



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**“SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITOS DE M/ZNO (M = AG
O AU) POR IRRADIACIÓN DE MICROONDAS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)**

PRESENTA:

MARÍA DE LOURDES RUIZ PERALTA

ASESOR(ES):

**DR. UMAPADA PAL (IFUAP)
DR. JESÚS GARCÍA SERRANO (UAEH)**

JULIO 2012

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Capítulo I: Antecedentes	7
1.0 Semiconductores.....	7
1.1 Semiconductores del grupo II-VI.....	8
1.2 Propiedades generales del ZnO.....	9
1.2.1 Estructura cristalina del ZnO.....	9
1.2.2 Modos normales de vibración del ZnO.....	10
1.2.3 Propiedades eléctricas del ZnO.....	11
1.2.4 Propiedades ópticas del ZnO.....	12
1.3 Nanoestructuras de ZnO.....	13
1.4 Nanocomposites tipo metal-semiconductor.....	14
1.5 Catálisis.....	16
1.5.1 Catalizadores.....	17

1.5.2 Fotocatálisis.....	17
1.6 Colorantes de Xanteno.....	19
1.6.1 Clasificación de los colorantes de xanteno.....	20
1.6.2 Rodaminas.....	20
Capítulo II: Métodos de síntesis y técnicas de caracterización.....	21
2.0 Métodos de síntesis de materiales.....	22
2.1 Síntesis química asistida por microondas.....	22
2.1.1 Ángulo de pérdida o factor de disipación.....	25
2.2 Síntesis de ZnO por el método químico asistido por microondas.....	26
2.2.1 Optimización de las condiciones de funcionalización de los rodillos de ZnO.....	28
2.2.2 Síntesis de Au/ZnO (Au 1.0%, 2.0 % y 4.0 % molar) por el método químico asistido por microondas.....	28
2.2.3 Síntesis de Ag/ZnO (Ag 1.0%, 2.0 % y 4.0 % molar) por el método químico asistido por microondas.....	31
2.3 Técnicas de caracterización.....	34
2.3.1 Difracción de rayos-X.....	34
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido.....	37

2.3.2.1	Electrones secundarios.....	38
2.3.2.2	Electrones retodispersados.....	39
2.3.2.3	Rayos-X característicos.....	39
2.3.2.4	Descripción del Microscopio electrónico de barrido.....	39
2.3.3	Microscopia electrónica de transmisión.....	41
2.3.4	Espectroscopia óptica.....	43
2.3.4.1	Espectroscopia: Raman e infrarrojo.....	44
2.3.4.2	Espectroscopia de absorción UV-Vis.....	47
2.3.4.3	Fotoluminiscencia.....	51
Capítulo III:	Resultados y discusión.....	53
3.1	Caracterización morfológica del ZnO.....	54
3.2	Caracterización morfológica y estructural de los nanocomposites de Au/ZnO.....	59
3.3	Caracterización óptica de los nanocomposites de Au/ZnO.....	67
3.4	Caracterización morfológica de los nanocomposites de Ag/ZnO.....	77
3.5	Caracterización óptica de los nanocomposites de Ag/ZnO.....	79
3.6	Fotodegradación de Rodamina 6G (R6G) utilizando nanocomposites de Au/ZnO como catalizadores	83

3.6.1 Obtención de la curva de calibración para la Rodamina 6G.....	84
3.6.2 Fotocatálisis de Rodamina 6G.....	85
3.6.3 Mecanismo de la reacción fotocatalítica de los nanocomposites de Au/ZnO.....	91
Conclusiones.....	94
Apéndice A1.....	96
Referencias.....	97
Productos generados.....	108

Resumen

En este trabajo se fabricaron microestructuras de óxido de zinc (ZnO) con diferentes morfologías por el método químico asistido por microondas. Controlando algunos parámetros de síntesis, como el pH de la solución de reacción y el tiempo de irradiación, se obtuvieron estructuras micrométricas y sub-micrométricas de ZnO con distintas morfologías, como agujas, rodillos y flores, con una alta reproducibilidad.

Las estructuras submicrométricas de ZnO con morfología de rodillo fueron utilizadas para la fabricación de nanocomposites de M/ZnO (M= Au o Ag) y funcionalizadas con citrato de sodio durante distintos lapsos de tiempo (1-12h). La formación de nanocomposites M/ZnO fue por la reducción de los iones metálicos sobre los microrrodillos de ZnO. Se estudió la influencia del tiempo de funcionalización y la coordinación del citrato con los átomos de Zn en el ZnO por la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR). Se optimizó el tiempo de funcionalización y se propuso un mecanismo para la formación de nanopartículas metálicas sobre los microrrodillos de ZnO.

La presencia de nanopartículas de oro en la superficie de ZnO modifica drásticamente sus propiedades ópticas. Los espectros micro-Raman de los nanocomposites Au/ZnO revelan la presencia de dos modos silenciosos, $2B_2$ (*low*) y B_2 (*high*) del ZnO debido al rompimiento de la simetría de traslación de la red cristalina de ZnO. La presencia de las nanopartículas metálicas (Au/Ag) apaga las emisiones fotoluminiscentes del ZnO fuertemente debido a una transferencia de electrones foto-inducidos desde la banda de conducción del ZnO hacia el nivel de Fermi del metal.

Finalmente, se aplicaron los nanocomposites de Au/ZnO para la fotodegradación de Rodamina 6G (R6G), un colorante contaminante que se utiliza comúnmente en la industria textil, papelería y cosmética. Se observó un incremento en la eficiencia fotocatalítica del ZnO desde un 27% a un 84% por la presencia de las nanopartículas de Au en su superficie.

Abstract

In this work ZnO microstructures with different morphologies were synthesized by microwave-assisted chemical synthesis. By controlling some of the synthesis parameters like the pH of the reaction mixtures and the irradiation time, several ZnO micro- and sub-micrometric structures like needles, rods and flowers were obtained with high reproducibility.

