

Fabricación y Caracterización de Nanopartículas de Óxido de Zinc (FabriNanoZnO)

Fabian Alexis Velandia Ramírez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Electrónico

Director

Mónica Andrea Botero Londoño

Dra. en Ciencias-Física

Codirector

Rogelio Ospina Ospina

Dr. en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de los Materiales

Carlos Eduardo Rondón Almeyda

Magister en Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas

Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A Dios que me ha llenado de sabiduría y estar siempre presente en los momentos de mayor dificultad. A mis padres Leticia Ramírez y Luis Velandia por su apoyo, sacrificios y consejos para salir adelante en cada una de mis metas. A mis hermanos, por su apoyo y acompañamiento a lo largo del proceso. A mi tía Marta Ramírez por su apoyo y compañía en muchas ocasiones. A la doctora Mónica que ha sido un gran apoyo constante en mi carrera e impulsarme a la superación constante. A mi codirector, Carlos, cuya orientación experta y dedicación incansable han sido fundamentales para la realización de este trabajo. A Cirley por todo su apoyo y comprensión a lo largo de todo el proceso, brindándome su compañía y palabras de aliento. Finalmente, me dedicó este proyecto a mí por toda la perseverancia, fortaleza y dedicación para enfrentarme ante los nuevos retos y mejorar día tras día.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por la oportunidad y las herramientas de formación profesional.

A los profesionales de la escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones, por compartir sus conocimientos y experiencias fomentando al desarrollo profesional.

A la doctora Mónica Botero, por su confianza en las capacidades para llevar el desarrollo de este proyecto, por siempre estar presente brindando sus conocimientos.

A mi codirector Carlos, por estar siempre presente y brindar su apoyo, conocimiento y palabras de motivación.

A Karen, por su conocimiento y colaboración en los procesos de nano estructuración y caracterización en AFM.

A la Vicerrectoría de investigación y extensión, por la oportunidad de expandir mis conocimientos en investigación a nivel de laboratorio y creación de materiales.

Al laboratorio de Rayos X y todo su personal, por todo el apoyo en la investigación y los conocimientos generados con los resultados y capacitaciones.

A Leonela y Rodrigo, por su confianza y colaboración en el desarrollo de este proyecto con el préstamo de equipos de caracterización e instalaciones de trabajo.

Tabla de Contenido

Introducción	12
1. Objetivos.....	14
1.1. Objetivo General.....	14
1.2. Objetivos Específicos.....	14
2. Estado del Arte y Marco Teórico	15
2.1. Nanotecnología	15
2.2. Energía Solar Fotovoltaica.....	15
2.3. Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)	17
2.4. Óxido de Zinc	18
2.5. Molienda de Alta Energía	20
2.6. Técnicas de Caracterización	21
2.6.1. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	21
2.6.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	21
2.6.3. Espectroscopía de Luz UV-Visible (UV VIS).....	22
2.6.4. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	23
3. Metodología.....	24
3.1. Diseño Experimental.....	24
3.2. Fabricación de Nanomateriales.....	24
3.3. Caracterizaciones del Nano-ZnO	25

3.3.1.	Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	25
3.3.2.	Difracción de Rayos X (XRD).....	26
3.3.3.	Espectroscopia UV-Visible	27
3.3.4.	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	28
4.	Discusión de Resultados	30
4.1.	Estudio de la temperatura estructural del molino	30
4.2.	Fabricación de Nanopartículas de Óxido de Zinc.....	31
4.2.1.	Variación del color y la tonalidad del nano-ZnO	31
4.3.	Difracción de rayos X de muestras nanoestructuradas de ZnO	32
4.4.	Tamaño de Partícula por Medio de Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	33
4.5.	Morfología del Nano-ZnO por Medio de AFM	35
4.6.	Caracterización Óptica del ZnO UV-Vis	37
4.6.1.	Absorbancia de las muestras fabricadas.	37
4.6.2.	Banda de energía prohibida de las muestras fabricadas.....	39
4.6.3.	Nanopartículas para celdas solares DSSC	41
5.	Conclusiones.....	43
6.	Recomendaciones Para Trabajos Posteriores	45
	Referencias.....	46
	Apéndices.....	55

Lista de Tablas

Tabla 1 Absorbancia obtenida mediante Uv vis.....	38
Tabla 2 Banda de energía prohibida obtenida	40
Tabla 3 Nanopartículas candidatas para implementar en celdas DSSC.....	42

Lista de Figuras

Figura 1 Estructura de una celda solar DSSC.....	18
Figura 2 Molino planetario Retsh PM100	25
Figura 3 Analizador de partícula Litesizer500 de Anton paar.	26
Figura 4 Difractómetro ADVANCE D8.....	26
Figura 5 Espectrofotómetro SQUARE ONE HDX01622	28
Figura 6 Microscopio Compacto AFM5100N	29
Figura 7 Sensor Dallas18b20 (a), Arduino Uno (b) y LCD Nokia5110 (c).	30
Figura 8 Diferencias de tonalidad después de molienda.....	31
Figura 9 Picos de difracción de ZnO	33
Figura 10 Distribución de tamaño de partícula.....	34
Figura 11 Función de distribución de partícula y distribución acumulativa.....	35
Figura 12 Morfología de ZnO molido por medio de AFM.....	35
Figura 13 Gráfico de rugosidad del nano-ZnO	36
Figura 14 Picos de absorbancia de las muestras 16 y 17.....	37
Figura 15 Determinación de la banda de energía prohibida	39
Figura 16 Variación de banda de energía prohibida con respecto al tiempo de molienda.....	41

Lista de Apéndices

Apéndice A. Tabla parámetros de fabricación.....	55
Apéndice B. Código de Arduino para recopilar los datos del sensor Dallas 18b20 y mostrarlos en la LCD Nokia5110.	57
Apéndice C. Tabla parámetros de red obtenidos por XRD.....	59

Glosario

AFM: microscopia de fuerza atómica

Beaker: vaso de precipitado de laboratorio

DLS: dispersión de luz dinámica

DSSC: celda solar sensibilizada por colorante

Inox: acero inoxidable

Nano-ZnO: nanopartículas de óxido de zinc

TCO: óxido conductor transparente

UV-Visible: espectro Ultravioleta -Visible

XRD: difracción de rayos X

ZnO: óxido de zinc

Resumen

Título: Fabricación y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc (FabrinanoZnO)

Autor: Fabian Alexis Velandia Ramírez

Palabras Clave: ZnO, DSSC, Nanopartículas, DLS, XRD, AFM, Absorción.

Descripción: Este trabajo de grado se centra en la fabricación de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) mediante del método de molienda mecánica de alta energía, variando los parámetros de velocidad y tiempo de molienda. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas empleando técnicas de dispersión de luz dinámica (DLS), espectroscopía UV-Visible, difracción de rayos X (XRD) y microscopía de fuerza atómica (AFM) con la finalidad de determinar el tamaño de partícula, las propiedades ópticas, la estructura y la morfología para su aplicación en celdas sensibilizadas por colorante (DSSC). Los resultados mostraron que aproximadamente el 16% de las partículas en suspensión exhibían dimensiones hidrodinámicas inferiores a 100 nm en la muestra fabricada a 500 rpm durante un periodo de molienda de 12 horas. Adicionalmente, se logró obtener muestras con una banda de energía prohibida menor a 3.2 eV, indicando una respuesta favorable para su aplicación en celdas solares DSSC. Además, se realizó un análisis sobre la influencia del tamaño de partícula en la absorbancia, confirmando así el potencial de las nanopartículas de ZnO en el desarrollo de tecnologías en celdas DSSC para la producción de energía solar. Estos hallazgos contribuyen al avance en la investigación de materiales nanoestructurados para aplicaciones en energías renovables y su impacto en la producción de energía solar.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones. Ingeniería Electrónica. Directora: Mónica Andrea Botero Londoño. Dra. en Ciencias-Física. Codirector: Rogelio Ospina Ospina. Dr. en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de los Materiales. Codirector: Carlos Eduardo Rondón Almeyda . Magister en Ingeniería de Materiales.

Abstract

Title: Manufacturing and characterization of zinc oxide nanoparticles (FabrinanoZnO)

Author: Fabian Alexis Velandia Ramírez

Keywords: ZnO, DSSC, Nanoparticles, DLS, XRD, AFM, Absorption.

Description: This degree work focuses on the manufacture of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using the high-energy mechanical grinding method, varying the manufacturing parameters of speed, and grinding time. The obtained nanoparticles characterized using dynamic light scattering (DLS), UV-Visible spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) techniques. To determine their particle sizes, optical properties, structure, and morphology for their possible application in dye-sensitized cells (DSSC).

The results showed that approximately 16% of the suspended particles exhibited hydrodynamic dimensions less than 100 nm in the sample manufactured at 500 rpm during a 12-h grinding period. Additionally, it was possible to produce samples with a bandgap energy lower than 3.2 eV, indicating a favorable response for their use in DSSC solar cells. An analysis was carried out on the influence of particle size on absorbance, thus confirming the potential of ZnO nanoparticles in the development of DSSC cell technologies for solar energy production. These findings contribute to the advancement of research into nanostructured materials for renewable energy applications and their impact on solar energy production.

* Degree work

** Faculty of Physicomechanical Engineering. School of Electrical and Electronics and Telecommunications. Electronic Engineering. Director: Mónica Andrea Botero Londoño. PhD. in sciences-Physics. Co-director: Rogelio Ospina Ospina. PhD. In Materials Engineering, Science and Technology. Co-director: Carlos Eduardo Rondón Almeyda . Master in Materials Engineering.

Introducción

Actualmente, la nanotecnología es una de las áreas de mayor estudio ya que ha revolucionado diversos campos como la medicina, las tecnologías militares y las aplicaciones miméticas, entre otras (Wing, 2006). En el campo de la ingeniería electrónica ha presentado avances como una mayor eficiencia de conversión de energía en celdas solares, mayor durabilidad en recubrimientos aplicados en sensores de gas y en sistemas de comunicación inalámbrica, menor consumo de energía y un aumento en la vida útil de dispositivos electrónicos como sensores ultravioletas, fotocatalizadores, varistores, entre otros (EV Chargin Energy, 2023; Shinde et al., 2014).

