sin embargo, en este sistema el efecto del extracto de la *Camellia sinensis* no es suficiente para reducir los iones de itrio en la síntesis, por lo que se tiene únicamente el efecto pasivante logrando que se establezca el  $Y(OH)_3$  en la reacción.

La reacción que se lleva a cabo utilizando el acetato de itrio como precursor es la siguiente:



Sin embargo, el  $YO(OH)$  necesita más energía para formarse y es menos estable que el hidróxido de itrio, por lo que, cuando se le agrega el extracto de *Camellia sinensis* en la síntesis se favorece la siguiente reacción:



Para la formación de  $YO(OH)$  es necesario que los iones de acetato reaccionen con el etanol presente y se forme acetato de etilo, dejando el ion  $O^{2-}$  en el itrio y formar  $YO(OH)$ . Por lo que, cuando están presentes los polifenoles del extracto en la reacción protegen los iones de itrio para evitar unirse a iones de  $O^{2-}$  y solo se forme el  $Y(OH)_3$ . En la Figura 24 se esquematiza este efecto, las figuras verdes ilustran la materia orgánica proveniente del extracto.

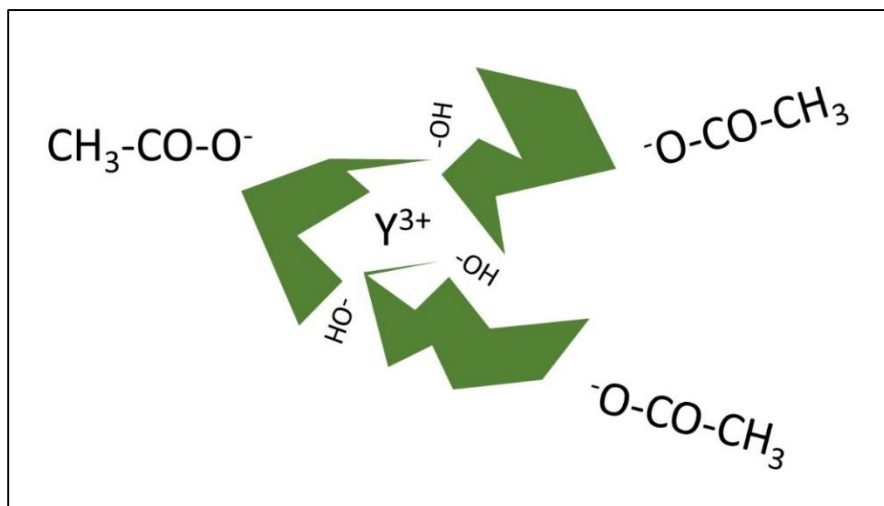


Figura 24 Diagrama de formación de  $Y(OH)_3$  con la materia orgánica del té verde

### 4.3. Síntesis de $Y(OH)_3:Eu^{3+}$

El dopaje con europio se realizó al 5% en peso, durante 4 horas de reacción con el método híbrido ya que estas condiciones fueron las óptimas en las reacciones. También se llevó a cabo el dopaje en el método hidrotermal a 4 horas para comparar los resultados.

#### 4.3.1. Espectroscopia s Infrarrojo (IR) y Raman

Los espectros infrarrojos mostrados en la Figura 25 a, b y d son congruentes con los resultados anteriormente mencionados, sin embargo, cuando se utiliza el acetato de itrio con el método hidrotermal y se dopa con europio, el espectro infrarrojo es ligeramente diferente (Figura 25 c). Puede verse de dicha Figura que la banda a  $3350\text{ cm}^{-1}$  es más ancha que la de la Figura 21 b con las mismas condiciones pero sin dopar, y la banda de la Figura 21 b a  $3612\text{ cm}^{-1}$  no se observa cuando esta dopado.

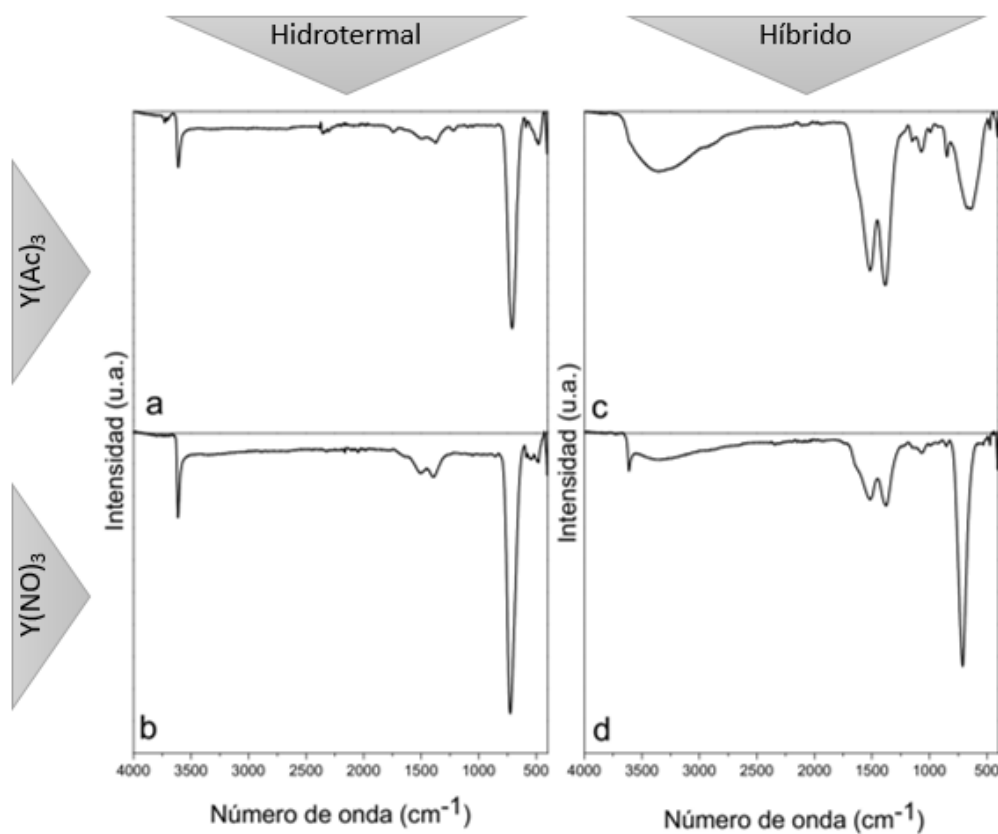


Figura 25 Espectros FT-IR de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el (a,b) método hidrotermal y (c,d) método híbrido utilizando como precursores (a,c)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (b,d)  $Y(NO_3)_3$

Con respecto a los espectros Raman mostrados en la Figura 26, éstos son totalmente diferentes a los espectros mostrados anteriormente; esto se debe a la presencia de europio en el hidróxido. Sin embargo, la muestra preparada con acetato de itrio con el método hidrotermal (Figura 26 c), no presenta el mismo comportamiento que las otras tres muestras.

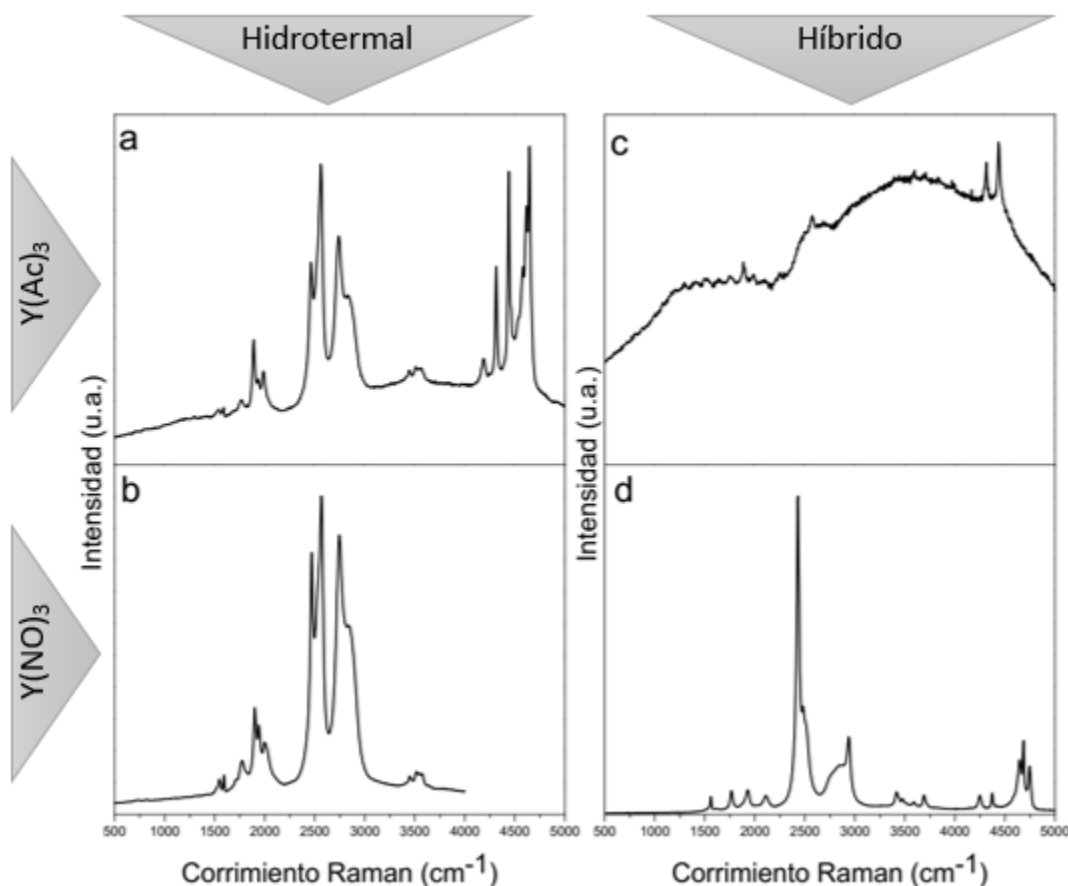


Figura 26 Espectro Raman de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado por el método (a,b) hidrotermal e (c,d) híbrido utilizando como precursor (a,c)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (b,d)  $Y(NO_3)_3$

#### 4.3.2. Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

Los patrones de difracción de la Figura 27 a, b, y d, son congruentes con los patrones de hidróxido de itrio mostrados anteriormente. Por el otro lado, en la Figura 27 c es evidente la presencia de material amorfo.

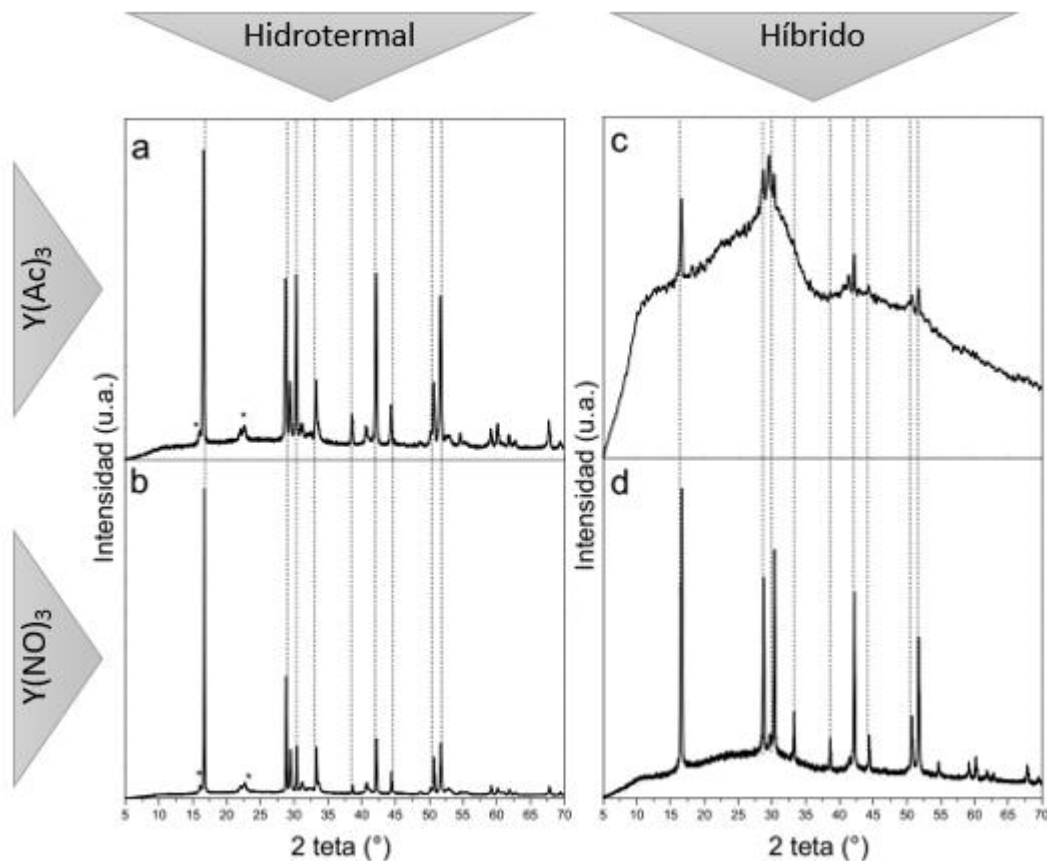


Figura 27 Patrones de difracción de Rayos X de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado por el método (a,b) hidrotermal e (c,d) híbrido utilizando como precursor (a,c)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (b,d)  $Y(NO_3)_3$  (Las líneas punteadas se refieren a la fase hexagonal de  $Y(OH)_3$ )

Comparando los resultados de los espectros IR y Raman, con el patrón de difracción de rayos X de la muestra sintetizada con el método híbrido y utilizando acetato de itrio como precursor, es evidente que esta muestra no tiene las características deseadas, al ser dopada con europio y utilizar el extracto de *Camellia sinensis* se observa un efecto negativo.

### 4.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de electrones (EDS)

Se puede observar en la Figura 28 a y b las barras de hidróxido de itrio y las semiesferas de  $YO(OH)$ , resultados que son congruentes con los DRX de la Figura 27. En la Figura 28 c se ve material sin forma, esta es la muestra sintetizada por el método híbrido utilizando acetato

de itrio como precursor. De igual forma que en las técnicas arriba mencionadas esta muestra no tiene las características morfológicas deseadas. En la Figura 28 d, se observa el hidróxido de itrio en forma de ovoides junto con material amorfo que también se observa en el patrón de difracción como fondo o background (Figura 27 d).

