

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
COMPUESTAS DE NANORODS DE ÓXIDO DE ZINC Y
ÓXIDO DE GRAFENO / ÓXIDO DE GRAFENO
REDUCIDO PARA SU APLICACIÓN EN
FOTOCATÁLISIS”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO FÍSICO**

ELABORADO POR:

BRIAN EDWAR HUAYTA LOROÑA

ASESOR:

DR. LUIS ALBERTO SANCHEZ RODAS

LIMA-PERÚ

2022

Agradecimientos

Agradecer en primer lugar a mi asesor de tesis Dr. Luis Alberto Sánchez Rodas por el apoyo incondicional tanto moral como científico en la culminación de este trabajo de investigación sobre compuestos de nanorods ZnO puros con GO/rGO para su aplicación en fotocátalisis.

Agradecer la cooperación brindada por los doctores Pierre Ramos, Maria Quintana, Clemente Luyo, Roberto Candal y a mis compañeros del laboratorio de películas delgadas.

Un agradecimiento al convenio de subvención, contrato N° 08 – FONDECYT – BM-IADT – MU – 2018, Título de proyecto “ESPECTROSCOPIA MICROSCOPIA ACOPLADA SPM – SNOM – TERS – EN NANOMATERIALES AVANZADOS PARA APLICACIONES AMBIENTALES Y BIOMEDICAS”

Finalmente, un agradecimiento especial a mis padres, Metodio y Nely, a mis hermanos, Iago y Nohemi, a mi novia Veronica, por su apoyo y comprensión en todo momento.

RESUMEN

El óxido de Zinc (ZnO), es conocido como un importante material fotocatalizador debido a su gran área superficial y a un transporte de carga eficiente, por tal motivo, es un material de mucho interés. En el presente trabajo se sintetizará películas de nanorods ZnO para su aplicación fotocatalítica y posteriormente se le agrega GO/rGO. Las películas fueron sintetizadas mediante un método de tres pasos: primero, las semillas de ZnO, se depositaron mediante la técnica de spray pyrolysis, sobre el sustrato FTO. El segundo paso, fue el crecimiento de los nanorods por un proceso hidrotérmico en una solución sobresaturada de nitrato de zinc, acetato de amonio y metenamina a 90° durante 3 horas. Finalmente, las nanolaminas de óxido de grafeno (GO)/ óxido de grafeno reducido (rGO), se anclaron en la superficie de las semillas Nrs ZnO puros. Sin embargo, los Nrs ZnO puros presentan dos inconvenientes principales, lo cual reduce su rendimiento como fotocatalizador. En primer lugar, los Nrs de ZnO puros absorben principalmente la luz ultravioleta, y segundo lugar, la alta tasa de recombinación en los Nrs ZnO puros reduce la eficiencia fotocatalítica. Debido a esto, en el presente trabajo se realizó un estudio de la morfología, estructura, propiedades ópticas y actividad fotocatalítica de los Nrs de ZnO puros, Nrs ZnO/ óxido de grafeno (GO), Nrs ZnO/ óxido de grafeno reducido (rGO). La caracterización morfológica, estructural y óptica de las películas compuestas se investigó mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y finalmente fotoluminiscencia.

La actividad fotocatalítica de estos materiales se estudió analizando la degradación del anaranjado de metilo en una solución acuosa bajo luz ultravioleta y encontrando que las películas compuestas Nrs ZnO con nanolaminas de GO y rGO, tienen una mejora significativa en el proceso de actividad fotocatalítica, mejorando la eficiencia de la degradación, donde Nrs ZnO/rGO son más eficientes que Nrs ZnO/GO y estos últimos mejores que Nrs ZnO puros.

Palabras clave – Pyrolysis, fotocátalisis, nanorods, degradación.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is known as an important photocatalytic material due to its large surface area and efficient charge transport, for this reason, it is a material of great interest. In the present work, films of ZnO nanorods will be synthesized for their photocatalytic application and later GG/rGO is added. The films were synthesized using a three-step method: first, the ZnO seeds were deposited using the spray pyrolysis technique on the FTO substrate. The second step was the growth of the nanorods by a hydrothermal process in a supersaturated solution of zinc nitrate, ammonium acetate and methenamine at 90° for 3 hours. Finally, graphene oxide (GO)/reduced graphene oxide (rGO) nanosheets were anchored on the surface of the seeds/Nrs ZnO. However, pure Nrs ZnO have two main drawbacks, which reduce their performance as a photocatalyst. First, ZnO Nrs mainly absorb ultraviolet light, and second, the high recombination rate in ZnO Nrs reduces photocatalytic efficiency. Due to this, in the present work a study of the morphology, structure, optical properties and photocatalytic activity of ZnO Nrs, ZnO Nrs/graphene oxide (GO), ZnO Nrs/reduced graphene oxide (rGO) was carried out. The morphological, structural and optical characterization of the composite films was investigated using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and finally photoluminescence.

The photocatalytic activity of these materials was studied by analyzing the degradation of methyl orange in an aqueous solution under ultraviolet light and finding that Nrs ZnO composite films with GO and rGO nanosheets have a significant improvement in the photocatalytic process, improving the efficiency of degradation, where Nrs ZnO/rGO are more efficient than Nrs ZnO/GO and the latter better than pure Nrs ZnO.

Keywords – Pyrolysis, photocatalysis, nanorods, degradation.

PRÓLOGO

El presente trabajo de tesis titulada "Síntesis y caracterización de películas compuestas de nanorods de óxido de Zinc (ZnO) y óxido de grafeno/óxido de grafeno reducido para su aplicación en fotocatalisis", se estudió y analizó las propiedades físicas de las películas compuestas de óxido de zinc (ZnO), ZnO con óxido de grafeno (ZnO/GO), ZnO con óxido de grafeno reducido (ZnO/rGO), preparadas por la técnica de spray pyrolysis, a fin de evaluar la actividad fotocatalítica y mejorarla al agregar materiales carbonosos como el GO y rGO.

Se utilizó la técnica de spray pyrolysis para el depósito de las semillas de nanorods de ZnO, debido a que la técnica presenta un método de procesamiento muy simple y de bajo costo. No requiere sustratos ni productos químicos de alta calidad. El sustrato empleado es un vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

El trabajo consta de 4 capítulos donde encontraremos: en el "Capítulo 1", se tendrá una breve descripción del problema a tratar y como se plantea resolverlo gracias al presente trabajo, además se plantea los objetivos a lograr al término. También una breve descripción del estado de arte al momento del desarrollo del trabajo. En el "Capítulo 2" se tiene una descripción más extensa de la técnica empleada, de los materiales utilizados, equipos empleados para sus respectivas caracterizaciones, fundamentos teóricos en los cuales nos basamos y otros. El "Capítulo 3", se describe el procedimiento experimental seguido para el desarrollo del presente trabajo y por último en el "capítulo 4", se presentan los resultados producto de las caracterizaciones obtenidas de los compuestos y discusiones que se llegan durante el proceso experimental.

En la parte final encontraremos una lista bibliográfica de los libros y artículos utilizados para el desarrollo del presente trabajo.

INDICE

RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
PRÓLOGO	v
INDICE.....	vi
INDICE DE TABLAS.....	x
INDICE DE FIGURAS	xi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Descripción del problema.....	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1Objetivo General.....	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Película delgada.....	4
2.2 Óxido de Zinc (ZnO).....	4
2.3 Estructura del ZnO	6
2.4 Parámetros físicos básicos del ZnO.....	7
2.5 Propiedades ópticas del ZnO	8
2.5.1 Fotoluminiscencia del ZnO	8
2.6 Materiales de Carbono.....	9

2.6.1 Óxido de Grafeno (GO).....	9
2.6.2 Óxido de Grafeno Reducido (rGO)	10
2.7 Técnica de Spray Pyrolysis	11
2.8 Fotocatálisis.....	14
2.8.1 Foto degradación de colorantes artificiales	18
2.9 Fundamento del crecimiento de las estructuras cristalinas en solución	19
2.9.1 Nucleación	19
2.9.2 Crecimiento	19
2.10 Técnicas de caracterización.....	20
2.10.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).....	20
2.10.2 Difracción de Rayos X (DRX)	22
2.10.3 Espectroscopia UV-Visible	25
2.10.4 Espectroscopia Raman.....	26
2.10.5 Fotoluminiscencia (PL)	28
CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 Materiales utilizados.....	30
3.2 Sustrato empleado	31
3.3 El sistema de Spray Pyrolysis	31
3.4 Preparación de la solución precursora de ZnO.....	31
3.5 Solución de crecimiento	32
3.6 Tratamiento hidrotérmico.....	32

3.7 Preparación de las soluciones empleadas de GO y rGO	33
3.8 Preparación del colorante anaranjado de metilo.....	34
3.9 Evaluación fotocatalítica	34
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
4.1 Caracterización morfológica mediante microscopia electrónica de barrido SEM	35
4.1.1 Nanorods de ZnO	35
4.1.2 Compuesto de Nrs de ZnO/GO	37
4.2.3 Compuesto de Nrs de ZnO/rGO	38
4.3 Caracterización estructural de los nanorods de ZnO	39
4.3.1 Nanorods de ZnO puro	39
4.3.2 Compuestos de Nrs ZnO/GO.....	40
4.3.3 Compuestos de Nrs ZnO/rGO	41
4.3.4 Compuestos de Nrs ZnO/rGO en la semilla	42
4.3.5 Compuestos Nrs ZnO/rGO en la semilla y superficie	43
4.4 Espectroscopia Raman	45
4.4.1 Nanorods de ZnO	45
4.4.2 Compuestos Nrs de ZnO/GO.....	46
4.4.3 Compuestos Nrs de ZnO/rGO	47
4.5 Caracterización Óptica	49
4.6 Actividad fotocatalítica de Nrs de ZnO puros.....	52
4.7 Actividad fotocatalítica de los compuestos Nrs de ZnO/GO y Nrs ZnO/rGO	54

CONCLUSIONES.....	65
REFERENCIAS	67

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Recopilación de algunos parámetros físicos básicos del ZnO a temperatura ambiente.	7
Tabla 2. Concentración de anaranjado de metilo (ppm) interactuando con Nrs ZnO	52
Tabla 3. Relación $(C_t/C_0)\%$ de la muestra Nrs ZnO en el tiempo	52
Tabla 4. Concentración de anaranjado de metilo (ppm) interactuando con Nrs ZnO con GO en la superficie	54
Tabla 5. Relación $(C_t/C_0)\%$ de la muestra Nrs ZnO con GO en la superficie con el tiempo	54
Tabla 6. Concentración de anaranjado de metilo (ppm) interactuando con Nrs ZnO con rGO en la superficie	56
Tabla 7. Relación $(C_t/C_0)\%$ de la muestra Nrs ZnO con rGO en la superficie con el tiempo	56
Tabla 8. Concentración de anaranjado de metilo (ppm) interactuando con Nrs ZnO con rGO en la semilla.....	58
Tabla 9. Relación $(C_t/C_0)\%$ de la muestra Nrs ZnO con rGO en la semilla con el tiempo	58
Tabla 10. Concentración de anaranjado de metilo (ppm) interactuando con Nrs ZnO con rGO en la semilla y la superficie	61
Tabla 11. Relación $(C_t/C_0)\%$ de la muestra Nrs ZnO con rGO en la semilla y superficie con el tiempo	61

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura cristalina (a) Hexagonal wurtzita, (b) celda unidad, (c) coordinación tetraédrica de ZnO	5
Figura 2.2. Estructura cristalina wurtzita del ZnO con celda unitaria hexagonal y caras cristalográficas.....	6
Figura 2.3. Fotoluminiscencia del ZnO	9
Figura 2.4. Imagen TEM de grafeno, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO). La región verde indica carácter sp^2 , región roja indica las zonas oxidadas y la región azul indica defectos.	10
Figura 2.5. Diagrama esquemático del Spray Pyrolysis.....	12
Figura 2.6. Procesos de deposición de vapor químico. Los procesos A, B y C forman películas adherentes de alta calidad, proceso D, el precursor vaporiza y forma sólidos antes de llegar al sustrato	13
Figura 2.7. Representación de la formación de un excitón	14
Figura 2.8. Fotocatálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.....	16
Figura 2.9. Posiciones relativas de los bordes de las bandas de valencia y conducción de algunos semiconductores.....	18
Figura 2.10. Diagrama de estabilidad de fase para ZnO(s) a 25 °C. las líneas punteadas representan el equilibrio entre las especies de Zinc y el ZnO(s).....	20
Figura 2.11. Esquema del SEM.....	21
Figura 2.12. Diagrama esquemático de un sistema difractómetro	23
Figura 2.13. Diagrama esquemático de la dispersión de rayos X debido a los planos cristalinos paralelos a la superficie	24
Figura 2.14. Esquema de un Espectrofotómetro UV-Vis	26

Figura 2.15. Esquema de un espectrómetro Raman	27
Figura 2.16. Componentes principales de un espectrofotómetro para fotoluminiscencia, donde se muestra, la fuente de luz, monocromador para luz incidente, muestra, monocromador para luz emitida, detector, convertidor A/D y ordenador.....	29
Figura 3. (a) Generación de capa semilla y crecimiento la película de Nrs ZnO, (b) deposición de GO o rGO sobre las películas Nrs ZnO.	30
Figura 3.1. Crecimiento de Nanorods de ZnO mediante tratamiento térmico.	32
Figura 3.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	34
Figura 3.3. (a) Fotografía SEM obtenida de los nanorods de ZnO, obtenidas después del tratamiento térmico con una magnificación x100k (b) con una magnificación de 20k. (c) y (d) muestran las distribuciones del diámetro <D> de los nanoros de ZnO.	36
Figura 3.4. Fotografía SEM de películas compuestas de Nrs ZnO/GO a partir de una solución precursora de GO empleando el spray pyrolysis durante 8 minutos, (a) 0.1 mg/mL (b) 0.2 mg/mL (c) 0.4 mg/mL y (d) 0.8 mg/mL.	37
Figura 3.5. Fotografía SEM de películas compuestas de Nrs ZnO/rGO a partir de una solución precursora de rGO esprayadas durante 8 minutos, (a) 0.1 mg/mL (b) 0.2 mg/mL (c) 0.4 mg/mL y (d) 0.8 mg/mL.	38
Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X para los Nrs ZnO (“*”) y sustrato de vidrio FTO (“♦”).	40
Figura 3.7. Difractograma de Nrs ZnO con nanolaminas de GO en la superficie variando la concentración del rGO: 0.1 mg/mL (Verde), 0.2 mg/mL (rojo), 0.4 mg/mL (azul) y 0.8 mg/mL (anaranjado).	41
Figura 3.8. Difractograma de Nrs ZnO con nanolaminas de rGO en la superficie variando la concentración del rGO: 0.1 mg/mL (Verde), 0.2 mg/mL (rojo), 0.4 mg/mL (azul) y 0.8 mg/mL (anaranjado).	42
Figura 3.9. Difractograma de Nrs ZnO con nanolaminas de rGO en la semilla variando el tiempo de deposición: 1 min(verde), 2 min(rojo), 4 min(azul) y 8 min(anaranjado).	43

Figura 3.10. Difractograma de Nrs ZnO con nanolaminas de rGO en la semilla variando el tiempo de deposición: 1 min(verde), 2 min(rojo), 4 min(azul) y 8 min(anaranjado), con capas de rGO en la superficie	44
Figura 3.11. Espectro Raman de Nrs ZnO puros(azul)	46
Figura 3.12. Espectro Raman del compuesto Nr ZnO/GO (azul), GO puro (plomo). ...	47
Figura 3.13. Espectro Raman de los compuestos Nrs ZnO/rGO superficie, Nrs ZnO/rGO semilla y superficie, Nrs ZnO/rGO semilla y rGO puro (plomo).	48
Figura 3.14. (a) Espectro Fotoluminiscencia de Nrs ZnO puro, Nrs ZnO/GO, Nrs ZnO/rGO y GO puro, rGO puro.	50
Figura 3.15. Degradación del colorante anaranjado de metilo: Nrs ZnO, fotólisis del colorante anaranjado de metilo.	53
Figura 3.16. (verde) Fotólisis del colorante anaranjado de metilo, degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) Nrs ZnO con 0.1 mg/mL GO, (rojo) Nrs ZnO con 0.2 mg/mL GO, (azul) Nrs ZnO con 0.4 mg/mL GO y (turquesa) Nrs ZnO con 0.8 mg/mL GO.	55
Figura 3.17. (verde) Fotólisis del colorante anaranjado de metilo, degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) Nrs ZnO con 0.1 mg/mL rGO, (rojo) Nrs ZnO con 0.2 mg/mL rGO, (azul) Nrs ZnO con 0.4 mg/mL rGO, (turquesa) NRs ZnO con 0.8 mg/mL rGO.	57
Figura 3.18. (verde) Fotólisis del colorante anaranjado de metilo, degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) NRs ZnO con 1 min rGO en la semilla, (rojo) Nrs ZnO con 2 min rGO en la semilla, (azul) Nrs ZnO con 4 min rGO en la semilla, (verde) Nrs ZnO con 8 min rGO en la semilla.	59
Figura 3.19. Degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) Nrs ZnO con 1 min rGO en la semilla y 8 min rGO superficie, (rojo) Nrs ZnO con 2min rGO en la semilla y 8 min rGO en la superficie, (azul) Nrs ZnO con 4 min rGO en la semilla y 8 min rGO en la superficie, (verde) Nrs ZnO con 8 min rGO en la semilla y 8 min en la superficie. ...	61

Figura 3.20. (verde) Fotolisis del colorante anaranjado de metilo, degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) Nrs ZnO, (rojo) Nrs ZnO con 0.2 mg/mL GO en la superficie, (azul) Nrs ZnO con 0.4 mg/mL rGO en la superficie, (turquesa) Nrs ZnO con 4 min rGO en la semilla y (rosa) Nrs ZnO con 4 min rGO en la semilla y 8 min rGO en la superficie.....62

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema

Actualmente el agua es uno de los recursos más importante para los seres vivos y para el cual no existe un sustituto y menos del 1% del agua dulce disponible es utilizable por el ser humano. El 75% de la superficie de la Tierra está cubierta por agua, de esta cantidad el 97.5% es agua de mar, mientras que el resto está compuesto por glaciares, agua superficial y agua subterránea; es decir aproximadamente solo el 0.4% del agua dulce es destinada para el consumo humano [1].

Nuestro cuerpo está formado por más de un 70% de agua, y nosotros debemos reponer el agua que consumimos constantemente. La cantidad promedio de agua que debe consumir un ser humano adulto oscila entre 2 y 2.5 litros dependiendo al sexo y la edad. Las consecuencias de la deshidratación en periodos de mucho calor pueden ser nefastas para nuestro cuerpo, como apuntan desde la Fundación para la Investigación Nutricional “la pérdida de más del 2% de agua en el cuerpo puede provocar disminución de la memoria a corto plazo, descenso del rendimiento físico e incluso dolor de cabeza y fatiga.” [2].

La contaminación del agua hace que la cantidad de agua disponible para el consumo humano se reduzca mucho más, por ejemplo en el río Rímac, principal fuente de recurso hídrico en Lima, se encuentran 6 tipos de contaminantes: Vertimientos de aguas residuales industriales (28), vertimiento de aguas residuales de pasivos ambientales (10), reusó de aguas residuales domésticas (1), vertimiento de aguas residuales domésticas (39), vertimiento de aguas residuales de riego (4) y botaderos de residuos sólidos (91) [3]. Debido a esto el agua se puede contaminar de agentes patógenos, sustancias químicas inorgánicas, sustancias químicas orgánicas, etc. Por esta razón existen los tratamientos de aguas residuales que consisten en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como fin eliminar los contaminantes en el agua, sin embargo, no siempre son lo suficientemente efectivos para lograr la pureza requerida del agua [4]. Por este motivo actualmente los países industrializados recurren a las Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (TOAs/POAs) [5].

Los POAs generan y utilizan principalmente radicales hidroxilos para oxidar los compuestos orgánicos, las características principales del radical hidroxilo son que posee un alto poder de oxidación o potencial de reducción estándar (2.8 eV), comportamiento electrofílico, alta reactividad y prácticamente es no selectivo. Los radicales hidroxilos reaccionan con una amplia variedad de compuestos orgánicos produciendo compuestos orgánicos pequeños y simples o en caso de mineralización produce dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y algunas sales inorgánicas. La fotocatalisis es un efectivo tipo de POA para tratar y degradar contaminantes orgánicos que emplea la generación del par (electrón-hueco) en un material semiconductor producidas por la absorción de energía en forma de radiación. Algunos materiales que fueron utilizados para la fotocatalisis anteriormente son: TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , etc. La eficiencia de la fotocatalisis se puede incrementar si se aumenta el área superficial del semiconductor, se aumenta la estabilidad química y/o incrementa la vida de la catálisis [6].

El óxido de zinc (ZnO) al ser un material semiconductor posee propiedades que pueden ser aplicadas en el campo de la ciencia y tecnología, el ZnO posee una energía de enlace alto de 60 meV, un gap de 3.37 eV y una gran velocidad de saturación; además es muy versátil ya que se puede sintetizar en muchas nanoestructuras como nanorods, nanowires, nanobelts, nanofibers y nanotubes [7].

El óxido de grafeno por otra parte es una hoja de grafeno con un grupo carboxilo en sus bordes, grupos fenol hidroxilo y epóxido en su base plana; presenta una alta actividad antibacterial debido a los bordes afilados de las nano hojas de grafeno que produce pérdida de la integridad de la membrana y fuga del ARN de las bacterias [8]. Además, se puede producir óxido de grafeno reducido (rGO) a partir del óxido de grafeno (GO) que posee propiedades muy similares al grafeno utilizando diversos métodos, entre ellos se encuentra la fotocatalisis también utilizada para la degradación de compuestos diluidos en agua.

Entre los materiales de carbono, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO) se han convertido en materiales prometedores debido a su estructura bidimensional (2D) única, alta conductividad, movilidad de electrones y alta área superficial [9]. Actualmente, las películas de Nrs ZnO/GO y Nrs ZnO/rGO han atraído el interés de los

investigadores en los últimos años, ya que ofrecen nuevas oportunidades en fotocátalisis, como lo demuestran varios estudios [9, 10].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Sinterizar, caracterizar películas compuestas de nanorods de óxido de zinc y óxido de grafeno / óxido de grafeno reducido y evaluar su aplicación en fotocátalisis.

1.2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar películas compuestas de óxido de zinc (ZnO) con óxido de grafeno (OG) / óxido de grafeno reducido (rGO), sobre un sustrato FTO.

Caracterizar morfológicamente los compuestos nanoestructurados mediante la microscopia electrónica de emisión de campo (FE-SEM).

Caracterizar estructuralmente los compuestos nanoestructurados mediante difracción de rayos X (DRX).

Caracterizar ópticamente los compuestos nanoestructurados mediante espectroscopia Raman y fotoluminiscencia.

Evaluar la actividad fotocatalítica de los compuestos nanoestructurados.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Película delgada

Hablamos de película delgada cuando el espesor del material depositado se encuentra en el rango de los nanómetros o hasta varios micrómetros. Además, según va avanzando la tecnología, se va disminuyendo el espesor. Existen varios métodos de deposición, las cuales son puramente físicas o químicas [11].

Entre el método físico se incluye la deposición en fase vapor (Physical vapour deposition), haz molecular Epitaxial (Molecular beam epitaxy MBE). Por el método químico se puede realizar por deposición de fase gaseosa y fase líquida [12].