El uso de nanopartículas ha permitido mejorar las propiedades de los semiconductores, contribuyendo a avances en la investigación (Juárez, 2011; Muñoz Ramírez, 2018; Whiting, 2023). Así mismo, en celdas solares donde se han empleado nanopartículas como el óxido de zinc (ZnO) el óxido de titanio (TiO₂) y óxido de níquel (NiO), se han mejorado las propiedades fotovoltaicas, lo que contribuye a un aumento en la eficiencia (Ortega, 2013). Por otro lado, el uso de nanopartículas en la energía solar fotovoltaica busca incrementar la absorción de fotones, reducir las pérdidas en el proceso de generación eléctrica y reducir la cantidad de luz reflejada empleando recubrimientos (Dávila et al., 2020).

Las nanopartículas se pueden fabricar por varios métodos tales como molienda mecánica, sol gel, precipitación (Dp), miniemulsión o nanoemulsión, técnicas electroquímicas, microondas, condensación de vapor químico, entre otras (Aquino, 2016).

Este trabajo de grado realiza aportes en la línea de investigación, síntesis y caracterización de materiales del grupo de investigación en sistemas de energía eléctrica (GISEL) y en la línea de semiconductores del grupo de investigación CIMBIOS de la Universidad Industrial de Santander,

mediante la fabricación y caracterizaron nanopartículas de ZnO para establecer si al modificar las variables del proceso de molienda mecánica de alta energía es posible obtener propiedades adecuadas para su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorante.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Nanoestructurar partículas de óxido de zinc empleando el método de molienda mecánica de alta energía y caracterizarlas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), dispersión de luz dinámica (DLS), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia UV-VIS.

1.2. Objetivos Específicos

Fabricar nanopartículas de ZnO mediante molienda mecánica de alta energía variando la velocidad y el tiempo de molienda.

Medir propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y de tamaño de partícula mediante espectroscopia UV VIS, difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM) y dispersión de luz dinámica (DLS).

Evaluar las propiedades de las nanopartículas en función del tamaño de partícula y absorción de fotones para determinar su posible uso en celdas solares de tercera generación.

2. Estado del Arte y Marco Teórico

2.1. Nanotecnología

La nanotecnología ha generado una revolución en la investigación al fabricar estructuras, con tamaños iguales o menores a 100 nm, con el potencial para transformar industrias al dar a los materiales propiedades diferentes cuando se encuentran en escalas nanométricas permitiendo la creación de soluciones en ámbitos científicos y tecnológicos (Xu & Li, 2013; Gómez-Garzón, 2018).

Uno de los primeros en hablar acerca de la nanotecnología y su posible uso en la ciencia fue Richard Feynman quien ganó el premio Nobel de física en 1965 con su discurso titulado “En el fondo hay espacio de sobra”, donde ideó la posibilidad de manipular los materiales átomo por átomo dando los primeros indicios de la nanotecnología. En 1974, Norio Taniguchi empleó por primera vez el término nanotecnología resumiéndola como “el procesamiento, separación y deformación de materiales a escala molecular o atómica”, de este modo, describió los procesos de creación de estructuras semiconductoras a escalas nanométricas. En 1996 Sir Harry Kroto recibió el premio Nobel por su descubrimiento de pequeñas cadenas de carbono (C_{60}) los cuales denominó fullerenos abriendo nuevos horizontes de investigación en la nanotecnología. A partir de los años 2000 hasta la actualidad la fabricación de pequeñas estructuras nano ha recibido un mayor interés en aplicaciones como medicina, electrónica y energía, generando resultados innovadores en estos campos (Shinde et al., 2014).

2.2. Energía Solar Fotovoltaica

En el año 2021 el 78.9% de la demanda mundial de energía era suplida partir de fuentes fósiles, sin embargo, debido al conflicto en Ucrania, a finales del año 2023 aumento al 81% (Adib et al., 2023), lo cual ha contribuido al calentamiento global y a la pérdida de biodiversidad. Por

tanto, líderes mundiales se han comprometido con alcanzar emisiones netas cero mediante incentivos financieros que impulsen el desarrollo y crecimiento de sistemas de generación de energía a partir de fuentes renovables (REN 21 2023).

El crecimiento energético ha permitido que sectores como la industria o el transporte hayan adoptado fuentes renovables debido a que han logrado ser sistemas confiables y asequibles, destacándose las implementaciones de fuentes eólicas, geotérmica, solar, biomasa entre otras (Vázquez, 2015). Además, la versatilidad de estas fuentes permite la creación de sistemas híbridos para la construcción de un futuro energético sustentable (Adib et al., 2023). Por otra parte, la fuente renovable de mayor crecimiento durante los últimos años es la energía solar fotovoltaica y se espera para el año 2030 supere los 400 Gw de energía instalada (REN 21 2023).

Los sistemas fotovoltaicos denominados paneles solares son una tecnología limpia y renovable, formados por la unión de varias celdas solares a través de las cuales se absorbe parte del espectro solar para transformarlo directamente en energía eléctrica, mediante el efecto fotovoltaico, al excitar los electrones de valencia a la banda de conducción generando pares electrón/hueco (Hersch et al., 1982).

Para lograr esta conversión, las celdas solares están compuestas por diferentes materiales con propiedades ópticas específicas (Efazl et al., 2021). En la actualidad, se han estudiado celdas con diversas estructuras y materiales con la intención de obtener eficiencias que le permitan a esta tecnología ser viable económicamente a nivel comercial y con menores impactos ambientales (Fthenakis, 2009).

Una de las clasificaciones adoptadas hoy en día es la propuesta de Green et al. (2023), donde agrupa a las celdas fotovoltaicas en generaciones. En la primera generación se encuentran las celdas basadas en silicio policristalino y monocristalino, las cuales han alcanzado una eficiencia

de conversión de energía de 26.7% a nivel de laboratorio y un 22.4% nivel comercial obtenido por KANECA Solar Energy. Las celdas solares de segunda generación, denominadas celdas de película delgada tienen dos familias principales designadas como celdas de telurio de cadmio (CdTe) y celdas de Cu (In, Ga) Se₂, (CIGS), las cuales, según el reporte de Green et al., (2023), han alcanzado eficiencias a nivel de laboratorio de 21.0% y 23,3%, respectivamente. Por último, las celdas de tercera generación que tienen entre sus principales familias a las celdas de kesterita, celdas multijuntura, celdas orgánicas basadas en polímeros conductores (OSC) y celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC).

Al cumplir con los estándares de calidad internacional, la energía fotovoltaica se presenta como una alternativa a la generación convencional de electricidad (United Nations, s/f). El uso de nanomateriales en DSSC es uno de los desarrollos tecnológicos que ha experimentado la tecnología fotovoltaica permitiendo un uso eficiente de la energía solar con un bajo impacto ambiental (Luo et al., 2018).

2.3. Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)

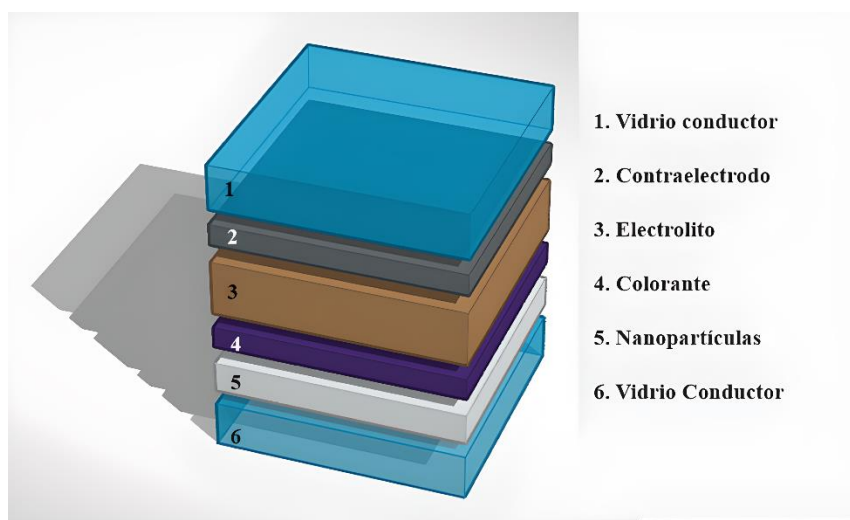
Las celdas solares fotovoltaicas DSSC son un tipo de tecnología que utiliza colorantes orgánicos o inorgánicos para convertir la energía solar en energía eléctrica. Estas celdas solares ofrecen ventajas en términos de eficiencia, costo y versatilidad en comparación con las celdas solares de silicio convencionales (Vela et al., 2012).

Estas celdas se construyen utilizando diferentes capas. Estas incluyen el vidrio conductor transparente (TCO) encargado de la extracción de portadores de carga y el paso de fotones, las nanopartículas de un semiconductor encargadas de la generación de portadores de carga, colorantes naturales o artificiales encargados de sensibilizar las nanopartículas mejorando la absorción de fotones y un líquido conductor para la reacción redox y transporte los electrones, un

contraelectrodo que permite la conducción de la energía producida junto al contacto eléctrico superior (Castro, 2015). La Figura 1 se presenta la estructura de una celda solar de DSSC.

Figura 1

Estructura de una celda solar DSSC.



Actualmente se ha comenzado a estudiar la incorporación de nanopartículas de óxido de zinc en las celdas solares DSSC con el objetivo de mejorar significativamente sus propiedades al aumentar la absorción de fotones y su eficiencia eléctrica (Palacios, 2023).

2.4. Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es material semiconductor que posee una banda de energía prohibida alrededor 3.37 eV, por lo que es de interés para su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC por sus siglas en inglés), ya que puede aumentar la eficiencia de conversión de energía al utilizarse como nanopartículas. Además, presenta una movilidad electrónica entre $205\text{-}300\text{ cm}^2\text{Vs}^{-1}$ (Luo et al., 2018). Por otro lado, muchas de sus propiedades varían en función de la nanoestructuración, es decir la eficiencia depende de factores como la forma, el tamaño y la pureza del material (Rosas et al., 2011).

El ZnO tiene la capacidad de adoptar estructuras cristalinas como la blenda, la wurtzita y la sal de roca. La estructura tipo Wurtzita con parámetros de red de $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.21 \text{ \AA}$ es la más observada y la de mayor estabilidad (Aquino, 2016; Ramírez Vinasco et al., 2009).