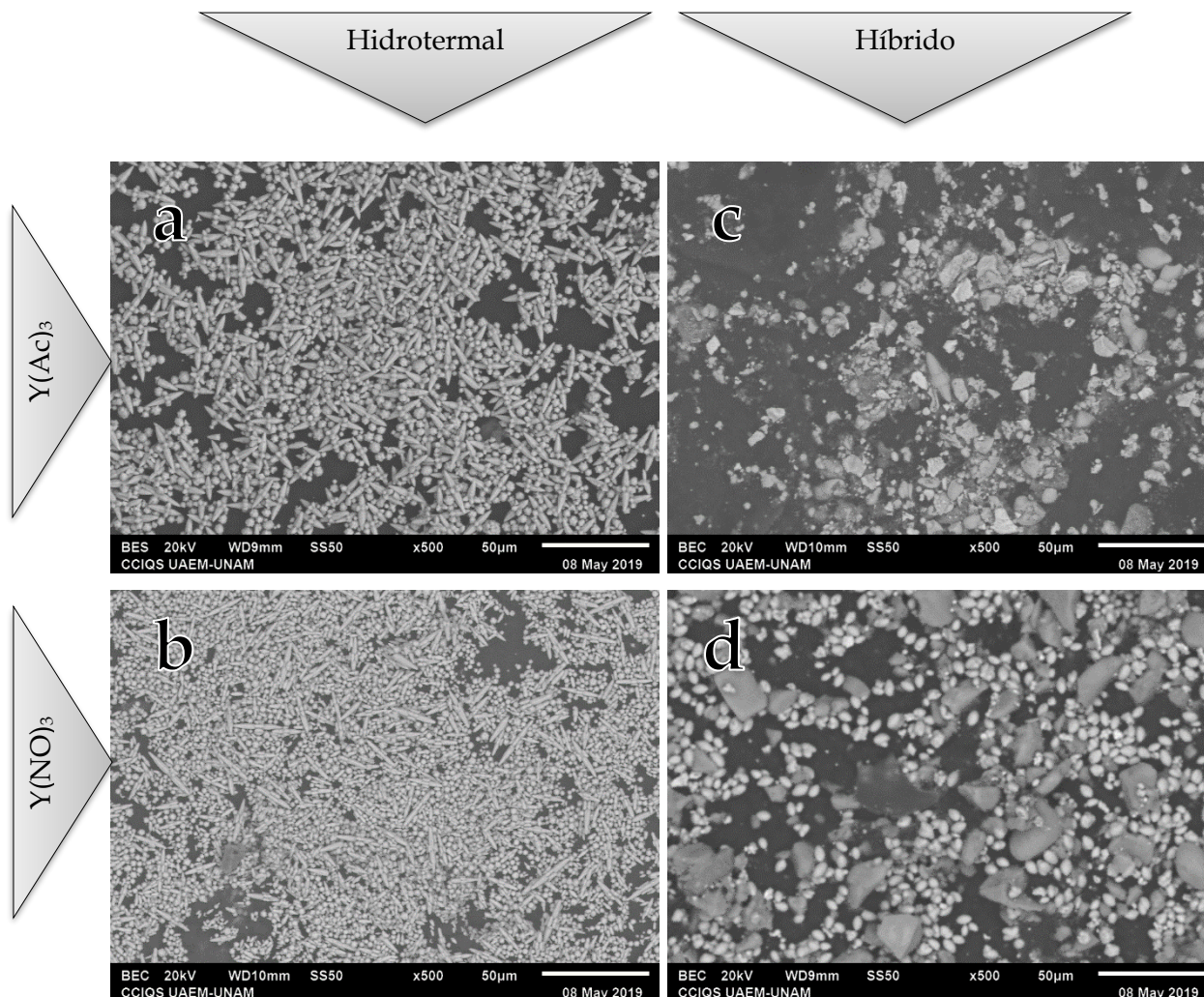


Figura 28 Micrografías de SEM de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado por el método (a,b) hidrotermal e (c,d) híbrido utilizando como precursor (a,c)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (b,d)  $Y(NO_3)_3$

En la Figura 29 y Figura 31 se muestran los mapeos elementales de las muestras preparadas con el método hidrotermal, se puede observar en los dos, la distribución que tiene el europio en las muestras, así como la presencia del itrio y oxígeno. En la Figura 30 y Figura 32 se muestra un análisis EDS en línea sobre una barra de hidróxido de itrio en las gráficas se



aprecia el aumento en la intensidad donde se encuentra la barra de los elementos presentes: itrio, oxígeno y europio.

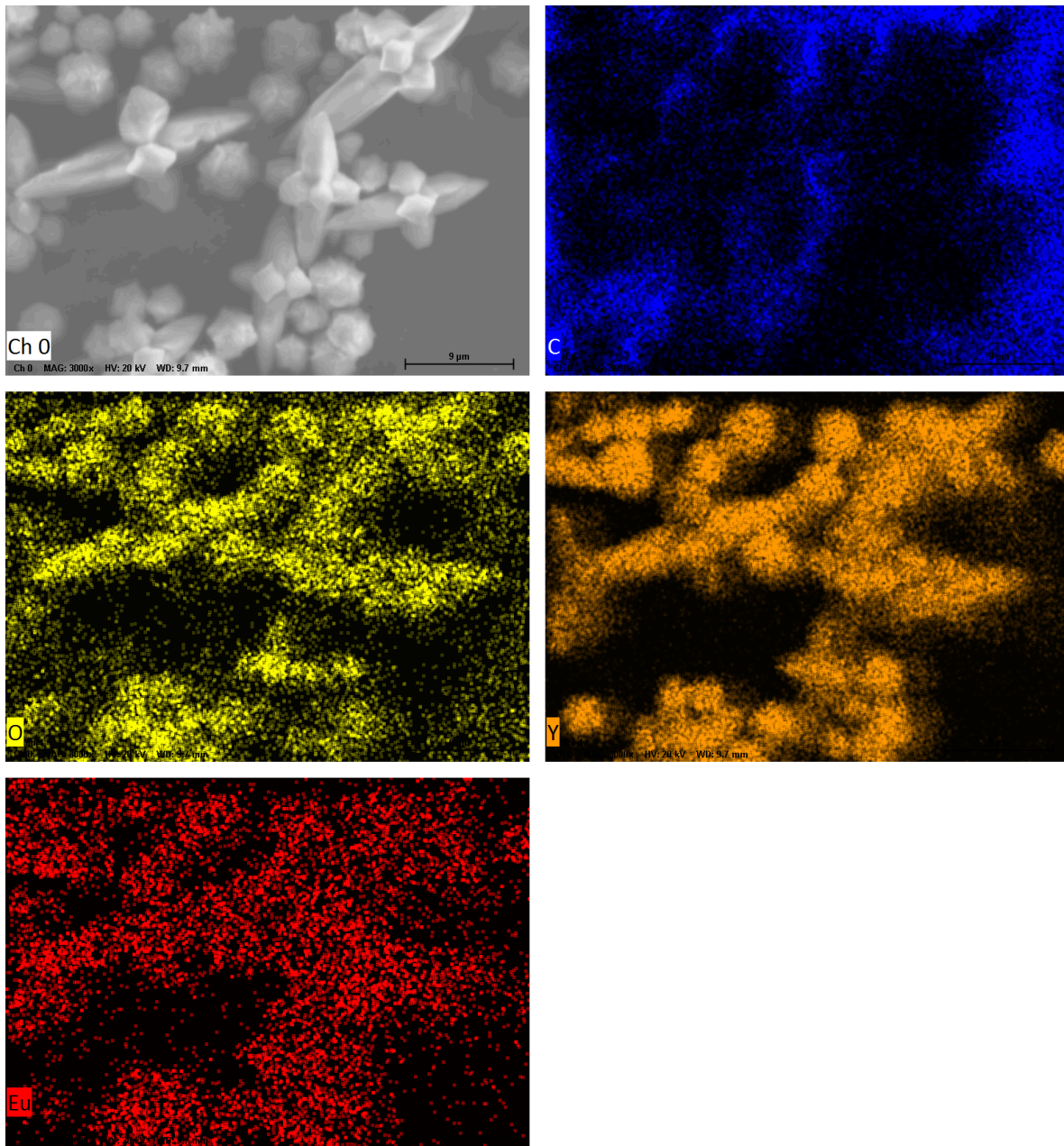


Figura 29 Mapeo EDS de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal utilizando  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursor

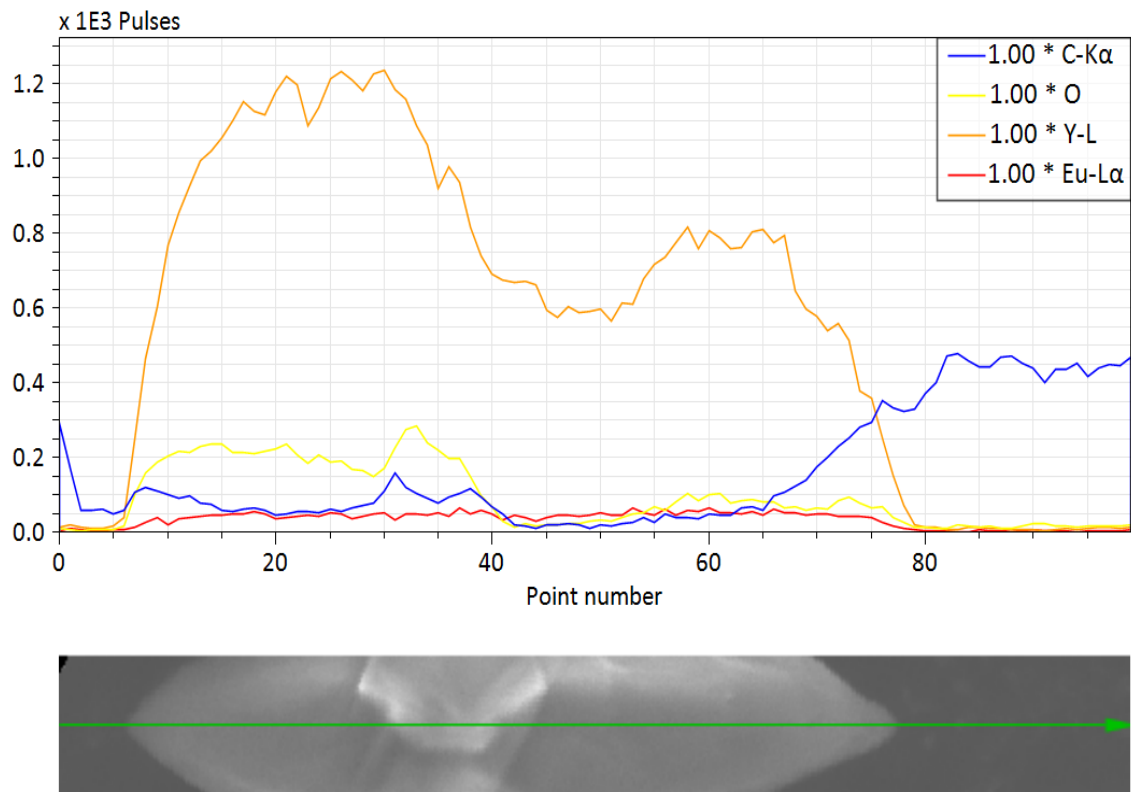


Figura 30 Line scan de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal utilizando  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursor

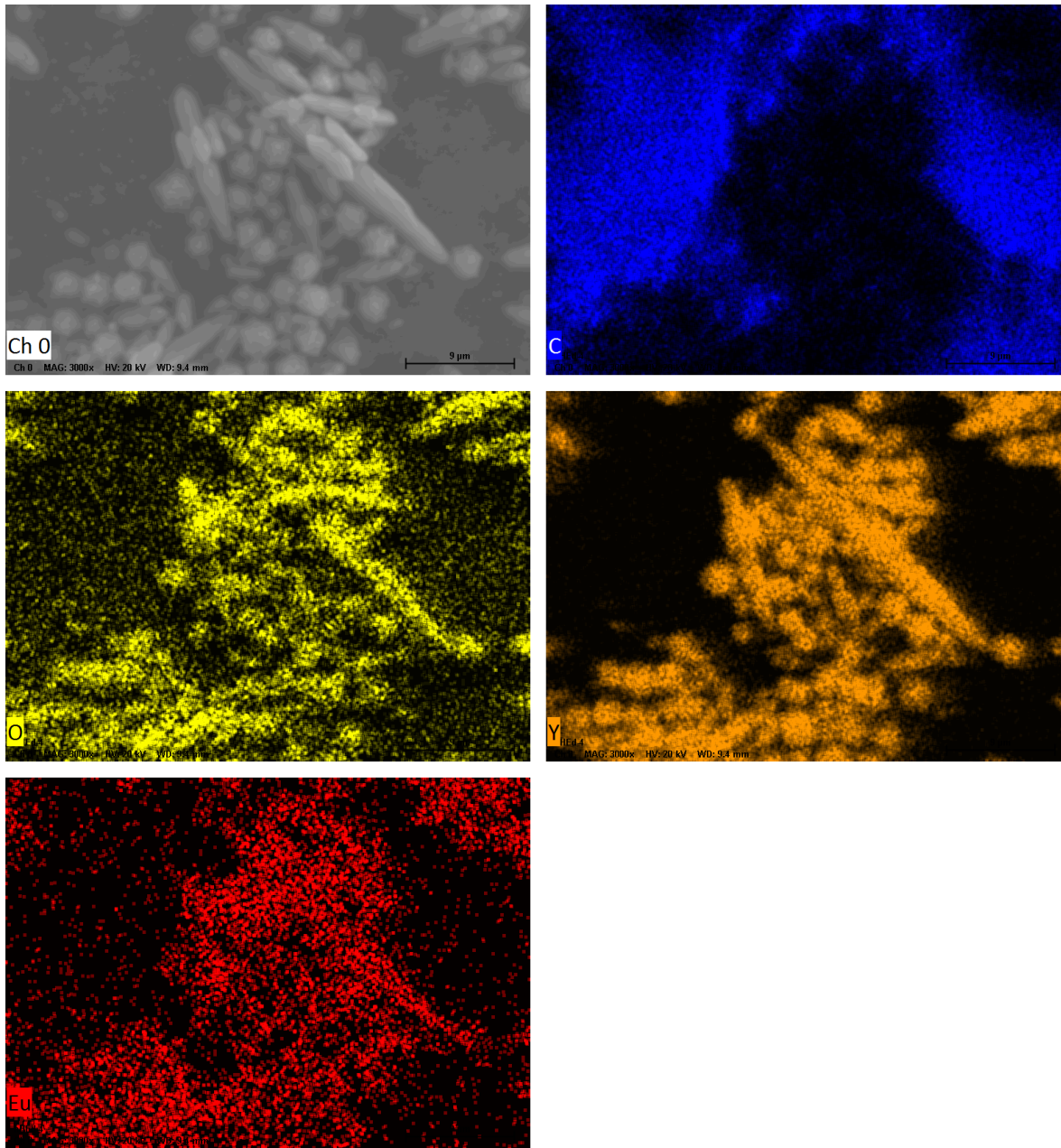


Figura 31 Mapeo EDS de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal utilizando  $Y(NO_3)_3$  como precursor

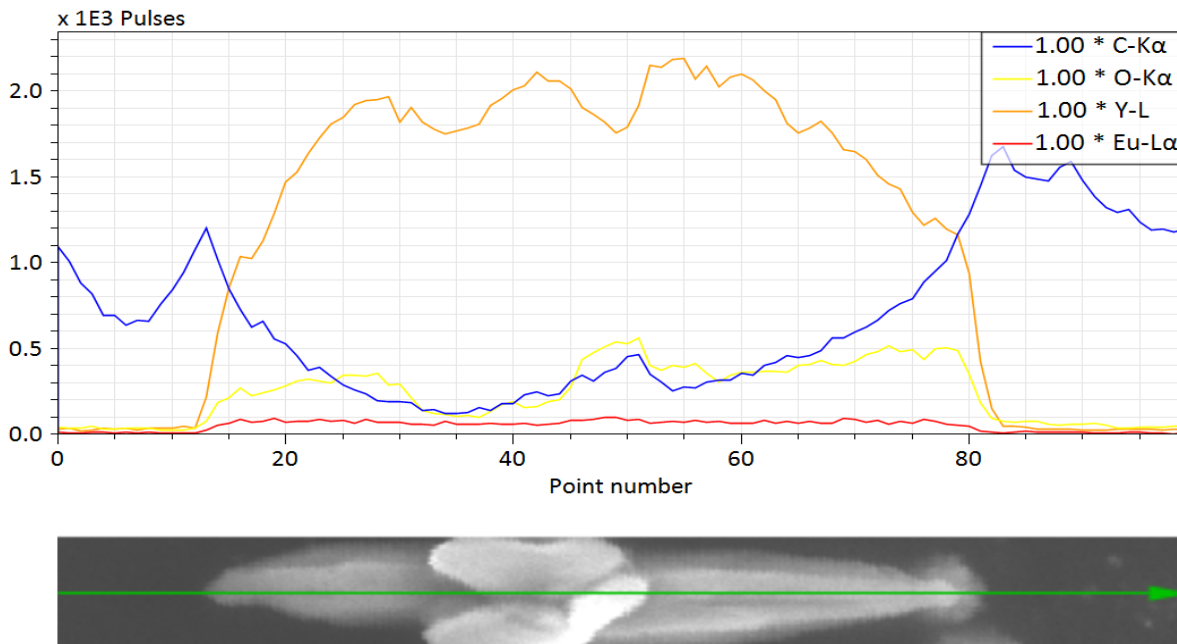


Figura 32 Line scan de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal utilizando  $Y(NO_3)_3$  como precursor

En la Tabla 13 se observa el porcentaje en peso de Europio para las 4 muestras, donde se observa que para las dos muestras sintetizadas utilizando nitrato y acetato por el método hidrotermal, se tiene un valor cercano al 5%, con una desviación estándar baja. No obstante, para la muestra preparada utilizando acetato de itrio como precursor y la síntesis híbrida este tiene un porcentaje de europio del 7.11% con una desviación de 7, esto indica que el Europio no está distribuido uniformemente en toda la muestra, se puede apreciar este efecto en la micrografía del Anexo 4.