Los métodos de Spray Pirolisis, Sol-Gel [13], Spin coating [14] y Dip Coating [15], son métodos en el cual se debe emplear soluciones químicas precursoras o de fase líquida.

2.2 Óxido de Zinc (ZnO)

Es un semiconductor intrínseco de tipo n, tiene un band gap (3,37 eV) del grupo II y VI de semiconductores [16].

El ZnO generalmente cristaliza en tres formas las cuales son: hexagonal wurtzita, cúbica zinc-blenda y cúbica rock-salt, donde la más utilizada debido a sus propiedades y aplicaciones es la forma hexagonal wurtzita [17].

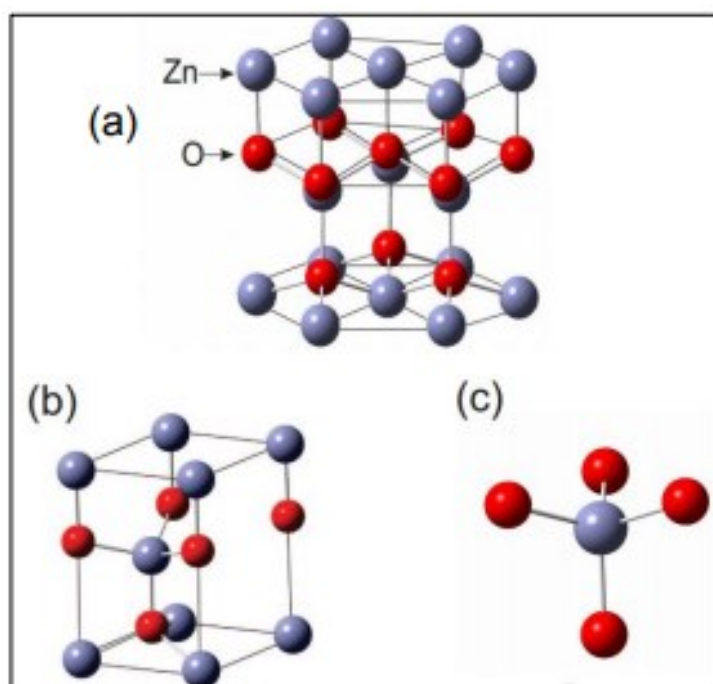


Figura 2.1. Estructura cristalina (a) Hexagonal wurtzita, (b) celda unidad, (c) coordinación tetraédrica de ZnO.

Los semiconductores pueden comportarse como aislantes o conductores según la energía que se suministre, cuando un fotón incide en un semiconductor le entrega la energía que transporta, si la energía del fotón es igual o mayor a la energía del ancho de banda prohibida (Bandgap) excita a un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia generando un par electrón-hueco en el semiconductor, este par electrón-hueco puede interaccionar con alguna molécula presente, sin embargo también puede volver a recombinarse emitiendo un fotón que tendrá una energía similar a la que presenta la banda prohibida.

Debido a que el ZnO presenta un amplio ancho de banda prohibida (3.37 eV), así como una energía de enlace de excitones alta (60 meV) y una energía térmica a temperatura ambiente (25 meV), esto permite al ZnO poseer una emisión excitónica eficiente a temperatura ambiente; por este motivo el ZnO es un material fotónico prometedor en la región UV cercano al visible.

2.3 Estructura del ZnO

El óxido de zinc es un material muy versátil, gracias a su estructura cristalina hexagonal como se encuentra en la wurzita, puede ser procesado para obtener diferentes morfologías. La diferencia en cada uno de estos procesos consiste en la tasa de crecimiento de las diferentes caras de los planos cristalinos del ZnO. Las diferentes morfologías que se pueden obtener con ZnO hacen del material uno de los más ricos en la familia de las nanoestructuras.

Las características más importantes de la estructura wurzita son su simetría no central y superficies polares. La estructura del ZnO puede ser descrita como planos alternantes de iones O^{2-} y Zn^{2+} ordenados de forma tetrahedral [18].

Las 4 superficies más comunes de la estructura wurzita del ZnO son los planos no polares, los cuales contienen el mismo número de átomos Zn y O y las caras polares Zn - (0 0 0 1) que consiste en Zinc tetraédrico con un ligado OH terminal y O - (0 0 0 $\bar{1}$) en el eje c [19].

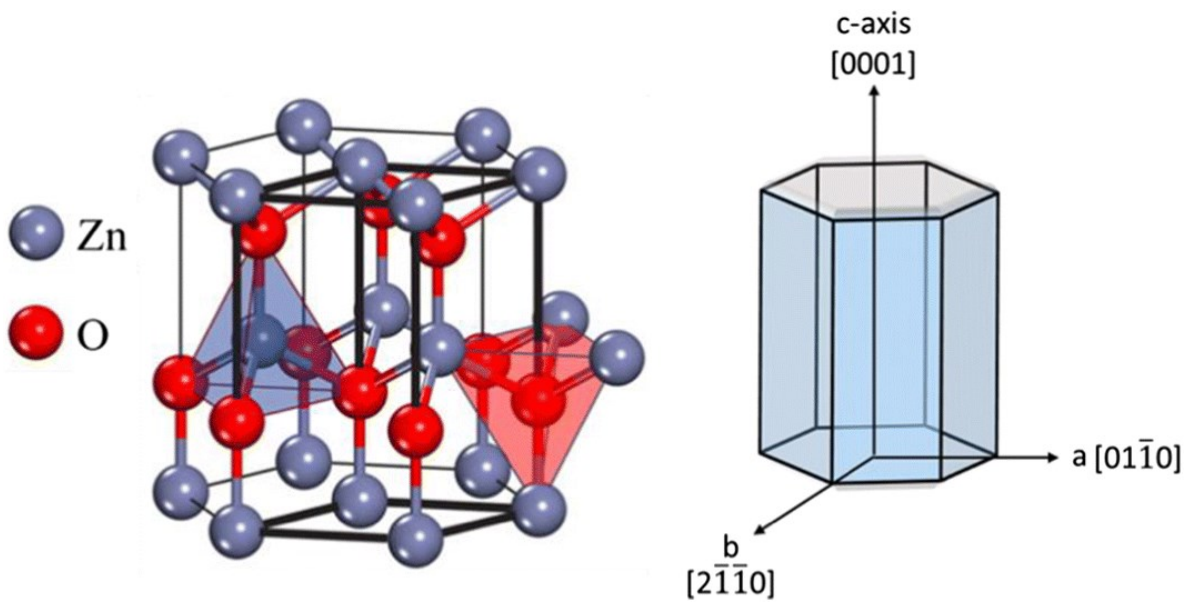


Figura 2.2. Estructura cristalina wurzita del ZnO con celda unitaria hexagonal y caras cristalográficas. [20]

2.4 Parámetros físicos básicos del ZnO

La Tabla 1 es una recopilación de algunos parámetros físicos básicos del ZnO a temperatura ambiente.

Propiedades	Valor
Parámetros de red a 300 K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
$\frac{a_0}{c_0}$	1.602 (1.633 para una estructura hexagonal ideal)
u	0.345
Densidad	5.606 g/cm ³
Fase estable a 300 K	Wurtzita
Índice de refracción	2.008, 2.029
Punto de fusión	1975 °C
Brecha de energía	3.4 eV (directa)
Concentración de portadores intrínsecos	$< 10^6$ /cm ³
Energía de enlace del excitón	60 meV

2.5 Propiedades ópticas del ZnO

Las propiedades ópticas del ZnO han sido estudiadas utilizando diferentes técnicas de espectroscopia como absorción, fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, etc. Dado la alta energía de enlace del excitón ZnO (~ 60 meV) es posible observar transiciones excitónicas a temperatura ambiente. Transiciones de excitones ligados a donantes o incluso a aceptores seguidas de sus respectivas replicas.

Debido al desdoblamiento de la banda de valencia en el ZnO por la interacción spin orbital y el campo cristalino, pueden formar excitones con electrones de la banda de conducción. Existen diferentes estudios sobre la estructura fina debida a la interacción spin orbital del ZnO, donde utilizando diferentes técnicas obtienen valores ligeramente diferentes para estas transiciones [21]. En el caso de excitones ligados a donantes, existen multitudes de intensas emisiones con anchuras a media altura por debajo de 0.1 meV que pueden ser observadas a muy bajas temperaturas. El origen de la mayor parte de estas transiciones es incierto, sin embargo, algunas se han podido identificar, como en el caso de las transiciones debidas a átomos de hidrogeno (3.3628 eV), aluminio (3.3608 eV), galio (3.3598 eV) o indio (3.3567 eV). Además, cada transición tiene asociada otra debida a un excitón ligado que deja al donante en un estado excitado [22]. En algunas muestras de ZnO de alta calidad se han observado transiciones del par donante – aceptor, las cuales se dan entre electrones de un nivel donante y los huecos de un nivel aceptor. Este tipo de transiciones se ha observado también en diferentes tipos de nanoestructuras basadas en ZnO.

2.5.1 Fotoluminiscencia del ZnO

Normalmente las transmisiones debidas a defectos en la estructura del ZnO, tales como: vacancias de Oxígeno (V_o), Oxígeno intersticial (O_i), vacancia de Zn (V_{Zn}), Zn intersticial (Zn_i), impurezas, son las responsables de la banda ancha de emisión centrada aproximadamente en el verde, tal como lo muestra la figura 2.3, esta banda se ubica entre 420 nm y 700 nm, la cual se llama banda de emisión de nivel profundo (Deep Level Emission DEL, por sus siglas en ingles). Además de la figura 2.3 se presenta otra banda de emisión en el UV la cual está relacionada con transiciones de borde de banda cercano (Near Band Edge NBE, por sus siglas en inglés) es decir, la recombinación de los excitones libres (FE).

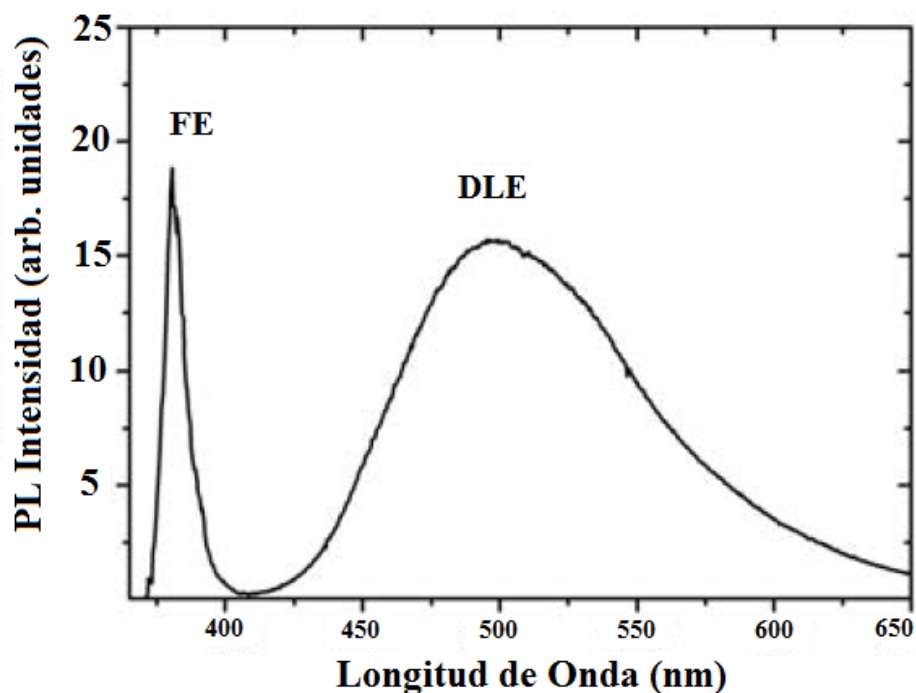


Figura 2.3. Fotoluminiscencia del ZnO

2.6 Materiales de Carbono

2.6.1 Óxido de Grafeno (GO)

El grafeno y sus derivados son materiales de enorme interés debido a las excelentes propiedades que poseen, el óxido de grafeno es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, posee tres características importantes: puede ser producido utilizando un grafito barato, forma coloides acuosos estables debido a que es altamente hidrofílico y puede ser reducido para producir óxido de grafeno reducido [23].

La producción del óxido de grafeno se realiza utilizando el método de Hummers y Offeman donde se oxida al grafito utilizando un ácido para producir óxido de grafito, luego el óxido de grafito tiene que ser exfoliado bajo sonicación moderada; si las hojas exfoliadas contienen solo algunas capas como sucede en el caso del grafeno, estas hojas son llamadas óxido de grafeno.

La estructura química del óxido de grafeno no es muy clara debido a que posee un carácter amorfo parcial, varias investigaciones han propuesto diferentes modelos estructurales del óxido de grafeno que presentan discretas unidades repetidas, el modelo ampliamente

aceptado es el que propusieron Lerf y Klinowski donde el carbono plano es rodeado de grupos funcionales hidroxilo y epóxido, los grupos carbonilos también están presentes como ácidos carboxílicos entre la superficie de la hoja, la conductividad eléctrica es baja, siendo prácticamente aislante con una resistencia superficial de $10^{12} \Omega/\text{sq}$ [24].

2.6.2 Óxido de Grafeno Reducido (rGO)

El rGO se obtiene a partir de la reducción del Óxido de Grafeno, las hojas tienden a formar agregados irreversibles debido a una fuerte interacción π - π entre las mismas hojas, además tiene cambios en su microestructura y en sus propiedades tanto físicas como químicas. El óxido de grafeno reducido, debido al tratamiento para su obtención, contienen en mayor o menor medida defectos, estos pueden consistir en vacantes, huecos o grupos funcionales remanentes [25]. Las propiedades térmicas, mecánicas [26] y eléctricas [27] del rGO son similares al grafeno, volviéndolo un material prometedor para aplicaciones tecnológicas [28].

Para la obtención de rGO, existen varios métodos como la reducción térmica [29], fototérmica y reducción química [30], esta última es la más empleada. En estos métodos se obtiene un rGO que recupera gran parte de sus hibridaciones sp^2 después de la reducción, la cual es comparable con el grafeno.

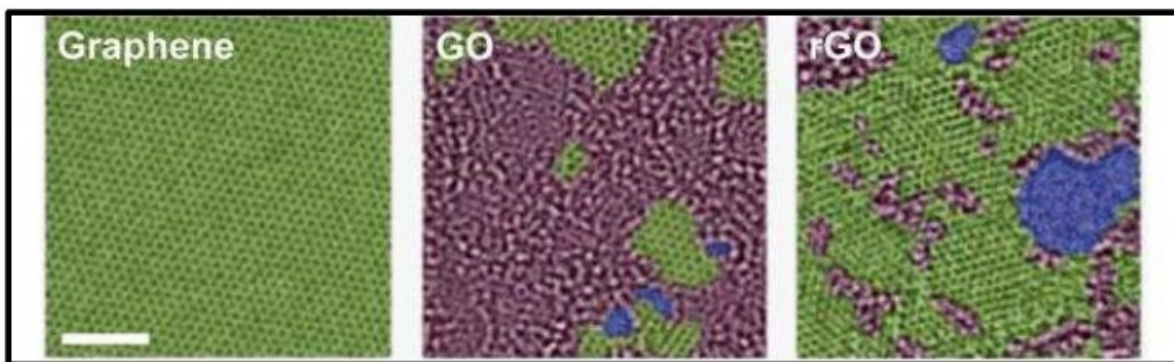


Figura 2.4. Imagen TEM de grafeno, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO). La región verde indica carácter sp^2 , región roja indica las zonas oxidadas y la región azul indica defectos. Escala 2nm [31]

El método de reducción química utiliza la hidracina e hidroquinona [32] como agente reductor. El principal inconveniente con este método es que las reacciones son muy lentas y que los reductores que se utilizan conllevan a una alta peligrosidad. Con el método de reducción térmica, se disminuye la peligrosidad significativamente. Las temperaturas registradas en las bibliografías se encuentran entre 1000 a 1100°C, en diferentes atmosferas (vacío, N₂, He, Ar, H₂, etc.) y/o empleando diferentes fuentes de calor. Esto permite la exfoliación y reducción por la descomposición y rápida expansión de los gases, los cuales ejercen presión sobre las capas provocando la separación de los grupos funcionales oxigenados [33, 34]. De esta manera se logra la liberación de los grupos funcionales en forma de CO, CO₂ y H₂O, aunque se tiene como inconveniente la generación de defectos en la red.

2.7 Técnica de Spray Pyrolysis

La técnica de spray pyrolysis está siendo considerado en la investigación para producir películas delgadas y gruesas, esta técnica presenta un método de procesamiento muy simple y de bajo costo. No requiere sustratos ni productos químicos de alta calidad. El método se ha empleado para la deposición de películas densas, películas porosas e incluso películas multicapas, lo cual es fácil de preparar debido a que la técnica es versátil [35].

Esta técnica es utilizada en la industria del vidrio, sensores y en la producción de celdas solares. Un equipo de Spray Pyrolysis consiste típicamente de un atomizador, una solución precursora, un calentador del sustrato y un controlador de temperatura. El atomizador puede ser: por flujo de aire [36], ultrasónico [37] y electrostático [38].

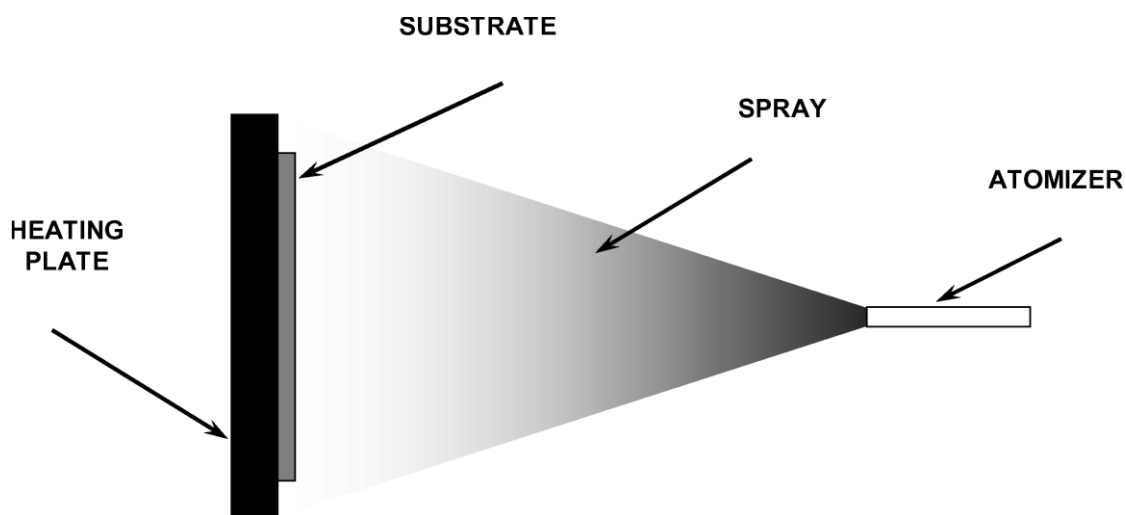


Figura 2.5. Diagrama esquemático del Spray Pyrolysis [35].

La técnica consiste en rociar una solución de una sal precursora sobre un sustrato, esta se esparce y sufre descomposición térmica. Los procesos más importantes de esta técnica son: la generación y transporte de aerosol, evaporación de disolventes, impacto de las gotas y la descomposición de precursores. La temperatura de la superficie del sustrato es el principal parámetro que determina la morfología y propiedades de la película, hay reportes donde indican que la temperatura de deposición es un parámetro muy importante en la técnica de spray pyrolysis [39].

La solución precursora es la segunda variable más importante. El solvente, el tipo de sal, la concentración de sal y aditivos influyen en las propiedades físicas y químicas. En el proceso de atomización de la solución precursora se dan demasiados procesos, los cuales ocurren en simultaneo durante la formación de la película, por ejemplo, el transporte de gotas y la evaporación, la dispersión sobre el sustrato, el secado y la descomposición de la sal precursora.

La deposición de la película por la técnica de spray pyrolysis se puede dividir en tres pasos: atomización de la solución precursora, transporte del aerosol y descomposición del precursor en el sustrato.

Varios procesos ocurren cuando la gota golpea la superficie del sustrato: evaporación del solvente residual, dispersión y descomposición de la sal. La mayoría de los autores sugiere que solo existe un tipo proceso donde se produce películas de alta calidad.

Viguie y Spitz propusieron el proceso siguiente, el cual ocurre con el aumento de la temperatura del sustrato [40]. Régimen de temperatura bajo (proceso A), la gota salpica sobre el sustrato y se descompone. Temperatura más alta (proceso B), el solvente se evapora completamente durante el vuelo de la gota y el precipitado seco golpea el sustrato, donde ocurre la descomposición. A temperaturas más altas (proceso C), el disolvente se evapora antes de llegar al sustrato, el precipitado solido se derrite y vaporiza sin descomposición y el vapor se difunde al sustrato para llegar a un proceso deposición de vapor químico (CVD). El de temperatura más altas (procedo D), el precursor se vaporiza antes de llegar al sustrato y debido a esto, las partículas sólidas se forman después de la reacción química en la fase vapor. Las películas adherentes se obtuvieron por CVD a bajas temperaturas (proceso C), sin embargo, los del tipo A y B también permite la formación de películas de alta calidad. El proceso C rara vez ocurre en la mayoría de las deposiciones por spray pyrolysis. Esto debido a que la temperatura de deposición es demasiado baja para lograr la vaporización del precursor o la sal precursora se descompone sin fundirse ni vaporizarse.

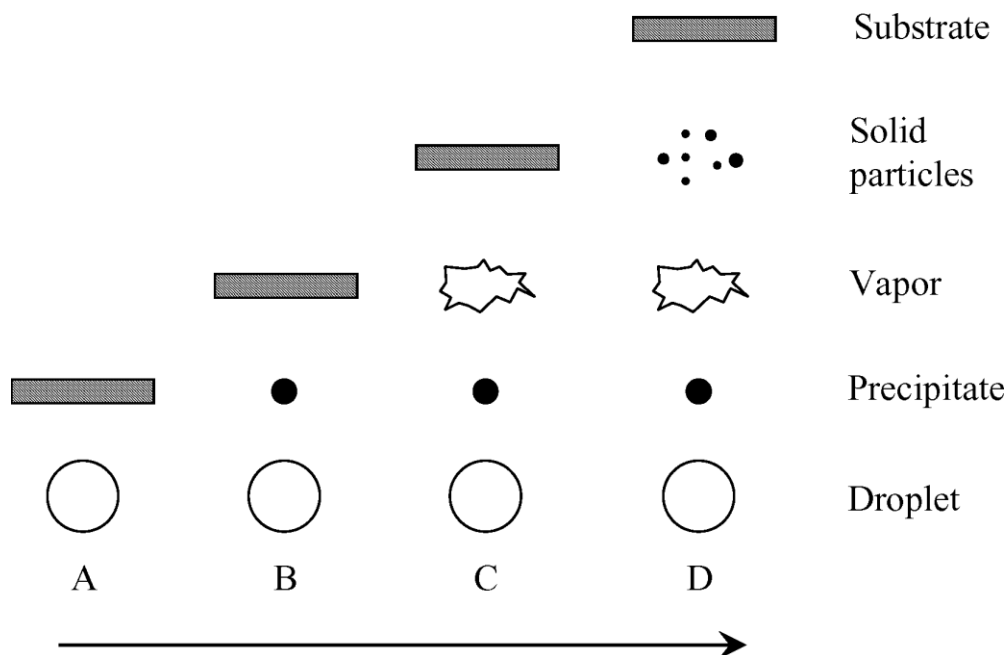


Figura 2.6. Procesos de deposición de vapor químico. Los procesos A, B y C forman películas adherentes de alta calidad, proceso D, el precursor vaporiza y forma sólidos antes de llegar al sustrato [40].