En 1991 los investigadores O'regan y Graetzel fueron pioneros en la implementación de nanopartículas en celdas solares por colorante simulando un dispositivo biomimético inspirado en la fotosíntesis de las plantas. De esta forma, generaron energía eléctrica a un bajo costo. En el 2007 Bittkau y Caruis exploraron la incorporación de nanopartículas de ZnO mediante deposición química, de esta forma se logró determinar que su aplicación en estructuras texturizadas mejora la distribución y dispersión de la luz resultando en un aumento en la absorción de fotones. De manera similar, Čampa et al., en el 2007 destacaron el uso de nanopartículas de ZnO como antirreflejantes en sus investigaciones, lo que mejoró las propiedades ópticas de las celdas solares. Durante este mismo año Faÿ et al., aplicaron nanopartículas de ZnO a películas delgadas de silicio policristalino, generando un aumento en la eficiencia de absorción de luz en los rangos visibles de longitud de onda.

En el 2012 Amirkhanlou et al., propusieron la molienda mecánica de alta energía para la fabricación de nanopartículas de ZnO, destacando su eficacia y bajo costo para obtener tamaños homogéneos durante periodos de fabricación prolongados, obteniendo después de moler durante 8h un tamaño aproximado de partícula de 60 nm. Por otra parte, en el 2014 Gondek et al., destacaron las estructuras tipo Wurtzita al reducir el tamaño de las partículas empleando molienda mecánica de alta energía, logrando una reducción en la banda de energía prohibida de 3.13 eV a 2.85 eV y un pico de absorción en una longitud de onda de 383 nm. Durante este mismo año, Xu et al., (2014) implementaron microfiores de nano-ZnO logrando mayor durabilidad y un incremento del 1% en la eficiencia de absorción de fotones.

En el 2023 Jaffri et al., estudiaron la incorporación de nanopartículas ZnO como un alternativa ambiental y sostenible para aplicaciones fotovoltaicas y electroquímicas, mediante la fabricación de nanofibras de ZnO como agente pasivador en celdas solares de perovskita obteniendo una eficiencia del 15.4%. En el mismo año, González et al., investigaron la influencia de la molienda mecánica y del factor de llenado del vaso molidor, obteniendo como resultados la importancia de estos factores en la morfología y el desempeño en las propiedades eléctricas. Además, los autores observaron aglomeración de nanopartículas de ZnO y un pico de absorbancia en 276 nm sin alterar las fases cristalinas del material.

Finalmente, A principios del 2024 Wang et al., se centraron en la implementación de esta nanotecnología para el desarrollo de materiales flexibles mediante la incorporación del reactivo Biuret en celdas solares por colorante orgánico, revelando un incremento en la eficiencia de conversión de energía del 1% alcanzando un valor de 18.19%, estos avances podrían llevar a la implementación de nanopartículas en la electrónica portátil a un costo accesible.

2.5. Molienda de Alta Energía

La molienda mecánica de alta energía es un método utilizado para reducir el tamaño de partícula de materiales sólidos (Fuentes et al., 2014). Esta técnica produce partículas uniformes al utilizar fuerzas mecánicas generadas ya sea por molinos, trituradoras o molinos de bolas (Martínez et al., 2022).

El desarrollo de las tecnologías que emplean métodos de molienda mecánica de alta energía avanza con el objetivo de comprender y crear equipos más eficientes. La optimización de procesos y la exploración de nuevas aplicaciones siguen siendo los temas principales de esta área de estudio (Shinde et al., 2014). Sin embargo, en la fabricación de materiales a escala nanométrica se ha convertido en una herramienta tanto para la investigación como para la industria de materiales.

El tamaño de la partícula y fracción de estructura cristalina suele disminuir a medida que aumenta el tiempo de molienda. Por otra parte, los autores Martínez et al., (2022), encontraron que es posible generar cambios en la estructura del material como resultado de las largas horas de molienda.

2.6. Técnicas de Caracterización

2.6.1. *Dispersión de Luz Dinámica (DLS)*

La dispersión de luz dinámica (DLS) permite determinar el tamaño de las partículas suspendidas en soluciones mediante el análisis de la intensidad de la luz dispersada. Este método consiste en obtener el tamaño hidrodinámico promedio de las partículas en la solución a partir de su velocidad de difusión.

La DLS se utiliza ampliamente en la química coloidal, la biología y la ciencia de materiales con la intención de identificar partículas diminutas como vesículas lipídicas y nanopartículas presentes en solución. (Aquino, 2016; Cuadros-Moreno et al., 2014).

La técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) funciona mediante el registro de las variaciones en la intensidad de la luz dispersada causadas por el movimiento térmico Browniano de las partículas suspendidas. Con esta técnica, se puede obtener información sobre el tamaño y a distribución de las partículas en suspensión (Malvern Panalytical, 2013).

El movimiento Browniano es el resultado del impacto continuo de las moléculas del fluido circundante sobre las partículas. Las partículas en suspensión parecen moverse de manera aleatoria y caótica como resultado de este bombardeo continuo (11: Movimiento browniano, 2022).

2.6.2. *Difracción de Rayos X (XRD)*

La estructura cristalina de los materiales sólidos se puede determinar mediante la técnica de difracción de rayos X. Esta se basa en la dispersión de los rayos X que inciden en la red

cristalina de un material, lo que produce un patrón de interferencia único (Aparicio & Carbajal, 2010). La disposición espacial de los átomos en el material, así como el tamaño del cristal, la orientación y otros parámetros estructurales, se pueden determinar analizando este patrón.

La ley de Bragg, que se muestra en la Ecuación 1, es la base tanto teórica como física, donde d es la distancia entre planos, θ el ángulo entre rayos incidentes y λ la longitud de los rayos X (Aquino, 2016).

Ecuación 1

Ley de Bragg.

$$2 d \sin (\theta) = n\lambda \quad \text{con} \quad n = 1,2,3 \dots, n$$

2.6.3. Espectroscopía de Luz UV-Visible (UV VIS)

La espectroscopia UV-Vis es un método que evalúa la interacción de la luz con la materia en las regiones ultravioleta (UV) y visible (Vis) del espectro electromagnético. Dado que muchas moléculas absorben la luz en estas longitudes de onda, se utiliza principalmente para estudiar la concentración de sustancias químicas en una solución.

La excitación de la nube electrónica con fotones en diferentes longitudes de onda provoca la absorción y liberación de energía (Cano & Márquez, 2014). En química analítica, se utiliza esta técnica para medir la concentración de una sustancia y para investigar las transiciones electrónicas en moléculas por medio de la ley de Lambert Beer descrita en la Ecuación 2.

Ecuación 2

Ecuación de absorbancia

$$A = \epsilon * C * l$$

Donde,

A = Absorbancia [adimensional]

ϵ = Constante de absortividad molar [$\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$]

C = Concentración de disolución Molar [M]

l = Longitud de paso de la cubeta [cm]

2.6.4. *Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)*

La microscopía de fuerza atómica es un método de imagen de alta resolución que ha sido utilizado para investigar la topografía de superficies. Por lo que, las fuerzas interatómicas entre una punta extremadamente afilada y la superficie de la muestra u objeto de observación son la base del funcionamiento del AFM. Así, el sistema escanea la superficie, registrando las fuerzas de interacción entre la punta y los átomos superficiales. El resultado final de este proceso es una imagen de alta resolución que refleja la topografía de la muestra a nivel atómico (González et al., 2005). De la misma manera, es posible medir las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de las muestras a nivel nanométrico, así como la topografía que se puede obtener mediante las Ecuaciones 3 y 4 pertenecientes a la desviación media aritmética y la rugosidad media cuadrática. Esta técnica se utiliza ampliamente en la nanotecnología, la biología molecular y la investigación de materiales (Villena et al., 2017).

Ecuación 3

Desviación media aritmética

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|$$

Ecuación 4

Rugosidad media cuadrática.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2}$$

3. Metodología

Este capítulo presenta el diseño experimental y la fabricación de nano-ZnO por el método de molienda mecánica de alta energía variando la velocidad y el tiempo. A su vez, se presenta la implementación de los métodos de caracterización utilizados en el desarrollo de esta investigación.

3.1. Diseño Experimental

Se realizó un diseño compuesto de 20 unidades experimentales variando la velocidad de molienda y el tiempo de molienda. Las unidades experimentales fueron establecidas de la siguiente manera:

Se seleccionaron 5 velocidades de molienda tomando valores entre 350 y 550 rpm con un paso de 50 rpm y para cada valor seleccionado se estableció un tiempo de molienda efectiva de 4, 5, 6 y 12 h generando un total de 20 unidades experimentales. En el Apéndice A se presentan las unidades experimentales establecidas para el desarrollo de esta investigación. Este diseño permitió investigar y evaluar los efectos de los parámetros de molienda en las propiedades nanoestructurales del óxido de zinc.

3.2. Fabricación de Nanomateriales

En primer lugar, se realizó una limpieza de los recipientes (beaker y vaso de molienda Retsh) y las esferas de acero inoxidable de 2 mm de diámetro. La limpieza se llevó a cabo con abundante agua y jabón. A continuación, las esferas fueron sonificadas durante treinta minutos en agua desionizada. Todos los recipientes fueron secados con toallas industriales y las esferas con aire comprimido.

Después, fueron pesados tres gramos de óxido de zinc y treinta gramos de esferas con el objetivo de lograr una relación de masa de 1:10 (Gonzales et al., 2023). Posteriormente, se agregó el óxido de zinc al vaso de molienda Retsh y se mezcló con las esferas. El proceso de molienda

fue llevado a cabo con un molino planetario Retsch PM100 (Figura 2) programando el tiempo y la velocidad de trabajo.

Figura 2

Molino planetario Retsch PM100



Nota. Fotografía tomada al molino perteneciente al grupo GISEL ubicado en el laboratorio del CICAT del Parque Tecnológico de Guatiguara - UIS.

3.3. Caracterizaciones del Nano-ZnO

3.3.1. *Dispersión de Luz Dinámica (DLS)*

Para la determinar el tamaño de las partículas de ZnO mediante DLS se preparó una solución de 20 ppm para cada una de las muestras. Este proceso fue llevado a cabo utilizando como solvente agua desionizada y un período de sonificación de treinta minutos a 30 °C. Luego se empleó el analizador de partículas Litesizer500 de Antor Paar (Figura 3) del laboratorio del centro de investigaciones en catálisis (CICAT) de la Facultad de ciencia e ingenierías fisicoquímicas de la Universidad Industrial de Santander. El equipo, para los análisis, empleó un diodo láser semiconductor de 40 mW con una longitud de onda de 658 nm y un ángulo de medición variable entre 15°, 90° y 175°, a una temperatura constante de 25 °C. Mediante el software de Kalliope, se extrajo la información obtenida en forma de distribución log-normal y posteriormente se analizaron los resultados.