Tabla 13 Porcentaje en masa de europio obtenido por EDS

Precursor	Síntesis	% w Eu	$\sigma$
$Y(C_2H_3O_2)_3$	Hidrotermal	5.98	2
$Y(C_2H_3O_2)_3$	Híbrida	7.11	7
$Y(NO_3)_3$	Hidrotermal	5.24	1
$Y(NO_3)_3$	Híbrida	4.29	3



#### 4.3.4. Espectroscopia UV-Vis

Se utilizó la ecuación Kubelka-Munk para obtener la función  $F(R)$  utilizando la Reflectancia [108]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Y se graficó la función  $F(R)$  para las muestras de hidróxido de itrio dopado y sin dopar con las condiciones de este capítulo (Figura 33).

Para calcular la energía de banda prohibida del hidróxido de itrio obtenido se utilizó la siguiente modificación:

$$[F(R)hv]^2 = A(hv - E_g)^n$$

Donde,  $R$  es la reflectancia de la muestra,  $hv$  representa la energía del fotón,  $A$  es una constante de proporción y  $E_g$  es la energía de banda prohibida. En la ecuación,  $n$  es 1 para transiciones directas permitidas,  $n=2$  para materiales no metálicos,  $n=3$  para transiciones indirectas prohibidas,  $n=4$  para transiciones indirectas permitidas y  $n=6$  para transiciones indirectas prohibidas [109]. Aquí la función Kubelka Munk se ajusta mejor para  $n=1$  y se grafica  $[F(R)hv]^2$  en función de la energía de fotón (Figura 34 y Figura 35), extrapolando la región lineal de la gráfica, se determinó cada energía de banda prohibida para cada muestra (como se observan en la Figura 34 y Figura 35).

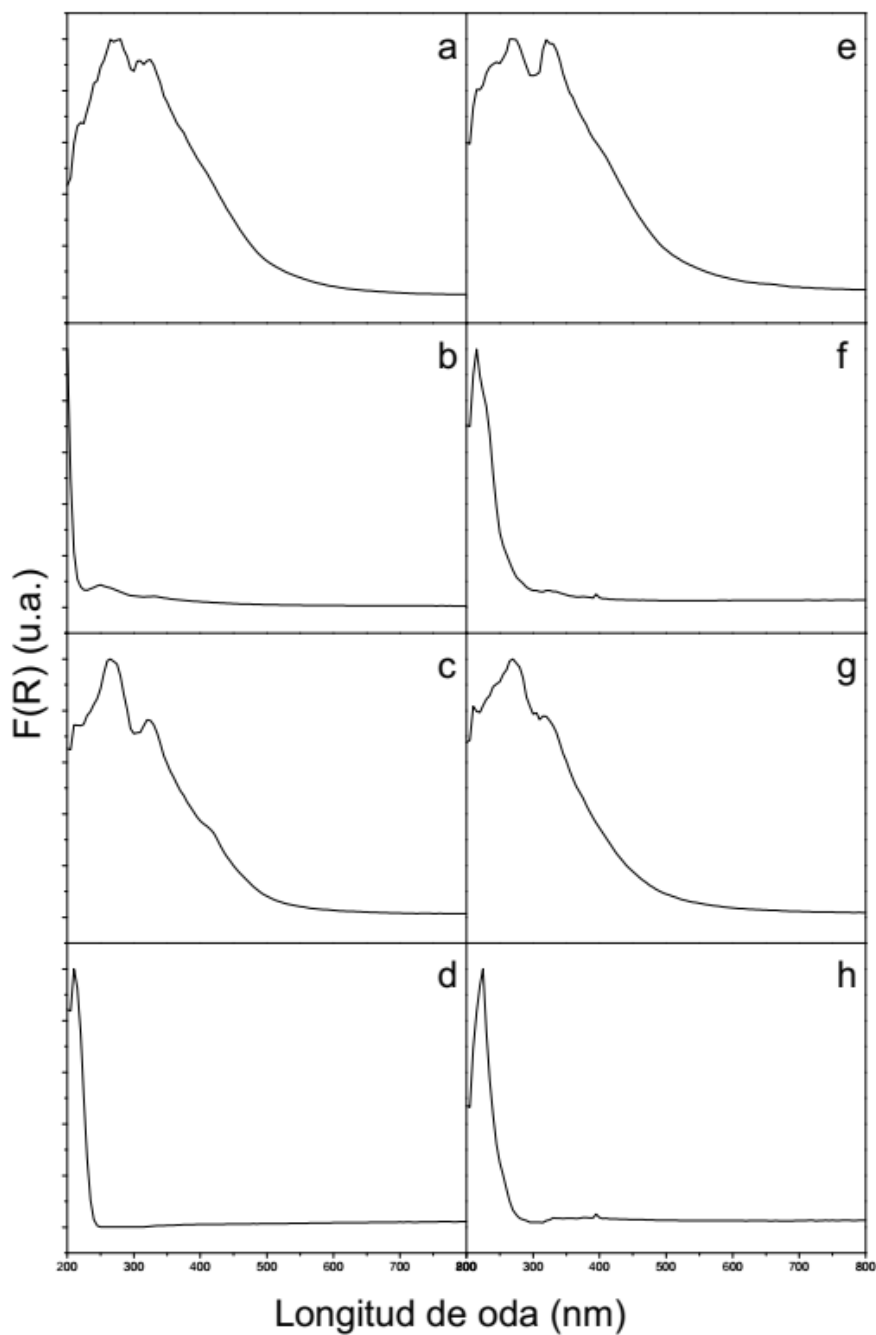


Figura 33 Espectro de reflectancia difusa en función de la longitud de onda de (a,b,c,d)  $Y(OH)_3$  y (e,f,g,h)  $Y(OH)_3:Eu^{3+}$  sintetizados con el método (b,f,d,h) hidrotermal e (a,e,c,g) híbrido utilizando (a,b,e,f)  $Y(C_2H_3O_2)_3$  y (c,d,g,h)  $Y(NO_3)_3$  como precursor

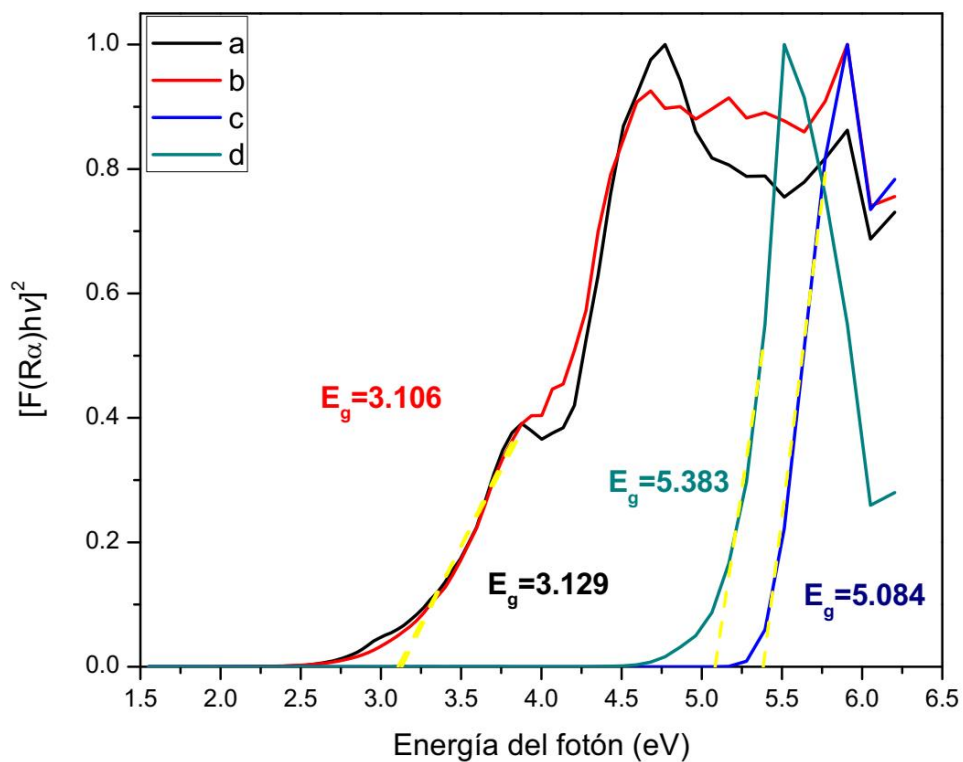


Figura 34  $[F(R_\alpha)hv]^2$  en función de la energía del fotón para la determinación del band gap de (a,c)  $Y(OH)_3$  y (b,d)  $Y(OH)_3:Eu^{3+}$  sintetizado por el método (c,d) hidrotermal e (a,b) híbrido utilizando  $Y(NO_3)_3$  como precursor

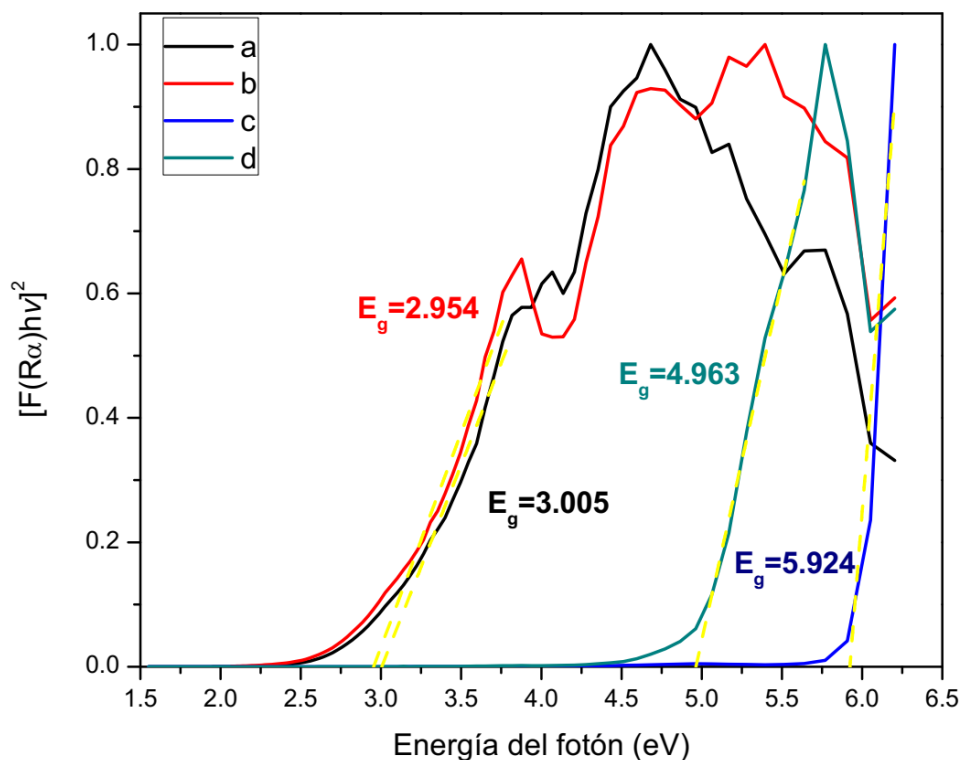


Figura 35  $[F(R_\alpha)h\nu]^2$  en función de la energía del fotón para la determinación del band gap de (a,c)  $Y(OH)_3$  y (b,d)  $Y(OH)_3:Eu^{3+}$  sintetizado por el método (c,d) hidrotermal e (a,b) híbrido utilizando  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursor

En la Figura 34 y Figura 35 se puede observar que la energía de banda prohibida es menor cuando se utiliza extracto de té verde en la reacción este cambio se puede atribuir a la cristalinidad que presenta el material [110]. También se observa que la energía de banda prohibida aumenta cuando el hidróxido de itrio está dopado con europio, esto se debe al movimiento gradual de la banda de conducción del hidróxido por encima del primer estado excitado de  $Eu^{3+}$ . Los iones de  $Eu^{3+}$  que se incorporan a la red e interactúan con los electrones de la banda de conducción del  $Y(OH)_3$ , lo que resulta en una mayor transferencia de energía de los iones del hidróxido a los de  $Eu^{3+}$ . Sin embargo, se han reportado comportamientos opuestos, por lo que estas diferencias de energía dependen en gran medida de la diferencia

de los radios iónicos del dopante y del huésped, así como la naturaleza química de los dopantes [111].

#### 4.3.5. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron con un equipo Raman. Se colocó una gota de cada muestra en un portaobjetos, se excitaron las muestras con una lámpara UV de 254 nm y se midió a través del objetivo 10x la intensidad luminiscente de cada muestra cómo se esquematiza en la Figura 36; para poder obtener estas mediciones se removi6 del equipo Raman el filtro Edge.