The submicrometric ZnO structures of rod-like morphology were utilized for the fabrication of M/ZnO (M=Au or Ag) nanocomposites functionalizing them by sodium citrate for different durations. The M/ZnO nanocomposites were formed by reducing the metal ions over ZnO microrods. The influence of functionalization time and the coordination of sodium citrate with Zn atoms of ZnO were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The time of functionalization of ZnO microrods was optimized and a mechanism of formation of gold nanoparticles over them is proposed.

Gold nanoparticles on the surface of ZnO modify its optical properties drastically. Micro-Raman spectra of the Au/ZnO nanocomposites revealed the presence of two silent modes, i.e. $2B_2$ (*low*) and B_2 (*high*) of ZnO due to the breakdown of translational symmetry of the ZnO lattice. Presence of metal nanoparticles (Au/Ag) quenches the photoluminescence emissions of ZnO drastically due to the transfer of electrons from the semiconductor to the Fermi level of the metal.

Finally the Au/ZnO nanocomposites were applied for the photodegradation of Rhodamine 6G (R6G), a polluting dye used in textile, paper, and cosmetics industries. Photocatalytic efficiency of ZnO has seen to increase from 27% to 84% due to the presence of gold nanoparticles on the surface of ZnO.

Introducción

Actualmente el estudio de materiales en escala nanométrica es de gran interés debido a las características que exhiben estos materiales con respecto a los materiales de tamaño micrométrico o bulto. La nanotecnología se define como “el diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas con tamaño y forma controlada en el rango nanométrico” [1].

Mientras que la nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de dispositivos funcionales y estructuras de dimensiones nanométricas no es del todo nueva; de hecho, estas estructuras han existido desde tiempo atrás. Por ejemplo, el abulón, un tipo de molusco, construye conchas muy fuertes, de superficies internas iridiscentes, como resultado de la organización de carbonato de calcio en ladrillos nanoestructurados, que se unen por un pegamento hecho de una mezcla de carbohidratos y proteínas. Las conchas representan una demostración natural de que las estructuras fabricadas de nanopartículas pueden ser muy fuertes [2]. Existen diversos materiales que se pueden clasificar en cinco grandes categorías: polímeros, metales, semiconductores, cerámicos y materiales compuestos (composites).

De manera muy general, podemos definir a los composites como una clase de materiales que están formados por dos o más materiales diferentes. Los composites se diseñan para tomar las características deseables de cada material y eliminar o complementar las propiedades no favorables o ineficientes de sus constituyentes [3]. Una ventaja de los composites es que se pueden diseñar para satisfacer necesidades específicas tecnológicas. Se aplican, entre otros, en la industria aeroespacial, en la automotriz, en la construcción y en la industria biomédica. Los materiales composites constituyen un tipo de materiales de muy amplio y diversificado uso comercial.

Los compósitos son materiales compuestos en que intervienen fibras, hilos, cuerdas y telas como elementos de armazón y resistencia; éstos pueden existir de manera natural, como la madera, constituida por fibras de celulosa en una matriz de hemicelulosa y lignina;

los huesos son composites constituidos por colágeno y apatitas; sin embargo la mayoría de los materiales compuestos con propiedades únicas son sintéticos [4]. Cuando se diseña un material compuesto, las propiedades del material se seleccionan para obtener un desempeño específico, por ejemplo, para una fibra textil se comienza con la selección y procesamiento de una matriz y el material de fibra, posteriormente el diseño y optimización de la interfaz fibra/matiz (en escala de micras) hasta llegar a la manipulación de hilos y compósitos laminados. La manipulación desde micrómetros (diámetro de la fibra) hasta nanómetros (partículas) representa una gran oportunidad para innovar en el procesamiento, caracterización y análisis de materiales composites. El conocimiento de cómo los materiales a nanoescala influyen en las propiedades nos permite diseñar nanoestructuras y utilizarlas para la fabricación de composites multifuncionales [5].

Los nanocomposites son composites en los que al menos uno de sus componentes se encuentra en escala nanométrica ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) [6]. Al igual que los microcomposites, los nanocomposites se pueden clasificar de acuerdo al tipo de matriz en tres diferentes categorías: nanocomposites con matriz cerámica (CMNC), nanocomposites con matriz metálica (MMNC) y nanocomposites con matriz polimérica (PMNC) [7]. Sin embargo, los nanocomposites constituidos por una matriz de un material semiconductor han causado gran interés debido a que sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y químicas se modifican cuando se crea una interfaz entre el semiconductor y un metal [8]. Una de las aplicaciones más reportadas de los nanocomposites metal/semiconductor es en catálisis, por ejemplo, el nanocomposite de Ag/TiO_2 utilizado como fotocatalizador en la degradación de naranja de metilo y pesticidas ($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2$) [9,10]. Los nanocomposites de Au/TiO_2 tienen aplicación como biosensores de ADN [11], o como dispositivos SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) en la detección de Rodamina 6G (R6G) [12]. Los nanocomposites de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por erosión catódica (*sputtering*) tienen una aplicación potencial en conversión de energía solar, ya que al controlar el tamaño de las partículas de oro se puede “elegir” la posición del pico de absorción [13]. Entre las aplicaciones ópticas de los composites se ha reportado el aumento de la emisión UV del ZnO en composites de Au/ZnO [14]. Los nanocomposites de Ag/SiO_2 con estructura núcleo-coraza se utilizan como indicadores en aplicaciones biológicas, ya que la

interacción de partículas metálicas con moléculas fluorescentes (fluoróforos) resulta en un aumento de la fluorescencia [15].