Figura 3

Analizador de partícula Litesizer500 de Anton paar.



Nota. La imagen fue tomada directamente de la página del fabricante Anton paar,

<https://www.anton-paar.com/co-es/productos/detalles/litesizer/?sku=155761>.

3.3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Para la identificación de las fases cristalinas de las nanopartículas de óxido de zinc se implementó el difractómetro D8 ADVANCE con geometría DaVinci (Figura 4), ubicado en el laboratorio de rayos-X de la Universidad Industrial de Santander. Este equipo cuenta con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha 1$ con un voltaje de 40 kV y 40 mA. El rango de medición fue de 2 a 70 grados (2θ), con un paso de barrido de 0,02035 grados y un tiempo de exposición de 0,6 segundos por paso.

Figura 4

Diffractómetro ADVANCE D8



El tamaño promedio de los cristales se calculó utilizando el método de Dabye-Sherrer descrito por la Ecuación 10 y usada por el software DIFFRAC.EVA V6.0. De la misma forma, se emplearon bases de datos para la búsqueda de referencia, incluidas en ICDD PDF2/PDF4+/PDF4 Minerals/PDF4 Orgánicos.

Ecuación 10

Tamaño de la cristalita

$$\tau = \frac{k \lambda}{B \cos \theta}$$

Donde,

τ = Tamaño de los cristalitas

λ = Longitud de onda de rayos X

B = Ensanchamiento de línea media

θ = Ángulo de Bragg

3.3.3. Espectroscopia UV-Visible

Para el análisis en esta técnica, la muestra de ZnO molido se preparó con una concentración de 500 ppm en agua desionizada y se dispersó durante 30 minutos a temperatura ambiente mediante sonificación (Martínez, 2021). El espectro de longitud de onda utilizado osciló entre 200 nm y 800 nm. El espectrofotómetro SQUARE ONE HDX01622 (Figura 5) de Ocean Insight ubicado en el laboratorio de hidrometalurgia de la Escuela de Ingeniería Metalurgica y ciencia de los materiales de la Universidad Industrial de Santander, se utilizó para obtener los datos del espectro UV-Vis. Por otro lado, el software Ocean View empleó la ley de Lambert Beer para determinar el valor de absorbancia.

Figura 5

Espectrofotómetro SQUARE ONE HDX01622



Nota. Fotografía tomada en el laboratorio de hidrometalurgia de la Universidad Industrial de Santander.

3.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Mediante el uso del equipo Intekgroup modelo AFM5100N (Figura 6) disponible en el laboratorio de CIMBIOS de la Universidad Industrial de Santander, se caracterizó la morfología y el tamaño de las nanopartículas de óxido de zinc mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Este equipo cuenta con una capacidad de escaneo que permite una exploración detallada de las muestras.

Para el análisis, se depositó ZnO molido de la muestra 5 sobre sustrato de silicio con una concentración de 20 ppm, previamente preparadas en agua desionizada y dispersadas mediante sonicación durante un periodo de 30 minutos a 30 °C. Este proceso garantizó una preparación adecuada de las muestras para su análisis con AFM. Por otro lado, para el análisis de los datos de forma, distribución y rugosidad se empleó el software libre Gwyddion, que mediante la utilización de procesamiento de imágenes se obtuvieron los valores de desviación media aritmética (R_a) y Rugosidad cuadrática media (R_q), estos valores son importantes para adecuada deposición del colorante y la absorción de fotones en las celdas solares DSSC.

Figura 6

Microscopio Compacto AFM5100N



Nota. Microscopio Compacto AFM5100N, tomado de la página del fabricante

<https://intekgroup.com.co/equipos-especializados/microscopio-compacto-afm5100n/>.

4. Discusión de Resultados

En este capítulo se presentan los resultados que establecen cómo la variación en la velocidad y el tiempo de molienda afectan el tamaño de partícula, la absorbancia y banda de energía prohibida en la fabricación de nanopartículas de ZnO. A partir de estos resultados se evaluó la posibilidad de aplicar las nanopartículas en celdas solares DSSC.

4.1. Estudio de la temperatura estructural del molino

Ya que este proceso suele generar un calentamiento del molino planetario y el vaso Retsh, debido a la fricción y cohesión entre los artefactos moledores y el material, se censo la temperatura de la carcasa externa del molino. Dicha temperatura fue censada por medio del módulo digital Dallas18B20 (Figura 7a), el Arduino Uno (Figura 7b) y visualizada en la pantalla LCD Nokia5110 (Figura 7c). Al cabo de 6 horas de molienda a una velocidad de 550rpm se obtuvo una temperatura de 38.31 °C en la carcasa externa del molino y una temperatura en el vaso de 57 °C.

Por tanto, debido a que las temperaturas no son superiores a 100 °C, se establece que no se afectaría el rendimiento optimo del molino ni se generaría un cambio de la estructura cristalina en las nanopartículas.

Figura 7

Sensor Dallas18b20 (a), Arduino Uno (b) y LCD Nokia5110 (c).



Nota. La Figura (7a), fue tomada de (*DS18B20 digital sensor temperature detection module DC 5V for arduino*, s/f). La Figura (7b), Arduino Uno [fotografía], Justus Blümer, 2012, Flickr (<https://flic.kr/p/bK3yEH>). CC BY 2.0. La Figura (7c), Nokia 5110/3310 monochrome LCD + extras [fotografía], Adafruit Industries, 2016, Flickr (<https://flic.kr/p/GUR1ux>). CC BY-NC-SA 2.0. Adicional, el código de programación de Arduino Uno se encuentra inscrito en el Apéndice B.

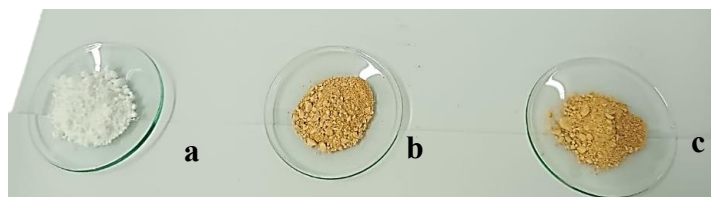
4.2. Fabricación de Nanopartículas de Óxido de Zinc

4.2.1. Variación del color y la tonalidad del nano-ZnO

La reducción del tamaño de partícula, al variar el tiempo y la velocidad de molienda, generó cambios de color u tono en las muestras obtenidas (Martínez, 2021). En la Figura 8, podemos observar la variación de color o tonalidad entre una muestra sin moler (Figura 8a), la muestra 12 (Figura 8b) y la muestra 5 (Figura 8c). Entre la muestra b y c se observa un cambio de tono en el color amarillo. A partir de esto y tomando en cuenta que las muestras se analizaron bajo luz blanca es posible establecer que la muestra en la Figura (8a) presenta una dispersión de todas las longitudes de onda del espectro visible, mientras que las muestras presentadas en la Figura (8b) y Figura (8c) absorben las longitudes de onda en el rango visible dispersando las longitudes de onda en los tonos amarillos. Por tanto, un cambio en el tamaño de partícula genera la absorción de la radiación en el espectro visible.

Figura 8

Diferencias de tonalidad después de molienda.

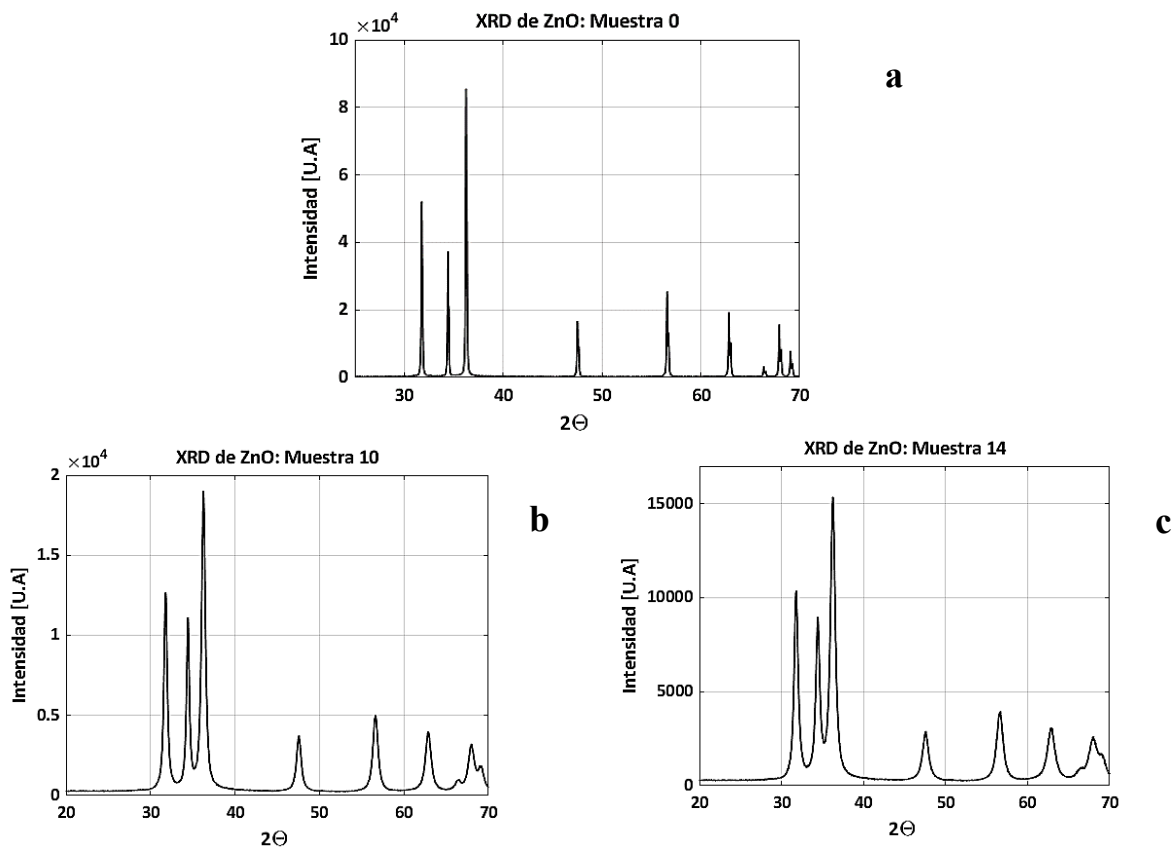


4.3. Difracción de rayos X de muestras nanoestructuradas de ZnO

A partir de los difractogramas obtenidos y el software Difrac.Eva 6.0 se analizaron las muestras 0, 10 y 14 (Apéndice A) con la intención de establecer variaciones de la estructura cristalina y los parámetros de red. El patrón de difracción de referencia para el óxido de zinc se obtuvo de la base de datos ICSD utilizada por el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander, con el código SIF 165009. Las fases se identificaron mediante la comparación de los picos principales en los difractogramas de las muestras con un patrón de referencia.