2.8 Fotocatálisis

La contaminación ambiental por desechos industriales están causando serios problemas debido a que existen contaminantes que son tóxicos, peligrosos y no pueden ser degradados de manera natural, debido a esto los proceso de oxidación avanzada han tomado mucha importancia en las últimas décadas[41], los procesos de oxidación avanzada (POA) constan de una familia de tecnologías similares que consiste en la producción de radicales hidroxilos; sin embargo estos procesos pueden ser afectados por factores como la complejidad de la matriz del agua, el tipo y concentración del contaminante y la catálisis.

La fotocatalisis heterogénea, un tipo de POA, está basada en el uso de materiales semiconductores incluyendo óxidos metálicos y calcogenoides. Estos semiconductores tienen un band gap (E_g) que está definido como la diferencia energética entre el ultimo nivel de la banda de valencia y el primer nivel de la banda de Conducción, como se muestra en la Fig. 2.7. Las energías de band gap se dan en electronvoltios (eV) abarcando desde el UV hasta el IR [42].

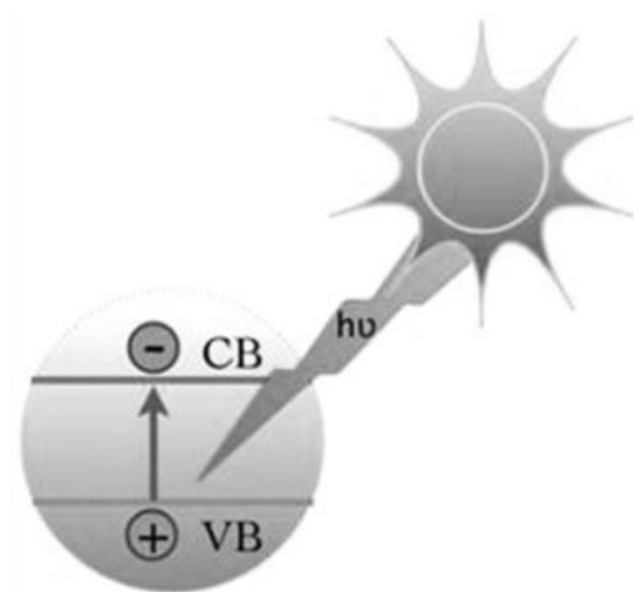


Figura 2.7. Representación de la formación de un excitón debido a la absorción de la luz [42].

Los radicales hidroxilos son fuertes y teóricamente descomponen casi todos los compuestos orgánicos pero estos radicales no pueden existir por un largo tiempo a condiciones ambientales y se extinguen después de generarse [43].

El potencial redox del radical hidroxilo es 2.80 V que es mayor en comparación de muchos oxidantes utilizados, se presenta el potencial redox de distintos agentes oxidantes:

Especie Oxidante	E° (V, 25° C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea es la efectiva degradación de componentes sin ocasionar un flujo de residuos secundarios. Los procesos consisten en la disolución oxidativa de compuestos orgánicos usando radicales hidroxilos generados usando una combinación de ozono, radiación UV, semiconductor fotocatalítico y peróxido de hidrogeno [43].

Los fotocatalizadores son generalmente partículas o películas de óxidos semiconductores que, al interactuar con la radiación solar, fotocatalizan diferentes procesos redox [44]. Cuando el óxido semiconductor es iluminado con luz solar que presenta una energía mayor al ancho de banda prohibida del semiconductor, se produce un par electrón-hueco que sucede debido a que el fotón incidente transfiere toda su energía a un electrón en la banda de valencia, este electrón al tener una energía mayor que el ancho de banda

prohibida es excitado desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) dejando un hueco con carga positiva en la banda de valencia (BV), este par electrón-hueco se traslada hasta la superficie donde pueden interactuar con el medio. El hueco es un oxidante muy fuerte y reacciona con especies donadoras de electrones en disolución o fase gaseosa mientras que el electrón es un reductor moderado que reacciona con especies aceptadoras de electrones en disolución o fase gaseosa. Sin embargo, el par electrón-hueco también puede recombinarse ya sea en la superficie del semiconductor o en el volumen del semiconductor en unos pocos nanosegundos liberando calor o energía [45].

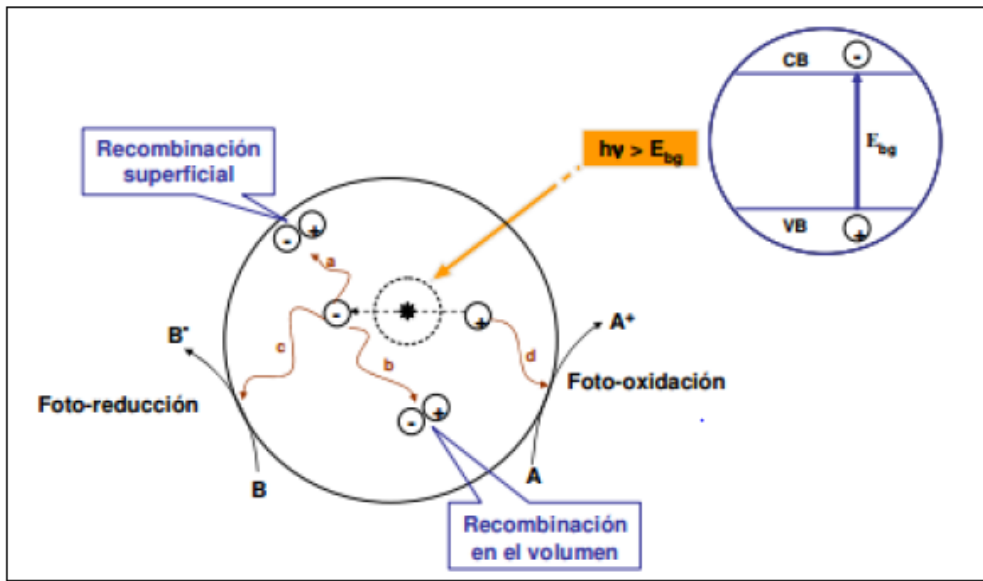
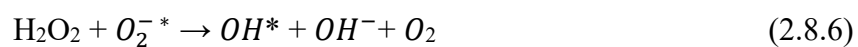
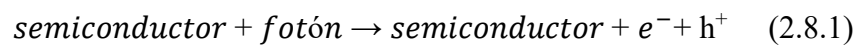


Figura 2.8. Fotocatalisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A [45].

Las reacciones que se producen en la fotocatalisis contienen agentes intermedios para la producción final del radical hidroxilo (OH^*).



Para que la fotocatalisis sea eficiente se necesitan una serie de requerimientos para escoger los materiales a utilizar y también el compuesto a degradar.

1. Buena absorción de luz
2. Estabilidad química con y sin iluminación
3. Buen transporte de carga en el semiconductor
4. Gran área superficial activa
5. Baja toxicidad
6. Bajo costo
7. Concentración del contaminante en la proporción de g/mL o menor.
8. El medio donde esta disuelto el compuesto a degradar debe de ser acido ($3 < \text{pH} < 5$)

Lo ideal sería utilizar semiconductores que presenten un ancho de banda prohibida pequeño, pero estos generalmente sufren de problemas de estabilidad, debido a eso se encontró que solo los óxidos semiconductores de tipo n son estables, aunque presenten un gran ancho de banda prohibida que solo puede ser superado por la luz ultravioleta.

El conocimiento de las posiciones de los bordes de las bandas de valencia y de conducción es muy importante debido a que estos indican las limitaciones termodinámicas que presenta cada material, el nivel de energía en la parte inferior de la banda de conducción determina el potencial de reducción de los fotoelectrones y el nivel de energía en la parte superior de la banda de conducción determina la capacidad oxidante de los foto-huecos.

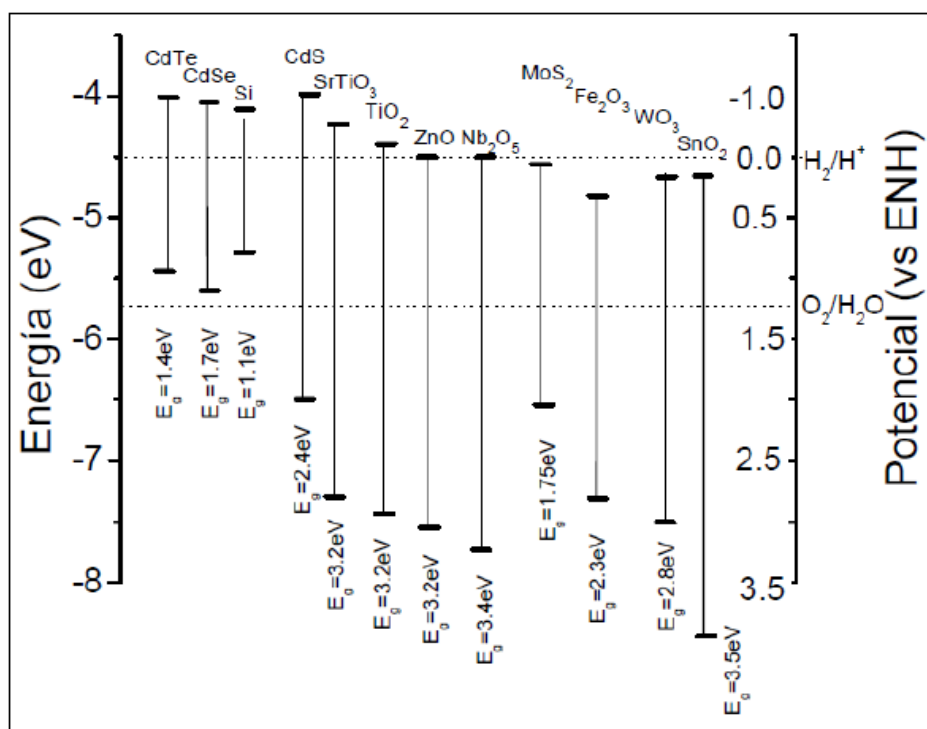


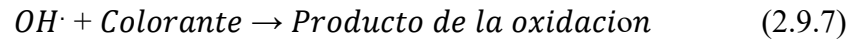
Figura 2.9. Posiciones relativas de los bordes de las bandas de valencia y conducción de algunos semiconductores [46].

2.8.1 Foto degradación de colorantes artificiales

El mecanismo de la fotocatalisis se puede resumir en 3 pasos:

1. Cuando la energía ($h\nu$) del fotón de luz es mayor al “band gap” (E_g) del semiconductor, un e^- es excitado hacia la banda de conducción (CB) y que simultáneamente genera huecos en la banda de valencia (VB).
2. Los electrones fotoexcitados y los huecos pueden ser atrapados por el oxígeno de la solución e hidroxilos superficiales, respectivamente para producir radicales hidroxilos ($-OH$), lo cual son conocidos como especies oxidantes primarios.
3. Los radicales hidroxilos comúnmente mineralizan las sustancias orgánicas [47].

Donde encontramos las siguientes reacciones que se producen en la superficie del semiconductor [48].



Entre los productos de oxidación, se pueden llegar a tener hasta CO₂ y H₂O como productos finales, siempre y cuando la oxidación sea muy fuerte.

2.9 Fundamento del crecimiento de las estructuras cristalinas en solución

2.9.1 Nucleación

La nucleación es la formación o aglomeramiento de átomos, moléculas o iones creando una nueva fase que estará separada de la antigua, este aglomeramiento es llamado “clúster”, estos clústeres pueden crecer y aumentar su volumen mientras que otros se desvanecen, si los clústeres logran crecer hasta una dimensión crítica entonces alcanza una dimensión macroscópica [49].

La nucleación es un factor crítico en este método puesto que los nanorods soportados crecen solamente en los sustratos previamente recubiertos con ZnO. Desde este punto de vista, los sustratos recubiertos con ZnO proveen de semillas de las cuales los nanorods aparecen como una continuación del grano del sustrato [50].

2.9.2 Crecimiento

Para el crecimiento cristalino de los nanorods de ZnO se requiere la sobresaturación de la solución de crecimiento. En la figura 7, se presenta un diagrama de estabilidad de fase de equilibrio entre varias especies acuosas de Zinc y ZnO sólido. En este caso, se encuentra una pequeña región metaestable que produce columnas de ZnO sin precipitación de otras especies de Zinc.

Las condiciones dentro de la línea azul favorecen la precipitación de ZnO. El ZnO(s) se forma por encima del pH 9 [51].

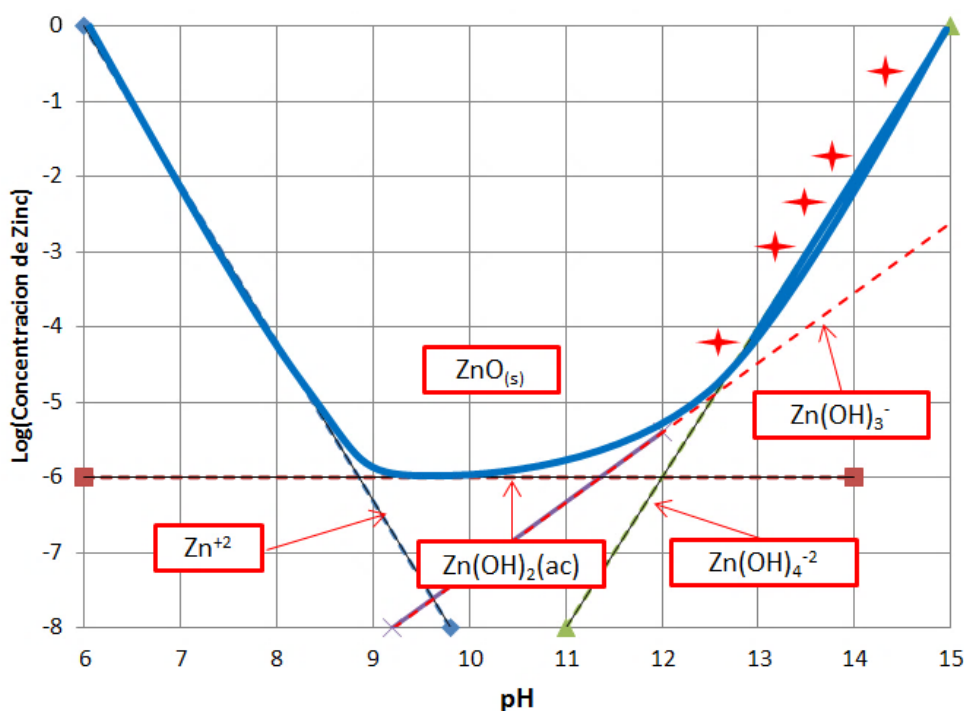


Figura 2.10. Diagrama de estabilidad de fase para ZnO(s) a 25 °C. las líneas punteadas representan el equilibrio entre las especies de Zinc y el ZnO(s) [51].

Los puntos marcados con una "X" dentro de la región de ZnO(s), y una línea entre estos puntos podrían formar una porción de una curva de supersolubilidad y la curva de equilibrio se tiene una región metaestable. Las soluciones dentro de la región metaestable son cinéticamente estables a temperatura ambiente por semanas, pero eventualmente precipitarán si se calienta.

2.10 Técnicas de caracterización

2.10.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

Los métodos de Microscopía electrónica de Barrido y de transmisión tienen muchas similitudes, la primera proporciona imágenes de la morfología externa, en cambio, la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y proporcionan información sobre detalles microestructurales.

Para obtener una imagen por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. El haz es generado en el cátodo, este haz de electrones son acelerados por un campo eléctrico con un voltaje entre 1-50 kV entre el ánodo y el cátodo, para ser focalizados sobre la muestra, se emplean lentes condensadores. El haz de electrones se pasa por la superficie de la muestra en un barrido X-Y mediante bobinas magnéticas. El barrido del haz sobre la muestra es logrado por el uso de bobinas magnéticas encargadas de la deflexión del haz en las direcciones X-Y.

Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. La interacción entre la muestra y el haz produce los electrones retro dispersados y secundarios, los que se detectan y se utilizan para construir la imagen [52].

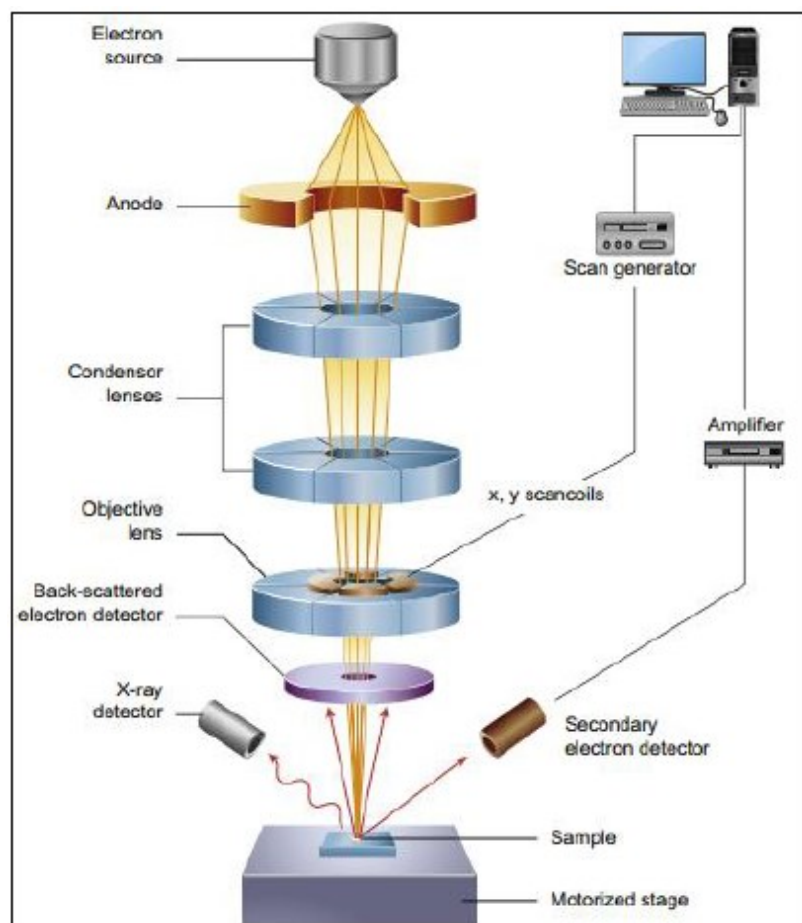


Figura 2.11. Esquema del SEM [52].

Al interactuar los electrones producidos por el SEM y la muestra pueden generar 2 tipos de interacciones: elásticas e inelásticas. Las interacciones elásticas producen electrones de bajas energías (electrones secundarios) que son emitidos por la muestra mientras que en las interacciones inelásticas los electrones se desvían debido a que interactúan con núcleos atómicos o electrones de similar energía [53].

2.10.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX), es una poderosa técnica no destructiva que se utiliza para caracterizar materiales cristalinos, proporciona información de la estructura, fases, orientación de los cristales y defectos cristalinos. Tiene aplicaciones en la industria farmacéutica, ciencia forense, geología, industria microelectrónica e industria del vidrio, etc.

Los picos producidos por la difracción de rayos X son debido a la interferencia constructiva de un haz de rayos X dispersados en diferentes ángulos para cada conjunto de planos atómicos en la muestra. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos y luego de interactuar con la muestra son detectados por un detector de rayos X [54].

La difracción de rayos X es el resultado de la combinación de dos fenómenos:

- a) La dispersión de radiación por cada átomo.
- b) La interferencia entre las ondas de dispersión de estos átomos.

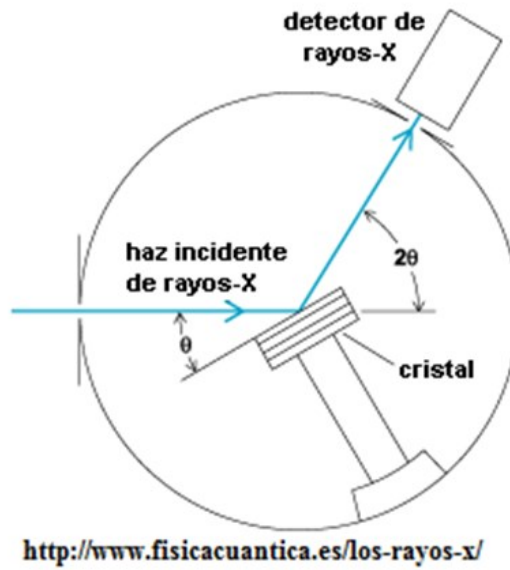


Figura 2.12. Diagrama esquemático de un sistema difractómetro

Cuando se produce la interacción entre los rayos X y la muestra se produce interferencia constructiva la cual cumple la Ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2.11.1)$$

Dónde:

n : número entero

λ : longitud de onda de los rayos X

d : distancia interplanar

θ : ángulo de difracción

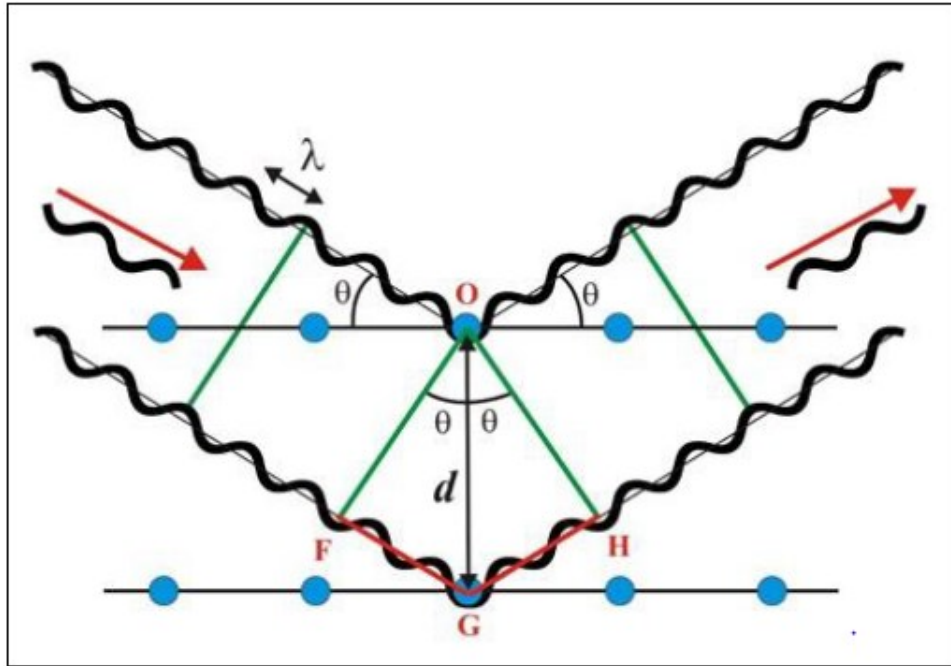


Figura 2.13. Diagrama esquemático de la dispersión de rayos X debido a los planos cristalinos paralelos a la superficie [53].

Al analizar el difractograma obtenemos información acerca del grado de cristalinidad o amorfismo de la muestra, estrés interno de la película y el tamaño de grano (d) utilizando la ecuación de Scherrer:

$$\langle d \rangle = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (2.11.2)$$

Dónde:

β : ancho de la altura media del pico de difracción

θ : posición del pico de difracción

λ : longitud de onda de los rayos X

d : tamaño de grano

k : factor que depende de la morfología de la partícula

La difracción de los rayos X son detectadas, procesadas y contadas; luego se escanea la muestra en un rango de 2θ . La conversión de estos picos a espaciados permite identificar la muestra debido a que cada compuesto posee un espaciado único.