Como se mencionó anteriormente, el diseño de un nanocomposite con características específicas se relaciona con el control sobre el tamaño de las nanopartículas incorporadas a la matriz. Se han reportado diversas rutas para la síntesis de nanocomposites, como la síntesis hidrotérmica [16], la síntesis sonoquímica [17], la reducción química [18], el sol-gel [19], la erosión catódica por radio frecuencia [20] y, recientemente, la síntesis química asistida por microondas [21]. El calentamiento por microondas en la síntesis de materiales nanoestructurados se ha convertido en un área de investigación de gran interés, ya que entre las ventajas que ofrece este método se encuentra el calentamiento rápido del solvente y un tiempo corto de reacción. Esto ha abierto la posibilidad de una síntesis rápida de materiales [22].

En este trabajo se sintetizaron nanocomposites de M/ZnO (M=Au y Ag) por el método químico asistido por microondas. La caracterización estructural y morfológica se llevó a cabo utilizando las técnicas de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés *X-ray diffraction*), microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés). Se estudió la influencia que tienen el oro y la plata en las propiedades ópticas del ZnO mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo (FT-IR), micro-Raman y fotoluminiscencia (PL, *Photoluminescence* por sus siglas en inglés).

El objetivo general de este trabajo de tesis es sintetizar composites nanoestructurados de M/ZnO (M= Au ó Ag) por el método químico asistido por irradiación de microondas ya que existen pocos reportes utilizando esta técnica en la síntesis de estos materiales lo cual nos plantea un reto y motivación. Se plantean como objetivos particulares: sintetizar microestructuras de ZnO por el método químico asistido por microondas y posteriormente sintetizar los nanocomposites de M/ZnO (M= Ag o Au) por el mismo método. Estudiar las propiedades ópticas de los nanocomposites de M/ZnO y el efecto que tiene el metal (Au y Ag) sobre la morfología, cristalinidad y actividad catalítica de las microestructuras de ZnO.

La tesis se estructura de la siguiente manera: en el primer capítulo se describen de manera general las propiedades del ZnO y de los nanocomposites de metal/ZnO, así como también sus diversas aplicaciones. En el segundo capítulo se presenta el método de síntesis para el ZnO y para los nanocomposites de Au/ZnO y Ag/ ZnO, las ventajas que tiene sobre otros métodos, y se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de nanocomposites crecidos por este método.

En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica y óptica del ZnO y de los nanocomposites M/ZnO (M=Au o Ag), además se incluyen los resultados de su aplicación como catalizadores en la fotodegradación de Rodamina 6G. Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo de investigación.

CAPÍTULO I

Antecedentes

En este capítulo se describen de manera general las características de los materiales semiconductores; las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de ZnO; se dan algunos ejemplos de ZnO nanoestructurado y se describen los materiales nanocomposites con matriz semiconductor y sus diversas aplicaciones.

1.0 Semiconductores

Los semiconductores se pueden reconocer de distintas formas de acuerdo a sus propiedades y aplicaciones; por ejemplo, por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente, un material semiconductor es aquel que posee valores en el rango de 10^{-2} a 10^9 ohm-cm [23]. Otra forma de reconocer a un semiconductor es por la energía de separación entre la banda de valencia y la de conducción (*band gap*); para los semiconductores está en el rango de 0.23 – 4.0 eV [25].

Los semiconductores se pueden clasificar de acuerdo a: su estructura de bandas (banda directa y banda indirecta); el grupo de la tabla periódica al cual pertenecen los elementos que lo constituyen, como semiconductores del grupo IV, III-V y II-VI, y finalmente por su estructura cristalina. Los semiconductores del grupo IV: Si, Ge y C tienen estructura tipo diamante que puede ser vista como dos redes *fcc* (cúbica centrada en las caras) desplazadas una de otra a lo largo de la diagonal del cubo. Los semiconductores del grupo III-V como AsGa, InP y InAs y del grupo II-VI como ZnS, ZnSe y CdTe cristalizan en estructura tipo blenda de zinc. Algunos semiconductores pueden cristalizar en diferentes

estructuras, dependiendo de la temperatura o de la presión; por ejemplo, el ZnS puede cristalizar en estructura cúbica tipo blenda de zinc o hexagonal tipo wurzita [24].

A diferencia de los metales, los semiconductores poseen una brecha de energía prohibida (*band gap*, E_g) entre la banda de valencia y la banda de conducción. Los semiconductores requieren una determinada cantidad de energía que debe ser suministrada al material para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, aunque a cualquier temperatura mayor que 0 K es posible que un electrón de la banda de valencia se transfiera a la banda de conducción. Si el *band gap* es muy grande, el material es incapaz de conducir electricidad y es llamado aislante [25].

1.1 Semiconductores del grupo II-VI

Los semiconductores del grupo II-VI están conformados por los elementos del grupo IIB de la tabla periódica, como Zn, Cd y Hg y los elementos del grupo VIA, como O, S, Se y Te [26]. Algunos ejemplos representativos de estos son: ZnO, ZnS, CdS, CdSe y CdTe. El ZnS es un semiconductor que presenta dos alótropos, uno en fase cúbica y el otro en fase hexagonal tipo wurzita. Se han utilizado varios métodos para el crecimiento de cristales de ZnS. En los primeros reportes de la síntesis de este semiconductor, el método de crecimiento fue por deposición química de vapor metal-orgánico (MOCVD, *Metal organic chemical vapor deposition*, por sus siglas en inglés).

El CdS presenta dos alótropos, la esfalerita (cúbica) y la estructura hexagonal tipo wurzita; ambos alótropos son estables a temperatura ambiente. Los cristales de CdS pueden ser crecidos desde la fase vapor; sin embargo, para la síntesis de películas delgadas la utilización de métodos químicos es más frecuente, por ser económicos. El CdSe cristaliza en estructura tipo wurzita y en fase cúbica tipo esfalerita, el alótropo en fase cúbica es metaestable y cambia de fase a wurzita cuando es tratado térmicamente. Este cambio de fase ocurre alrededor de los 400 K y el tiempo del tratamiento térmico es de aproximadamente 18 horas.