En la Figuras 9 se presentan los patrones de difracción obtenidos para las muestras 0, 10 y 14. En los difractogramas se observa, a partir de los picos principales, una estructura cristalina tipo wurtzita para todas las muestras de ZnO analizadas. Los parámetros de red obtenidos se presentan en el Apéndice C.

La intensidad de los picos en cada una de las muestras disminuye y se ensancha. Este comportamiento está directamente asociado a la variación del tamaño de partícula y defectos introducidos por la técnica de fabricación. El tamaño de está, fue calculado mediante el software Difrac.Eva por el método de Debye-Scherrer (Hernández, 2015; Barrón, 2014), obteniendo tamaños de 238.7 Å para la muestra 0, 79.2 Å para la muestra 10 y 34.6 Å para la muestra 14. En las investigaciones de Martínez, (2021) y Barrón, (2014), presentan el mismo comportamiento del óxido de zinc evidenciando mediante los difractogramas obtenidos, la disminución de los picos y ensanchamiento a media que aumenta el tiempo de molienda dado por los efectos de cohesión y fricción de las esferas con el material a altas velocidades.

Figura 9*Picos de difracción de ZnO*

Nota. Picos de difracción del ZnO pertenecientes a la muestra 10 (Figura 9b) con 5h de molienda a 550rpm. La Figura 9c pertenecientes a la muestra 14 con 6h de molienda a 500rpm.

Por otro lado, debido a que no se observa un cambio o aumento de ruido en el background, se puede establecer que no hay formación de fases amorfas, es decir, se mantiene la estructura cristalina.

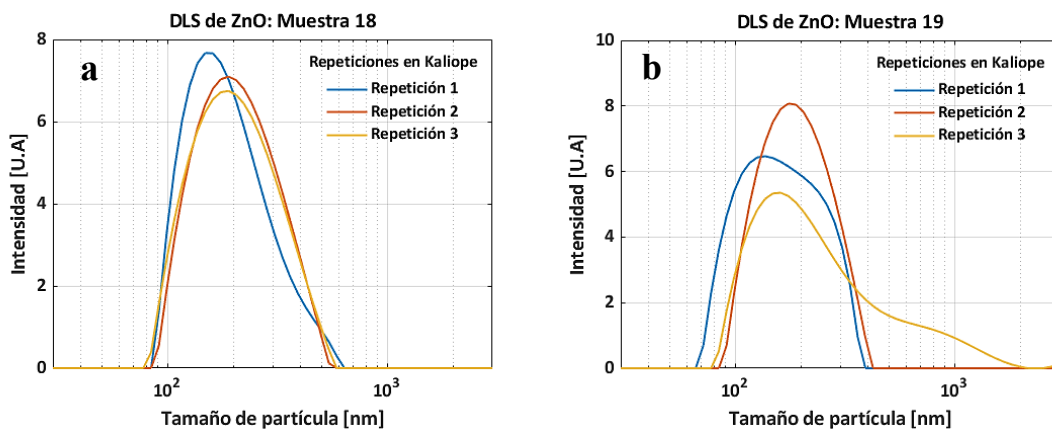
4.4. Tamaño de Partícula por Medio de Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

Los resultados al implementar la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) se muestran en la Figura 10, donde se realizó la medición de las muestras 18 (Figura 10a) y 19 (Figura 10b) respectivamente. Los valores obtenidos por el software de Kalliope fueron recopilados en la

función estadística log-normal acorde a la normativa ISO 22412: 2017, donde se muestran la forma de la distribución, sus máximos picos y el desplazamiento hacia el lado derecho, aumentando su tamaño de partícula por aglomeración a medida que pasa el tiempo de medida (Gonzales et al., 2023).

Figura 10

Distribución de tamaño de partícula.

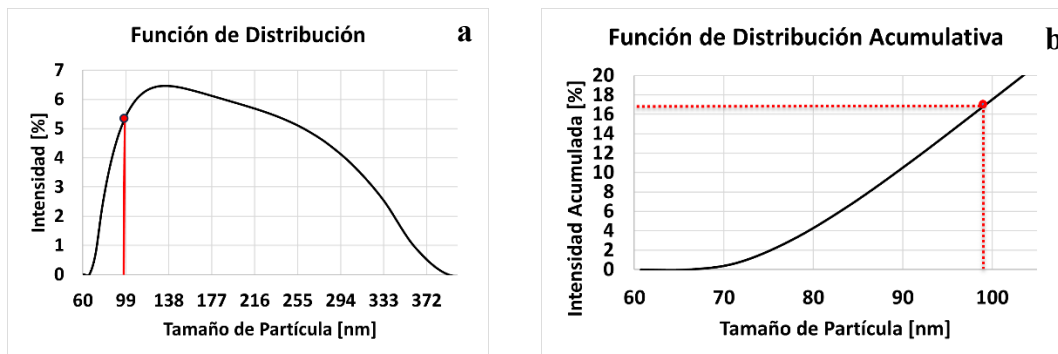


Nota. Distribuciones de tamaño de partícula de las muestras 18 y 19.

En la Figura 11, se observa la forma de la distribución log-normal de la muestra 19 evidenciando la presencia de nanopartículas (Figura 11a). En la función de distribución acumulativa (Figura 11b) podemos determinar aproximadamente el porcentaje de presencia de nanopartículas en la medición dándonos un 16.66% con un tamaño menor a 99 nm. A partir de los resultados obtenidos por DLS se podría establecer que para aumentar el porcentaje de nanopartículas es necesario emplear tiempos de proceso mayores a 12 horas.

Figura 11

Función de distribución de partícula y distribución acumulativa

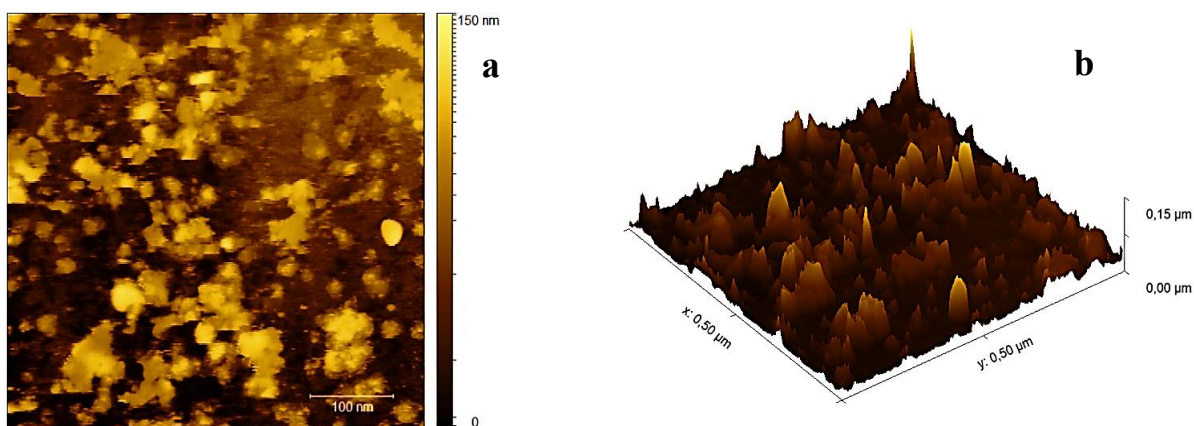


4.5. Morfología del Nano-ZnO por Medio de AFM

Con la implementación de la técnica de AFM se logró obtener la topología del material molido. En la Figura 12, se observan diferentes picos y valles formados por la deposición del material sobre sustrato de silicio. Por otro lado, en la imagen de AFM 2D (Figura 12a) se observó la distribución del material con tamaños de grano menores a 100 nm, donde también se suele apreciar levemente una aglomeración de 2 o más granos.

Figura 12

Morfología de ZnO molido por medio de AFM



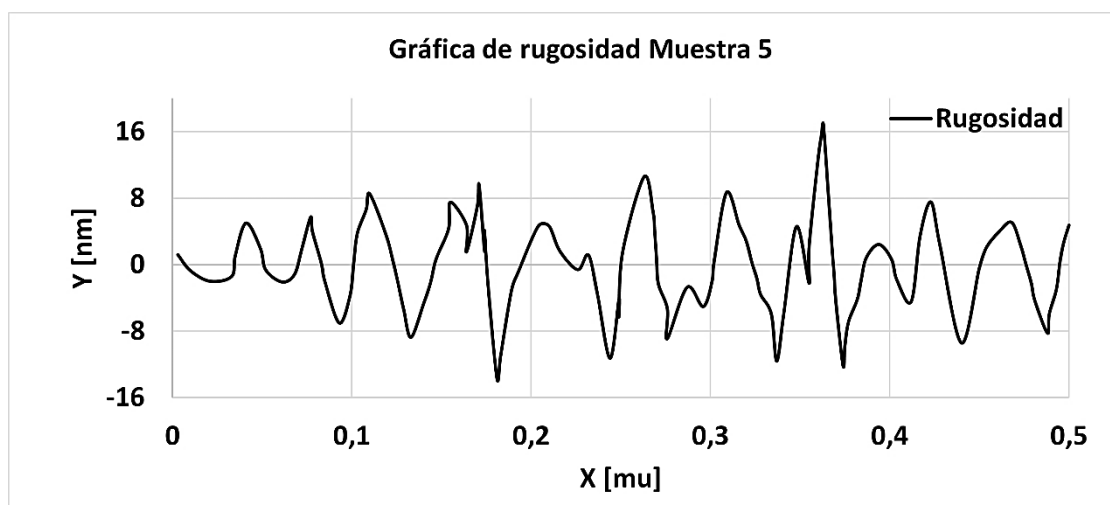
Nota. Imágenes de morfología por AFM de la muestra 5.