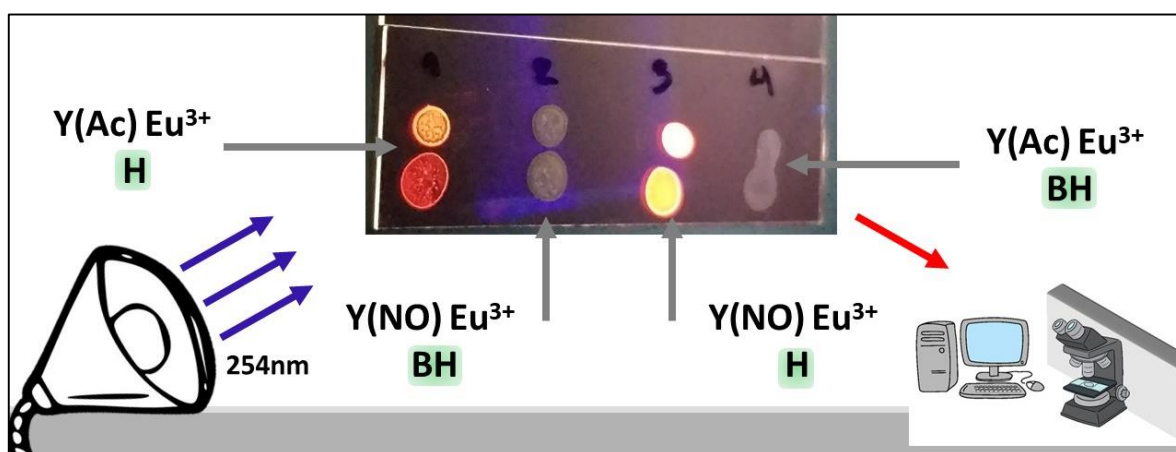


Figura 36 Diagrama de la medición de micro fotoluminiscencia de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$

En la Figura 36 se observa que las muestras 1 y 3 presentan una obvia luminiscencia, por otro lado las sintetizadas por el método híbrido (muestras 2 y 4) no presentan luminiscencia. En la Figura 37 se presentan los espectros obtenidos del hidróxido de itrio dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método hidrotermal. Los picos localizados en 616 nm (emisión en el rojo) y en 596 nm (emisión en el naranja) corresponden a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  respectivamente. La presencia de la banda de emisión a 580 nm corresponde a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , e indica un ambiente químico sin un centro de inversión [112]. En la Figura 37 también se señalan las transiciones del ion  $Eu^{3+}$  en 650 y 700 nm correspondiente a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  [111].

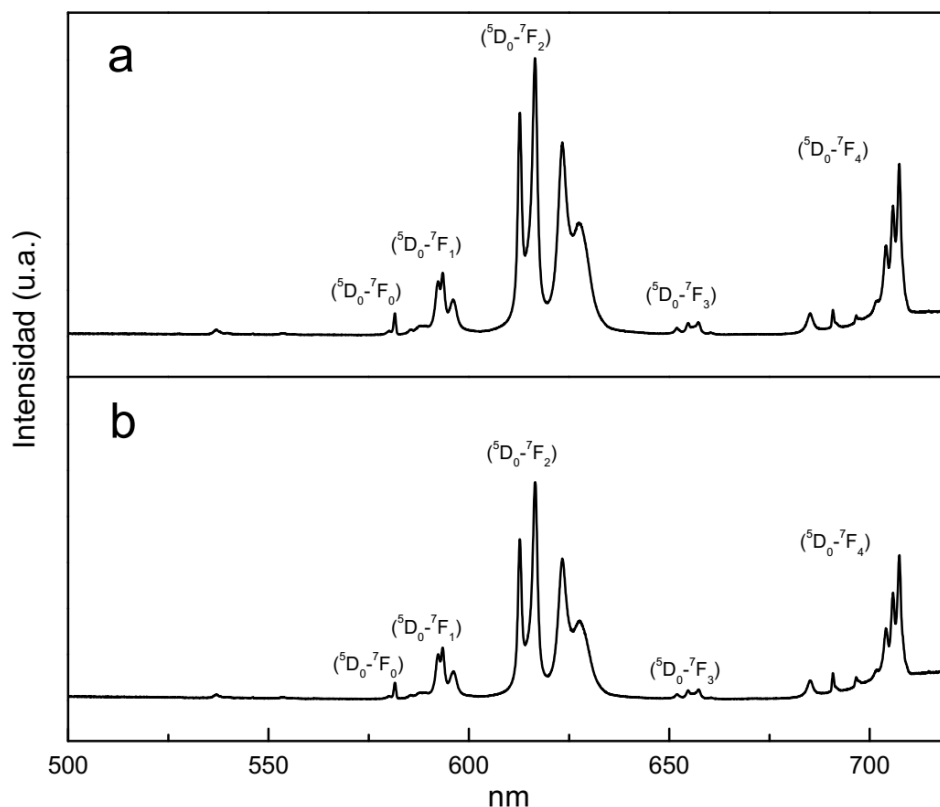


Figura 37 Espectro de micro fotoluminiscencia de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  después de la excitación con 254 nm utilizando como precursor (a)  $Y(NO_3)_3$  y (b)  $Y(C_2H_3O_2)_3$

#### 4.3.6. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X

En la Figura 38 se muestra el espectro XPS de las muestras de hidróxido de itrio dopado con Europio al 5% en peso con las señales de O 1s, Y 3d y Eu 3d centradas en las energías de enlace a 531, 160 y 1134 eV respectivamente.

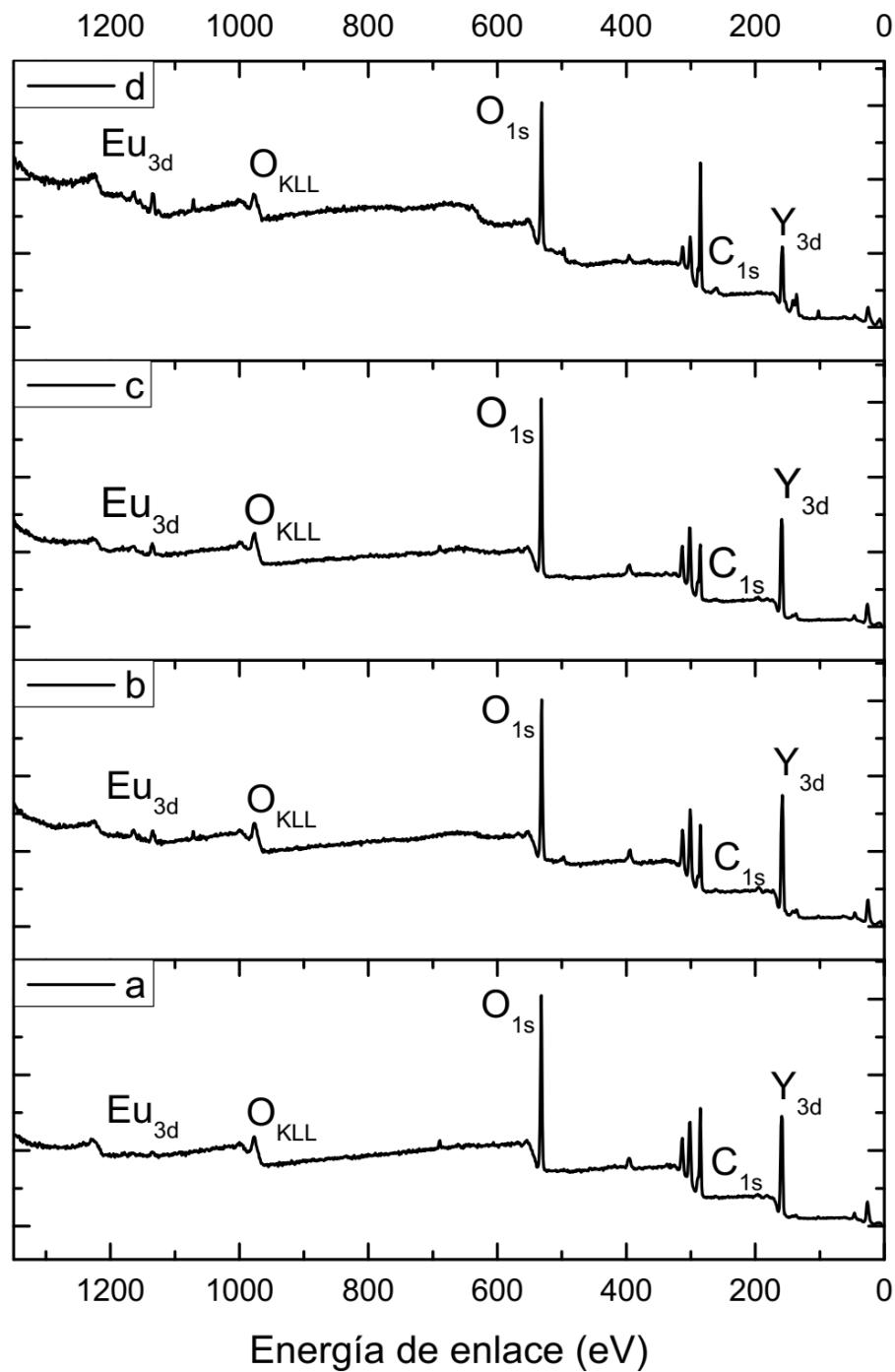


Figura 38 Espectro XPS del  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  al 5% en peso con las señales de  $Eu$  (3d),  $O$  (1s) e  $Y$ (3d). (a,c) Sintetizada por el método híbrido utilizando como precursor (a,b)  $Y(NO_3)_3$  y (c,d)  $Y(C_2H_3O_2)_3$

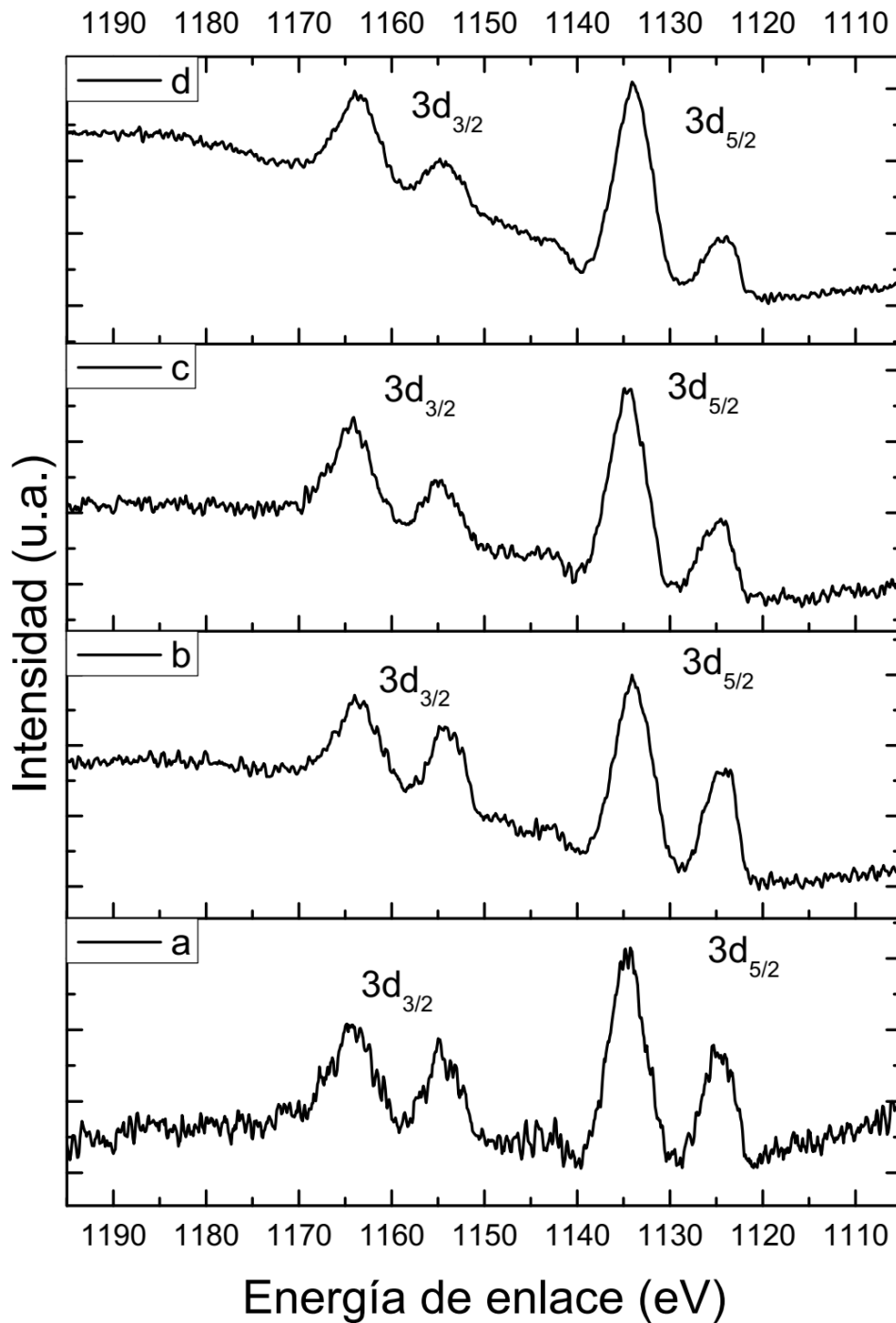


Figura 39 Señales XPS de los iones de Europio dopados en  $Y(OH)_3$ . (a,c) Sintetizada por el método híbrido utilizando como precursor (a,b)  $Y(NO_3)_3$  y (c,d)  $Y(C_2H_3O_2)_3$



Tabla 14 Tabla de valores de Energía de Enlace de los picos  $Eu\ 3d_{5/2}$  y  $Eu\ 3d_{3/2}$

Muestras	Síntesis/ Precursor	Eu <sub>3d5/2</sub>		Satellite shake-down de Eu <sub>3d5/2</sub>		Eu <sub>3d3/2</sub>		Satellite shake-down de Eu <sub>3d3/2</sub>		$\Delta(Eu_{3d5/2} - Eu_{3d3/2})$	$\Delta(Eu_{3d5/2} - SD\ Eu_{3d5/2})$
		EE (eV)	FWHM (eV)	EE (eV)	FWHM (eV)	EE (eV)	FWHM (eV)	EE (eV)	FWHM (eV)	(eV)	(eV)
a	BH/ Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1134.61	4.51	1124.78	3.91	1164.46	5.77	1154.59	4.09	29.85	9.83
b	H/ Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1133.89	4.53	1124.45	3.72	1163.38	5.77	1153.77	4.81	29.49	9.44
c	BH/ Y(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1134.53	4.56	1124.93	4.15	1164.14	5.77	1154.58	4.81	29.61	9.60
d	H/ Y(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1133.89	4.49	1124.47	4.05	1163.16	5.77	1154.08	5.77	29.27	9.42

EE: energía de enlace. FWHM: Ancho a la altura media.