El CdTe, otro semiconductor común del grupo II-VI, cristaliza en fase cúbica tipo esfalerita y ha sido sintetizado a partir de una mezcla de sus componentes elementales, calentados hasta su temperatura de fusión en una ampolla de sílice sellada en ambiente inerte [27].

1.2 Propiedades generales del ZnO

1.2.1 Estructura cristalina del ZnO

El óxido de zinc es un semiconductor binario del grupo II-VI, que puede cristalizar en 3 estructuras cristalinas: estructura cúbica tipo NaCl, blenda de zinc y hexagonal tipo wurzita. En esta última, cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas del tetraedro y viceversa. En condiciones normales del ambiente, la fase hexagonal tipo wurzita es la más estable termodinámicamente. La estructura de ZnO tipo blenda de zinc puede ser estabilizada solo cuando es crecida sobre sustratos cúbicos, y la estructura tipo sal de roca (NaCl) se puede obtener a relativamente alta presión, como en el caso de GaN [28]. En la figura 1 se muestran las estructuras cristalinas del ZnO.

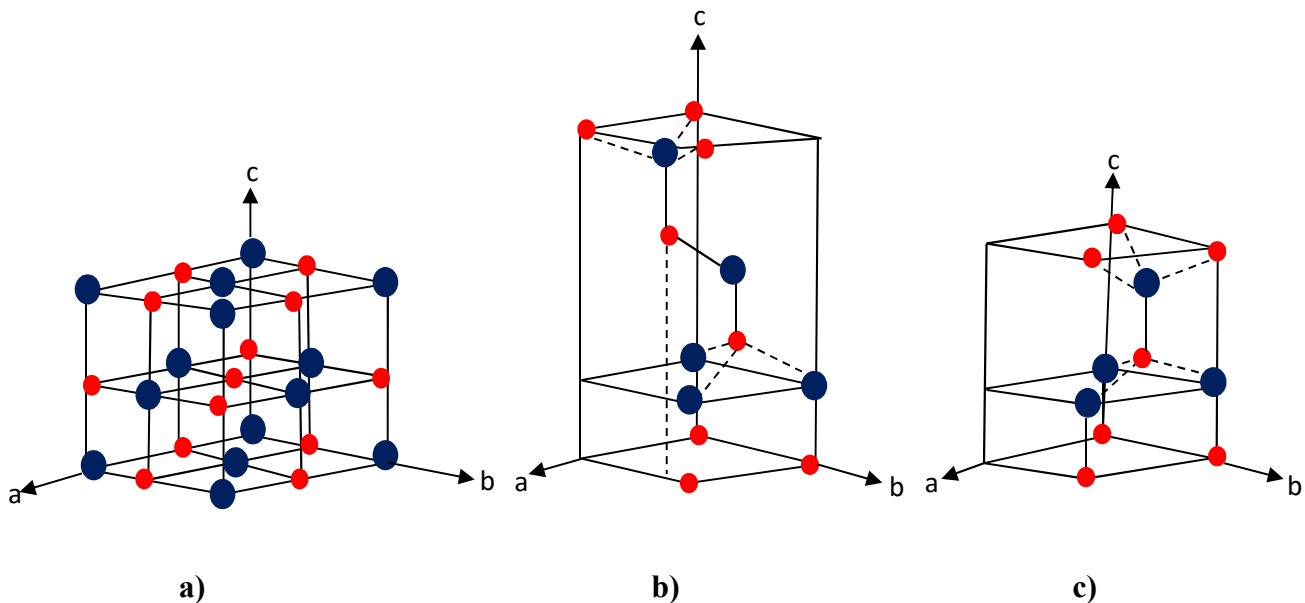


Figura 1. Celda unitaria de las estructuras cristalinas del ZnO: a) estructura cúbica tipo sal de roca, b) estructura cúbica tipo blenda de zinc y c) estructura hexagonal tipo wurzita. Los círculos rojos y azules representan a los iones de zinc y oxígeno, respectivamente.

El óxido de zinc en fase wurzita tiene estructura tipo hexagonal (grupo espacial $C6mc$) con parámetros de red $a = b = 3.296 \text{ \AA}$ y $c = 5.206 \text{ \AA}$. Esta estructura se describe como un número de planos alternados compuestos de iones de oxígeno y zinc (O^{2-} y Zn^{2+}) que se coordinan formando tetraedros a lo largo del eje c . Debido a la coordinación tetraédrica, la estructura del ZnO no es centro simétrica, por lo cual el ZnO presenta la propiedad de piezoelectricidad.

Otra característica importante del ZnO es la polaridad de sus superficies. Los cationes (Zn^{+2}) producen una superficie con carga positiva como es el plano (0001) constituido con los iones de Zn y los aniones (O^{-2}) producen superficies con carga negativa como el plano (000 $\bar{1}$) constituido por los iones de O. Estos planos se apilan alternadamente a lo largo del eje c , para formar un cristal de ZnO. Como resultado de la polaridad de las superficies, se produce un momento dipolar y polarización espontánea a lo largo del eje c [29].

1.2.2 Modos normales de vibración en el ZnO

Para el ZnO en fase wurzita, el número de átomos por celda primitiva es 2; para la estructura hexagonal con simetría C_{6v}^4 , la teoría de grupos predice 6 modos normales de vibración en el punto Γ de la primera zona de Brillouin:

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \quad [30].$$

Los modos A_1 y E_1 son activos en las espectroscopias Raman e infrarrojo; los dos modos no polares E_2 son activos solamente en Raman, y los modos B_1 son inactivos tanto en Raman como en infrarrojo. Los modos A_1 y E_1 se dividen en modos longitudinal óptico (LO) y transversal óptico (TO) con diferentes frecuencias debido al campo eléctrico macroscópico asociado con los fonones longitudinales ópticos.