Mediante la topología tomada en 3D (Figura 12b), se aprecia la formación de picos con tamaño máximo de 150 nm. Sin embargo, la formación de estos picos no es uniforme debido a la reducción del tamaño de grano por el uso de molienda mecánica (Martínez, 2021).

En la Figura 13, se puede observar la rugosidad lineal trazada de forma vertical y medida por el software Gwyddion otorgando valores de rugosidad media aritmética (Ra) de 4.724 nm, rugosidad cuadrática media (Rq) de 5.822 nm y una altura máxima de rugosidad (Rz) de 24.292 nm.

Figura 13

Gráfico de rugosidad del nano-ZnO



Nota. Rugosidad tomada por el software Gwyddion de la muestra 5.

La rugosidad en los semiconductores puede influir en la absorción de fotones, en el caso de las celdas solares DSSC una rugosidad moderada permite una buena deposición del colorante y reduce la reflexión de la luz mejorando la fluidez de electrones en la conducción de energía eléctrica (Rodríguez, 2020).

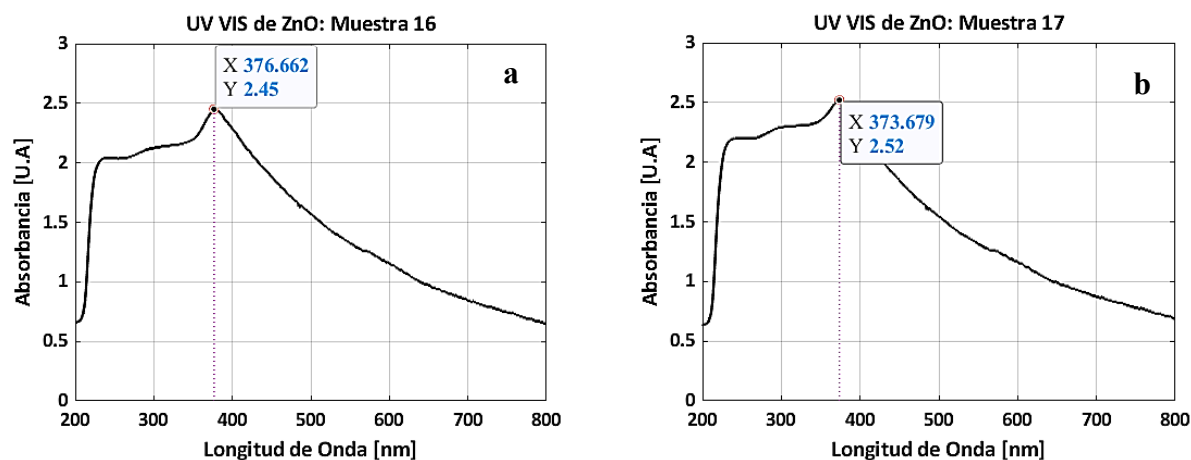
4.6. Caracterización Óptica del ZnO UV-Vis

4.6.1. Absorbancia de las muestras fabricadas.

En la Figura 14, se observa los gráficos de absorbancia tanto para el espectro UV como el Visible para muestras de ZnO obtenidas a partir de 12h con velocidades de 350 y 400 rpm. Las muestras analizadas presentaron una máxima absorbancia en un rango de longitud de onda de 370-377 nm.

Figura 14

Picos de absorbancia de las muestras 16 y 17.



Nota. La Figura (14a) denota la absorbancia obtenida de la muestra 16 y la Figura (14b) denota la absorbancia obtenida de la muestra 17.

En la Tabla 1, se evidencia la absorbancia máxima del ZnO con su respectiva longitud de onda y su constante de absortividad molar para cada una de las muestras fabricadas. Las investigaciones de Aquino, (2016) y Vargas, (2016) resaltan diagramas similares en las mismas longitudes de onda de absorción máxima en un rango de 355 - 375nm.

Tabla 1*Absorbancia obtenida mediante UV-Vis*

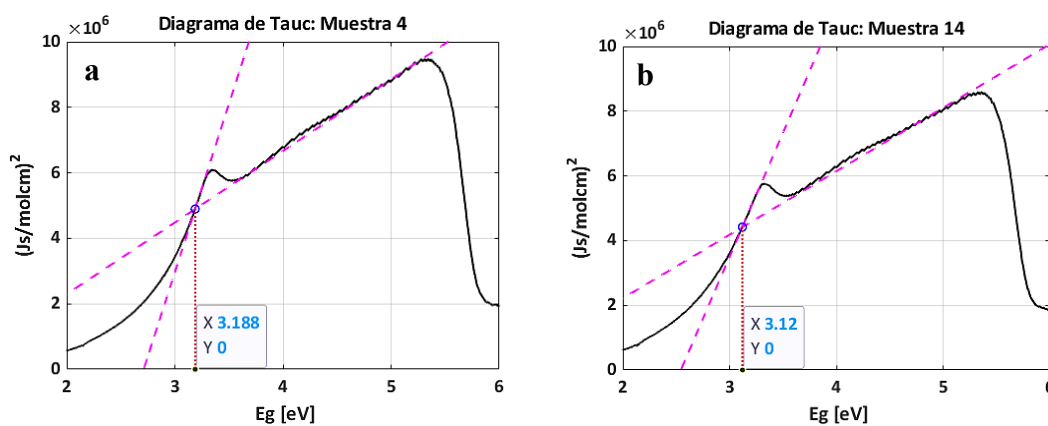
Muestra	Longitud de onda [nm]	Absorbancia [a.u]	€ [M⁻¹ * cm⁻¹]
1	375.006	1.92	312.703
2	377.986	1.83	298.045
3	373.347	1.96	319.218
4	371.022	2.13	346.905
5	366.694	1.16	188.925
6	377.655	1.94	315.960
7	374.011	0.51	83.061
8	377.986	3.13	509.771
9	377.324	1.27	206.840
10	368.027	1.24	201.954
11	377.324	2.51	408.794
12	371.687	0.83	135.179
13	372.351	0.97	157.980
14	374.674	2.11	343.648
15	376.000	2.57	418.566
16	376.662	2.45	399.022
17	373.679	2.52	410.423
18	366.694	1.73	281.758
19	372.683	2.24	364.820
20	371.687	1.48	241.042

4.6.2. Banda de energía prohibida de las muestras fabricadas.

Los gráficos de Tauc se utilizaron para calcular la banda de energía prohibida para cada una de las muestras fabricadas. En la Figura 15 se presentan las gráficas Tauc para las muestras 4 y 14 fabricadas a una velocidad de 500 rpm y un tiempo de 4 y 6 h. en los gráficos se observa la presencia de dos rectas, cada una corresponde a una pendiente distinta. En este escenario, la intersección de las rectas proporciona el valor de banda de energía prohibida de las nanopartículas de óxido de zinc (Ovando, 2023a; Ovando, 2023b).

Figura 15

Determinación de la banda de energía prohibida



Nota. La Figura (15a) muestra el diagrama de Tauc de la muestra 4 y la Figura (15b) el diagrama de Tauc de la muestra 14.

En la Tabla 2 se muestra la banda de energía prohibida obtenida para todas las muestras fabricadas a partir de la caracterización óptica UV-Vis. En el caso de las muestras 2 y 6 se observa un declive más pronunciado que en las demás. Las investigaciones de los autores Martínez, (2021), y Shinde et al., (2014), infieren que esta tendencia es importante debido a la modificación de las propiedades físicas, a la buena movilidad de electrones y un alto índice de refracción, propiedades requeridas para la fabricación de celdas solares DSSC.

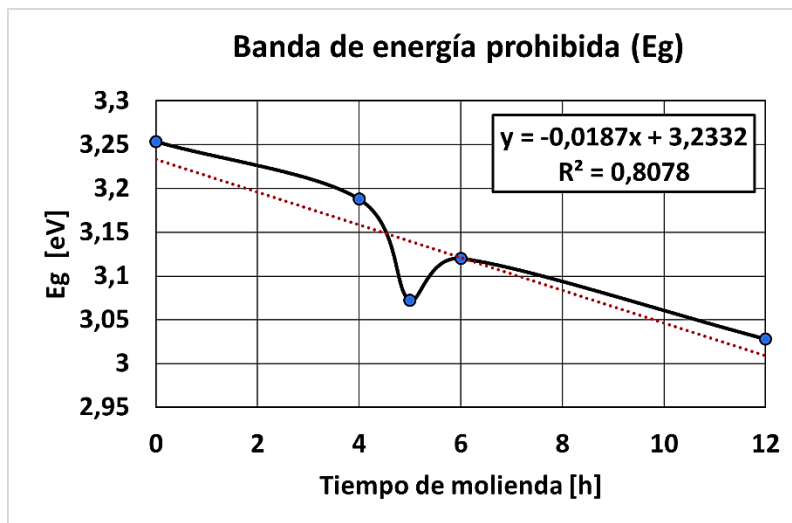
Tabla 2*Banda de energía prohibida obtenida*

Muestra	Banda de energía prohibida [eV]	Muestra	Banda de energía prohibida [eV]
1	3.130	11	3.057
2	2.918	12	3.151
3	3.159	13	3.125
4	3.188	14	3.120
5	3.190	15	3.112
6	3.055	16	3.000
7	3.092	17	3.102
8	3.132	18	3.212
9	3.072	19	3.028
10	3.220	20	3.107

La Figura 16, muestra la variación de la banda de energía prohibida en relación con el tiempo de molienda obtenido utilizando la técnica UV-Vis. La reducción del tamaño de partícula suele estar estrechamente relacionada con estos cambios (Martínez, 2021). Esto apoya los resultados obtenidos.

Figura 16

Variación de banda de energía prohibida con respecto al tiempo de molienda



Nota. El cálculo de la banda prohibida de energía se realizó en las muestras fabricadas a una velocidad de 500 rpm.

4.6.3. Nanopartículas para celdas solares DSSC

La investigación de Kanimozhi et al., (2021), sobre la incorporación de nanopartículas de ZnO en celdas solares DSSC reveló una absorbancia de 1.6 [a.u] y una banda de energía prohibida de 3.27 eV, logrando una eficiencia aproximada del 1,13%. Posteriormente en el año 2022, continuando con sus investigaciones, compararon nanocompuestos de ZnO y SnO encontrando resultados que destacan al nano-ZnO como fotoánodo con valores similares a los registrados en el año 2021 para la absorbancia y la eficiencia. Los autores argumentan que el valor de la eficiencia usando nanopartículas se vincula a la absorción de luz visible y a la reducción de la banda de energía prohibida.