Se llevaron a cabo los análisis XPS para estudiar el ambiente químico del Eu, así como la interacción de este con las biomoléculas de té verde. En la Tabla 14 se muestran los valores de energía de enlace en eV para las cuatro muestras. El ancho a la altura media de las muestras corresponden al FWHM reportado [113], por lo que en cada muestra solo se tiene una especie de europio. Las diferencias entre el primer y segundo pico de  $Eu\ 3d_{5/2}$   $\Delta(Eu_{3d5/2} - SD\ Eu_{3d5/2})$ , corresponden al pico shake-down característico de los lantánidos [114]. De acuerdo a los desplazamientos que hay entre las muestras b, d y a, c (Biosíntesis-Hidrotermal e Hidrotermal) la señal se desplaza a mayor energía (1134.61 y 1134.53 eV) en el  $Y(OH)_3$  sintetizado con té verde, por lo que cuesta más trabajo sacar un e<sup>-</sup> del europio, esto se debe a que el europio es secuestrado por las biomoléculas del té lo que explica por qué el hidróxido no presenta fluorescencia (Figura 36); Conforme aumenta la electronegatividad de los compuestos a los que se une el Europio, la energía de enlace en el pico de  $Eu\ 3d_{5/2}$  aumenta [114]. El extracto de té verde propicia la pureza del  $Y(OH)_3$  a menor tiempo como ya se mostró en la Figura 22, sin embargo, al buscar sustituir iones de Y por Eu las biomoléculas presentes en el té verde tampoco permiten este intercambio. En



las muestras sin té verde (b y d) la señal de  $Eu^{3+}$  se registró en 1133.89 eV, por lo que el europio si esta interactuando con los iones OH del hidróxido [114] , lo cual fundamenta por qué estas muestras si presentan fluorescencia. También es evidente que no hay señales del precursor de europio ya que esta señal está en 1136.40 eV [114] y no se observa ninguna señal ahí.



# CAPÍTULO 5

# CONCLUSIONES

SEI 20kV WD12mm SS50 x5,000 5µm  
CCIOS UAEM-UNAM 15 Aug 2018



## Capítulo 5: Conclusiones

Al finalizar la parte experimental, la caracterización y la interpretación de los resultados obtenidos, los diferentes métodos y variables permitieron concluir lo siguiente:

Se obtuvieron las condiciones óptimas para sintetizar  $Y(OH)_3$  con el método hidrotermal, con 12 horas de reacción se obtuvo el hidróxido puro y cristalino. Conforme aumentó el tiempo de reacción también aumento el tamaño de las micro barras.

Se desarrolló un nuevo método de síntesis utilizando las ventajas del método hidrotermal y agregándole ciertos beneficios que otorga el extracto de té verde (*Camellia sinensis*). Se demostró que con un menor tiempo de reacción (4h) se obtiene hidróxido de itrio puro y cristalino. Obteniendo diferentes morfologías micro barras y micro ovoides, con los dos precursores utilizados  $Y(NO_3)_3$  y  $Y(C_2H_3O_2)_3$  en combinación con el extracto.

Debido a que el hidróxido de itrio no ha sido ampliamente estudiado, se logró realizar un estudio amplio, abarcando diferentes técnicas de caracterización, algunas teniendo solo una referencia dentro de los artículos. Estas técnicas logran relacionar la estructura cristalina del hidróxido con las vibraciones de la molécula, la morfología, energía de banda prohibida y luminiscencia.

Considerando lo anterior, la hipótesis propuesta “Variando el precursor de  $Y(OH)_3$  y el tiempo de reacción se obtendrán diferentes morfologías y tamaños de partículas. Y al utilizar extracto de *Camellia sinensis* se obtendrá  $Y(OH)_3$  con mayor pureza y cristalinidad a un menor tiempo de reacción”, resultó acertada.

También se obtuvo hidróxido de itrio dopado con  $Eu^{3+}$  que de la misma manera se caracterizó con diversas técnicas, pudiendo compararse las características que le agrega el europio. Sin embargo, al sintetizarlo con el método híbrido las características luminiscentes disminuyeron dada la materia orgánica que permanece en las muestras.



Gracias a los análisis XPS se logró estudiar por qué el  $Y(OH)_3$  dopado con europio sintetizado con el extracto de té verde no se obtuvo luminiscencia.



## Bibliografía

- [1] W. F. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, Cuarta. The McGraw-Hill, 2006.
- [2] F. Rodríguez, J. Bermúdez, and C. Salazar, "Física y Ciencia de Materiales," *Benemerita Universidad Autonoma de Puebla*, 2010. [Online]. Available: [http://www.ifuap.buap.mx/virtual\\_rev/documentos/libro.pdf](http://www.ifuap.buap.mx/virtual_rev/documentos/libro.pdf). [Accessed: 14-Mar-2019].
- [3] A. Kopp, A. Carlos, P. Bergmann, and F. A. Berutti, *Novel of Nanostructured Characterization Synthesis and Materials*. Nueva York: Springer, 2013.
- [4] R. Yoshioka, M. Kinoshita, and I. Scott, "Materials," in *Molten Salt Reactors and Thorium Energy*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2017, pp. 189–207.
- [5] D. Brandon and W. D. Kaplan, *Microestructural Characterization of Materials*. Jhon Wiley & Sons, 1999.
- [6] X. Niu, "Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of the Monodisperse Spindle-Shaped  $CeO_2$  Microstructures," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 92, no. 4, pp. 768–771, 2018.
- [7] Y. Wu, D. Wang, and Y. Li, "Understanding of the major reactions in solution synthesis of functional nanomaterials," *Sci. China Mater.*, vol. 59, no. 11, pp. 938–996, 2016.
- [8] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012.
- [9] T. T. Cebada, "Nanoquímica y nanotecnología: nuevos materiales, polímeros y máquinas moleculares," *Simp. Int. sobre NANOQUÍMICA MÁQUINAS Y Sist. Supramol.*, pp. 16–21, 2002.
- [10] G. Nazeruddin, S. Prasad, Y. Shaikh, and N. Prasad, "A Brief Review: Science at Nanoscale," *Int. J. Nanomater. nanostructures*, vol. 1, no. 1, pp. 16–32, 2015.
- [11] E. Mosquera, N. Rosas, A. Debut, and V. H. Guerrero, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de sol-gel," *Rev. Politécnica*, vol. 36, no. 3, p. 7, 2015.



- [12] C. P. P. Jr and F. J. Owens, "Introducción a la Nanotecnología," p. 300, 2007.
- [13] V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, "Chapter 7," in *Green Processes for Nanotechnology: From Inorganic to Bioinspired Nanomaterials*, 2015, pp. v-vi.
- [14] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: Past, present and future," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 7, pp. 2085-2103, 2008.
- [15] A. Garrido Hernandez, "Síntesis De Nanopartículas De  $BaTiO_3:Yb^{3+}$  Por El Método Hidrotermal," Tesis de Maestría en Tecnología Avanzada en el Instituto Politécnico Nacional, 2010.
- [16] N. Torres, A. Vilchis, M. Yacamán, V. Varela, and N. Torres Gómez, "Nanoestructuras Híbridas  $Fe_3O_4-Ag-Y_2O_3:Eu^{3+}$ : Evaluación de sus propiedades físicas y su posible aplicación en sensado," Universidad Autónoma del Estado de México, 2017.
- [17] K. Byrappa, N. Keerthiraj, and S. M. Byrappa, *Hydrothermal Growth of Crystals-Design and Processing*, Second Edi., vol. 2. Elsevier B.V., 2014.
- [18] V. Ahluwalia, J. Kumar, R. Sisodia, N. A. Shakil, and S. Walia, "Green synthesis of silver nanoparticles by *Trichoderma harzianum* and their bio-efficacy evaluation against *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumonia*," *Ind. Crops Prod.*, 2014.
- [19] D. Mandal, M. E. Bolander, D. Mukhopadhyay, G. Sarkar, and P. Mukherjee, "The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 69, no. 5, pp. 485-492, 2006.
- [20] P. Mukherjee *et al.*, "Green synthesis of highly stabilized nanocrystalline silver particles by a non-pathogenic and agriculturally important {fungusT}. *asperellum*," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 7, p. 75103, 2008.
- [21] H. Bar, D. K. Bhui, G. P. Sahoo, P. Sarkar, S. Pyne, and A. Misra, "Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Jatropha curcas*," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 348, no. 1-3, pp. 212-216, 2009.
- [22] K. Quester, M. Avalos-Borja, and E. Castro-Longoria, "Biosynthesis and microscopic study of metallic nanoparticles," *Micron*, vol. 54-55, pp. 1-27, 2013.
- [23] S. Ahmed, M. Ahmad, B. L. Swami, and S. Ikram, "A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise," *Journal of Advanced Research*. 2016.



- [24] J. B. Prasanna Kumar *et al.*, "Green synthesis of  $Y_2O_3:Dy^{3+}$  nanophosphor with enhanced photocatalytic activity," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 149, pp. 687-697, 2015.
- [25] D. Nath and P. Banerjee, "Green nanotechnology - A new hope for medical biology," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 36, no. 3, pp. 997-1014, 2013.
- [26] E. Primo, *Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria*. Barcelona: Reverté, 1996.
- [27] O. J. J. Nava *et al.*, "Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles," *J. Mol. Struct.*, 2017.
- [28] S. Pourbeyram, R. Bayrami, and H. Dadkhah, "Green synthesis and characterization of ultrafine copper oxide reduced graphene oxide (CuO/rGO) nanocomposite," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2017.
- [29] H. R. Rajabi, R. Naghiha, M. Kheirizadeh, H. Sadatfaraji, A. Mirzaei, and Z. M. Alvand, "Microwave assisted extraction as an efficient approach for biosynthesis of zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and biological properties," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 78, pp. 1109-1118, 2017.
- [30] A. S. Prasad, "Green synthesis of nanocrystalline manganese (II, III) oxide," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2017.
- [31] S. K. Kannan and M. Sundrarajan, "Green synthesis of ruthenium oxide nanoparticles: Characterization and its antibacterial activity," *Adv. Powder Technol.*, 2015.
- [32] I. Bibi *et al.*, "Green and eco-friendly synthesis of cobalt-oxide nanoparticle: Characterization and photo-catalytic activity," *Adv. Powder Technol.*, 2017.
- [33] K. R. Reddy, "Green synthesis, morphological and optical studies of CuO nanoparticles," *J. Mol. Struct.*, 2017.
- [34] O. J. Nava *et al.*, "Influence of *Camellia Sinensis* extract on Zinc Oxide nanoparticle green synthesis," *J. Mol. Struct. Castro- J. Mol. Struct.*, vol. 12, 2016.
- [35] I. Bibi *et al.*, "Nickel nanoparticle synthesis using *Camellia Sinensis* as reducing and capping agent: Growth mechanism and photo-catalytic activity evaluation," *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017.
- [36] A. R. Vilchis-Nestor, V. Sánchez-Mendieta, M. A. Camacho-López, R. M. Gómez-



- Espinosa, M. A. Camacho-López, and J. A. Arenas-Alatorre, "Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 17–18, pp. 3103–3105, 2008.
- [37] S. Irvani, "Green synthesis of metal nanoparticles using plants," *Green Chem.*, vol. 13, no. 10, pp. 2638–2650, 2011.
- [38] J. Teng *et al.*, "Purification, characterization and enzymatic synthesis of theaflavins of polyphenol oxidase isozymes from tea leaf (*Camellia sinensis*)," *LWT - Food Sci. Technol.*, 2017.
- [39] T. M. Rababah, N. S. Hettiarachchy, and R. Horax, "Total phenolics and antioxidant activities of fenugreek, green tea, black tea, grape seed, ginger, rosemary, gotu kola, and ginkgo extracts, vitamin E, and tert-butylhydroquinone," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 16, pp. 5183–5186, 2004.
- [40] P. Logeswari, S. Silambarasan, and J. Abraham, "Synthesis of silver nanoparticles using plants extract and analysis of their antimicrobial property," *J. Saudi Chem. Soc.*, 2015.
- [41] L. E. Silva de Hoyos, "Nanopartículas biogénicas de Au, Ag y su evaluación como sensores selectivos de iones metálicos contaminantes," Tesis de Doctorado en Ciencias Ambientales de la Universidad Autónoma del Estado de México, 2018.
- [42] Y. Fu, *Physical models of semiconductor quantum devices*, vol. 9789400771. 2014.
- [43] P. Bowler, *Semiconductor Power Devices*, vol. 24, no. 8. 2010.
- [44] Goldstein, "Chapter 4 Semiconductores," in *Complex Systems in Education*, vol. 1, 2016, pp. 239–347.
- [45] J. Zhong and Z. Jin Zhong, *Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials*. Singapore: World Scientific, 2009.
- [46] S. Clarified, "Luminiscencia," 2017. [Online]. Available: <http://www.scienceclarified.com/everyday/Real-Life-Physics-Vol-3-Biology-Vol-1/Luminescence-Real-life-applications.html>. [Accessed: 13-Aug-2018].
- [47] M. López, "Fluorescencia o fosforescencia: Diferencia," 2013. [Online]. Available: <https://periodistas-es.com/fluorescenciafosforescencia-19634>. [Accessed: 14-Aug-2018].
- [48] M. Aghazadeh, A. A. Malek Barmi, H. Mohammad Shiri, and S. Sedaghat, "Cathodic



- electrodeposition of  $Y(OH)_3$  and  $Y_2O_3$  nanostructures from chloride bath. Part II: Effect of the bath temperature on the crystal structure, composition and morphology," *Ceram. Int.*, 2013.
- [49] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed. Harlow: Pearson, 2005.
- [50] M. D. Baró and B. J. Nelson, "Electrodeposition of cobalt-yttrium hydroxide/oxide nanocomposite films from particle-free aqueous baths containing chloride salts," vol. 56, pp. 5142-5150, 2011.
- [51] M. G. Ivanov, U. Kynast, and M. Leznina, "Eu<sup>3+</sup> doped yttrium oxide nanoluminophores from laser synthesis," *J. Lumin.*, vol. 169, pp. 744-748, 2016.
- [52] X. Luo and W. Cao, "Blue, green, red upconversion luminescence and optical characteristics of rare earth doped rare earth oxide and oxysulfide," *Sci. China, Ser. B Chem.*, vol. 50, no. 4, pp. 505-513, 2007.
- [53] G. M. Zharkova, V. V. Osipov, V. V. Platonov, A. V. Podkin, and S. A. Strel'tsov, "Investigation of the Effect of Yttrium Oxide Nanoparticles Doped with Cerium and Neodymium on Electro-Optics of Liquid Crystal Polymer Composites," *Russ. Phys. J.*, vol. 59, no. 8, pp. 1295-1301, 2016.
- [54] A. A. Kaminskii *et al.*, "Lasing and refractive indices of nanocrystalline ceramics of cubic Yttrium Oxide  $Y_2O_3$  doped with  $Nd^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  ions," *Crystallogr. Reports*, vol. 48, no. 6, pp. 1041-1043, 2003.
- [55] S. P. Feofilov, A. A. Kaplyanskii, A. B. Kulinkin, A. B. Kutsenko, T. N. Vasilevskaya, and R. I. Zakharchenya, "Sol-gel synthesis and optical studies of rare earth and transition metal ions doped nanocrystalline aluminum and yttrium oxides," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 135-145, 2001.
- [56] L. Li, L. Zou, H. Wang, and X. Wang, "Converting  $Y(OH)_3$  nanofiber bundles to  $YVO_4$  polyhedrons for photodegradation of dye contaminants," *Mater. Res. Bull.*, vol. 68, pp. 276-282, 2015.
- [57] S. Kagaya, S. Miwa, T. Mizuno, and K. Tohda, "Rapid coprecipitation technique using yttrium hydroxide for the preconcentration and separation of trace elements in saline water prior to their ICP-AES determination," *Anal. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 1021-4, 2007.