El modo E_2 de baja frecuencia, llamado E_2 (*low*), se asocia a la vibración de la subred de átomos de zinc, mientras que el modo E_2 (*high*) se asocia a la vibración de la subred de átomos de oxígeno. Debido a su naturaleza polar, los modos A_1 y E_1 se dividen en modos longitudinal y transversal óptico (LO y TO). Los modos longitudinales vibran a

lo largo del eje c (A_1 (LO) y E_1 (LO)); los modos ópticos transversales (A_1 (TO) y E_1 (TO)); vibran en el plano basal, es decir, producen desplazamientos atómicos perpendiculares al eje c [30].

El estudio del efecto Raman para diferentes semiconductores con estructura tipo wurzita fue reportado por Arugello y colaboradores [31] en 1969, en el que indican los modos de vibración para cristales de ZnO, ZnS, CdS y BeO. Para el ZnO, se observaron corrimientos hacia el rojo en la posición de los modos normales de vibración para ZnO nanoestructurado y lo han atribuido al confinamiento de fonones causado por el tamaño nanométrico del material, defectos y esfuerzos en la red [32]. En la tabla 1 se presentan los modos fundamentales del ZnO en fase wurzita para cristales, películas delgadas [33] y nanopartículas [34].

Tabla 1. Frecuencias de los modos normales de vibración activos en Raman para el ZnO.

Modos fonónicos	Frecuencia (cm^{-1})	Tamaño (nm)	Muestra
E_2 (<i>low</i>)	101 ^[31] , 102 ^[33] ,		Cristales de ZnO [31]
E_2 (<i>high</i>)	444 ^[31] , 438 ^[33] , 464 ^{[34]*}		Películas delgadas [33]
A_1 (TO)	380 ^[31] , 380 ^[33] , 393 ^{[34]*}	8.5 nm y 4.0 nm*	Nanopartículas [34]
E_1 (TO)	413 ^[31] , 409 ^[33]		
A_1 (LO)	579 ^[31]		
E_1 (LO)	591 ^[31] , 587 ^[32] , 588 ^[34] 584 ^{[34]*}		

1.2.3 Propiedades eléctricas del ZnO

El ZnO es un semiconductor de banda directa, atractivo debido a sus aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. De manera natural el ZnO es un semiconductor tipo n , es

decir, dominan los portadores de carga negativa. La conductividad se debe al exceso de iones de zinc que ocupan sitios intersticiales en la red cristalina. Cuando el ZnO es dopado con otros elementos, la conductividad del ZnO puede variar [35]. Se han realizado mediciones de transporte eléctrico de ZnO nanoestructurado con diversas morfologías, como nanotubos y nanorrodillos, para aplicaciones como transistores de efecto de campo (FET, *Field Effect Transistor*, por sus siglas en inglés) [36]; sin embargo, una limitación para la aplicación del ZnO en electrónica y fotónica es la fabricación del ZnO con conductividad tipo-*p*. En la literatura se ha reportado la fabricación de ZnO dopado con galio y nitrógeno para obtener ZnO tipo-*p* por el método de co-dopamiento [37] con una baja resistividad ($\sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$). Además del estudio de las propiedades de transporte, también se ha investigado ampliamente la emisión de campo eléctrico en películas delgadas con nanorrodillos de ZnO dopados con galio (ZnO:Ga) sintetizados a una temperatura de 550°C [38].

1.2.4 Propiedades ópticas del ZnO

Las propiedades ópticas intrínsecas del ZnO han sido ampliamente estudiadas debido a su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. El ZnO es un semiconductor con una banda directa de 3.37 eV a temperatura ambiente (300 K), con una energía de enlace de excitón de 60 meV. El valor tan alto de energía de enlace del excitón permite una emisión excitónica cerca del borde de la banda de conducción a temperatura ambiente. Las propiedades ópticas de un semiconductor tienen su origen en efectos intrínsecos y extrínsecos. Las transiciones ópticas intrínsecas se llevan a cabo entre electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia; estas transiciones incluyen efectos excitónicos causados por la interacción tipo Coulomb entre los electrones y los huecos. Las propiedades extrínsecas están relacionadas con dopantes/impurezas o defectos puntuales, los cuales usualmente crean estados energéticos en el *band gap* y por lo tanto influyen en los procesos de absorción y emisión [39].

Existen varios reportes del estudio de las propiedades fotoluminiscentes del ZnO; sin embargo, aún no se ha podido asignar con certeza o entender la naturaleza exacta de

todas las bandas de emisión. En el ZnO hay un número de defectos intrínsecos o nativos con diferentes energías de ionización. La notación, según Kröger Vink [40] para este tipo de defectos es la siguiente: i = sitio intersticial, Zn = zinc, O = oxígeno y V = vacancia. Los términos indican el sitio atómico, los superíndices indican las cargas, un punto indica carga positiva, un apóstrofe indica carga negativa y una cruz indica carga cero. Los defectos donadores son: $Zn_i^{••}$, Zn_i^{\bullet} , Zn_i^x , $V_o^{••}$, V_o^{\bullet} , V_o^x , los defectos aceptores son: $V_{Zn}^{||}$ y V_{Zn}^I . Las energías de ionización de los defectos varían entre 0.05 y 2.8 eV [41]. En la figura 2 se presenta el diagrama de bandas propuesto para los defectos nativos del ZnO [41].