2.10.3 Espectroscopia UV-Visible

También llamada espectrofotometría UV-Visible es una de las técnicas más utilizadas para estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de nanomateriales utilizando radiación de longitud de onda comprendida entre 200 nm y 950 nm.

Cuando la radiación incide sobre una sustancia solo un átomo o grupo de átomos son capaces de absorber dicha radiación, este grupo de átomos se denominan cromóforos y serán distintos de una misma molécula para cada técnica espectroscópica.

La espectroscopia UV-visible se fundamenta en medir la radiación absorbida en UV (o la intensidad de color) a una longitud de onda específica comparándola con una solución de concentración conocida. La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración del analito en la solución. Cuando un haz de radiación UV-Visible atraviesa una solución que contiene una cantidad de analito absorbente, la radiación que atraviesa la muestra (I) es menor que la radiación incidente (I₀), la fracción que atraviesa el haz es denominada transmitancia (T) [54].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.11.3)$$

La transmitancia se relaciona con la absorbancia (A) mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.11.4)$$

$$A = \varepsilon * c * l \quad (2.11.5)$$

Dónde:

ε: coeficiente de absorcion molar

c: concentracion de la sustancia absorbente

l: longitud del camino óptico

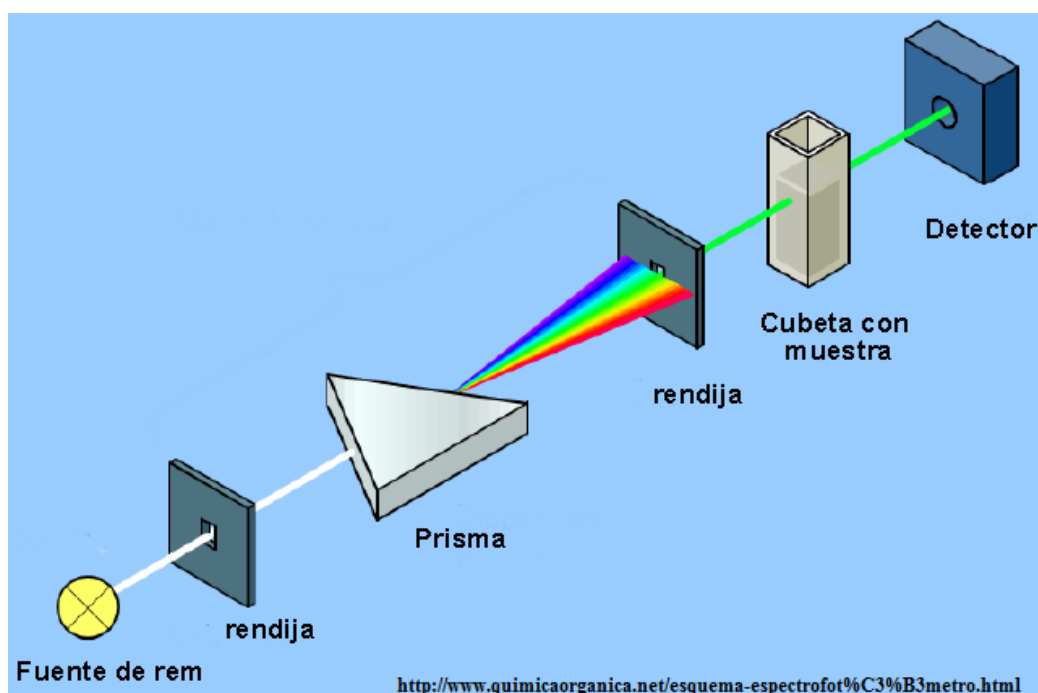


Figura 2.14. Esquema de un Espectrofotómetro UV-Vis

2.10.4 Espectroscopia Raman

Esta técnica está basada en el efecto Raman. El espectro raman, a través de las bandas características de los componentes de la muestra iluminada por el láser, se puede utilizar como una huella digital para realizar análisis cuantitativo o cualitativos, tanto para materiales orgánicos como inorgánicos, utilizado para la identificación y caracterización de las diferentes formas alotrópicas del carbono [55]. El análisis cuantitativo está basado en la medida de la intensidad de las bandas Raman, que forman el espectro. El análisis cualitativo en cambio se basa en la comparación entre un espectro obtenido experimentalmente y otros espectros que forman parte de una base de datos de referencia. Mediante este tipo de análisis es posible identificar materiales o diferenciarlos de otros. El conjunto de bandas Raman es característico y particular de cada material, permitiendo la identificación precisa del mismo. Es por ello, que es de gran importancia obtener valores exactos de las posiciones de estas bandas, ya que serán estas, las que se utilizarán para finalmente identificar al material.

La técnica consiste en la interacción de un haz de luz generada desde una fuente monocromática (es decir un láser) con una muestra. Durante las mediciones Raman de la muestra, esta se irradia con una fuente de láser en el rango de luz infrarroja o ultravioleta

cercano al visible. A continuación, la luz dispersada se reúne con un sistema de lentes y es enviada a través de un espectrofotómetro para la obtención del espectro Raman. La frecuencia de los fotones que forman la radiación monocromática puede cambiar al interactuar con la materia. En este proceso la muestra absorbe fotones entrantes y luego los reemite con la misma o diferente frecuencia. La radiación incidente y gran parte de la radiación dispersada cuentan con la misma frecuencia. Por lo tanto, es denominado dispersión de Rayleigh (elástica). El segundo proceso de dispersión es inelástico y tiene una frecuencia alterada o cambiada y es conocida como dispersión Raman, la cual es muy débil ($\sim 10^{-5}$ % del haz incidente). El espectro raman está compuesto por bandas de frecuencia menor a la radiación incidente (bandas de Stokes) como por bandas de frecuencia mayor (bandas anti-Stokes). Las primeras son debidas a la transferencia de parte de la energía del haz incidente a una vibración de los átomos del material (fonón). La segunda son la consecuencia de la aportación de energía adicional al haz de luz incidente por parte de los fonones ya excitados en el material. Por tanto, las bandas Stokes y anti-Stokes son simétricas respecto a la banda de Rayleigh [56].

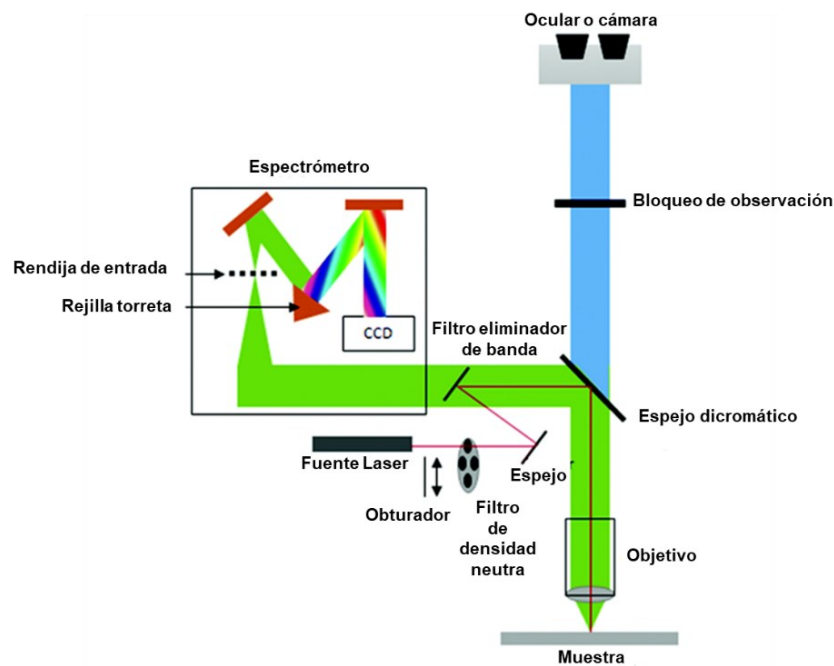


Figura 2.15. Esquema de un espectrómetro Raman [56].

2.10.5 Fotoluminiscencia (PL)

Es una técnica con la cual se puede investigar las propiedades foto físicas de los materiales semiconductores. El espectro PL, nos brinda información sobre los defectos, vacancias de oxígeno, eficiencia de la captura del portador [57]. Se tiene reportes anteriores donde relacionan la intensidad de Fotoluminiscencia (PL) y la eficiencia fotocatalítica. Las muestras fotocatalizadoras con menor intensidad de PL muestran una mayor eficiencia fotocatalítica. Esto es atribuido a la menor tasa de recombinación de par hueco-electrón inducidos.

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) es similar a la espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis, dado que ambas espectroscopias implican transiciones electrónicas entre los estados energéticos del material. Una principal diferencia entre ambas es que la espectroscopia PL se da desde un nivel de mayor energía a uno de menor energía. Además, la fotoluminiscencia es una técnica de fondo – cero, lo cual indica que no hay señal detectada cuando no hay fotoluminiscencia, mientras que la espectroscopia UV-Vis es del tipo fondo – no cero. Experimentalmente el tipo fondo – cero, es más sensible que el experimento fondo – no cero.

Al realizar la medición de PL de una muestra, esta es iluminada por una longitud de onda específica, la cual es obtenida de una fuente de luz por un monocromador. A través de lentes se recolecta la luz emitida por la muestra, esta luz es dispersada por otro monocromador para finalmente ser detectada por un fotodetector. La señal obtenida, la cual es análoga, se convierte a una señal digital a través de un convertidor A/D y posteriormente procesada por el software del ordenador. El espectro fotoluminiscente se muestra en términos de intensidad de luz emitida en función de la longitud de onda.

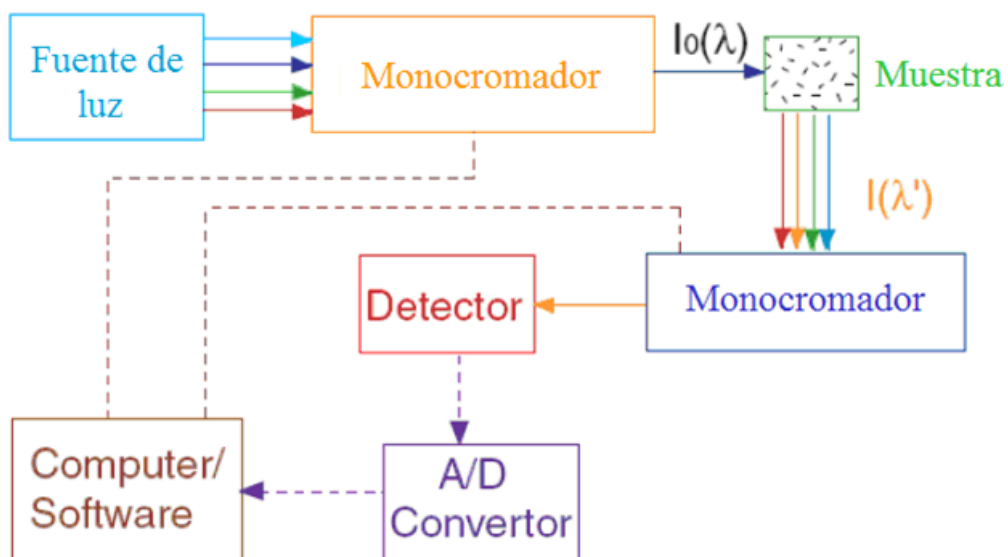


Figura 2.16. Componentes principales de un espectrofotómetro para fotoluminiscencia, donde se muestra, la fuente de luz, monocromador para luz incidente, muestra, monocromador para luz emitida, detector, convertidor A/D y ordenador [58].

CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la síntesis de las películas compuestas Nrs ZnO/GO o rGO, se adoptó un procedimiento que consta de 3 pasos, los cuales se describen a continuación:

1. Generación de la capa semilla sobre el sustrato FTO usando la técnica de Spray Pyrolysis.
2. Crecimiento de los nanorods a partir de la capa semilla por un tratamiento hidrotérmico con una solución sobresaturada.
3. Deposición de GO o rGO sobre las películas de nanorods ZnO puras.

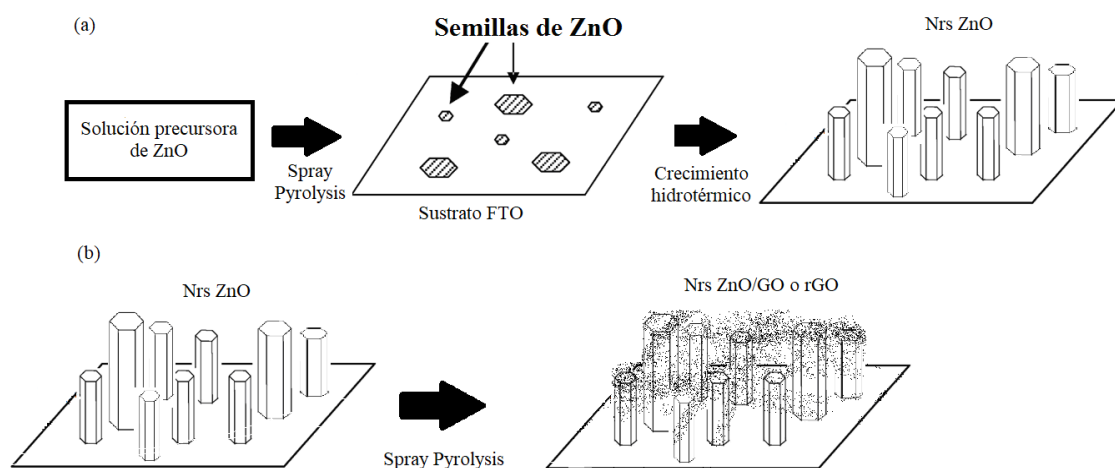


Figura 3. (a) Generación de capa semilla y crecimiento la película de Nrs ZnO, (b) deposición de GO o rGO sobre las películas Nrs ZnO.

3.1 Materiales utilizados

El reactivo empleado para la solución precursora para la generación de la capa semilla fue acetato de zinc dihidrato p.a $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ de Merck, para la solución de crecimiento se empleó nitrato de zinc hexahidratado $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ de Sigma-Aldrich, Acetato de amonio p.a $[\text{CH}_3\text{COONH}_4]$ de Merck y metenamina p.a $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$ de Merck.

3.2 Sustrato empleado

Se utilizó como sustrato un vidrio transparente de dimensiones 2 cm de ancho por 3.5 cm de largo, el vidrio posee una película conductora de dióxido de estaño dopado con flúor, más conocido como FTO por sus siglas del inglés. El FTO presenta una resistencia superficial de $8 \Omega/\text{cm}^2$.

La capa semilla fue depositada sobre el sustrato FTO, para ello es muy importante lavar el sustrato a fin de eliminar contaminantes o partículas que pueden impedir el crecimiento o adherencia de la semilla, el proceso empleado para la limpieza consta de 3 pasos: el primero consiste en lavarlos con un detergente para luego ser enjugados con agua destilada, el segundo paso consiste en sumergirlos en etanol y someterlos a un proceso de sonicación durante 30 min, finalmente, el tercer paso consiste en retirar los sustratos del sonicador y secarlos en una estufa a 70°C .

3.3 El sistema de Spray Pyrolysis

Para la utilización de este método necesitamos conocer la temperatura a la cual estará el sustrato, el cual fue de 350°C , la presión del aire que se aplica al nebulizador medico fue de 20 kPa y otro parámetro importante fue la distancia de la tobera al sustrato, el cual fue de 50 mm aproximadamente.

3.4 Preparación de la solución precursora de ZnO

La solución precursora es muy importante en la síntesis de los nanorods de ZnO, debido a que esta deposita las “semillas” de ZnO que posteriormente formaran los nanorods.

La solución precursora fue preparada a partir de acetato de zinc diluida en agua ultrapura a una concentración de 0.5 M. Esta mezcla es realizada a temperatura ambiente, bajo agitación magnética donde al final se le agrega unas gotas de ácido acético a fin de tener una solución con un pH de 5.

3.5 Solución de crecimiento

La solución de crecimiento fue preparada a partir de nitrato de zinc hexahidratado $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, amonio acetato $[\text{CH}_3\text{COONH}_4]$ y metenamina $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$, cada uno a una concentración de 0,1 M.

Se preparo cada uno por separado, diluyendo en agua ultrapura. Posteriormente se mezclan bajo agitación magnética por un periodo de 1 hora, para luego ser filtrado.

3.6 Tratamiento hidrotérmico

Para obtener los nanorods es necesario someter la capa semilla a un tratamiento hidrotérmico, con el cual se logra el crecimiento de estos.

El proceso consiste en poner el sustrato que ya contiene la capa semilla, dentro de un frasco de vidrio con tapa rosca, luego se agrega 50 mL de la solución de crecimiento y es puesto en el horno a 90 °C por un periodo de 3 horas. Pasado este tiempo, se procede a retirar los sustratos con cuidado y enjuagarlos con abundante agua ultrapura para residuo remanente en la muestra, finalmente fue llevado a secar a una temperatura de 70 °C.

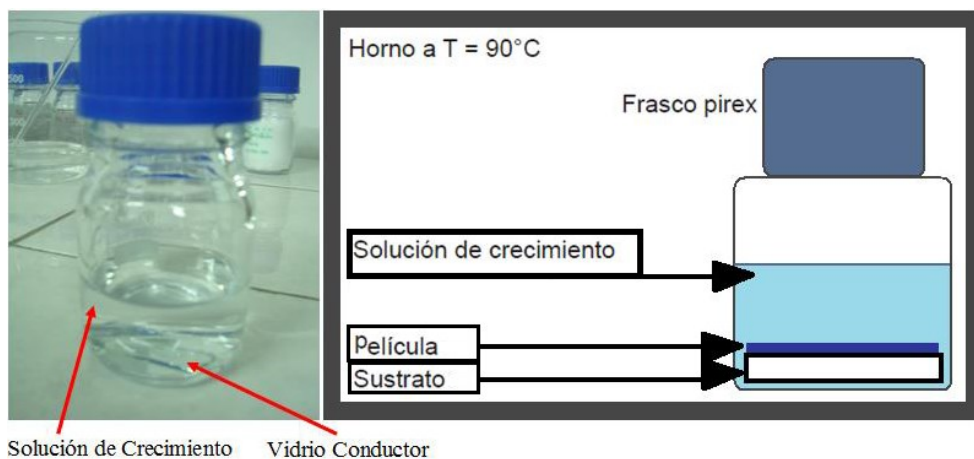


Figura 3.1. Crecimiento de Nanorods de ZnO mediante tratamiento térmico.

3.7 Preparación de las soluciones empleadas de GO y rGO

El óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) comercial utilizados, proviene de Sigma-Aldrich a concentraciones de 1 mg/mL y 10 mg/mL respectivamente, los cuales fueron diluido con agua ultrapura y sonicados durante 10 min, para una mejor homogenización de la solución a las concentraciones que se necesitaron.

Se presenta el siguiente cuadro, se detalla las distintas muestras sintetizadas variando la concentración y tiempo de deposición de GO o rGO en cada muestra fabricada.

Nrs ZnO puro	Spray		
		Tiempo (min)	Concentración (mg/mL)
	GO	8	0.1
			0.2
			0.4
			0.8
	rGO	8	0.1
			0.2
			0.4
			0.8

Semilla ZnO	Spray			Crecimiento de los Nrs ZnO	Spray		
		Tiempo (min)	Concentración (mg/mL)			Tiempo (min)	Concentración (mg/mL)
	rGO	1	0.4		-		
		2					
		4					
		8					
		1	0.4		rGO	8	0.4
		2					
		4					
		8					

3.8 Preparación del colorante anaranjado de metilo

Para la preparación del colorante, se preparó una solución madre diluyendo 5mg de colorante anaranjado de metilo en 1 litro de agua ultrapura. Esta solución fue empleada para la evaluación fotocatalítica.

3.9 Evaluación fotocatalítica

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de cada muestra, se utilizó una lampara OSRAM ultravitalux de 300 W, configurada para tener una radiación incidencia perpendicular de 6.5 mW/cm^2 . La irradiancia de la lampara fue medida con un fotómetro UV modelo YK – 34 UV.

La muestra para evaluar va colocada dentro de un vaso de precipitado de 100 ml que contiene una pastilla magnética con 40 ml de la solución de anaranjado de metilo a 5ppm, la pastilla magnética cual fue empleada para homogenizar la muestra y evitar la aparición de algún precipitado sobre el sustrato.

La muestra es evaluada durante 5 horas donde se mide la absorbancia cada hora, a continuación, se presenta un esquema del arreglo.

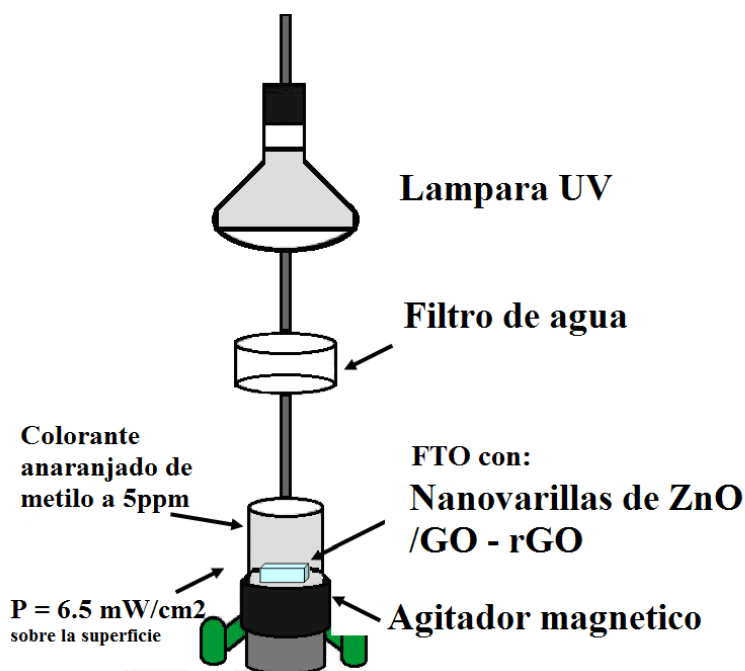


Figura 3.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización morfológica mediante microscopia electrónica de barrido SEM

El estudio morfológico de las películas de los Nrs de ZnO puros y compuestos con OG y rGO fueron realizadas mediante el uso del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo usando el equipo Hitachi S-4800 FE-SEM.

4.1.1 Nanorods de ZnO

La figura 3.3 muestra fotografías SEM de los nanorods de ZnO puros, obtenidas a partir de una solución precursora, depositadas mediante el método de spray pyrolysis y crecidas por un tratamiento hidrotérmico. Las imágenes (a) y (b) corresponden a fotografías del SEM de los nanorods ZnO puros, en (c) y (d) se muestran la distribución del tamaño del diámetro de rods obtenida. Las mediciones de los diámetros se realizaron empleando el software ImageJ, y al análisis estadístico con el software origin. El símbolo $\langle D \rangle$ representa el diámetro promedio obtenido de los nanorods con su desviación estándar. Las imágenes muestran que los nanorods presentan secciones transversales hexagonales y, en general, crecieron casi perpendiculares a la superficie del FTO. El diámetro promedio de los nanorods de ZnO es de $204,2 \pm 21$ nm.