- [58] A. D. Yapryntsev, L. S. Skogareva, A. E. Gol'dt, A. E. Baranchikov, and V. K. Ivanov, "Synthesis of a peroxo derivative of layered yttrium hydroxide," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 9, pp. 1027–1033, 2015.
- [59] P. Packiyaraj and P. Thangadurai, "Structural and photoluminescence studies of  $Eu^{3+}$  doped cubic  $Y_2O_3$  nanophosphors," *J. Lumin.*, vol. 145, pp. 997–1003, 2014.
- [60] Q. Tang, Z. Liu, S. Li, S. Zhang, X. Liu, and Y. Qian, "Synthesis of yttrium hydroxide and oxide nanotubes," *J. Cryst. Growth*, vol. 259, no. 1–2, pp. 208–214, 2003.
- [61] L. Robindro Singh *et al.*, "Luminescence study on  $Eu^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  nanoparticles: Particle size, concentration and core-shell formation effects," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 5, 2008.
- [62] L. R. Singh and R. S. Ningthoujam, "Critical view on luminescence properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  after dispersion in  $SiO_2$ ," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 510, no. 1–3, pp. 120–125, 2011.
- [63] M. K. Devaraju, S. Yin, and T. Sato, "A rapid hydrothermal synthesis of rare earth oxide activated  $Y(OH)_3$  and  $Y_2O_3$  nanotubes," vol. 305302.
- [64] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 4th ed. Thomson, 2004.
- [65] L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry*, First edit. London: Chapman & Hall, 1992.
- [66] C. Cervantes, "Estructura cristalina Redes espaciales y celdas unitarias," in *Física del Estado Sólido*, p. 78.
- [67] R. Unitarias, "Procesos Industriales y Algo Mas," 2019. [Online]. Available: <https://jeanpaulrojasf.wordpress.com/2015/08/21/red-unitarias/>. [Accessed: 04-Jul-2019].
- [68] T. Sato, S. Imaeda, and K. Sato, "Thermal transformation of yttrium hydroxides to yttrium oxides," *Thermochim. Acta*, vol. 133, pp. 79–85, 1988.
- [69] L. Li, L. Zou, H. Wang, and X. Wang, "Converting  $Y(OH)_3$  nanofiber bundles to  $YVO_4$  polyhedrons for photodegradation of dye contaminants," *Mater. Res. Bull.*, vol. 68, pp. 276–282, 2015.
- [70] S. J. Wang *et al.*, " $Y(OH)_3$  and  $Y_2O_3$  with novel structures: Formation and mechanism," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 162, pp. 200–204, 2009.



- [71] P. D. Scott, "Spin resonance of  $Gd:Y(OH)_3$  and  $Gd:La(OH)_3$ ," *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 12, pp. 5384–5385, 1971.
- [72] R. Hari Krishna *et al.*, "Photoluminescence, thermoluminescence and EPR studies of solvothermally derived  $Ni^{2+}$  doped  $Y(OH)_3$  and  $Y_2O_3$  multi-particle-chain microrods," *J. Lumin.*, vol. 155, pp. 125–134, 2014.
- [73] L. S. Gómez, K. Marinkovic, M. I. Martín, I. Mena, O. Milosevic, and M. E. Rabanal, "Síntesis y caracterización de partículas nanoestructuradas de óxidos de tierras raras dopados con Eu para propiedades luminiscentes obtenidas mediante técnicas de aerosol," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, 2009.
- [74] J. C. Medina Sierra, "Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de  $TiO_2$ ," Tesis de Maestría en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [75] M. Sordo, *Tabla Periódica de los Elementos: Ilustrada*. México: Ediciones Larousse, S.A. de C.V., 2004.
- [76] "Europio, ¿Para qué sirve el elemento químico Eu?," 2017. [Online]. Available: <https://iquimicas.com/europio-sirve-elemento-quimico-eu/>. [Accessed: 25-Apr-2018].
- [77] C. E. Rodríguez García, "Estudio de las propiedades luminiscentes del  $SrTiO_3:Eu^{3+}$ ," Tesis Maestría en Ciencias Física de Materiales en el Centro de investigación científica y de educación superior de ensenada, 2007.
- [78] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, "Nanoparticle characterization techniques," *Green Synth. Charact. Appl. Nanoparticles*, pp. 303–319, 2019.
- [79] S. K. Sharma, D. S. Verma, L. U. Khan, S. Kumar, and S. B. Khan, *Handbook of Materials Characterization*. 2018.
- [80] Y. Zhu *et al.*, "Stability Mechanism of Two Soybean Nanoemulsion Preparation Methods from a Structural Perspective : A Raman Spectroscopy Analysis," no. April, pp. 1–11, 2019.
- [81] J. C. Ramos, A. E. V. Luna, and C. M. O. Lima, "Espectroscopia Raman y sus aplicaciones Raman spectroscopy and its applications," vol. 39, no. 2000, pp. 83–95, 2013.



- [82] C. Venkata, "Capítulo 1: Fundamentos de Espectroscopía Raman," 1930, pp. 10–34.
- [83] K. Schenzel, S. Fischer, and E. Brendler, "New method for determining the degree of cellulose I crystallinity by means of FT Raman spectroscopy," *Cellulose*, vol. 12, no. 3, pp. 223–231, 2005.
- [84] L. S. Taylor and G. Zografi, "The quantitative analysis of crystallinity using FT-Raman spectroscopy," *Pharmaceutical Research*, vol. 15, no. 5, pp. 755–761, 1998.
- [85] Universidad de Alcalá, "2. Espectroscopía vibracional," *Química y física Mol.*, vol. 2, p. 14, 2015.
- [86] R. D. Ávila Aviles, "Obtención de nanosistemas biogénicos para aplicaciones en SERS," Tesis de Licenciatura en Biotecnología de la Universidad Autónoma del Estado de México, 2018.
- [87] J. Alvarez Pérez, "Películas Delgadas de  $TiO_2$  modificadp cpn Co para su aplicacion en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos," Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales de la Universidad Autonoma del Estado de México, 2014.
- [88] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Tercera. Nueva York: Kluwer Academic, 2003.
- [89] Software: Macromedia Inc, "SEM." Jeol.
- [90] "Técnicas de Análisis Químico Superficies," *EDS, WDS, Microsonda electrónica, EELS*, pp. 1–26, 2012.
- [91] Universidad Politécnica de Valencia, "Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo," 2019. [Online]. Available: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>. [Accessed: 12-Jun-2019].
- [92] C. Suryanarayana and M. Gran Norton, *X-ray diffraction A practical approach*. Springer Science+Business Media New York, 1998.
- [93] Universidad de Alicante, "Difracción de Rayos X," 2019. [Online]. Available: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>. [Accessed: 12-Jun-2019].
- [94] E. de J. Alcañiz, "Simetría molecular," in *Química Inorgánica*, Universidad de Alcalá, 2013, pp. 1–6.
- [95] J. Perez, "Difracción de rayos X. Introducción," *Universidad Politecnica de Cartagena*,



2012. [Online]. Available: [https://www.upct.es/~minaees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf). [Accessed: 20-May-2018].
- [96] M. I. Lasanta Carrasco, "Estudio de Adicione de Bismuto en Aleaciones Zinc-Aluminio," p. 369, 2013.
- [97] A. Sandoval Aldana, E. Rodriguez Sandoval, and A. Fernandez Quintero, "Analysis By Differential Scanning Calorimetry ( Dsc ) for the Characterization of the Modifications of the Starch," *Dyna rev.fac.nac.minas*, vol. 72, no. ISSN 0012-7353, pp. 45-53, 2004.
- [98] Universidad de Alicante, "Espectroscopia Ultravioleta Visible," 2019. [Online]. Available: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>. [Accessed: 04-Jul-2019].
- [99] U. R. J. Carlos, "DR UV-Vis," 2019. [Online]. Available: <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/tecnicas-espectroscopicas/ensayos-mediante-uv-vis>. [Accessed: 14-Jun-2019].
- [100] Horiba, "Fotoluminiscencia," 2019. [Online]. Available: <http://sysingenieria.co/index-9.html>. [Accessed: 16-Jun-2019].
- [101] J. Herranz Zamorano, "Crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) con control en su lugar de formación para su integración en microcavidades ópticas," no. 001, 2015.
- [102] F. Aparicio, "XPS: Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X," 2019. [Online]. Available: <https://wpo-altertechnology.com/es/xps-espectroscopia-de-fotoemision-de-rayos-x/>. [Accessed: 16-Jun-2019].
- [103] R. F. Klevtsova and P. V. Klevtsov, "The crystal structure of  $YOOH$ ," *J. Struct. Chem.*, vol. 5, no. 6, pp. 795-797, 1965.
- [104] A. J. Skarnulis, "The Crystal Structure of  $Pr(OH)_2NO_3$ ," no. 1969, pp. 2944-2947, 1975.
- [105] J. Costa, "Diccionario de Química y Física," 2005. [Online]. Available: [https://books.google.ca/books?id=9\\_7xnVy4GzsC&pg=PA162&dq=ecuacion+de+scherrer&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiBh7eOkqjAhVGdt8KHWgRDvUQ6AEIKTAA#v=onepage&q=ecuacion+de+scherrer&f=false](https://books.google.ca/books?id=9_7xnVy4GzsC&pg=PA162&dq=ecuacion+de+scherrer&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiBh7eOkqjAhVGdt8KHWgRDvUQ6AEIKTAA#v=onepage&q=ecuacion+de+scherrer&f=false). [Accessed: 28-Mar-2019].
- [106] S. P. J. Wang *et al.*, " $Y(OH)_3$  and  $Y_2O_3$  with novel structures: Formation and

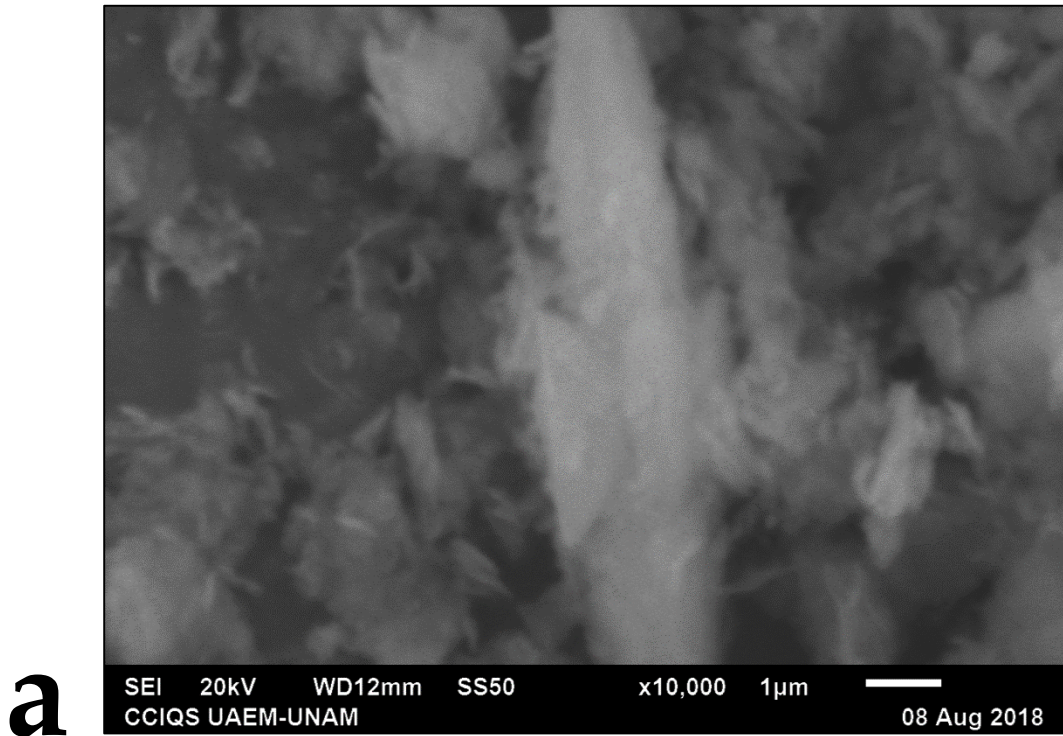


- mechanism," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 162, pp. 200–204, 2009.
- [107] S. Gurpreet *et al.*, *Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites*. 2018.
- [108] Y. Gao *et al.*, "Effect of  $Eu^{3+}$  doping on the structural and photoluminescence properties of cubic  $CaCO_3$ ," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 203, pp. 52–58, 2016.
- [109] S. Ray, P. Tadge, S. Dutta, T. M. Chen, G. B. Nair, and S. J. Dhoble, "Synthesis, luminescence and application of  $BaKYSi_2O_7:Eu^{2+}$ : A new blue-emitting phosphor for near-UV white-light LED," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 8334–8343, 2018.
- [110] A. G. Ali, B. F. Dejene, and H. C. Swart, "The influence of oxygen partial pressure on material properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $Y_2O_3$  thin film deposited by Pulsed Laser Deposition," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 480, pp. 174–180, 2016.
- [111] M. Pal, U. Pal, J. M. G. Y. Jiménez, and F. Pérez-Rodríguez, "Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of  $TiO_2: Eu$  nanophosphors," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 1–12, 2012.
- [112] P. Zhu, W. Wang, H. Zhu, P. Vargas, and A. Bont, "Optical Properties of  $Eu^{3+}$  -Doped  $Y_2O_3$  Nanotubes and Nanosheets Synthesized by Hydrothermal Method," *IEEE Photonics J.*, vol. 10, no. 1, pp. 513–519, 2018.
- [113] G. De Chimie, H. Poincare, I. Nancy, and D. Vandoeuvre, "Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite," *New J. Chem.*, pp. 864–869, 2004.
- [114] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, and P. Toulhoat, "XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds  $Eu_mX_xO_y$ ," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 150, no. 1, pp. 21–26, 2006.
- [115] Á. Méndez, "El calcio," 2011. [Online]. Available: <https://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/el-calcio>. [Accessed: 09-Dec-2018].