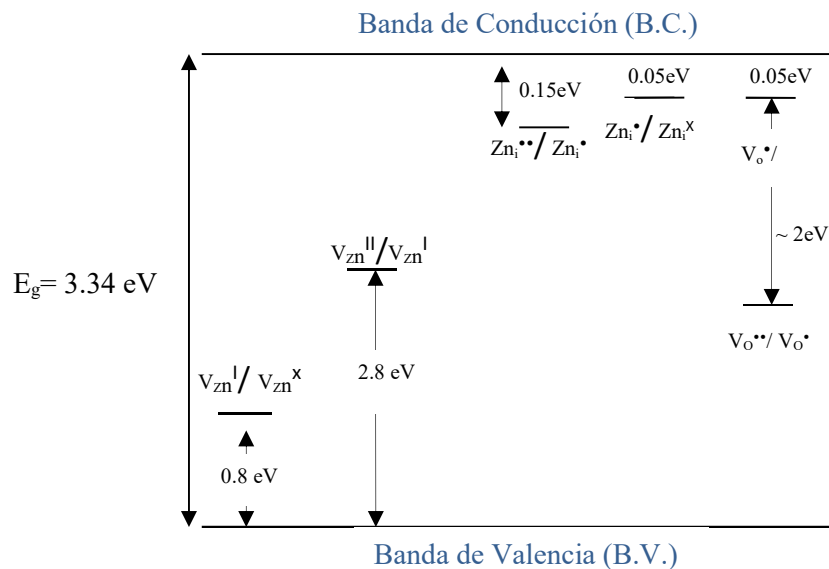


Figura 2. Niveles de energía de defectos nativos en el ZnO [41].

1.3 Nanoestructuras de ZnO

De manera general, un material nanoestructurado se define como un ensamble de átomos enlazados que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de 1 a 100 nm [42]. El ZnO nanoestructurado presenta propiedades físicas, ópticas y eléctricas diferentes a las estructuras de ZnO de tamaño macro- o micrométrico. Como se mencionó con anterioridad, el ZnO en fase wurzita presenta superficies polares; esta característica ha sido

aprovechada para sintetizar diversas morfologías. Macroscópicamente, un cristal tiene distintos parámetros cinéticos para diferentes planos cristalinos, los cuales son acentuados bajo condiciones controladas de crecimiento. Así pues, después de un periodo inicial de nucleación e incubación, un cristalito crecerá de manera tridimensional con caras cristalográficas bien definidas. Por ejemplo, las estructuras 1-D del ZnO tienden a maximizar las áreas de las facetas (caras) $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ y $\{01\bar{1}0\}$ porque tienen menor energía; la energía de las superficies polares domina la morfología [30].

El ZnO presenta una gran diversidad de morfologías, entre los que destacan nanorrodillos [43], flores [44] y nanopartículas [45]. Además de éstas, también han sido reportadas morfologías como nanocajas [46], nanopeines [47], nanoanillos [48], nanocuerdas [49] y nanodiscos [50]. Esta diversidad de morfologías y la abundancia de reportes sobre ello hacen al ZnO un candidato ideal para diferentes aplicaciones: como nano-sensor [51] para medir el pH intracelular en un adipósito (célula grasa humana); como sensor de gas (etanol) [52] y en aplicaciones optoelectrónicas [53], aunque el control sobre el tamaño desempeña un papel principal para su aplicación.

Entre los métodos químicos de síntesis más utilizados para el ZnO se encuentran los métodos hidrotermal [54], solvotermal [55] y sol-gel [56]. Otro método que ha recibido gran interés recientemente es el método químico que utiliza microondas en lugar del calentamiento convencional. El uso de microondas para la síntesis fue reportado por primera vez en 1986 por Gedye y colaboradores [57], tras lo cual se ha incrementado su uso para la síntesis de nanoestructuras. Peiró y colaboradores [58] reportaron la síntesis de películas delgadas de ZnO utilizando deposición por baño químico asistido por microondas. Zhang y colaboradores [59] sintetizaron diferentes morfologías de ZnO utilizando como precursores acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y etilenglicol, logrando obtener prismas hexagonales, esferas y morfologías tipo cacahuete y mariposa.

Ram y colaboradores [60] han reportado el efecto que tiene el cambio de pH en la morfología del ZnO y, utilizando el método químico asistido por microondas, sintetizaron rodillos y hojuelas.

1.4 Nanocomposites tipo metal-semiconductor

Los materiales compuestos, entre ellos los composites, se obtienen al unir dos materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales [61]. Un ejemplo de aplicación de composites es en equipos deportivos como raquetas de tenis, cañas de pescar, esquís y palos de golf, que se fabricaban de madera, que es un composite natural. Con el avance de la ciencia y la tecnología, actualmente las raquetas de tenis se fabrican de fibra de carbón y cristales de grafito orientados en las fibras de carbón. Este composite tiene las características de ser más fuerte y ligero en comparación con los antiguos diseños.

Como ya se mencionó, los nanocomposites se definieron como composites en los cuales al menos uno de sus componentes tiene dimensiones en escala nanométrica ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Las propiedades especiales que presentan los composites provienen de las interacciones que se dan en la interfaz, que desempeñan un papel muy importante, mejorando o empeorando las propiedades generales del sistema.

Los nanocomposites con matriz de semiconductor son materiales interesantes, ya que tienen una gran variedad de aplicaciones, tanto en optoelectrónica, o en dispositivos fotovoltaicos, cuanto como sensores químico/biológicos; también son utilizables en almacenamiento de energía y aplicaciones ambientales [62]. Los nanocomposites constituidos por un semiconductor como componente o matriz se pueden clasificar en estructuras tipo núcleo/coraza (*core/shell*) y heteroestructuras. Las estructuras núcleo/coraza son aquellas en las que el núcleo puede estar formado por una partícula o un nanocristal (núcleo) y recubiertas de uno o más tipos de semiconductores (coraza). Las estructuras tipo heteroestructura son aquellas en las que dos o más compuestos inorgánicos están interconectados a través de una pequeña interfaz, y se clasifican en nanocomposites semiconductor/semiconductor, metal/semiconductor, y metal/metal [63].