Por lo tanto, se establece que las nanopartículas de ZnO adecuadas para su implementación en celdas DSSC serían aquellas con una banda de energía prohibida inferior a 3.2 eV y una absorbancia mayor a 1.6 [a.u].

En la tabla 3 se observan los valores de absorbancia y banda de energía prohibida obtenidos para 12 de las 20 muestras fabricadas en esta investigación donde se destaca que las muestras cumplen con las condiciones anteriormente mencionadas.

Tabla 3

Nanopartículas candidatas para implementar en celdas DSSC

Muestra	Absorbancia [a.u]	Banda de energía prohibida [eV]
1	1.91	3.13
2	1.83	2.91
3	1.96	3.15
4	2.13	3.18
6	1.94	3.05
8	3.13	3.13
11	2.51	3.05
14	2.11	3.12
15	2.57	3.11
16	2.45	3.00
17	2.52	3.10
19	2.24	3.02

Por otro lado, la muestra 2 presentó una banda de energía prohibida de 2,91 eV, lo que la convierte en la muestra más adecuada para ser implantada en celdas DSSC y mejorar significativamente su eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica.

5. Conclusiones

Mediante el uso del método de molienda mecánica para la fabricación de las nano-ZnO y la inspección visual de las muestras 5 (550rpm-4h) y 12 (400rpm-6h) con tamaños de partícula promedio de 215.66 nm y 221.13 nm, respectivamente, se estableció que hay un cambio de tonalidad en el color del óxido de zinc con la variación del tamaño de partícula. Este fenómeno demostró que la modificación en las condiciones de procesamiento influye en el tamaño promedio de partícula, y por tanto en la absorción del espectro visible.

A partir del análisis de difractogramas obtenidos para la muestra 10 fabricada 550 rpm y 5 horas, y la muestra 14 fabricada con 500 rpm y 6 horas, se estableció que la variación del tiempo y velocidad de molienda genera una reducción del tamaño de partícula pasando de 79.2 Å a 34.6 Å respectivamente. Además, se observa que no hay cambio en la estructura Wurtzita en las muestras de estudio ni la presencia de fases amorfas.

La técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) para la muestra 19 (500rpm-12h) con tamaño promedio de partícula de 151.69 nm permitió establecer mediante funciones de distribución la presencia de un 16% del total de las partículas menores a 100 nm. Además, reveló la aglomeración de las partículas a medida que aumenta el tiempo de fabricación, como se observó en las muestras 18 y 19, estableciendo que las partículas de ZnO fabricadas no son solubles en agua.

Mediante el uso de microscopia de fuerza atómica (AFM) empleada en la muestra 5 (550rpm-4h) se determinó que con un incremento en el tiempo de fabricación mediante molienda mecánica es posible aumentar la fracción de nanopartículas presente en la muestra. Además, debido a los valores asociados a la rugosidad media aritmética de 4.724 nm, rugosidad cuadrática media de 5.822 nm y altura máxima de rugosidad de 24.292 nm, se establece que el material

fabricado podría permitir una buena deposición del colorante y una reducción en la reflexión de la luz.

Las nanopartículas fabricadas adquirieron un máximo pico de absorción entre los rangos de longitud de onda de [370 – 378] nm lo cual podría mejorar la eficiencia y el rendimiento de estas celdas solares. A su vez, se logró obtener una muestra con banda de energía prohibida de 2.91 eV.

A partir de los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis y la literatura consultada se establece que las muestras 1, 2, 3, 4, 6, 8, 11, 14, 15, 16, 17 y 19 fabricadas con nano-ZnO pueden ser utilizadas en celdas solares DSSC buscando obtener una eficiencia mayor 1.13% reportada en la literatura.

6. Recomendaciones Para Trabajos Posteriores

Implementar la técnica de caracterización SEM para observar a detalle la forma y tamaño de las nanopartículas obtenidas.

Realizar la curva Intensidad-Tensión (I/V) sobre las nanopartículas depositadas en TCO.

Referencias

- Abood, MK, Fayad, MA, Al Salihi, HA y Salbi, HAA (2021). Efecto de la deposición de nanopartículas de ZnO sobre células solares de silicio poroso. *Materiales hoy: actas*, 42, 2935–2940. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.771>
- Abuín, J. R. (2007). *Regresión lineal múltiple*. IdEyGdM-Ld Estadística, Editor, 32.
- Adib, R., Zervos, A., Eckhart, M., Hales Kirsty, D., Peter, H. y Zervos, RA (2023). *Ren21.net*. http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR-2023_Energy-Supply-Module.pdf
- Amirkhanlou, S., Ketabchi, M. y Parvin, N. (2012). Nanocristalino/nanopartícula ZnO sintetizada mediante proceso de molienda de bolas de alta energía. *Cartas de materiales*, 86 , 122–124. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.041>
- Andreu Cabedo, P. (2014). Mejora de las propiedades térmicas de sal solar mediante adición de nanopartículas.
- Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 3(2), 62-72.
- Aquino Granados, P. A. (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial.
- Barrón Montes, E. (2014). Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc. Instituto politécnico nacional. (tesis)
- Bittkau, K., & Carius, R. (2007). Near-field study of optical modes in randomly textured ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 42(1–6), 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.04.002>

- Čampa, A., Krč, J., Malmström, J., Edoff, M., Smole, F., & Topič, M. (2007). The potential of textured front ZnO and flat TCO/metal back contact to improve optical absorption in thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 515(15), 5968–5972.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.093>
- Cano, V. G., & Márquez, J. O. (2014). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*.
- Castro Méndez, A. F. (2015). Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio para la elaboración de fotoánodos en celdas solares sensibilizadas con tinta (DSSC).
- Cuadros-Moreno, A., Pimentel, R. C., Martínez, E. S. M., & Fernandez, J. Y. (2014). Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Latin-American Journal of Physics Education*, 8(4), 14.
- DÍAZ-DÁVILA, N., Sáenz, A., & Castañeda-Facio, A. (2020). Nanopartículas de TiO₂: Una revisión. *Revista CienciAcierta*, 2683-1848.
- Efaz1, E. T., Rhaman, M. M., Al Imam, S., Bashar, K. L., Kabir, F., Mourtaza, M. E., Sakib, S. N., & Mozahid, F. A. (2021). A review of primary technologies of thin-film solar cells. *Engineering Research Express*, 3(3), 032001. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/AC2353>
- Faÿ, S., Steinhauser, J., Oliveira, N., Vallat-Sauvain, E., & Ballif, C. (2007). Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCO in thin-film silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 515(24), 8558–8561. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.130>
- Fthenakis, V. (2009). Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2746–2750.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.001>

- Fuentes, M., Zúñiga, A., Díaz, M., Rocha, E., & Díaz, S. (2014). Molienda mecánica por alta energía de minerales mexicanos para producir concreto de alto desempeño (CAD). *Revista ingeniería de construcción*, 29(3), 256-269.
- Gómez-Garzón, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía*, 27(2).
- Gondek, E., Djaoued, Y., Priya, S., Balaji, S., Robichaud, J., & Karasiński, P. (2014). Organic hybrid solar cells—Influence of ZnO nanoparticles on the photovoltaic efficiency. *Materials Letters*, 131, 259–261. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.007>
- Gonzalez, E. D., Ospina, R., Gonzalez-Estrada, O. A., Botero, J., & Botero, M. A. (2023). Influence of the filling ratio of vial in chemical surface and physicochemical properties of ZnO nanoparticles obtained by planetary ball milling process. *Surface and Interface Analysis*, 55(4), 263-269.
- González, M. C. R., & Castellón-Urbe, J. (2005). Microscopio de fuerza atómica. *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*, 17-18.
- Green, M. A., Dunlop, E. D., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Siefer, G., & Hao, X. (2023). Solar cell efficiency tables (version 62). *Progress in Photovoltaics*, 31(7), 651–663. <https://doi.org/10.1002/pip.3726>
- Hernandez, R. R. (2015). Diseño y síntesis de materiales nanoestructurados basados en aluminatos de estroncio con propiedades fotoluminiscentes (Doctoral dissertation, Universidad Politécnica de Madrid).
- Hersch, P., Zweibel, K., & Energy, U. department of. (1982). Basic Photovoltaic Principles and Methods. In Technical Information Office.

- Jaffri, S. B., Ahmad, K. S., Abrahams, I., Almanqur, L., & Alharbi, Y. T. (2023). Semiconducting Y₂O₃-ZnO stacked nano-fibrous arrays for interfacial engineering in solar cells, electrical charge storage, and electrochemical water splitting. *Solar Energy* (Phoenix, Ariz.), 266(112164), 112164. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.112164>
- Juárez, B. (2011). Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones. *Anales de Química de la RSEQ*, (3), 229-236.
- Kanimozhi, S., Prabu, K. M., Thambidurai, S., & Suresh, S. (2021). Dye-sensitized solar cell performance and photocatalytic activity enhancement using binary zinc oxide-copper oxide nanocomposites prepared via co-precipitation route. *Ceramics International*, 47(21), 30234–30246. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.203>
- Kanimozhi, S., Suresh, S., Thambidurai, S., Suresh, N., & Prabu, K. M. (2022). Facile co-precipitation assisted synthesis and characterization of zinc oxide-tin oxide nanocomposites and their performance evaluation as photoanodes in dye-sensitized solar cell. *Results in Chemistry*, 4(100615), 100615. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100615>
- K. P. Shinde, R. C. Pawar, B. B. Sinha, H. S. Kim, S. S. Oh, and K. C. Chung, “Study of effect of planetary ball milling on ZnO nanopowder synthesized by co-precipitation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 617, pp. 404–407, 2014.
- Luo, J., Wang, Y., & Zhang, Q. (2018). Progress in perovskite solar cells based on ZnO nanostructures. *Solar Energy*, 163, 289-306.
- Malvern Panalytical. (2013, octubre 22). [Malvernpanalytical.com](https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering); Malvern Panalytical. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>

Martínez Díaz, H. (2021). Caracterización óptica-estructural y fotocatalítica de nano partículas de ZnO, TiO₂ y Zn₂TiO₄ procesados por molienda de alta energía.