## ANEXOS

Anexo 1 Micrografías SEM del método hidrotermal a diferentes magnificaciones (a) 2h, (b) 6h, (c,d) 8h, (e,f) 10h, (g) 16h, (h,i,j) 20h, (k) 24h



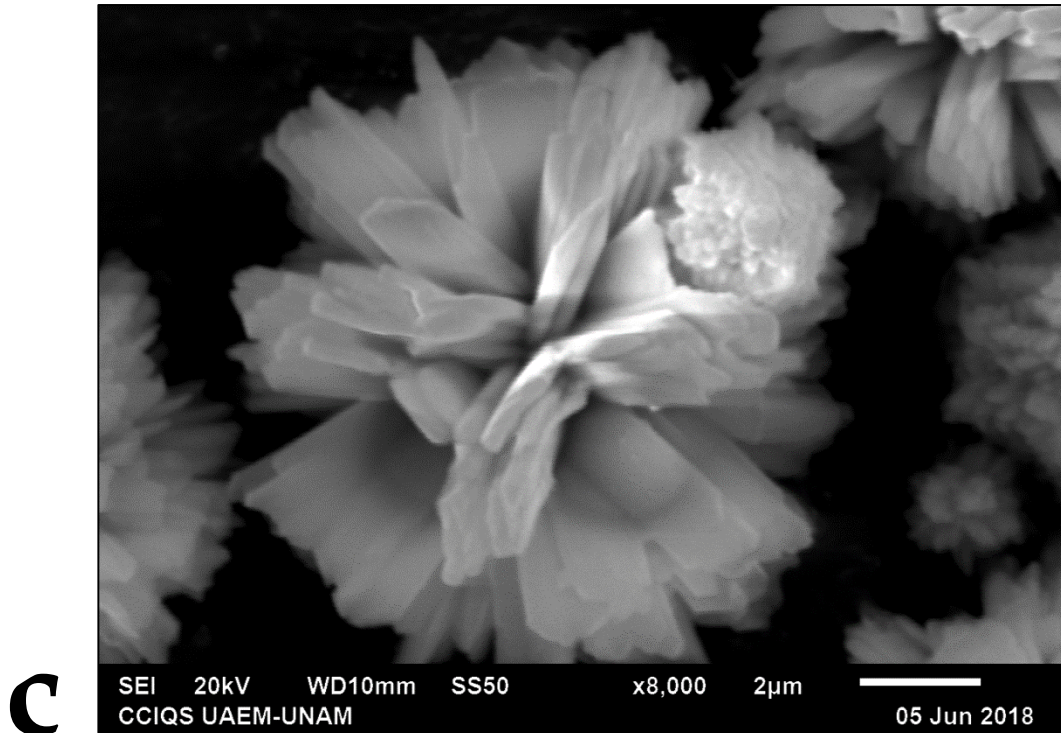
**2 h**



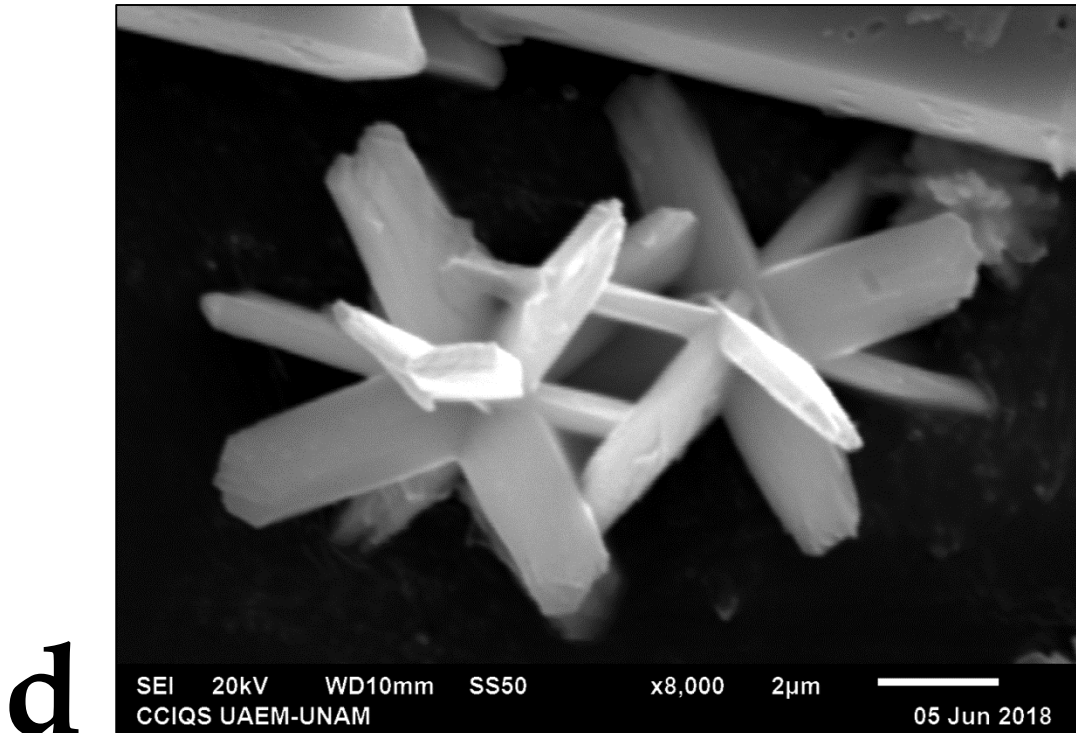
**b**



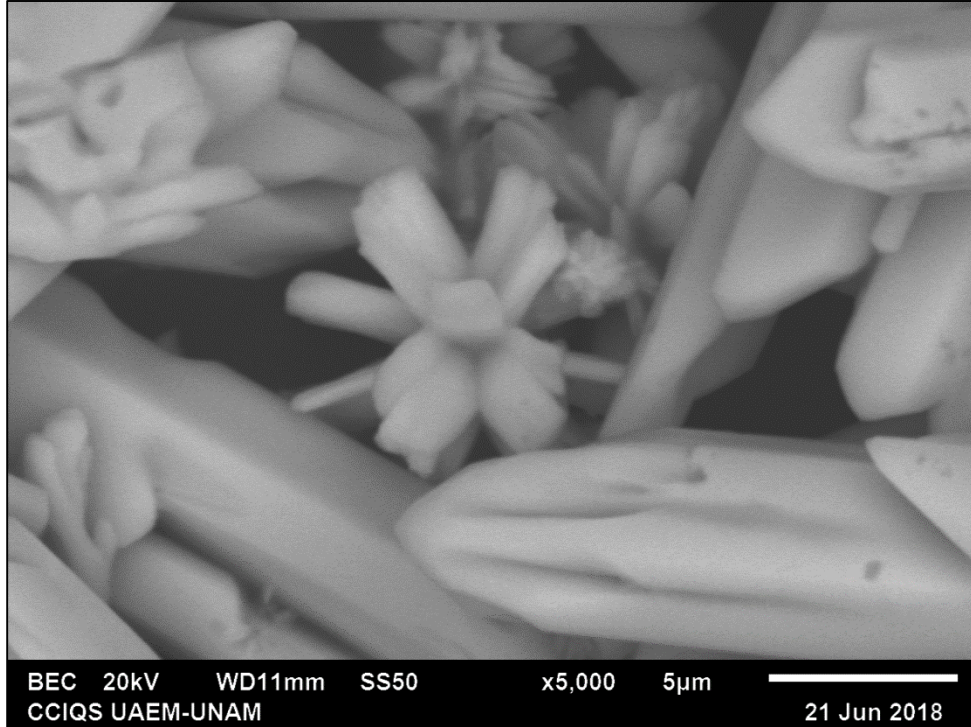
**6 h**



**8 h**

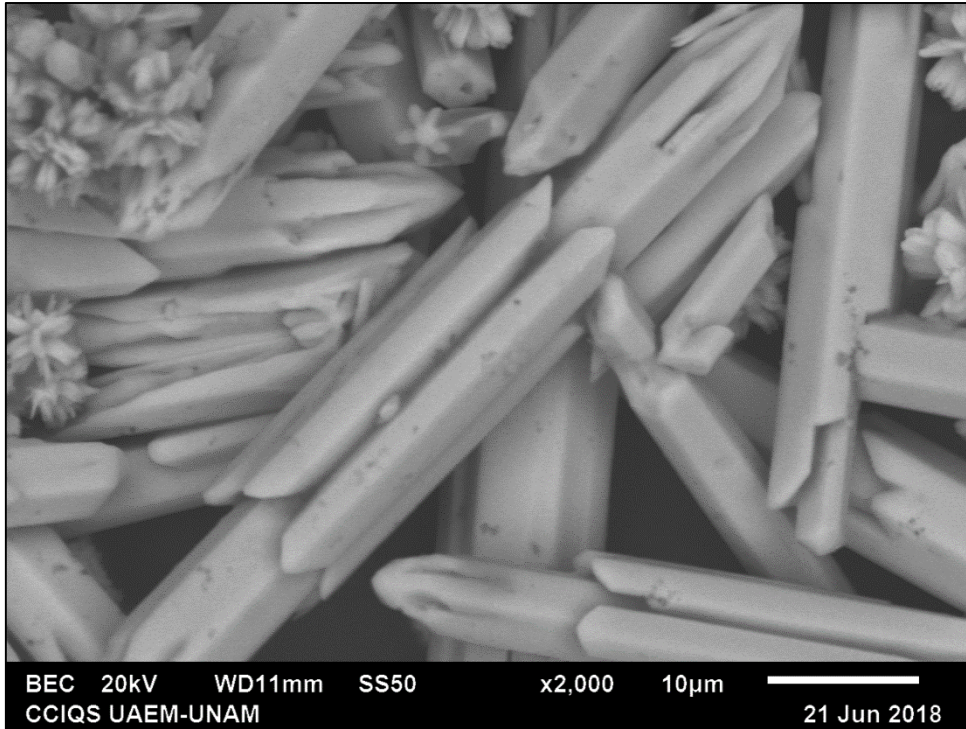


**8 h**

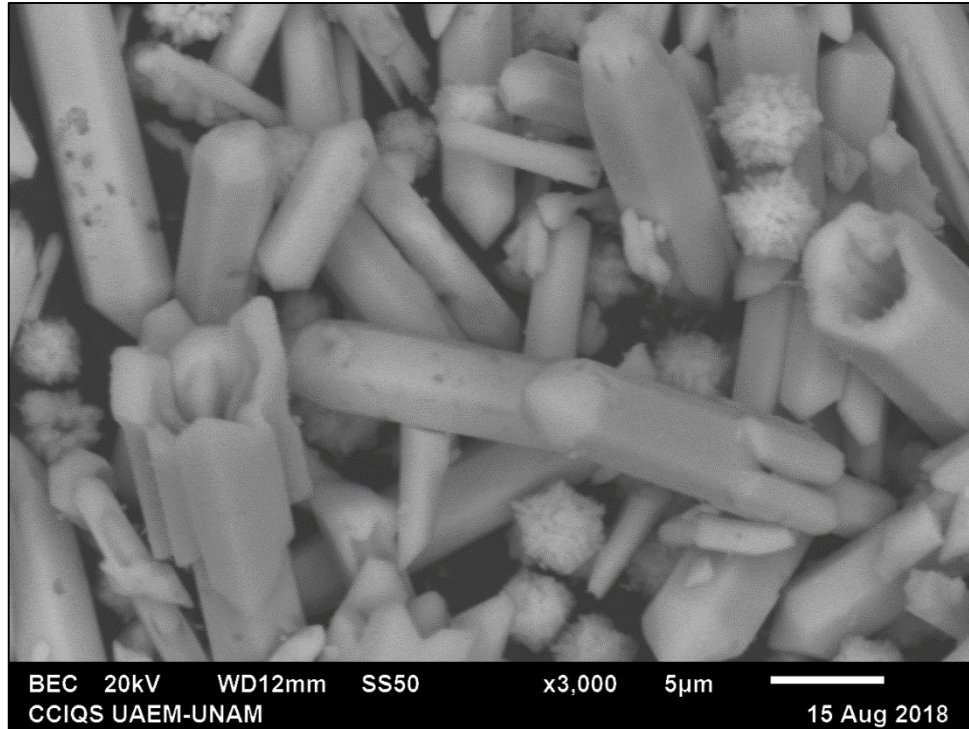


**e**

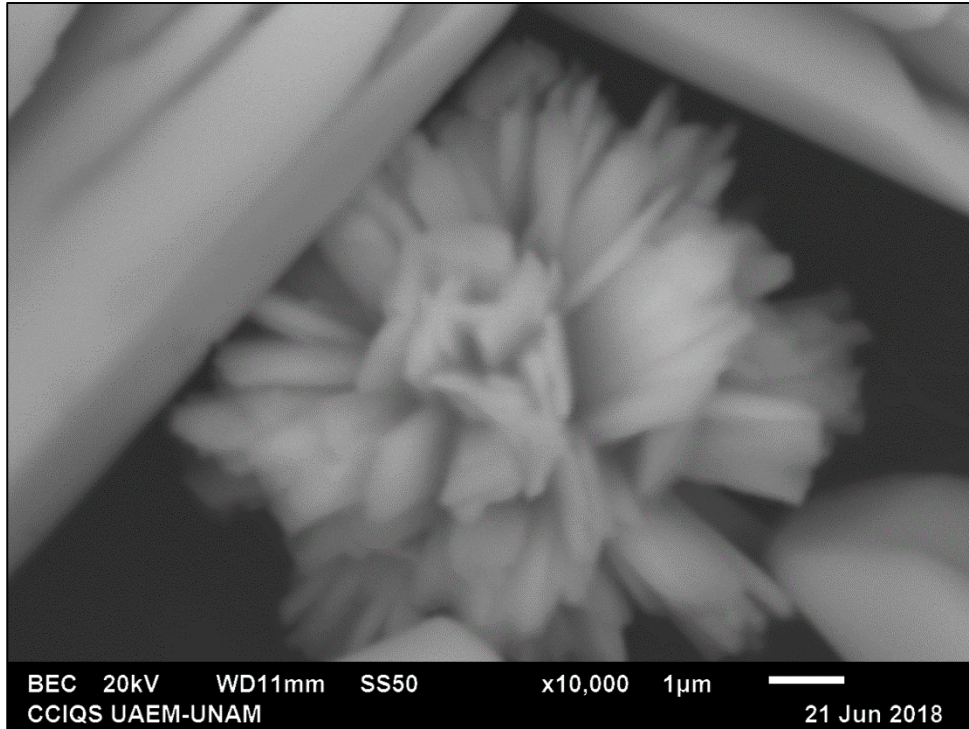
**10 h**



**10 h**

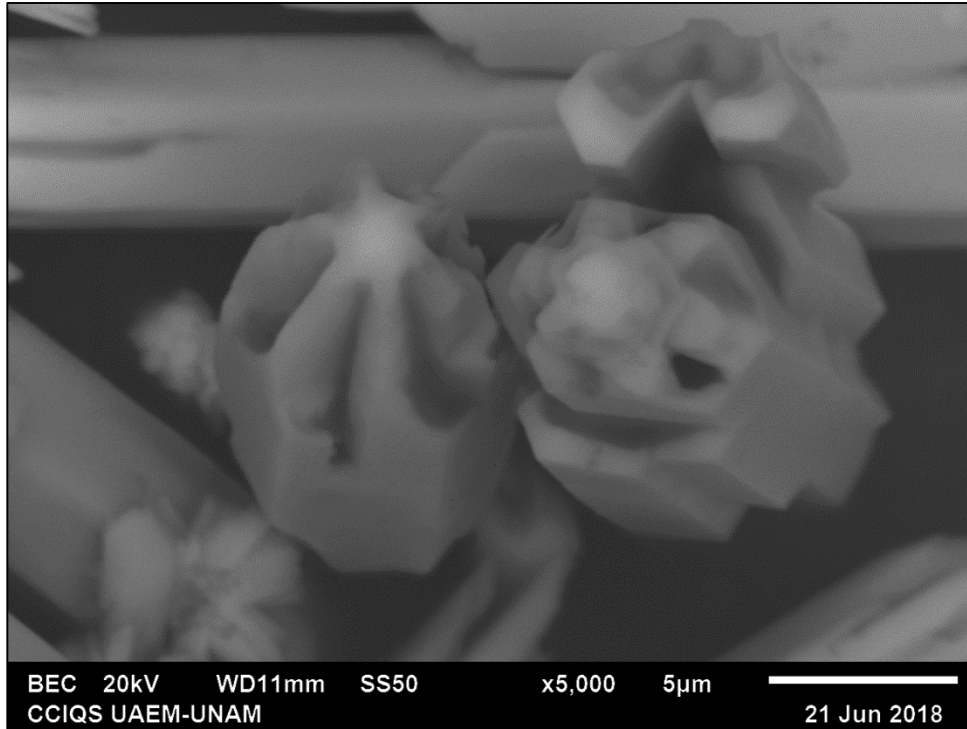


16 h

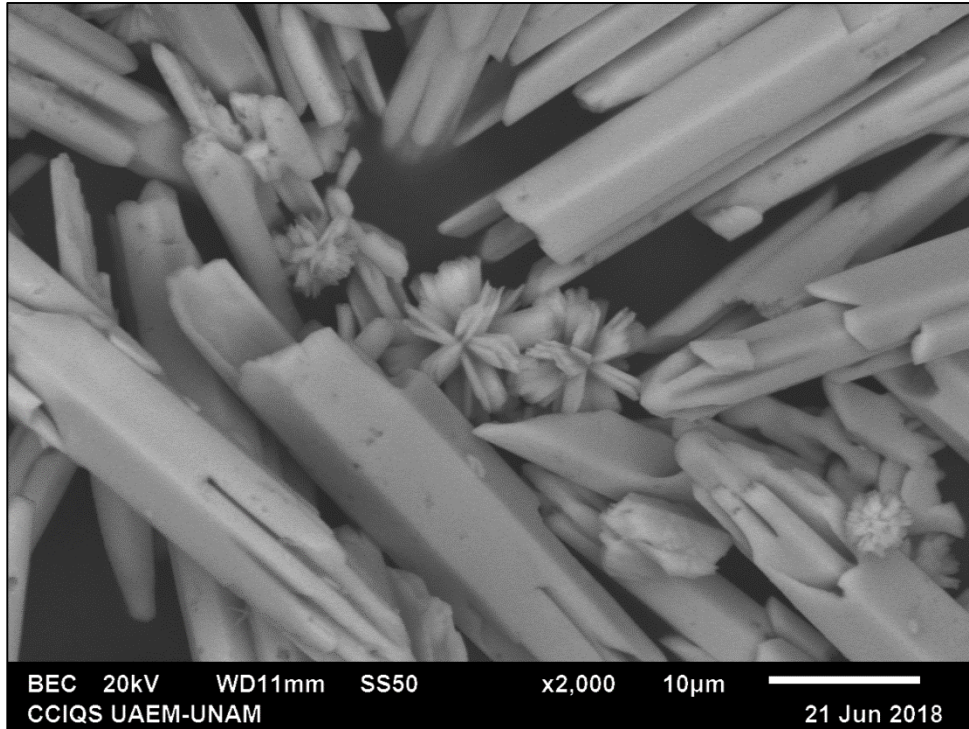


**h**

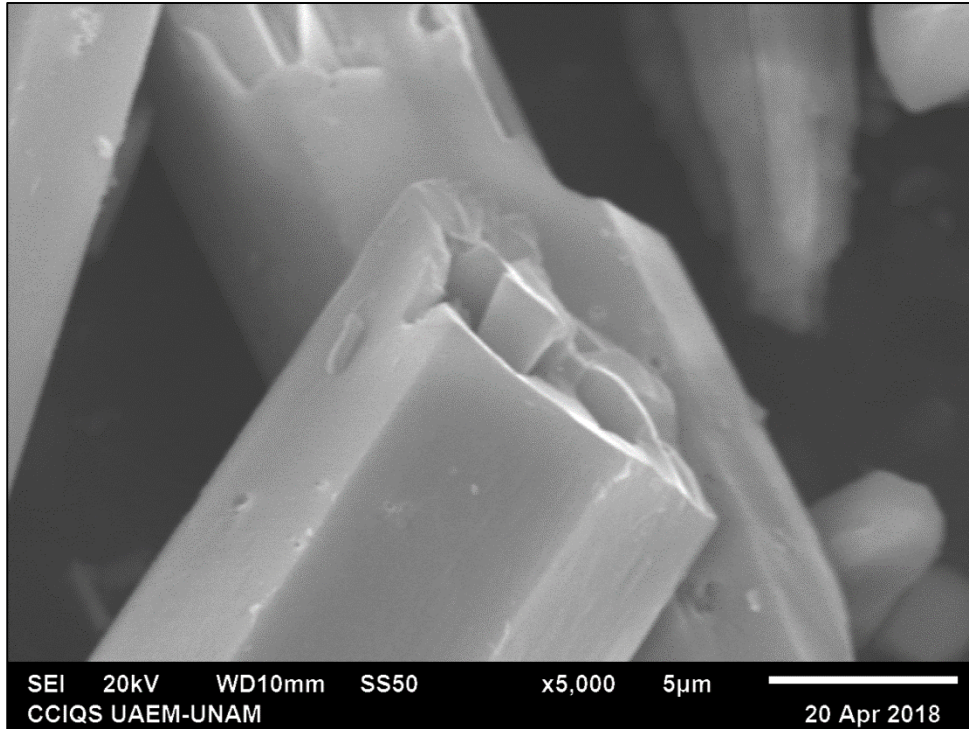
**20 h**



**20 h**



**20 h**

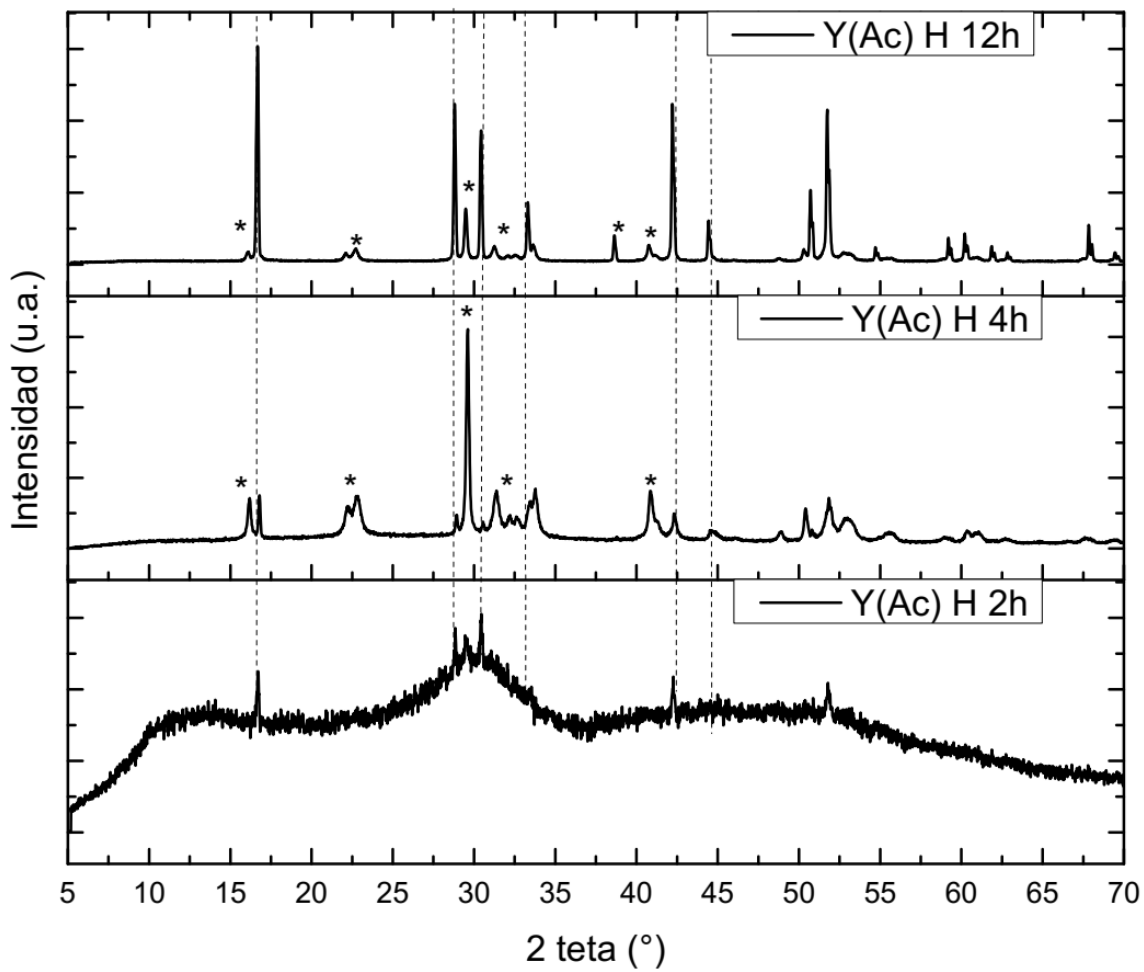