Los nanocomposites formados por un semiconductor y partículas metálicas han despertado gran interés en años recientes debido a que sus propiedades electrónicas dependen de la forma y el tamaño de las partículas dispersadas [64]. Una de las áreas en las que este tipo de materiales encuentra mayor aplicación es en fotocatalisis. Las

nanopartículas semiconductoras presentan una eficiencia fotocatalítica relativamente pobre, debido a que la mayoría de los portadores de carga foto-generados se recombinan. Sin embargo, en los nanocomposites formados por metal/semiconductor, las partículas metálicas facilitan la rectificación de carga en estos sistemas, ya que actúan como un pozo para los portadores de carga foto-inducidos y permiten que se efectúen los procesos de transferencia de carga eficientemente [65].

Entre los semiconductores más utilizados como fotocatalizador se encuentra el TiO_2 . Recientemente Zhang y colaboradores reportaron la síntesis hidrotérmica de nanocomposites de M/TiO_2 ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pd}$ y Pt) [66] con estructuras tipo núcleo/coraza para la degradación de Rodamina B. Los nanocomposites de Ag/ZnO han sido utilizados para la degradación de Rodamina 6G, Naranja-G (un tipo de tinte) y como bactericida para la *Escherichia coli* y *estafilococo Aureus* [67,68]. Los nanocomposites de Au/ZnO tienen aplicación en el área de optoelectrónica (existen reportes del aumento en la intensidad de la emisión fotoluminiscente en la región ultravioleta del ZnO [69]), y como dispositivos SERS para la detección de Rodamina [70].

1.5 Catálisis

En 1836 Berzelius, con base en la observación experimental, enunció que existían sustancias que ejercían sobre otras un efecto que denominó “catálisis”; este concepto explica la aceleración de alguna transformación química por sustancias externas a ella. Ya en el siglo XX se descubrió que muchos materiales catalizaban un número importante de reacciones químicas y bioquímicas y aún se sigue investigando sobre nuevos materiales que permitan no sólo acelerar una reacción sino dirigirla hacia los productos deseados. En este contexto, las necesidades industriales han impulsado el estado de agregación más conveniente de estos materiales, que resulta ser en un 90 % el estado sólido. En este estado se puede optimizar el uso del catalizador. En las dos últimas décadas se ha avanzado en el entendimiento de los mecanismos de crecimiento de sólidos hasta llegar a escalas del orden de algunos nanómetros [71].

El proceso de catálisis se define como la acción de un catalizador, que es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química. La catálisis se clasifica en:

1. Catálisis homogénea: en la que el catalizador está en la misma fase que los reactivos.
2. Catálisis heterogénea: en la que el catalizador está en una fase diferente que los reactivos.

Las etapas en el proceso de catálisis heterogénea son:

- Adsorción de las especies a degradar en la superficie del catalizador.
- Reacción química en la superficie.
- Desorción de los productos de la superficie del catalizador [72].

1.5.1 Catalizadores

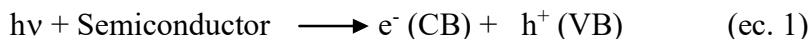
Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella pero sin llegar a ser parte del producto. Es interesante destacar que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante puede originar la aparición de nuevas formas de reacción que, en su ausencia, serían difíciles o prácticamente imposibles de obtener. En efecto, de acuerdo con la teoría del compuesto intermediario, puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactantes un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa trascendencia; la ruptura del complejo debe liberar el catalizador, en un estado tal que pueda seguir funcionando [73].

Entre los catalizadores sólidos de mayor interés se encuentran aquellos conformados por el grupo VII y I-B de la tabla periódica, algunos ejemplos son: los metales como el hierro y rutenio, que se utilizan en la síntesis de amoníaco y el Pd, utilizado para la oxidación de CO₂. Entre los óxidos metálicos están el TiO₂, el ZnO o sulfuros como: CdS y ZnS [71].

1.5.2 Fotocatálisis

La fotocatalisis heterogénea es un área de investigación que incluye una gran cantidad de reacciones, como oxidación total, deshidrogenación y transferencia de hidrógeno. La fotocatalisis se emplea como una alternativa para la destoxificación del agua y degradación de tintas contaminantes en aguas residuales de la industria textil. Se considera como una tecnología de oxidación avanzada (AOT, *advanced oxidation technology*, por sus siglas en inglés) para la purificación del agua y el aire. La fotocatalisis heterogénea se puede llevar a cabo en distintos medios: fase gas y fase líquida. La diferencia de la fotocatalisis con respecto a la catálisis convencional es que la activación del catalizador se lleva a cabo por medio de luz (fotones) al iluminar un semiconductor con fotones de energía mayor o igual que su energía de brecha prohibida E_g (*band gap*) ($h\nu \geq E_g$), un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC) y se crea un par electrón-hueco, que pueden disociarse en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia (ecuación 1).

Los electrones pueden ser atrapados por aceptores electrónicos como O_2 adsorbido para producir el radical superóxido ($\bullet O_2^-$) (ecuación 2), que puede oxidar materiales orgánicos. Los huecos foto-inducidos pueden ser atrapados en la superficie del semiconductor y formar radicales hidroxil ($\bullet OH$), que también se producen por la disociación de la molécula de agua (ecuaciones 3 & 4), como se presenta esquemáticamente en la figura 3 [74].