MARTINEZ GONZALEZ, J. O. E. L., FLORES GIL, A. A. R. O. N., Reyes Contreras, D., VIGUERAS SANTIAGO, E. N. R. I. Q. U. E., & Garcia Orozco, I. (2022). Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica.

Medina, M. E., Galván, L. E., & Reyes, R. E. (2015). Las nanopartículas y el medio ambiente. Universidad, Ciencia y Tecnología, 19(74), 49-58.

Minemoto, T., Mizuta, T., Takakura, H., & Hamakawa, Y. (2007). Antireflective coating fabricated by chemical deposition of ZnO for spherical Si solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion, 91(2–3), 191–194.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.08.005>

Módulo de detección de temperatura con sensor digital DS18B20 DC 5V para Arduino. (s/f). eBay. Recuperado el 31 de diciembre de 2023, de
https://www.ebay.com/itm/311744474167?_trkparms=amclksrc%3DITM%26aid%3D1110006%26algo%3DHOMESPLICE.SIM%26ao%3D1%26asc%3D20200818143230%26meid%3Dfb0c9ba23dc743b586514630f3c2aaa4%26pid%3D101224%26rk%3D2%26rkt%3D5%26sd%3D185204536380%26itm%3D311744474167%26pmt%3D1%26noa%3D1%26pg%3D4429486%26algv%3DDefaultOrganicWebV9BertRe FreshRanker%26brand%3DBrand&_trksid=p4429486.c101224.m-1

Muñoz Ramírez, R. (2018). Síntesis e integración de nanopartículas de CdTe/CdS en el análisis de glifosato en suelo.

- Nayeri, F. D., Akbarnejad, E., Ghoranneviss, M., Soleimani, E. A., & Hashemizadeh, S. A. (2016). Dye decorated ZnO-NWs /CdS-NPs heterostructures for efficiency improvement of quantum dots sensitized solar cell. *Superlattices and Microstructures*, 91, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.12.002>
- O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature*, 353(6346), 737-740.
- Ortega, E. O. (2013). Electrodeposito de Ag nanométrica en electrodos de TiO₂ nanoparticulado mediante la técnica de doble pulso de potencial para la elaboración de celdas solares sensibilizadas con mesoporfirina IX.
- Ovando, V. M. [@ovandovm]. (2023a, agosto 9). Determinación del Band gap en óxidos semiconductores parte 1 Espectro UV Vis TiO₂. Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=IaEUmYazQDU>
- Ovando, V. M. [@ovandovm]. (2023b, agosto 9). Parte 2: Diagrama Tauc para calcular el Band gap. Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=c0XSAnGzcnE>
- Óxido de Zinc - Aplicaciones y Usos del Óxido de Zinc. (2020, octubre 1). ZINSA-es; Zinc Industrias Nacionales SA. <https://www.zinsa.com/es/blog/oxido-de-zinc-usos-y-aplicaciones/>
- Palacios, K. M. (2023). Construcción de un fotoánodo de puntos cuánticos de óxido de zinc (ZnO) para potencial aplicación en celdas solares.
- Ramírez Vinasco, D., Vera Londoño, L. P., & Riascos Landázuri, H. (2009). Zn_{1-x}Mn_xO thin films.

- Rodríguez, J. C. (2020). Síntesis de Nanohilos de ZnO, Su aplicación en Procesos Foelectroquímicos (Doctoral dissertation, Pontificia Universidad Católica de Chile (Chile)).
- Rosas, S. R. J., Rosales, O. R. S., & Pérez, O. J. P. (2011). Efecto de la temperatura de recocido en la cristalinidad y tamaño de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método Sol-Gel. *SCIÉNDI*, 14(1-2).
- Shashanka, R., Esgin, H., Yilmaz, V. M., & Caglar, Y. (2020). Fabrication and characterization of green synthesized ZnO nanoparticle based dye-sensitized solar cells. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(2), 185-191.
- Shinde, K. P., Pawar, R. C., Sinha, B. B., Kim, H. S., Oh, S. S., & Chung, K. C. (2014). Study of effect of planetary ball milling on ZnO nanopowder synthesized by co-precipitation. *Journal of alloys and compounds*, 617, 404–407.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.030>
- Sufyan, M., Mehmood, U., Qayyum Gill, Y., Nazar, R., & Ul Haq Khan, A. (2021). Hydrothermally synthesize zinc oxide (ZnO) nanorods as an effective photoanode material for third-generation Dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Materials Letters*, 297(130017), 130017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130017>
- United Nations. (s/f). La promesa de la energía solar: Estrategia energética para reducir las emisiones de carbono en el siglo XXI | Naciones Unidas. Recuperado el 4 de enero de 2024, de <https://www.un.org/es/chronicle/article/la-promesa-de-la-energia-solar-estrategia-energetica-para-reducir-las-emisiones-de-carbono-en-el>
- VARGAS, B. L. M. (2016). Síntesis y caracterización de materiales compuestos ZnO/MnO para la fotodegradación de antraceno.

- Vázquez, A. L. (2015). Desarrollo y perspectivas de energía renovable en México. *Economía informa*, 390, 132–135. [https://doi.org/10.1016/s0185-0849\(15\)30010-4](https://doi.org/10.1016/s0185-0849(15)30010-4)
- Vela, P. C. C., & Rangel, E. R. (2012). Proceso electroquímico en celdas solares sensibilizadas con un colorante natural. *Investigación y ciencia*, 20(56), 3-10.
- Villena, A. N., Mendoza, J. R. M., de la Cruz, J. Á., Andrés, J. V., Zarzosa, G. O., Guerrero, A. L., & Camacho, J. M. F. (2017). Microscopía de fuerza atómica como herramienta de caracterización de superficies fotográficas. En S. G. T. S. G. de Documentación y Publicaciones (Ed.), *La Ciencia y el Arte IV. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio* (pp. 166–181). MINISTERIO DE EDUCACIÓN, CULTURA Y DEPORTE. <https://doi.org/10.4438/030-17-123-2>
- Wang, S., Zhang, S., Liu, Z., Wang, J., Xu, J. y Yu, L. (2024). Células solares de unión radial de alto rendimiento sobre acero inoxidable recubierto de ZnO con excelente flexibilidad y durabilidad. *Nanoenergía*, 109262
- Whiting, K. (2023, octubre 6). Del ARNm a los electrones: quién ha ganado el Nobel en 2023. *Foro Económico Mundial*. <https://es.weforum.org/agenda/2023/10/del-arnm-a-los-electrones-quien-ha-ganado-el-nobel-en-2023-15044104c8/>
- Wing, C. E. G. (2006). Las NANOPARTÍCULAS: pequeñas estructuras con gran potencial. *El Inin Hoy, Contacto Nuclear*, 24-29.
- Xu, J., Fan, K., Shi, W., Li, K., & Peng, T. (2014). Application of ZnO micro-flowers as scattering layer for ZnO-based dye-sensitized solar cells with enhanced conversion efficiency. *Solar energy (Phoenix, Ariz.)*, 101, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.12.039>

Xu, B., & Li, H. Y. (2013). Materials in Industry and Nanotechnology Selected, Peer Reviewed Papers from the 2013 2nd International Conference on Function Materials and Nanotechnology (FMN2013), July 13-14, 2013, Nanchang, China. Trans Tech Publishers.

11: Movimiento browniano. (2022, octubre 30). LibreTexts Español; Libretexts.

[https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Biol%C3%B3gica/Conceptos_en_Qu%C3%ADmica_Biof%C3%ADsica_\(Tokmakoff\)/03%3A_Difusi%C3%B3n/11%3A_Movimiento_browniano](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Biol%C3%B3gica/Conceptos_en_Qu%C3%ADmica_Biof%C3%ADsica_(Tokmakoff)/03%3A_Difusi%C3%B3n/11%3A_Movimiento_browniano)

Apéndices**Apéndice A.** Tabla parámetros de fabricación.

Muestra	Velocidad [rpm]	Tiempo de molienda [h]	Óxido de zinc [g]	Esferas Inox [g]
1	350	4	3	30
2	400	4	3	30
3	450	4	3	30
4	500	4	3	30
5	550	4	3	30
6	350	5	3	30
7	400	5	3	30
8	450	5	3	30
9	500	5	3	30
10	550	5	3	30
11	350	6	3	30
12	400	6	3	30
13	450	6	3	30
14	500	6	3	30
15	550	6	3	30
16	350	12	3	30
17	400	12	3	30
18	450	12	3	30
19	500	12	3	30

20	550	12	3	30
----	-----	----	---	----

Apéndice B. Código de Arduino para recopilar los datos del sensor Dallas 18b20 y mostrarlos en la LCD Nokia5110.

```
// librerías necesarias para recopilar la información del sensor
//Dallas 18B20

#include <OneWire.h> //librería de comunicación direccional
#include <DallasTemperature.h> //librería del sensor
#include <Adafruit_GFX.h> //librería para el uso de la LCD Nokia 5110
#include <Adafruit_PCD8544.h>

// Pin donde está conectado el sensor DS18B20
#define ONE_WIRE_BUS 2

OneWire oneWire(ONE_WIRE_BUS);
DallasTemperature sensors(&oneWire);

// Configuración de los pines para la pantalla Nokia 5110
#define CLK 3
#define DIN 4
#define DC 5
#define CE 6
#define RST 7

Adafruit_PCD8544 display = Adafruit_PCD8544(CLK, DIN, DC, CE, RST);

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  sensors.begin();

  display.begin();
  display.setContrast(50); // Ajusta el contraste de la pantalla (0-127)
  display.clearDisplay();
  display.display();
}

void loop() {
  sensors.requestTemperatures();
  float temperatureC = sensors.getTempCByIndex(0);

  display.clearDisplay();
  display.setTextColor(BLACK);
```

```
display.setCursor(0, 0);
display.setTextSize(2);
display.print("Temp: \n");
display.setTextSize(2);
display.setCursor(0, 18);
display.print(temperatureC);
display.print(" C");
display.setTextSize(1.5);
display.setCursor(25, 30);
display.println(" \nFabrinano-ZnO");
display.display();

delay(1000); // Actualizar cada 1 segundo
}
```

Apéndice C. Tabla parámetros de red obtenidos por XRD.

Muestra	Tamaño del Cristal [Å]	Parámetros de Red [Å]	
		a	b
0	238.7	3.2537	5.2740
10	79.2	3.2514	5.2098
14	34.6	3.2474	5.2039