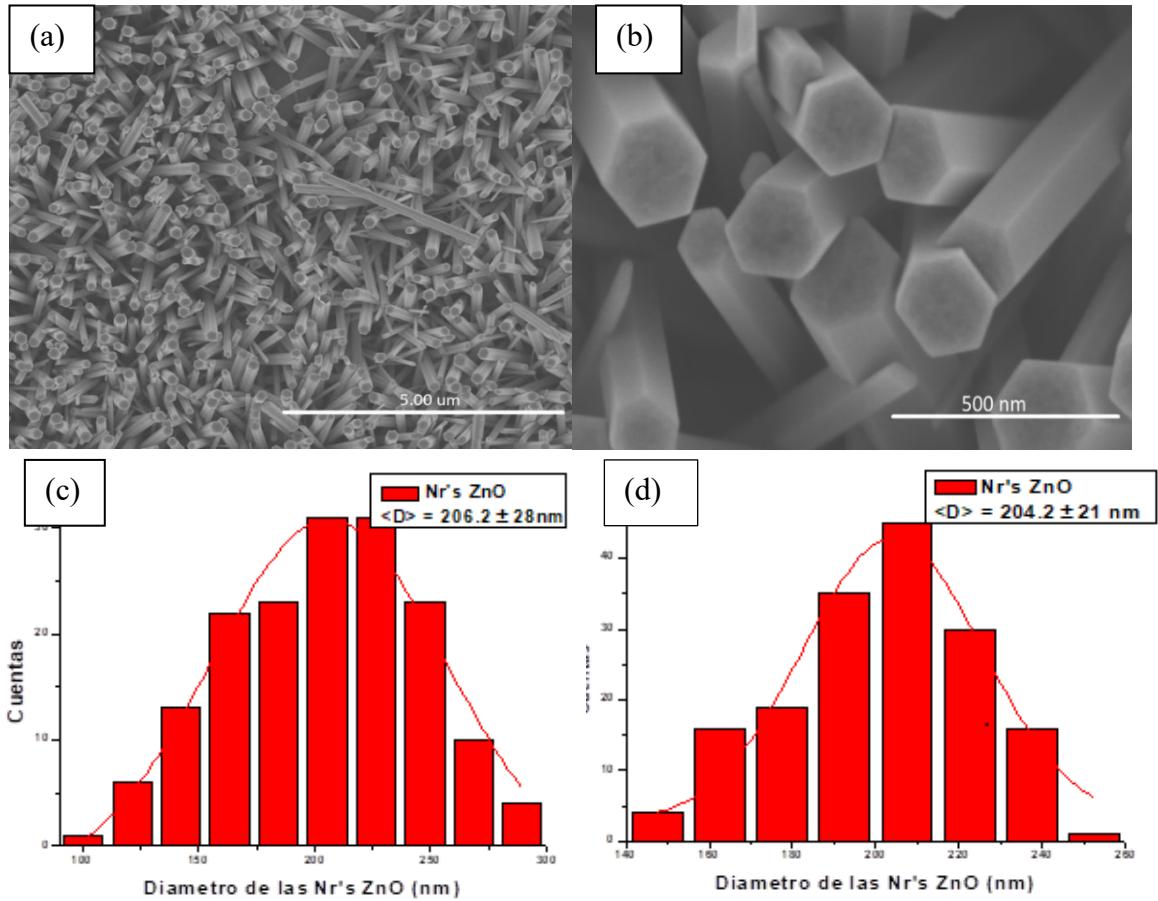


Figura 3.3. (a) Fotografía SEM obtenida de los nanorods de ZnO, obtenidas después del tratamiento térmico con una magnificación x100k (b) con una magnificación de 20k. (c) y (d) muestran las distribuciones del diámetro $\langle D \rangle$ de los nanoros de ZnO.

4.1.2 Compuesto de Nrs de ZnO/GO

En la figura 3.4 se presentan las fotografías SEM de las películas compuestas de Nrs ZnO/GO, obtenidas después de la deposición por spray pyrolysis durante 8 minutos de GO sobre la superficie de Nrs ZnO puro. La Figura 3.4 (a), (b) (c) y (d) corresponden a películas compuestas de Nrs ZnO/GO, fabricadas a partir de una solución precursora de GO con concentraciones de 0.1, 0.2, 0.4 y 0.8 mg/mL respectivamente.

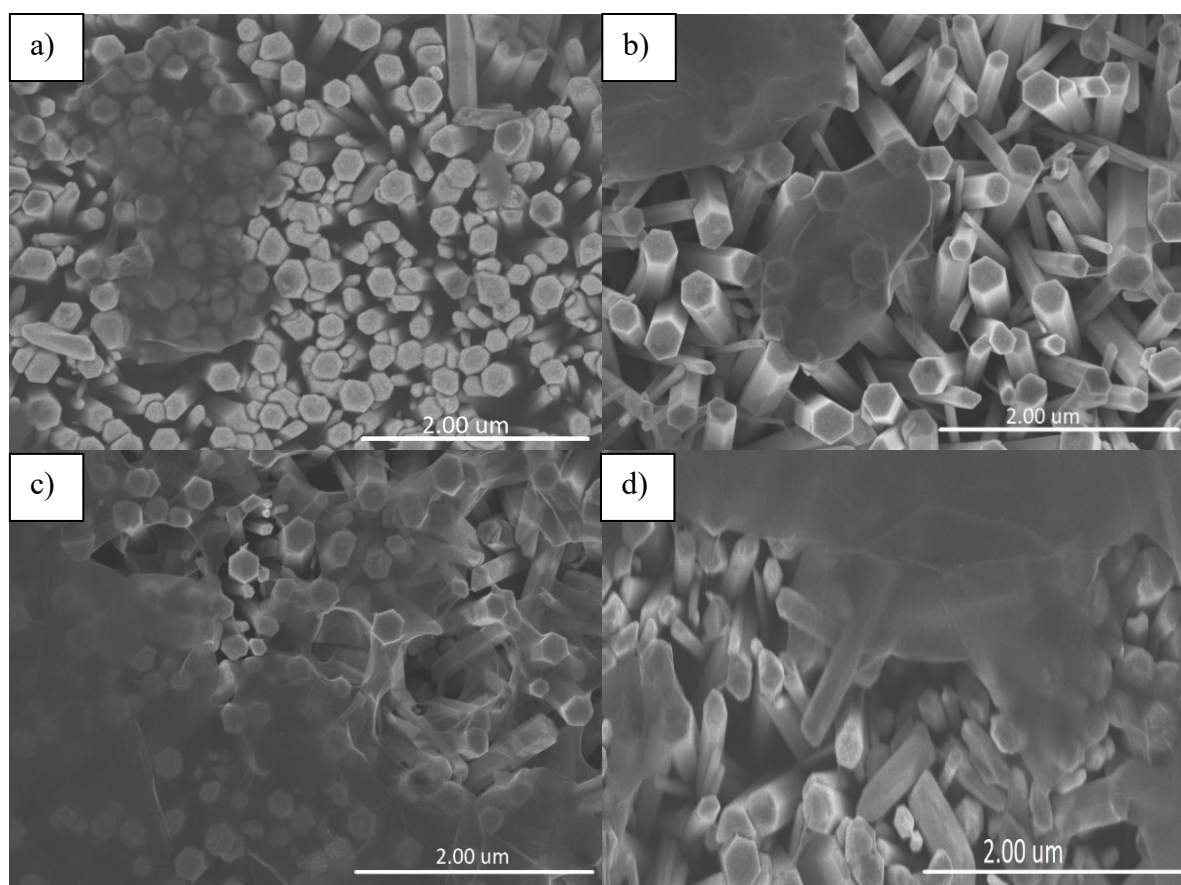


Figura 3.4. Fotografía SEM de películas compuestas de Nrs ZnO/GO a partir de una solución precursora de GO empleando el spray pyrolysis durante 8 minutos, (a) 0.1 mg/mL (b) 0.2 mg/mL (c) 0.4 mg/mL y (d) 0.8 mg/mL.

4.2.3 Compuesto de Nrs de ZnO/rGO

Se presentan las fotografías SEM de las películas compuestas de Nrs ZnO/rGO, obtenidas después de la deposición por spray pyrolysis de rGO durante 8 minutos sobre la superficie de Nrs ZnO puro. La Figura 3.5 (a), (b), (c) y (d), corresponde a películas compuestas de Nrs ZnO/rGO, fabricadas a partir de una solución precursora de rGO con concentraciones de 0.1, 0.2, 0.4 y 0.8 mg/mL respectivamente.

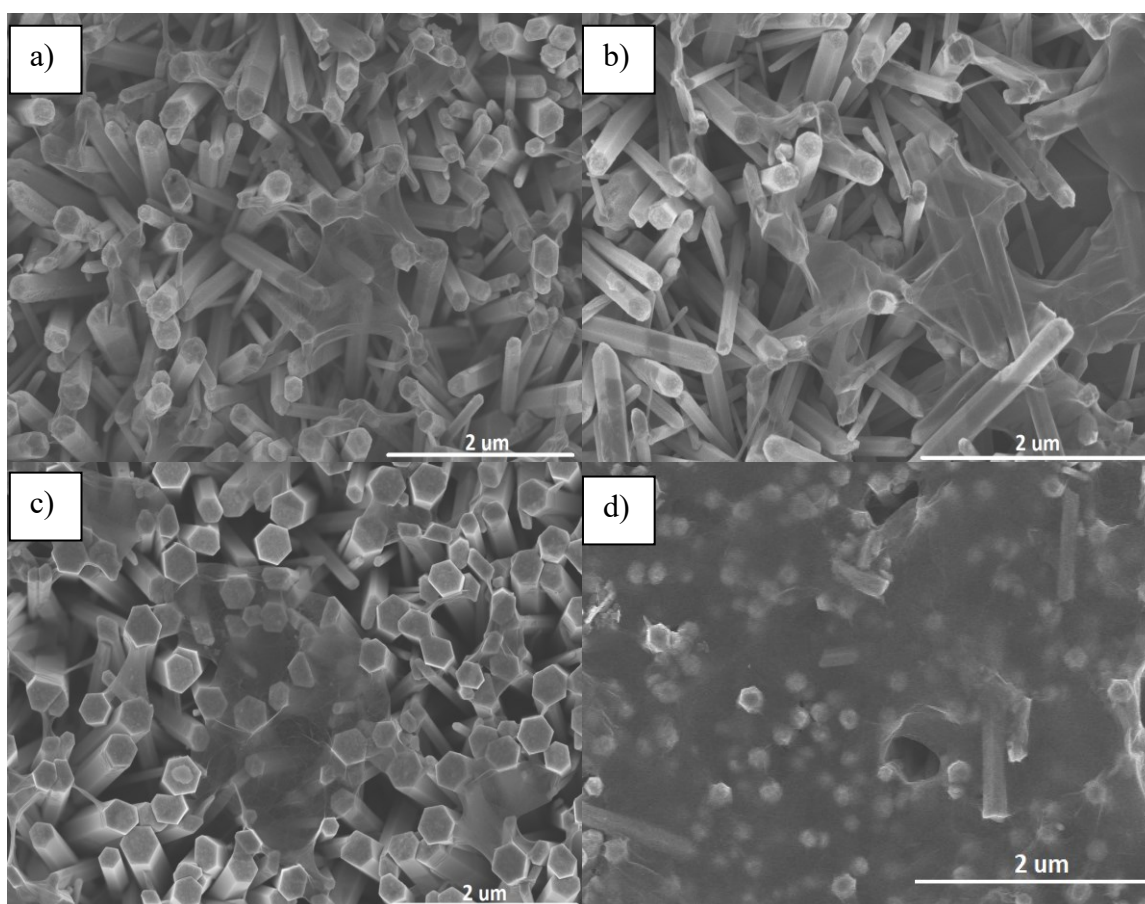


Figura 3.5. Fotografía SEM de películas compuestas de Nrs ZnO/rGO a partir de una solución precursora de rGO esprayadas durante 8 minutos, (a) 0.1 mg/mL (b) 0.2 mg/mL (c) 0.4 mg/mL y (d) 0.8 mg/mL.

4.3 Caracterización estructural de los nanorods de ZnO

El estudio de la estructura cristalina de los nanorods de los materiales puros y compuestos fueron realizadas mediante difracción de rayos X (DRX). El equipo empleado fue Bruker D8 Advance con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å), con un barrido de ángulo 2θ de 5° a 70° .

4.3.1 Nanorods de ZnO puro

Primero analizaremos el difractograma correspondiente a las nanorods de Oxido de Zinc (ZnO).

La Figura 3.6. muestra el difractograma obtenido, donde los rombos (“♦”) indican los picos de difracción correspondientes al sustrato empleado (vidrio FTO), los asteriscos (“*”) indican los picos de difracción correspondiente a los nanorods de ZnO. Estos picos evidencian la presencia de ZnO, además la presencia de tres picos de difracción predominantes característicos de la estructura hexagonal wurtzita [59].

Los picos de difracción se observan en $2\theta = 31.70^\circ, 34.48^\circ, 36.31^\circ, 47.56^\circ$ y 56.60° que están relacionados con los planos (100), (002), (101), (102) y (110) [60]. Siendo el pico correspondiente al plano (002) el de mayor intensidad, lo cual indica que el eje c de la estructura wurtzita es la dirección preferencial del crecimiento de los nanorods de ZnO.

#Pico	2θ	hkl
* ₁	31.70	100
* ₂	34.48	002
* ₃	36.31	101
* ₄	47.56	102

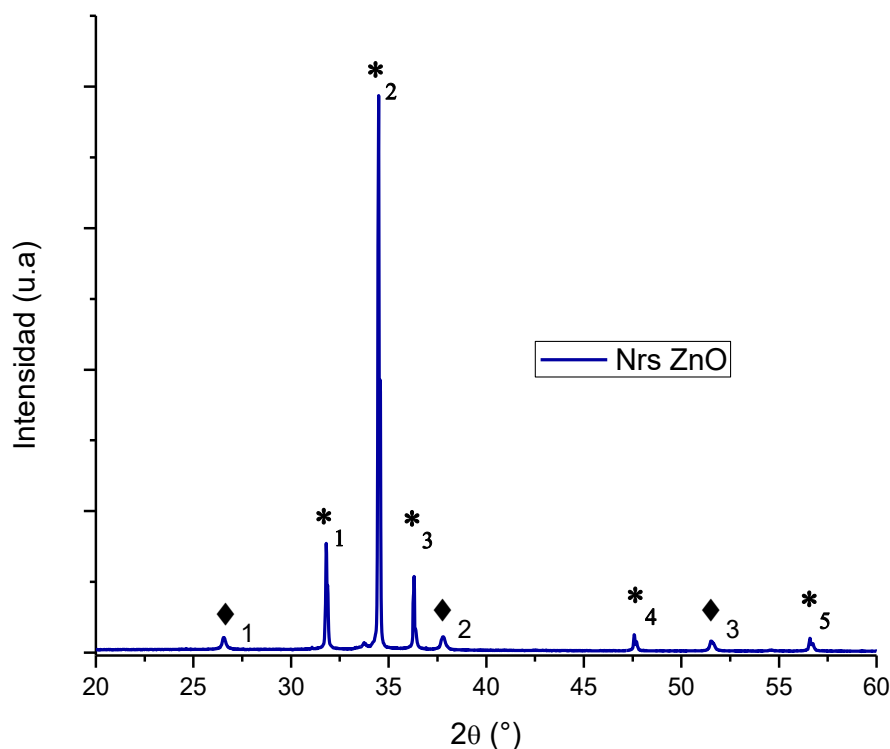


Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X para los Nrs ZnO (“*”) y sustrato de vidrio FTO (“◆”).

4.3.2 Compuestos de Nrs ZnO/GO

El difractograma mostrado en la Figura 3.7 corresponde a los compuestos Nanorods de ZnO / GO. Los compuestos varían en la concentración de GO utilizado en: 0.1, 0.2, 0.4 y 0.8 mg/mL manteniendo constante el tiempo de deposición en 8 min. Los difractogramas muestran los picos característicos del ZnO (“*”), del sustrato vidrio FTO (“◆”). Los picos de difracción del GO ($2\theta = 9.65^\circ$) [61], reportados en otros trabajos, no se observan en el difractograma presentado, esto podría atribuirse a la baja cantidad de GO presente en la muestra analizada.

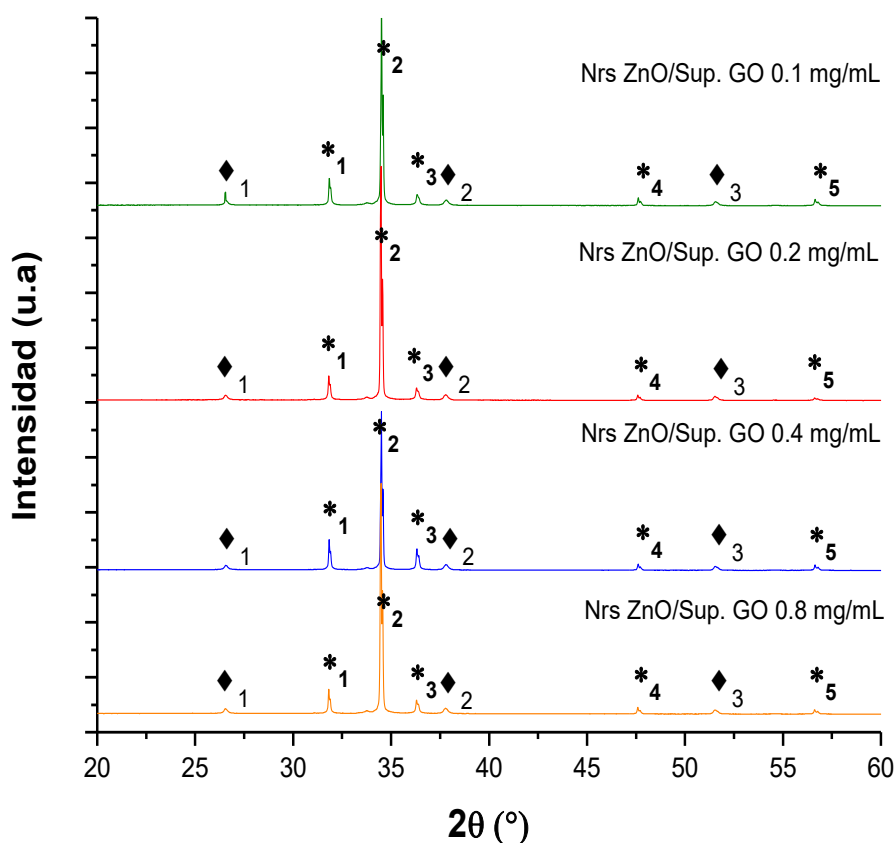


Figura 3.7. Difractograma de Nrs ZnO con nanolaminas de GO en la superficie variando la concentración del rGO: 0.1 mg/mL (Verde), 0.2 mg/mL (rojo), 0.4 mg/mL (azul) y 0.8 mg/mL (anaranjado).

4.3.3 Compuestos de Nrs ZnO/rGO

En la Figura 3.8 se muestra el difractogramas de los compuestos de nanorods de ZnO/rGO. Las películas de rGO son depositadas empleando el equipo de Spray pyrolysis, donde se varia la concentración de rGO y manteniendo constante el tiempo de deposición en 8 min. Los picos obtenidos corresponden a los característicos del ZnO (“*”) y a los del sustrato de vidrio FTO (“◆”) respectivamente. Los picos de difracción para el rGO reportados en otros trabajos ($2\theta = 10.55^\circ$ y 25.77°) [61], en el presente difractograma no se aprecia los picos de difracción del oxido de grafeno reducido, esto debido a la baja presencia de rGO.

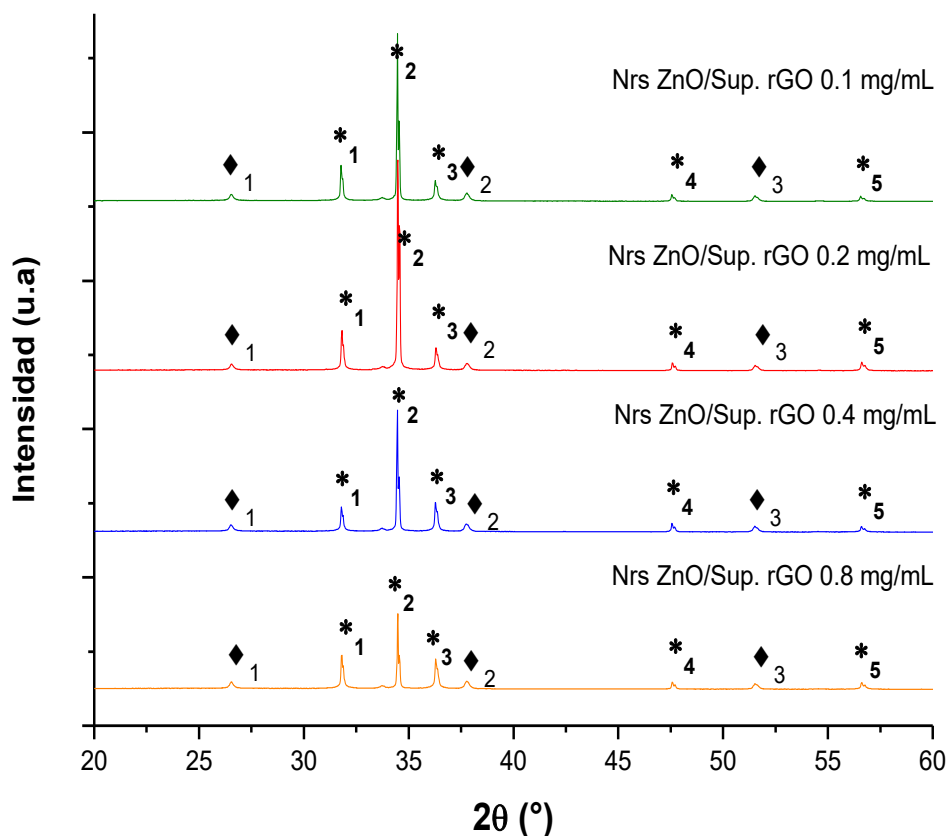


Figura 3.8. Difractograma de Nrs ZnO con nanolaminas de rGO en la superficie variando la concentración del rGO: 0.1 mg/mL (Verde), 0.2 mg/mL (rojo), 0.4 mg/mL (azul) y 0.8 mg/mL (anaranjado).

4.3.4 Compuestos de Nrs ZnO/rGO en la semilla

La Figura 3.9 corresponde al difractograma de los nanocompuestos nanorods de ZnO/rGO obtenidos a partir de la deposición de rGO en la capa semilla, para luego someter la muestra al proceso hidrotérmico. Las nanolaminas de rGO en la semilla se depositan variando el tiempo de deposición a una concentración constante de 0.4 mg/mL. Los tiempos empleados son de 1, 2, 4 y 8 minutos.

En la Figura 3.9 se aprecia los picos característicos del ZnO (“*”) y del sustrato FTO empleando (“◆”), al igual que en las muestras anteriores de la sección (4.2.3) los picos característicos del rGO no se aprecian, es posiblemente debido a la baja presencia del rGO.