**k**

**24 h**

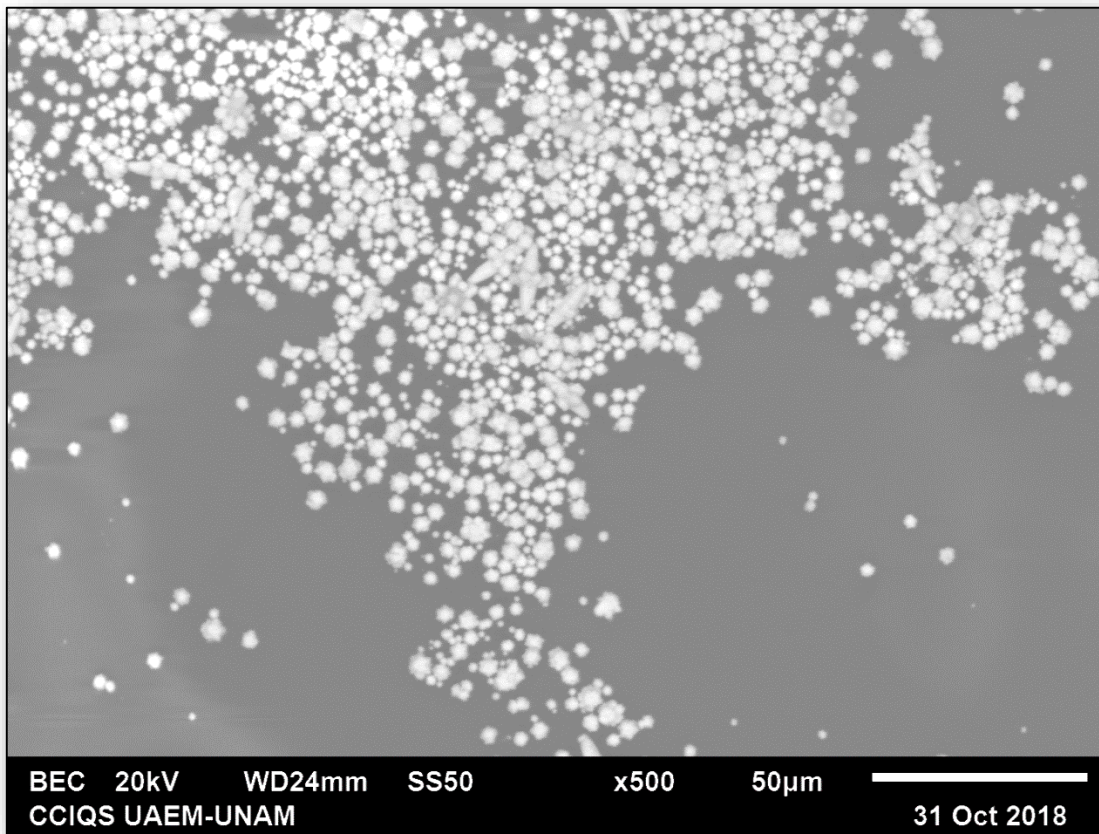


Anexo 2 Patrones de difracción de rayos X de  $Y(OH)_3$  utilizando  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursor con 2, 4, y 12 horas de reacción



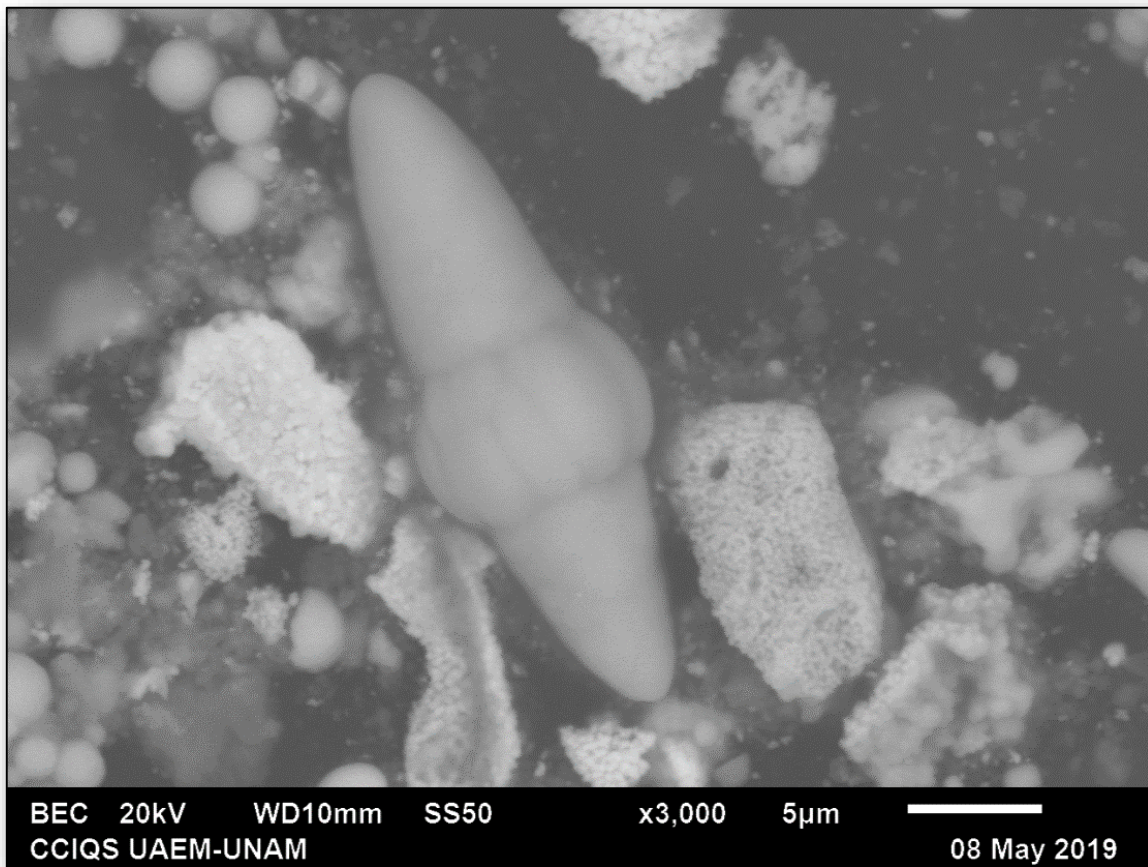


*Anexo 3 Micrografía SEM de  $Y(OH)_3$  sintetizado con el método hidrotermal con 4 horas de reacción utilizando  $Y(C_2H_3O_2)_3$  como precursor*





*Anexo 4 Micrografía SEM de  $Y(OH)_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  sintetizado con el método híbrido utilizando acetato de itrio como precursor*





Anexo 5 (a) Flor de  $YO(OH)$  y (b) Flor de  $Y(OH)_3$