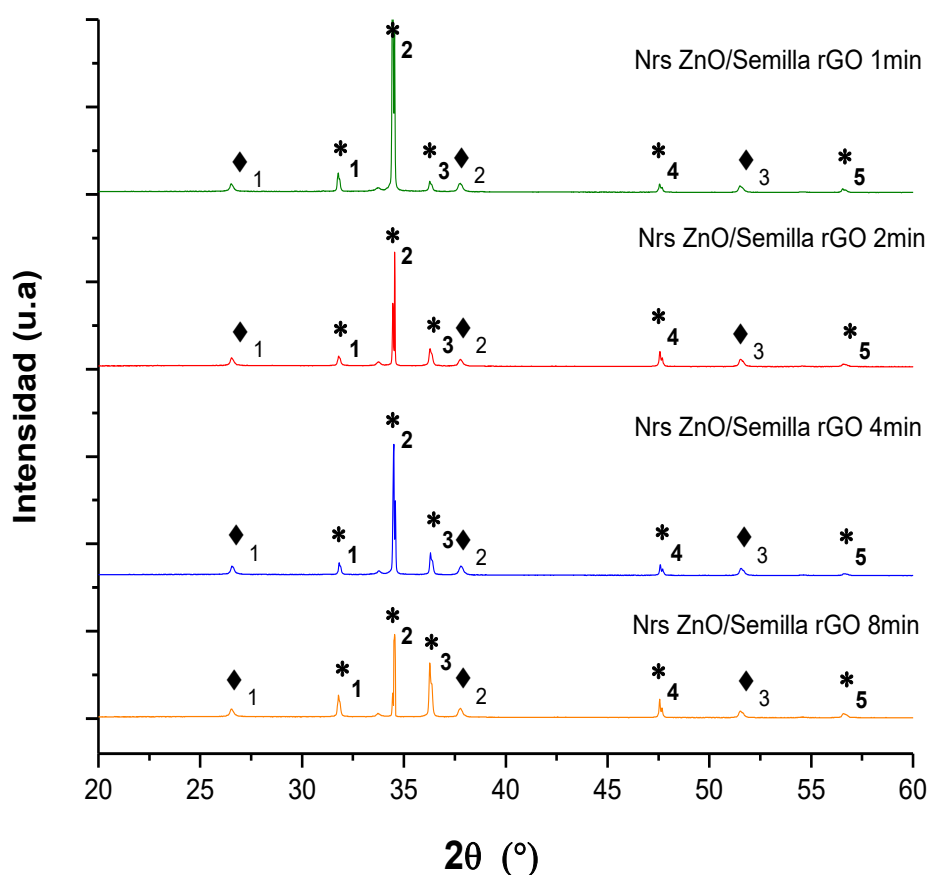


Figura 3.9. Difractograma de Nrs ZnO con nanolaminas de rGO en la semilla variando el tiempo de deposición: 1 min(verde), 2 min(rojo), 4 min(azul) y 8 min(anaranjado).

4.3.5 Compuestos Nrs ZnO/rGO en la semilla y superficie

La Figura 3.10 corresponde al difractograma de los Nrs ZnO con capas de rGO en la semilla a una concentración de 0.4 mg/mL con 1, 2, 4 y 8 min de deposición, las cuales fueron sometidas a un proceso hidrotérmico para posteriormente depositarle capas de rGO en la superficie manteniendo constante la concentración del rGO en 0.4 mg/mL y el tiempo de deposición en 8 minutos.

De igual manera como en los casos anteriores, se aprecia los picos característicos del ZnO (“*”) y del sustrato utilizado (“◆”).

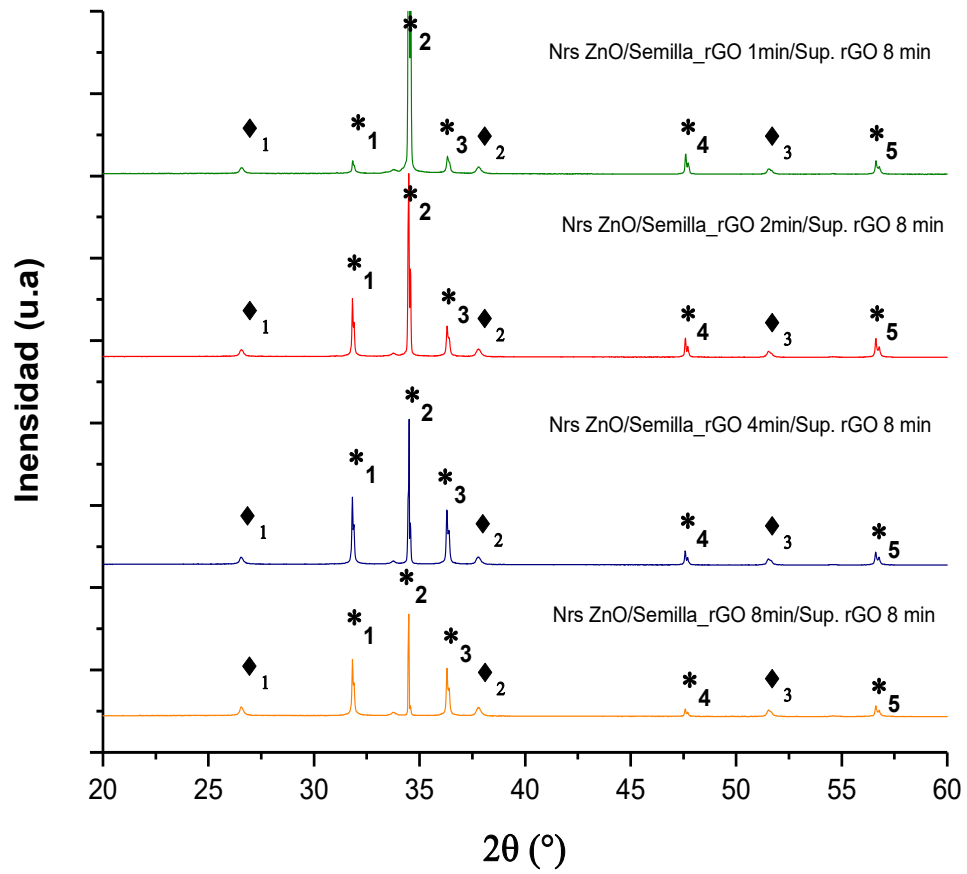


Figura 3.10. Difractograma de Nrs ZnO con nanolaminas de rGO en la semilla variando el tiempo de deposición: 1 min(verde), 2 min(rojo), 4 min(azul) y 8 min(anaranjado), con capas de rGO en la superficie.

4.4 Espectroscopia Raman

Con la espectroscopia raman analizaremos de la estructura, calidad y defectos de las nanorods ZnO puros. Además, se corroborará la presencia del oxido de grafeno (GO) y oxido de grafeno reducido (rGO) en las películas compuestas.

4.4.1 Nanorods de ZnO

La figura 3.11 muestra el espectro Raman de las nanorods de óxido de Zinc. La estructura en ella se evidencia los 6 modos vibracionales reportados en la literatura de otros autores [62], donde se observa la presencia de los picos Raman a 338, 382, 441, 581, 1100 y 1140 cm^{-1} . [62, 63, 64]. Donde el pico más intenso y característico se encuentra en 441 cm^{-1} , el cual es atribuido al modo $E_2(\text{alto})$, que es característico de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO [64].

El pico 338 cm^{-1} es atribuido al modo $E_2(\text{alto}) - E_2(\text{bajo})$, el cual es atribuido a procesos multifonónicos [63,64]. El pico 382 cm^{-1} es atribuido al modo $A_1(\text{TO})$ [63]. El pico 581 cm^{-1} es atribuido al modo $A_1(\text{OL})$, que es asociado con los defectos, como vacantes de oxígeno y zinc intersticiales [65]. Finalmente, los picos 1100 y 1140 cm^{-1} son atribuidos a los modos $A_1(2\text{OL})$ y $2E_1(\text{OL})$, que están relacionados a los modos de fotones múltiples de segundo orden para ZnO [66, 67].

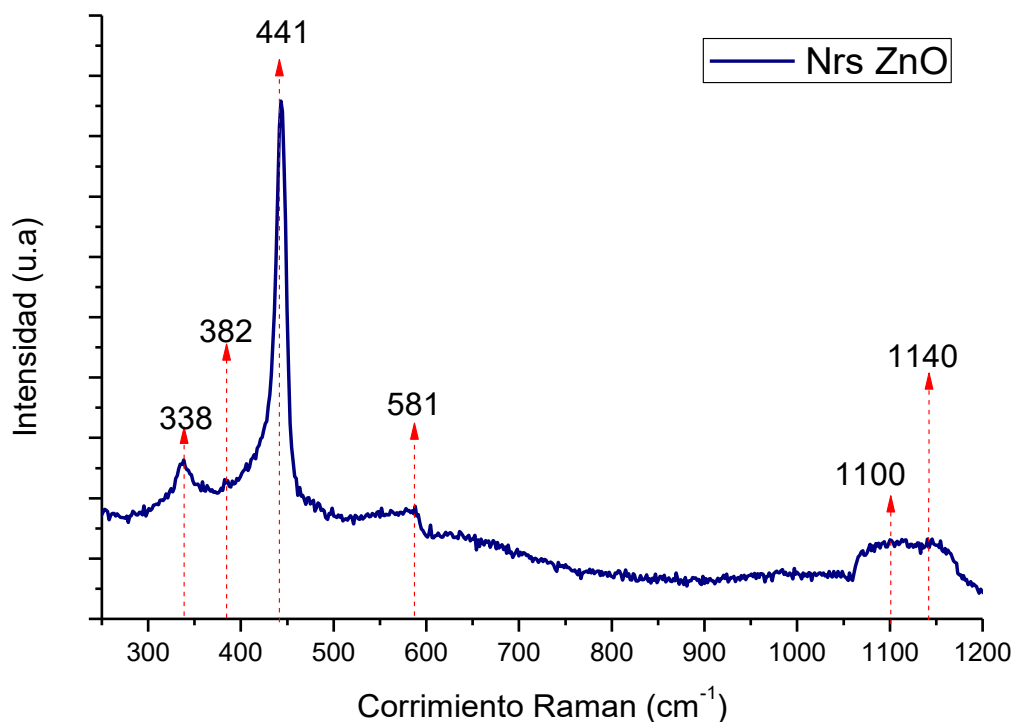


Figura 3.11. Espectro Raman de Nrs ZnO puros (azul)

4.4.2 Compuestos Nrs de ZnO/GO

En la Figura 3.12, se presenta el espectro raman para el óxido de grafeno (línea ploma) muestra dos picos prominentes a 1348 cm^{-1} banda D, 1588 cm^{-1} banda G [66]. La banda D se asocia a los defectos como bordes y al enlace sp^3 desordenados. La banda G está asociada al estiramiento en el plano del enlace sp^3 ordenado. Estos picos son los característicos en materiales carbonosos.

El espectro raman de los compuestos Nrs ZnO/rGO, muestran los picos característicos similares al de Nrs ZnO, así como las bandas D y G del GO.

Estas últimas bandas están ubicadas en 1366 cm^{-1} , banda D y 1588 cm^{-1} , banda G, lo cual corrobora la presencia del material carbonoso en los nanorods de ZnO, el leve corrimiento que se presenta se debe a la interacción de GO y el ZnO, lo cual es importante para la transferencia de carga entre el ZnO y GO.

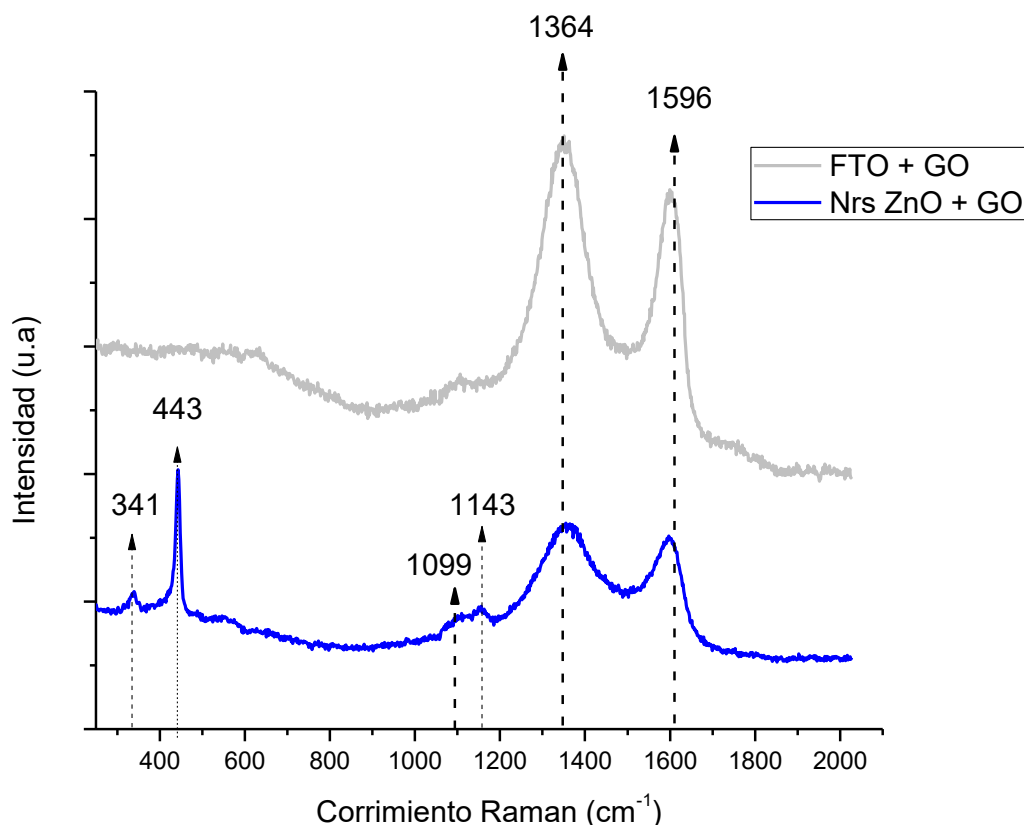


Figura 3.12. Espectro raman del compuesto Nr ZnO/GO (azul), GO puro (plomo).

4.4.3 Compuestos Nrs de ZnO/rGO

En la Figura 3.12, se presenta el espectro raman para el óxido de grafeno reducido (línea ploma) muestra dos picos prominentes a 1348 cm^{-1} banda D, 1588 cm^{-1} banda G [66]. La banda D se asocia a los defectos como bordes y al enlace sp^3 desordenados. La banda G está asociada al estiramiento en el plano del enlace sp^3 ordenado. Estos picos son los característicos en materiales carbonosos.

El espectro raman de los compuestos Nrs ZnO/rGO, muestran los picos característicos similares al de Nrs ZnO, así como las bandas D y G del rGO.

Estas últimas bandas están ubicadas en 1350 cm^{-1} , banda D y 1598 cm^{-1} , banda G, lo cual corrobora la presencia del material carbonoso en los nanorods de ZnO, el leve corrimiento que se presenta se debe a la interacción de rGO y el ZnO, lo cual es importante para la transferencia de carga entre el ZnO y rGO.

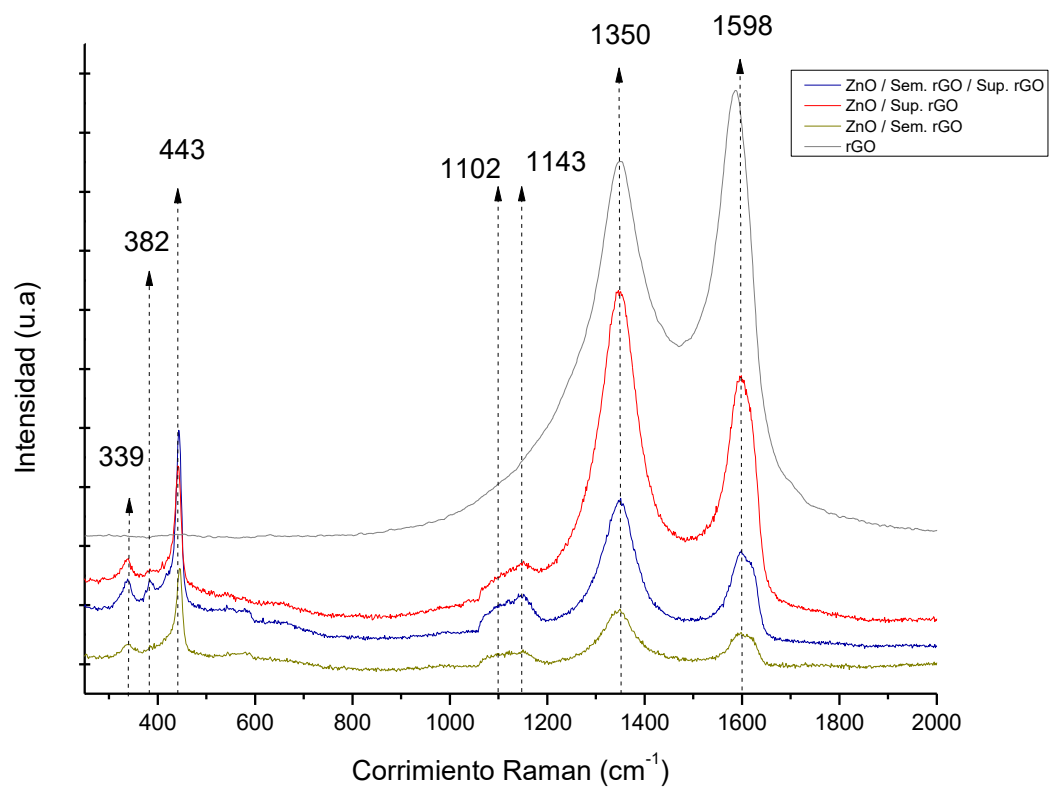


Figura 3.13. Espectro Raman de los compuestos Nrs ZnO/rGO superficie, Nrs ZnO/rGO semilla y superficie, Nrs ZnO/rGO semilla y rGO puro (plomo).

4.5 Caracterización Óptica

La caracterización se realizó mediante espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), las cuales se realizaron a temperatura ambiente. Se analizaron las propiedades fotofísicas de la nanoestructura de ZnO y sus variantes ZnO/OG y ZnO/rGO. Mediante esta técnica permite investigar el ancho de banda prohibida del semiconductor, los niveles de impurezas y la detección de defectos. Además de obtener información sobre el proceso de recombinación en la generación del par electrón-hueco.

El espectro de fotoluminiscencia del ZnO se divide en dos bandas de emisión. Una es la región ultravioleta (UV) y corresponde a la banda de emisión cercana, la cual es atribuida a los estados excitónicos, la otra banda se encuentra en la región visible la cual es atribuida a defectos e impurezas en la muestra [68].

La figura 3.14, presenta los espectros de PL para el ZnO puro y para las nanoestructuras de ZnO/GO y ZnO/rGO, obtenidas a partir de capas semillas por el método de Spray Pirolisis y crecidas empleando una solución hidrotermal.

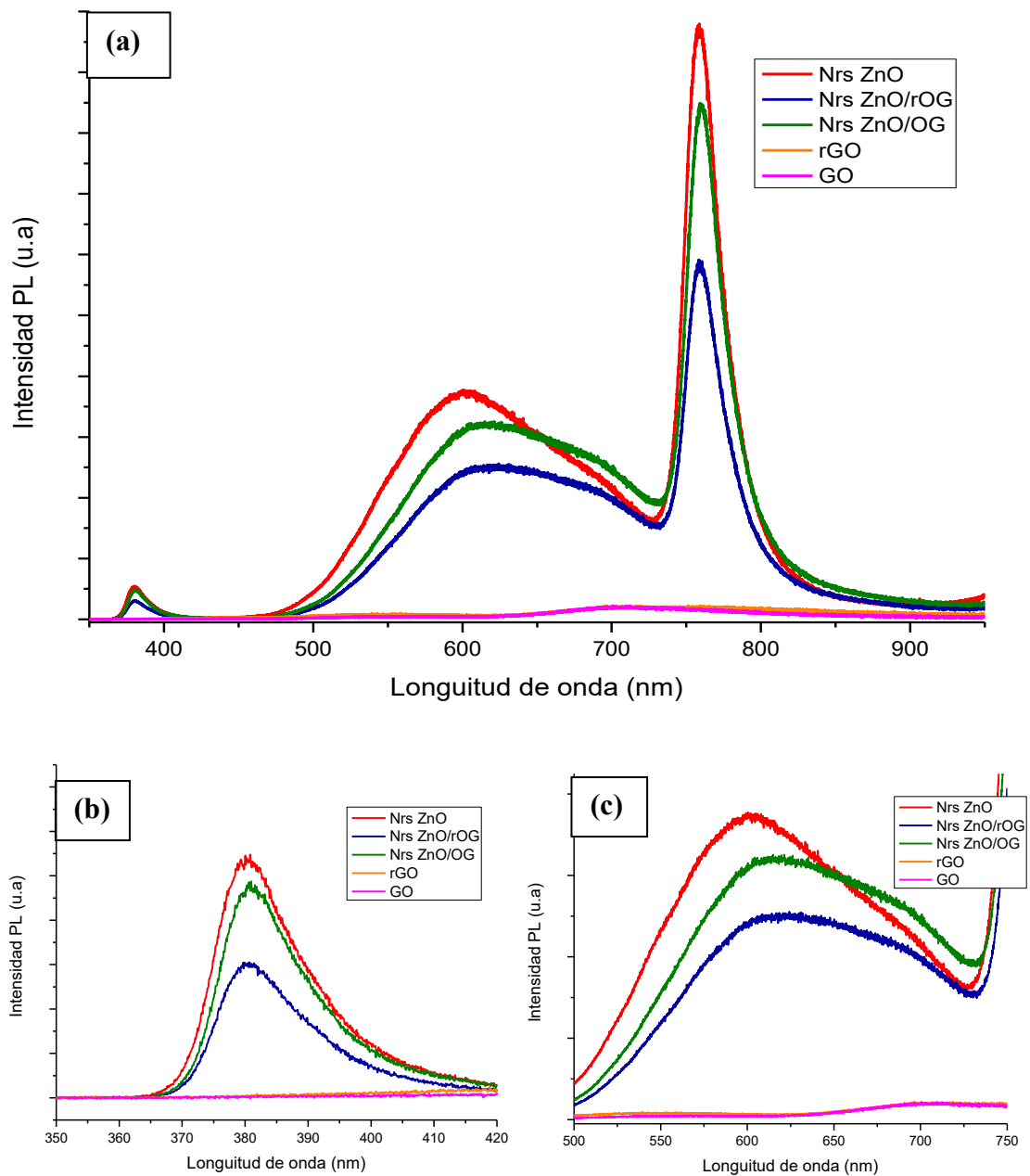


Figura 3.14. (a) Espectro Fotoluminiscencia de Nrs ZnO puro, Nrs ZnO/GO, Nrs ZnO/rGO y GO puro, rGO puro.

En la Figura 3.14(b) se tiene el espectro PL de los nanorods de ZnO, ZnO/GO y ZnO/rGO ampliado en el rango de 350 – 420 nm, donde se aprecia que los espectros presentan una misma forma de emisión y una fuerte emisión en la banda del UV aproximadamente a 380 nm, se atribuye a la recombinación de un agujero en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción (emisión excitónica) [69], además se observa que los espectros de las nanoestructuras de ZnO/GO y ZnO/rGO presentan un corrimiento al rojo del pico

de emisión en comparación con el espectro del ZnO, este efecto es debido a la presencia de del oxido de grafeno (GO) y oxido de grafeno reducido (rGO).[70]

En la Figura 3.14 (c), se tiene el espectro PL de las nanoestructuras ampliadas en el rango de 500 – 750 nm, donde se aprecia una emisión fuerte en la banda visible aproximadamente 600 nm. La banda de emisión amarilla en el ZnO se ha reportado en películas delgadas de ZnO [71] y nanohilos de ZnO [72]. La banda de luminiscencia amarilla suele aparecer en muestras de ZnO de distintas morfologías, las cuales se sintetizan en ambientes ricos en Oxígeno. El origen de dicha luminiscencia suele asociarse a estados de defectos ocasionados por O_i [73].

El GO y rGO en las nanoestructuras modifican significativamente la emisión del espectro PL para el ZnO, tal como lo muestra la Figura 3.14 (a), la intensidad del pico de emisión para la nanoestructura de ZnO/rGO es menor a la nanoestructura de ZnO/GO y está a su vez menor a la del ZnO. Dado que la semilla y el método de crecimiento de las nanoestructuras es la misma, este cambio se le atribuye a la presencia de GO y rGO. El grafeno es un buen receptor de electrones y el ZnO es un buen donante de electrones [74], esto mejora la transferencia de carga lo cual genera una reducción de la recombinación de pares electrón – hueco [75, 76, 77]. En tal sentido, el grafeno aceptara al electrón fotogenerado promoviendo la transferencia electrónica desde el ZnO, de esta manera se debilita los picos de emisión. Los picos más débiles, indican que la nanoestructura tiene una menor frecuencia de recombinación de pares electrón hueco fotogenerados [74]. Una baja frecuencia de recombinación indica un alto rendimiento de separación de electrones, esto mejora la capacidad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO/GO y ZnO/rGO [78].

4.6 Actividad fotocatalítica de Nrs de ZnO puros

Se presenta en la Tabla 2, la concentración de colorante (ppm) obtenido en el tiempo (h) utilizando los nanorods de ZnO para la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.

Tabla 2

Hora/Muestra	Concentración de colorante(ppm)
	Nrs ZnO
0	5.00
1	4.33
2	3.64
3	2.94
4	2.53
5	2.11

Con estos datos se evaluó la relación entre la concentración inicial (C_0) en $t = 0\text{min}$, y las concentraciones en función al tiempo $C(t)$, donde $C(t)$ es la concentración máxima del colorante en el tiempo t , así que se toma un nuevo factor de análisis ($C(t)/C_0$) %

Tabla 3

Hora\Muestra	Concentración ($C(t)/C_0$) %
	Nrs ZnO
0	100
1	86
2	72
3	59
4	50
5	42

a fin de evaluar la actividad fotocatalítica se tiene la siguiente grafica

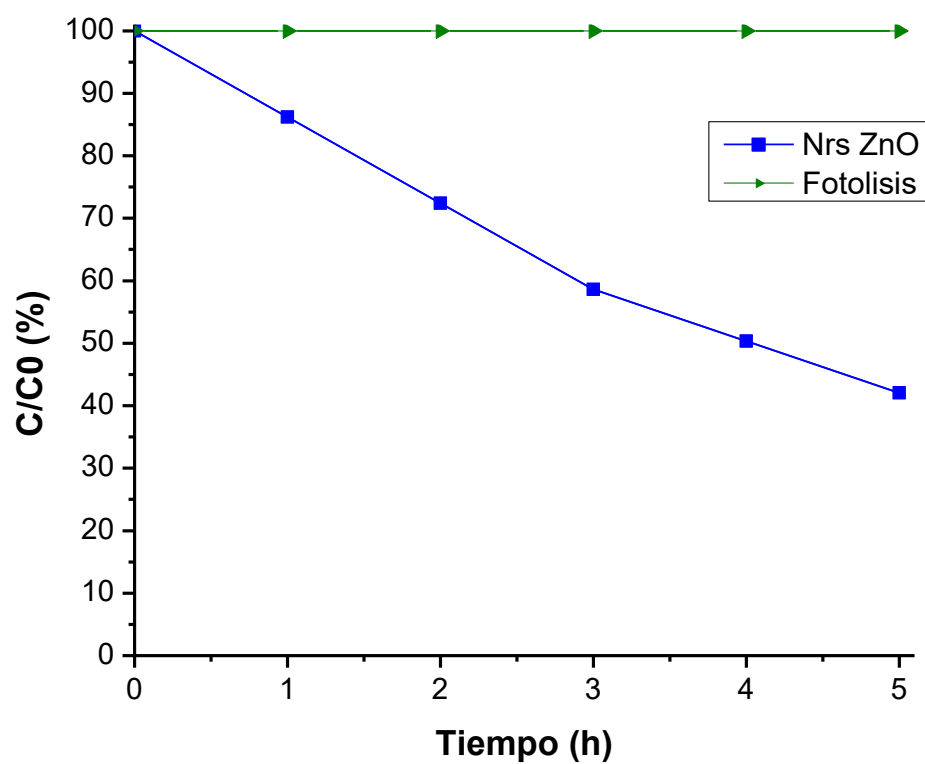


Figura 3.15. Degradación del colorante anaranjado de metilo: (azul) Nrs ZnO, (verde) fotólisis del colorante anaranjado de metilo.

4.7 Actividad fotocatalítica de los compuestos Nrs de ZnO/GO y Nrs ZnO/rGO

Utilizando el GO teniendo el sistema móvil un tiempo de 8 min encendido, y variando la concentración de GO en: 0.1 mg/mL, 0.2 mg/mL, 0.4 mg/mL y 0.8 mg/mL. El GO es depositado después del tratamiento hidrotérmico.

Utilizando el ajuste lineal la Concentración vs Absorbancia para el Colorante, tenemos los cambios de concentración en el anaranjado de metilo según el tiempo de deposición de GO en los nanorods de ZnO.

Tabla 4

Hora\Muestra	Concentración del colorante (ppm)			
	0.1 mg/mL GO	0.2 mg/mL GO	0.4 mg/mL GO	0.8 mg/mL GO
0	4.98	4.98	4.98	4.98
1	3.96	3.58	3.83	4.09
2	2.81	2.56	2.94	3.45
3	1.92	1.79	2.05	2.56
4	1.16	1.03	1.28	1.79
5	0.77	0.52	0.90	1.16

Con estos datos se evaluó la relación entre la concentración inicial (C_0) en $t = 0$ min, y las concentraciones en función al tiempo $C(t)$, donde $C(t)$ es la concentración máxima del colorante en el tiempo t , así que se toma un nuevo factor de análisis $(C(t)/C_0)\%$

Tabla 5

Hora\Muestra	Concentración del colorante ($C(t)/C_0$)%			
	0.1 mg/mL GO	0.2 mg/mL GO	0.4 mg/mL GO	0.8 mg/mL GO
0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	79.5	71.8	77.0	82.1
2	56.5	51.4	59.0	69.3
3	38.6	36.0	41.1	51.4
4	23.2	20.7	25.8	36.0
5	15.5	10.4	18.1	23.2

a fin de evaluar la actividad fotocatalítica se tiene la siguiente gráfica:

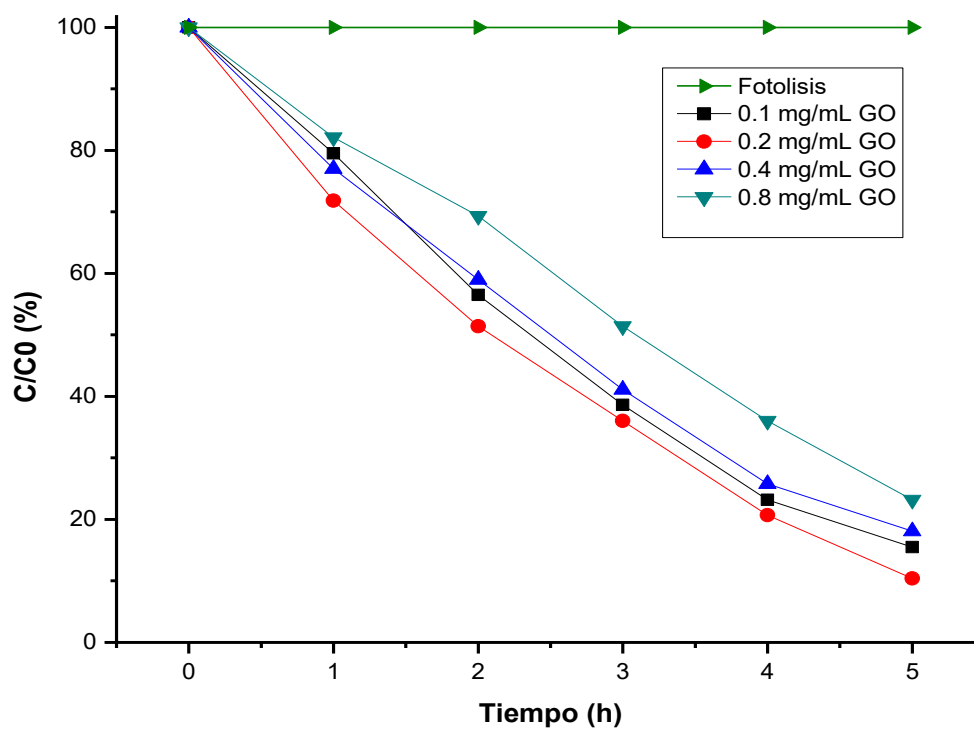


Figura 3.16. (verde) Fotólisis del colorante anaranjado de metilo, degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) Nrs ZnO con 0.1 mg/mL GO, (rojo) Nrs ZnO con 0.2 mg/mL GO, (azul) Nrs ZnO con 0.4 mg/mL GO y (turquesa) Nrs ZnO con 0.8 mg/mL GO.

Utilizando el rGO teniendo el sistema móvil un tiempo de 8 min encendido, y variando la concentración de rGO en: 0.1 mg/mL, 0.2 mg/mL, 0.4 mg/mL y 0.8 mg/mL. El rGO es depositado después del tratamiento hidrotérmico.

El ajuste lineal de la Concentración vs Absorbancia para el colorante, tenemos los cambios de concentración en el anaranjado de metilo según la concentración de rGO en los nanorods de ZnO.

Tabla 6

Hora\Muestra	Concentración del colorante (ppm)			
	0.1 mg/mL rGO	0.2 mg/mL rGO	0.4 mg/mL rGO	0.8 mg/mL rGO
0	4.96	4.96	4.96	4.96
1	3.73	3.32	3.18	3.73
2	2.77	2.36	2.09	2.77
3	1.68	1.27	1.00	2.09
4	0.73	0.45	0.32	1.41
5	0.32	0.04	0.04	0.86

Con estos datos se evaluó la relación entre la concentración inicial C_0 con $t = 0$ min, y las concentraciones en función al tiempo $C(t)$, donde $C(t)$ es la concentración máxima del colorante en el tiempo t , así que se toma un nuevo factor de análisis $(C(t)/C_0)\%$

Tabla 7

Hora\Muestra	Concentración del colorante ($C(t)/C_0$) %			
	0.1 mg/mL rGO	0.2 mg/mL rGO	0.4 mg/mL rGO	0.8 mg/mL rGO
0	100.00	100.00	100.00	100.00
1	73.30	65.29	62.62	73.30
2	54.61	46.60	41.26	54.61
3	33.25	25.24	19.90	41.26
4	14.56	9.22	6.55	27.91
5	6.55	3.88	1.21	17.23

a fin de evaluar la actividad fotocatalítica se tiene la siguiente grafica

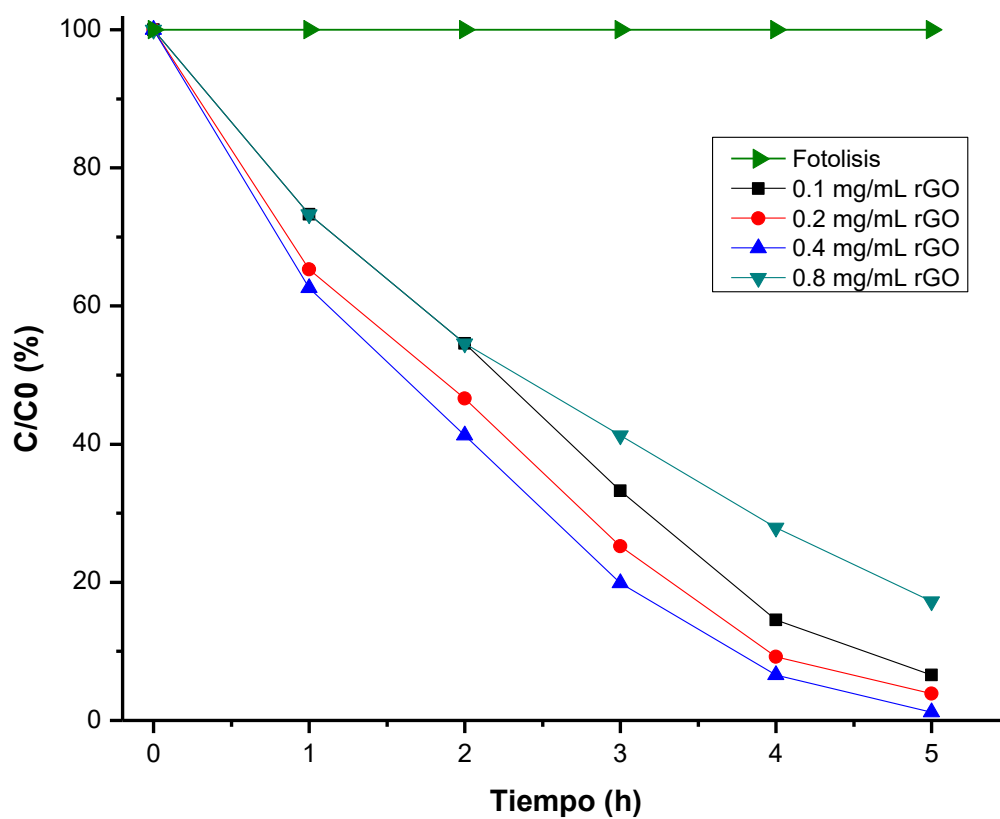


Figura 3.17. (verde) Fotolisis del colorante anaranjado de metilo, degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) Nrs ZnO con 0.1 mg/mL rGO, (rojo) Nrs ZnO con 0.2 mg/mL rGO, (azul) Nrs ZnO con 0.4 mg/mL rGO, (turquesa) NRs ZnO con 0.8 mg/mL rGO.

Utilizando el rGO a una concentración de 0.4 mg/mL variando el tiempo del sistema móvil en 1 min, 2 min, 4 min y 8 min. La presente serie tiene depositado rGO después de la capa semilla y antes del proceso hidrotérmico al que es sometido.

Utilizando el ajuste lineal la Concentración vs Absorbancia para el Colorante, tenemos los cambios de concentración en el anaranjado de metilo según el tiempo de deposición de rGO en la semilla de los nanorods de ZnO.

Tabla 8

Hora\Muestra	Concentración del colorante (ppm)			
	1 min rGO en la semilla	2 min rGO en la semilla	4 min GO en la semilla	8 min rGO en la semilla
0	5.03	5.03	5.03	5.03
1	4.02	3.95	3.78	4.27
2	3.19	3.09	2.98	3.50
3	2.53	2.39	2.11	2.81
4	2.11	1.84	1.56	2.25
5	1.70	1.42	1.00	1.84

Relación entre $(C(t)/C_0)\%$

Tabla 9

Hora\Muestra	Concentración del colorante $(C/C_0) \%$			
	1 min rGO en la semilla	2 min rGO en la semilla	4 min GO en la semilla	8 min rGO en la semilla
0	100.00	100.00	100.00	100.00
1	79.99	78.61	75.16	84.82
2	63.44	61.37	59.30	69.64
3	50.33	47.57	42.05	55.85
4	42.05	36.53	31.01	44.81
5	33.77	28.25	19.97	36.53

A fin de evaluar la actividad fotocatalítica se tiene la siguiente grafica

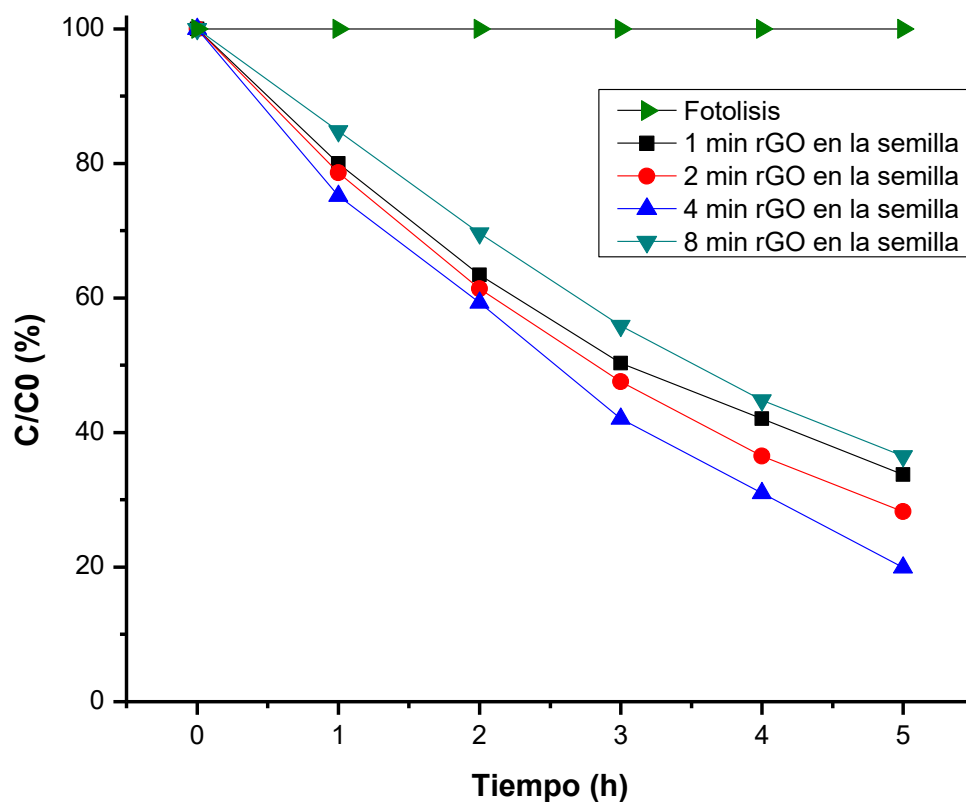


Figura 3.18. (verde) Fotolisis del colorante anaranjado de metilo, degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) NRs ZnO con 1 min rGO en la semilla, (rojo) Nrs ZnO con 2 min rGO en la semilla, (azul) Nrs ZnO con 4 min rGO en la semilla, (verde) Nrs ZnO con 8 min rGO en la semilla.

Utilizando el rGO a una concentración de 0.4 mg/mL variando el tiempo del sistema móvil en 1 min, 2 min, 4 min y 8 min. La presente serie tiene añadido rGO después de la capa semilla y antes del proceso hidrotérmico al que es sometido, adicional tiene añadido nanolaminas de rGO a una concentración de 0.4 mg/mL en la superficie, con el sistema móvil encendido durante 8 min.

Utilizando el ajuste lineal la Concentración vs Absorbancia para el Colorante, tenemos los cambios de concentración en el anaranjado de metilo según el tiempo de deposición de rGO en la semilla de los nanorods de ZnO.

Tabla 10

Hora\Muestra	Concentración del colorante (ppm)			
	1 min rGO en la semilla y capas de rGO en la superficie	2 min rGO en la semilla y capas de rGO en la superficie	4 min GO en la semilla y capas de rGO en la superficie	8 min rGO en la semilla y capas de rGO en la superficie
0	5.17	5.17	5.17	5.17
1	4.33	4.06	3.92	4.47
2	3.36	2.95	2.81	3.64
3	2.53	2.25	2.11	2.67
4	1.70	1.56	1.28	2.11
5	1.28	1.00	0.87	1.56

Relacionando $(C(t)/C_0)\%$, como en los casos anteriores tenemos:

Tabla 11

Hora\Muestra	Concentración del colorante $(C/C_0)\%$			
	1 min rGO en la semilla y capas de rGO en la superficie	2 min rGO en la semilla y capas de rGO en la superficie	4 min GO en la semilla y capas de rGO en la superficie	8 min rGO en la semilla y capas de rGO en la superficie
0	100.00	100.00	100.00	100.00
1	83.89	78.52	75.83	86.57
2	65.09	57.03	54.35	70.46
3	48.98	43.60	40.92	51.66
4	32.86	30.18	24.81	40.92
5	24.81	19.43	16.75	30.18

a fin de evaluar la actividad fotocatalítica se tiene la siguiente gráfica:

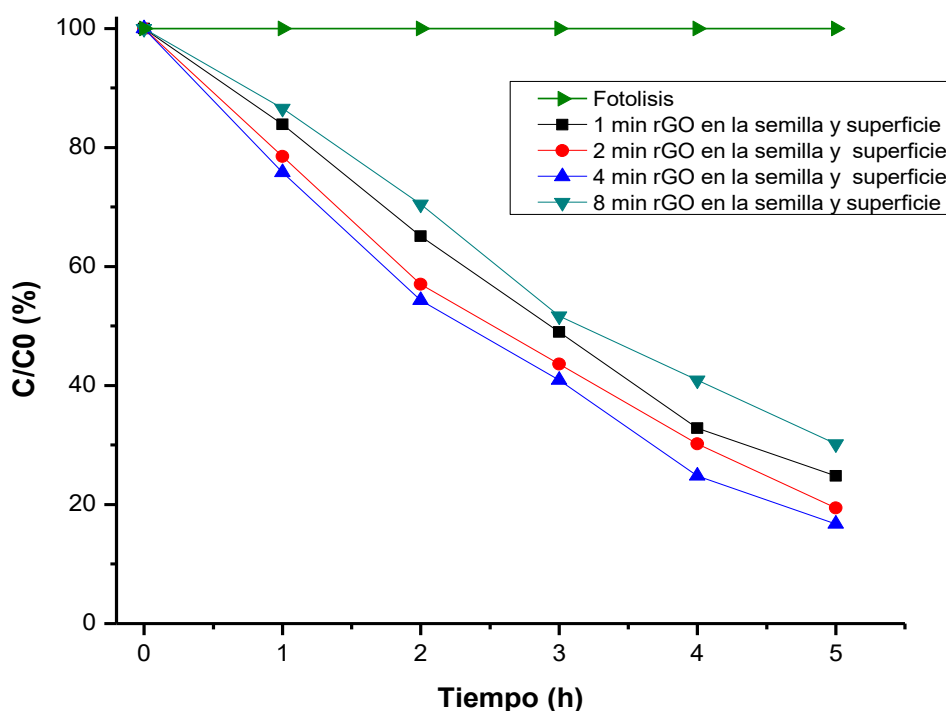


Figura 3.19. Degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) Nrs ZnO con 1 min rGO en la semilla y 8 min rGO superficie, (rojo) Nrs ZnO con 2min rGO en la semilla y 8 min rGO en la superficie, (azul) Nrs ZnO con 4 min rGO en la semilla y 8 min rGO en la superficie, (verde) Nrs ZnO con 8 min rGO en la semilla y 8 min en la superficie.

En la Figura 3.20, se tiene la comparación de la degradación fotocatalítica de los nanorods con deposición de GO y rGO más eficientes en cada variación: ZnO, ZnO con 0.2 mg/mL GO en su superficie, ZnO con 0.4 mg/mL rGO en la superficie, ZnO con 4 min rGO en la semilla y ZnO con 4 min rGO en la semilla y 8min en la superficie y la fotolisis.

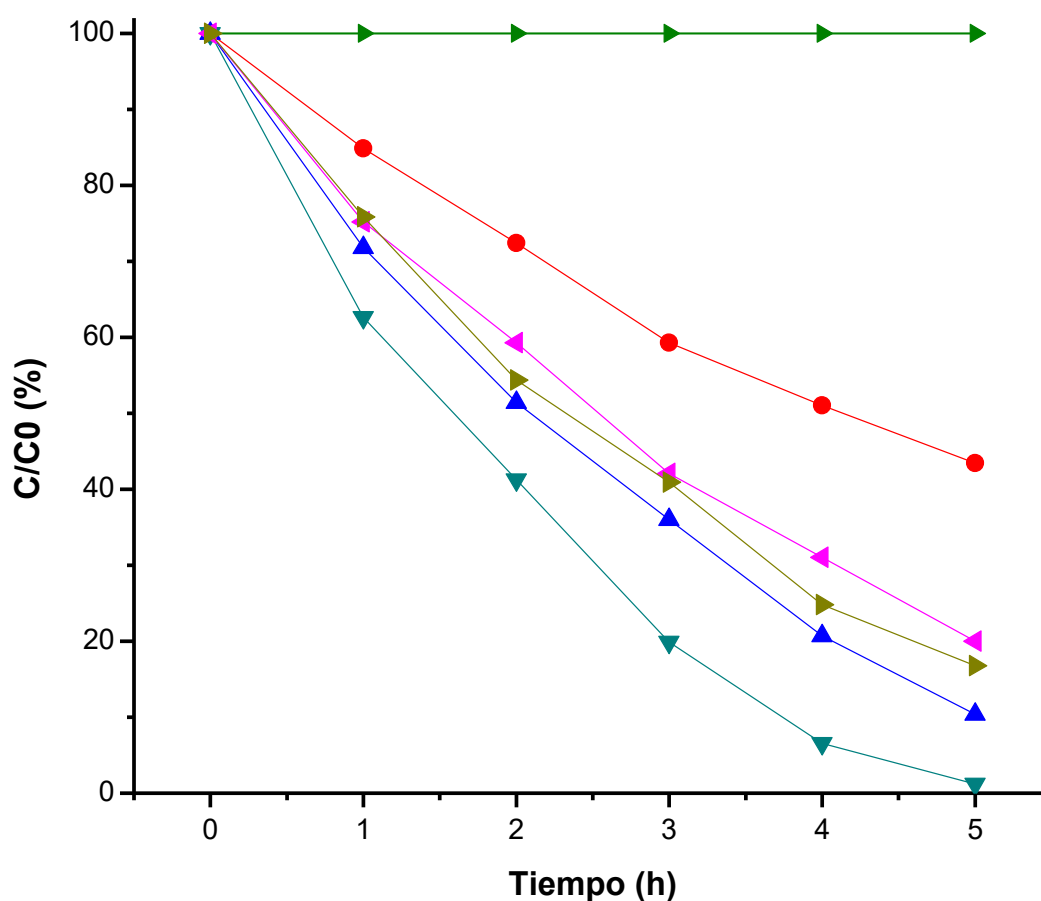


Figura 3.20. (verde) Fotolisis del colorante anaranjado de metilo, degradación del colorante anaranjado de metilo: (negro) Nrs ZnO, (rojo) Nrs ZnO con 0.2 mg/mL GO en la superficie, (azul) Nrs ZnO con 0.4 mg/mL rGO en la superficie, (turquesa) Nrs ZnO con 4 min rGO en la semilla y (rosa) Nrs ZnO con 4 min rGO en la semilla y 8 min rGO en la superficie.

Como se puede apreciar en la Figura 3.20, la línea verde corresponde proceso de fotolisis del colorante anaranjado de metilo, bajo acción directa de la luz empleada para degradación fotocatalítica de las películas compuestas, donde se aprecia que no hay presencia de degradación sin la intervención de las películas compuestas.

Para la evaluación del proceso fotocatalítico de las muestras sintetizadas, partimos de la evaluación fotocatalítica los Nrs de ZnO puros, Figura 3.15, la cual luego de 5 horas de irradiación logra una degradación del 58% respecto a la concentración inicial del colorante anaranjado de metilo.

Los radicales hidroxilos responsables de la degradación de las moléculas del colorante anaranjado de metilo son generados cuando una fuente de luz de energía superior a su ancho prohibido ilumina el semiconductor, generando el par electrón-hueco, los electrones excitados son promovidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) del semiconductor, produciendo huecos con carga positiva en la banda de valencia, estos al ser oxidantes muy fuertes reaccionan con la interacción del medio (agua) generan los radicales hidroxilos.

A fin de mejorar la eficiencia de las nanorods ZnO puro, se le deposita capas de GO. Esto es debido a que el óxido de grafeno al interactuar con el proceso de fotocatálisis del óxido de zinc, el óxido de grafeno presenta propiedades similares al grafeno, las cuales benefician el proceso de degradación del colorante ya que el grafeno presenta una gran área superficial, es un buen conductor eléctrico y es hidrofílico logrando que una mayor cantidad de solución se adhiera a la película. Además, evita la recombinación de los pares electrón-hueco producidos por la interacción de los fotones que irradia la lámpara y el semiconductor óxido de zinc.

De la Figura 3.16. Para este caso se tiene un tiempo de 8 min de rociado de GO sobre los Nrs de ZnO puro, para todas las muestras. Tenemos variaciones en la concentración de la deposición de GO, observándose que la eficiencia aumenta conforme se aumenta la concentración de GO depositado hasta un límite, pasado esto la eficiencia disminuye conforme se tiene más concentración de GO, esto posiblemente debido a la gran presencia de GO en la muestra, evitando el paso de luz hacia el conductor y una mayor recombinación. La muestra que mejor actividad fotocatalítica presento el compuesto nanorods de ZnO con GO a 0.2 mg/mL en un tiempo de 8min, la cual logro una degradación del 89% respecto a la concentración inicial.

El óxido de grafeno al reducirse forma radicales hidroxilos que ayudan a la degradación del colorante. En las Figuras 3.17, 3.18 y 3.19, Se muestra la actividad fotocatalítica de las distintas muestras de Nrs ZnO con rGO. Con las capas de rGO en la superficie, Figura

3.17 se observa una mejora en la degradación del colorante conforme se deposita el rGO aumentado la concentración en 0.1, 0.2, 0.4 y 0.8 mg/mL. La muestra que mejor actividad fotocatalítica presento fue la que tiene Nrs ZnO con una deposición de rGO a 0.4 mg/mL en un tiempo de 8min, la cual logro una degradación del 98.7% respecto a la concentración inicial.

Una modificación se tiene en la Figura 3.18. Para este caso se tiene rGO a una concentración de 0.4 mg/mL la cual es depositada por spray pyrolysis sobre la semilla de ZnO, variando el tiempo de rocío en: 1min, 2min, 4min y 8min, para posteriormente someterle al proceso hidrotermal. De la Figura 3.18, se observándose que la eficiencia aumenta conforme se aumenta la cantidad de rGO hasta cierto limite, para luego disminuir su eficiencia de degradación, esto posiblemente debido al exceso de rGO en la muestra. La muestra que mejor actividad fotocatalítica presenta fue la que contiene rGO a 0.4 mg/mL esprayado durante 4 min en la semilla de los nanorods. Esta muestra logro degradar 80% con respecto a la concentración inicial.

Otra variante se tiene en la Figura 3.19. Para este caso se tiene rGO a 0.4 mg/mL, la cual es depositada sobre la semilla de nos nanorods de ZnO, variando el tiempo en: 1 min, 2 min, 4 min y 8 min. Adicional, se deposita rGO en la superficie de los nanorods durante 8 min. Similar a los casos anteriores, la eficiencia de degradación aumenta hasta un límite, donde a partir de esto disminuye, al igual que en los casos anteriores esto es debido al exceso de rGO en los nanorods. La muestra que mejor actividad fotocatalítica presenta fue la que contiene rGO a 0.4 mg/mL esprayado durante 4 min en la semilla y 8 min en la superficie de los nanorods. Esta muestra logro degradar 83% con respecto a la concentración inicial.

Los resultados obtenidos en esta sección concuerdan con los resultados obtenidos por Fotoluminiscencia, donde se corrobora que las películas compuestas Nrs ZnO/rGO tienen una menor tasa de recombinación que las películas Nrs ZnO/GO y estas a su vez menor que los Nrs ZnO puros.

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación, se sintetizó películas de nanorods de ZnO puros y compuestas con GO y rGO a fin de mejorar la actividad fotocatalítica en el proceso de degradación del colorante anaranjado de metilo de los nanorods ZnO puros.

Los Nrs ZnO fueron obtenidas a partir de una solución precursora de acetato de zinc, la cual se deposita sobre un sustrato FTO mediante la técnica de spray pyrolysis para posteriormente someterlos a un proceso hidrotérmico obteniendo los nanorods de ZnO.

Además, se realizó la caracterización morfológica con SEM de los Nrs ZnO puros, Nrs ZnO con GO y rGO, con el cual se pudo observar la distribución homogénea de los Nrs ZnO sobre la superficie del sustrato FTO. también, determinar el diámetro promedio de las nanovarillas, las cuales se encuentran en el orden de los 204nm. Empleando el equipo de difracción de rayos X (DRX), se corrobora que la estructura cristalina que predomina en los compuestos Nrs ZnO puro, Nrs ZnO/GO y Nrs ZnO/rGO es la de tipo wurtzita.

Utilizando el SEM se observó que el GO y rGO, se deposita en forma de sabanas sobre los Nrs ZnO puros. Y con la espectroscopia Raman, se identifica la presencia de las bandas D y G, el cual es característico para el grafeno. Por ende, la presencia del GO y rGO en las películas compuestas Nrs ZnO/GO, Nrs ZnO/rGO superficie, Nrs ZnO/rGO semilla y Nrs ZnO/rGO en la semilla y superficie.

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las muestras, logrando una degradación del 58% respecto a la concentración inicial del colorante anaranjado de metilo utilizando los Nrs ZnO puros. Con la deposición de GO en la superficie, este porcentaje se mejoró a una 89% con una deposición de GO a 0.2 mg/mL durante 8min. Del mismo modo este último se logra mejorar a 98.7% con una deposición de rGO a 0.4 mg/mL durante 8min. Esto tiene concordancia con los resultados obtenidos por Fotoluminiscencia, en donde nos indicaba que las películas compuestas Nrs ZnO/rGO superficie, tiene una menor tasa de recombinación que las películas compuestas Nrs ZnO/GO superficie y estas a su vez menos que las películas Nrs ZnO puros, una menor tasa de recombinación significa, una mejor actividad fotocatalítica y por ende una mejor eficiencia de degradación.

Agregando capas de rGO a 0.4 mg/mL durante 4 min en la película precursora, se logra mejorar el porcentaje de degradación logrando un 81% respecto a la concentración inicial. De igual manera a esta muestra se le añade capas de rGO a 0.4mg/mL durante 8min en la superficie, logrando mejorar el porcentaje de degradación al 84%.

Se logra el mejoramiento en la actividad fotocatalítica de los Nrs ZnO al agregar capas de GO y rGO.

REFERENCIAS

- [1] Visita: Autoridad Nacional del Agua (ANA) (2017). “El agua en cifras”. Recuperado de: <https://www.ana.gob.pe/contenido/el.agua-en-cifras>
- [2] Autoridad Nacional del Agua (ANA) (2016). “¿Cuánta agua debemos beber al día?”. Lima-Perú.
- [3] Autoridad Nacional del Agua (ANA). (2011) “Identificación de Fuentes Contaminantes en la Cuenca del Río Rímac”. Lima-Perú.
- [4] Fausto E. Perez Alarcon, Kathya L. Camacho Alcala. (2011). Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Servidas. Veracruz.
- [5] Xavier Domènech, Wilson F. Jardim, Marta I. Litter. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.
- [6] Boczkaj, G. and A. Fernandes. (2017) Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. Chemical Engineering Journal, 320:608-633
- [7] Rayathulhan, R., B.K. Sodipo, and A.A. Aziz, (2017). Nucleation and growth of zinc oxide nanorods directly on metal wire by sonochemical method. Ultrasonics Sonochemistry 35 Part A: p. 270-275
- [8] Shaobin Liu, Tingying Helen Zeng, Mario Hofmann, Ehdi Burcombe, Jun Wei, Rongrong Jiang, Jing Kong, and Yuan Chen. (2011). Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress. ACS Nano 5, p: 6971-6980
- [9] Raizada P, Sudhaik A, Singh P. (2019). Materials Science for Energy Technologies 2 pp 509-525
- [10] Pierre G. Ramos, Clemente Luyo, Luis A. Sánchez, Enrique D. Gomez, and Juan M. Rodriguez. 2020, The Spinning voltaje influence on the growth of ZnO – rGO Nanorods for photocatalytic degradation of methyl orange dye.
- [11] E. Nieto, J.F. Fernandez, P. Duran y C. Moure. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 33, 245-258.
- [12] Lee, C.H and Choi. M.S. (2016). Effects of the deposition condition on the microstructure and properties of ZnO thin films deposited by metal organic chemical vapor deposition with ultrasonic nebulization. Thin solid films, 605: 157-162.

- [13] Aydemir, S. and Karakaya, S (2015). The effect of Al on structure, morphology and optical, properties of network textured ZnO thin films synthesized using the sol-gel method. *Optik International Journal light*. 126:1735-1739.
- [14] Ng, Z.N, Chan, K.Y, Low C.Y, and Sahdan, M.Z. (2015). Al and Ga doped ZnO films prepared by sol-gel spin coating technique. *Ceramic international*, 41:254-258.
- [15] Varanaja, M., Muthukrishnan, K. Boomadevi, S., Karn, R.K. and Pandiyan, K. (2016). Dip coated nanostructured ZnO thin films. Synthesis and application. *Ceramic international*. 42:44134420
- [16] Soga, T. (Ed.). (2006). *Nanostructured materials for solar energy conversion*. Países Bajos: Elsevier.
- [17] Hadis Morkoc, Umit Ozgur (2012). *General Properties of ZnO. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* p: 1-12
- [18] L. Angelats, V. Bocanegra, W. Aguilar (2012). Caracterización estructural y propiedades ópticas de películas delgadas de ZnO sintetizadas sobre sustratos de vidrios. *REIMAT*. 1:19-22.
- [19] Skompska, M. & Zarębska, K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates – a Review.
- [20] Morasae Samadi, Mohammad Zirak, Amene Nasari, Malihe Kheirabadi. (2018). Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review. Springer Nature B.V. 2019.
- [21] D. Reynolds, D. Look, B. Jogai, G. Cantwell, and W. Harsch. (1999). Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 2344 – 2344.
- [22] M. R. Wanger, G. Callsen, J. S. Reparaz, J. H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I. A. Ostapenko. (2011). Bound excitons in ZnO: Structural defect complexes versus shallow impurity centers. *Phys. Rev. B*, vol. 84, pp. 035313.
- [23] Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
- [24] Lorena Farías, Jesús D. Flores, Lucero Rosales. (2017). *Grafeno, el material del futuro* Síntesis y propiedades.
- [25] Pierre G. Ramos Apestegui. (2019). *Nanoestructuras híbridas electrohiladas de ZnO modificado con TiO₂ y RGO para aplicaciones fotocatalíticas: Influencia de los parámetros operacionales en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica* (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de Ingeniería. Lima

- [26] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* 320(5881) (2008) 1308.
- [27] E.H. Hwang, S. Adam, S.D. Sarma, (2007). Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers, *Physical Review Letters* 98(18) 186806.
- [28] Y.M. Shulga, V.M. Martynenko, V.E. Muradyan, S.A. Baskakov, V.A. Smirnov, G.L. Gutsev, (2010). Gaseous products of thermo- and photo-reduction of graphite oxide, *Chemical Physics Letters* 498(4–6) 287-291.
- [29] S. Gilje, S. Dubin, A. Badakhshan, J. Farrar, S.A. Danczyk, R.B. Kaner, (2010) Photothermal Deoxygenation of Graphene Oxide for Patterning and Distributed Ignition Applications, *Advanced Materials* 22(3) 419-423
- [30] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45(7) 1558- 1565
- [31] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, (2010). Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, *Advanced Materials* 22(40) 4467-4472.
- [32] Wang G, Yang J, Park J, Gou X, Wang B, Liu H. (2008). “Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets” *Journal Physics Chemistry C*. (112(22): 8192–8195.
- [33] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 39, p: 228-240
- [34] Li XL, Zhang GY, Bai XD, Sun XM, Wang XR, Wang E. (2008). “Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films”. *Nature Nanotechnol* 3(9) :538–43.
- [35] Perednis, Ludwig J. Gauckler (2005). Deposition de pelliculas mediante pirolisis por pulverización.
- [36] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tjiburg, and H.X. Willems, Thin MgO Layers for effective hopping transport of electrons. *Philips Journal of Research*, 50(3–4), 365
- [37] S.P. Arya & H.E. Hintermann. (1990). *Thin Solid Films*, 193(1-2), 841.

- [38] Chunhua Chen, Erik M. Kelder, Paul J.J.M. van der Put & Joop Schoonman, (1995). Morphology control of thin LiCoO_2 films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique.
- [39] Dainius Perednis, Ludwig J. Gauckler (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14: 103–111
- [40] J.C. Viguié and J. Spitz. (1975). Chemical vapor deposition at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.*
- [41] Carlos Gamarra Güerea, Adolfo La Rosa-Toro Gómez (2014). Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton. *Rev. Soc. Quím. Perú*
- [42] Jr., K. J. B (2013). Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis. *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier B.V.
- [43] Harufumi Suzuki, Sadao Araki, Hideki Yamamoto (2015). Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O_3 , UV, and TiO_2 for the degradation of phenol in water. *Journal of Water Process Engineering*. 7:54-60
- [44] Luis A. Sanchez Rodas (2015). Nanorods de ZnO obtenidos a partir de semillas fabricadas por Spray Pyrolysis y Spray Gel: Influencia de los parámetros de depósito en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica (Tesis de Doctorado). Universidad Nacional de Ingeniería. Lima
- [45] Herrmann, J. M. (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal.* 53:115
- [46] Ren, C. et al. (2010) Synthesis of Ag / ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance. *J. Hazard. Mater.* 182, 123–129.
- [47] Kim, E. S., Hwang, G., Gamal El-Din, M. & Liu, Y. (2012) Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment. *J. Memb. Sci.* 394-395, 37-48.
- [48] F. Grases Freixedas, A. Costa Bauzá, O. Söhnle, (2000) “Cristalización en Disolución Conceptos Básicos”, Reverté, Barcelona
- [49] Skompska, M. & Zarębska, K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates – a Review.
- [50] Yamabi, S. & Imai, H. (2002). Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* 12, 3773–3778.
- [51] Skoog, D., Holler, F. J. & Crouch, S. (2008) Principios de análisis instrumental.

- [52] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar. Chapter 9 (2017) - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in Membrane Characterization, Elsevier, p: 161-179
- [53] Hernández, H., Yepes, P. & Sánchez, H. (2016) Fundamentos de Cristalografía. ELIZCOM.
- [54] María Luisa Castro de Esparza, Marta I. Litter, María Wong, Vilma Mori. (2009) Capítulo 3 – Métodos espectrofotométricos UV-Vis, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos.
- [55] Smith, E., & Dent, G. (2019). Modern Raman spectroscopy: a practical approach. E.E.U.U: John Wiley & Sons.
- [56] Jaime A. Peres., Jorge L. Gallego., Henry R. Landazuri. (2008). Zinc oxide nanostructured thin films.
- [57] Pronin, I. A., Donkova, B. V., Dimitrov, D. T., Averin, I. A., Pencheva, J. A., & Moshnikov, V. A. (2014). Relationship between the photocatalytic and photoluminescence properties of zinc oxide doped with copper and manganese. Semiconductors, 48(7), 842-847.
- [58] Jin Zhong Zhang. (2009). Optical properties and spectroscopy of nanomaterials. World Scientific
- [59] V.S Khomchenko, M.V. Sopinsky, V.A. Dan'ko, G.P. Olkhovik (2020). Doping the thin films by using the original Close Space Sublimation method.
- [60] Djamel Djoudi, Ali Aksas, Azeddine Chelouche. (2011). Elaboration et caractérisation structural et optique des nanocristallites toriques de ZnO.
- [61] Carvalho, Cleiton Lopes (2016). Deposição e propriedades eletroquímicas de filmes de polianilina/óxido de grafeno. xii. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília, Brasília.
- [62] A. Lodoño Calderon, J. F. Jurado, C. (2011). Vargas Hernandez. Vibrational Study of ZnO nanostructures sintered by Solid State Reaction.
- [63] O. Lupan, G.A. Emelchenko, V.V. Ursake, G. Chai, A.N. Gruzintsev. (2010). Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications.
- [64] D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, N. Katsarakis. (2007). pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth.

- [65] Mwankemwa B S, Nambala F J, Kyeyune F, Hlatshwayo T T, Nel J M, Diale M. 2017 *Materials Science in Semiconductor Processing* 71 pp. 209-216
- [66] Kumar, S. Pandey, M. K. Das, S. Chanda, A. Singh. (2018). Investigations on optical properties of ZnO decorated graphene oxide (ZnO@GO) and reduced Graphene oxide (ZnO@r-GO). *Journal of Alloys and Compounds*, 744, 64-74.
- [67] Khranovskyy, V., Sendova, M., Hosterman, B., McGinnis, N., Shtepliuk, I., & Yakimova, R. (2017). Temperature dependent study of basal plane stacking faults in Ag: ZnO nanorods by Raman and photoluminescence spectroscopy. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69, 62-67.
- [68] Chakraborty, A., Pizzoferrato, R., Agresti, A., De Matteis, F., Orsini, A., & Medaglia, P. G. (2018). Wet-Chemical Synthesis of ZnO Nanowires on Low-Temperature Photo-Activated ZnO-rGO Composite Thin Film with Enhanced Photoconduction. *Journal of Electronic Materials*, 47(10), 5863-5869.
- [69] B.J. Chen, X.W. Sun, C.X. Xu, B.K. (2004). Growth and characterization of zinc oxide nano/micro-fibers by thermal chemical reactions and vapor transport deposition in air. *Tay, Physica E* 21 (2004) 103-107.
- [70] Jayalakshmi, G., Saravanan, K., Pradhan, J., Magudapathy, P., & Panigrahi, B. K. (2018). Facile synthesis and enhanced luminescence behavior of ZnO: Reduced graphene oxide (rGO) hybrid nanostructures. *Journal of Luminescence*, 203, 1-6.
- [71] Ahn, C. H., Kim, Y. Y., Kim, D. C., Mohanta, S. K., & Cho, H. K. (2009). A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *Journal of Applied Physics*, 105(1), 013502.
- [72] Li, D., Leung, Y. H., Djurišić, A. B., Liu, Z. T., Xie, M. H., Shi, S. L., Chan, W. K. (2004). Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Applied Physics Letters*, 85(9), 1601–1603.
- [73] Javier Pereyra. 2013. Propiedades opticas de materiales nanoestructurados: transmitancia y fotoluminiscencia. [Tesis maestría, Universidad de la Republica. Montevideo Uruguay]
- [74] Zhao, Y., Liu, L., Cui, T., Tong, G., & Wu, W. (2017). Enhanced photocatalytic properties of ZnO/reduced graphene oxide sheets (rGO) composites with controllable morphology and composition. *Applied Surface Science*, 412, 58-68.
- [75] Lv, J., & Fang, M. (2018). Photoluminescence study of interstitial oxygen defects in ZnO nanostructures. *Materials Letters*, 218, 18-21.

- [76] Panigrahy, B., & Sarma, D. D. (2015). Enhanced photocatalytic efficiency of AuPd nanoalloy decorated ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites. *RSC Advances*, 5(12), 8918-8928
- [77] Khoa, N. T., Kim, S. W., Yoo, D. H., Cho, S., Kim, E. J., & Hahn, S. H. (2015). Fabrication of Au/graphene-wrapped ZnO-nanoparticle-assembled hollow spheres with effective photoinduced charge transfer for photocatalysis. *ACS applied materials & interfaces*, 7(6), 3524-3531.
- [78] Liu, L., Liu, Z., Yang, Y., Geng, M., Zou, Y., Shahzad, M. B., Dai, Y., & Qi, Y. (2018). Photocatalytic properties of Fe-doped ZnO electrospun nanofibers. *Ceramics International*, 44(16), 19998-20005.