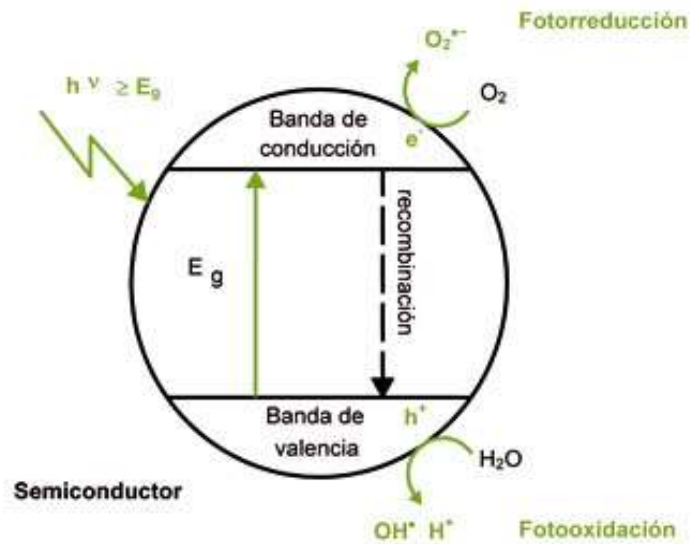


Figura 3. Proceso de fotocatalisis que se lleva a cabo en un material semiconductor.

1.6 Colorantes de Xanteno

Este tipo de colorantes se caracteriza por estar formados por un núcleo xantilo (figura 4a) o dibenzo- γ -pryan (xanteno figura 4b); es un compuesto cromóforo, por lo que los xantenos son a menudo fluorescentes. Entre sus aplicaciones se encuentran el uso como colorantes para papel; en la industria textil, para teñir lana, seda y algodón, y en algunas otras industrias, como la cosmética, la alimenticia y la farmacéutica. Entre las nuevas aplicaciones de estos colorantes se hallan el área de investigación médica y biológica, donde se utilizan como marcadores biológicos.

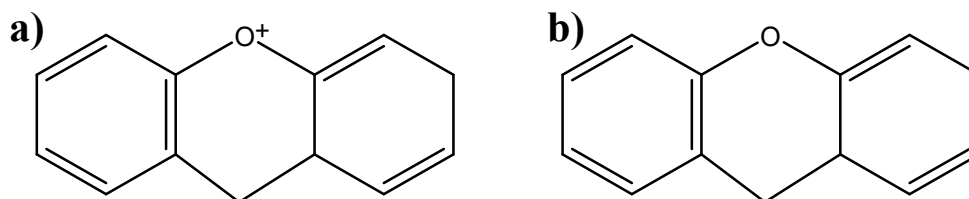


Figura 4. Grupos del Xanteno, a) xantilo y b) xanteno

1.6.1 Clasificación de los colorantes de xanteno

Los colorantes de xanteno se clasifican en dos grupos principales: derivados de difenilmetano (pironinas) y derivados de trifenilmetano (ftaleínas), las ftaleínas se subdividen a su vez en: Fluoresceínas (sustitución en el grupo xanteno por grupos hidroxilo), Rodaminas (sustitución en el grupo xanteno por grupos amino) y sustitución mezclada de grupos hidroxilo y amino.

1.6.2 Rodaminas

El grupo de las Rodaminas se utiliza frecuentemente como colorante para el papel y pigmentos en la industria textil. Este grupo está conformado por la Rodamina B, Rodamina 6G y la Rodamina 123 (figura 5). La diferencia entre cada una de ellas estriba en los grupos funcionales unidos a la cadena de xanteno. La Rodamina 6G (rojo1 básico) y la Rodamina B (violeta 11 básico) son los xantenos que más se utilizan como colorantes. Al igual que muchos otros desechos industriales, la Rodamina 6G constituye uno de los muchos contaminantes del agua, derivado de las descargas que la industria textil y papelera vierte a los ríos y lagos [75].

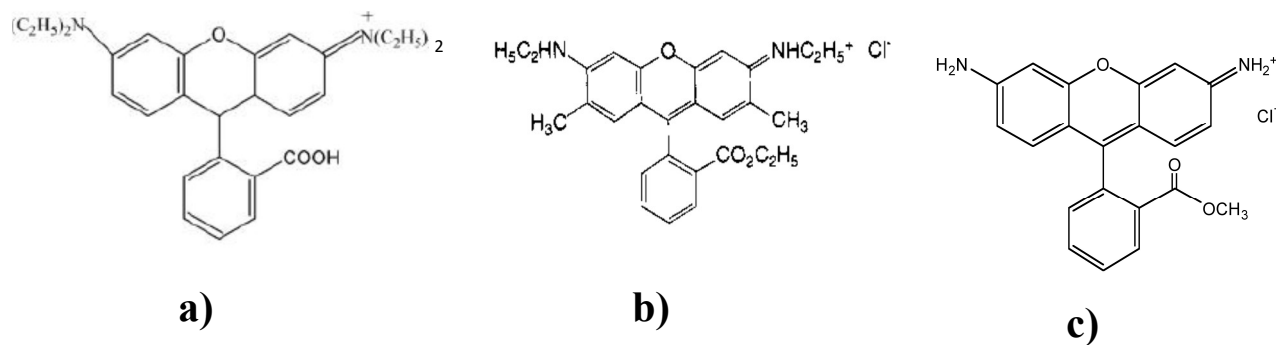


Figura 5. Familia de las Rodaminas: a) Rodamina B, b) Rodamina 6 G y c) Rodamina 123.

CAPÍTULO II

Métodos de síntesis y técnicas de caracterización

En este capítulo se abordan de manera general los diferentes métodos químicos de síntesis de materiales nanoestructurados. Se explica el método de síntesis química asistida por microondas y se habla de sus ventajas con respecto a los métodos más utilizados. Se detalla el método de síntesis para el ZnO y los nanocomposites de Au/ZnO y Ag/ZnO con diferentes porcentajes molares de las sales metálicas empleadas. Finalmente se describen las técnicas de caracterización utilizadas.

2.0 Métodos de síntesis de materiales

Los métodos de síntesis de materiales nanoestructurados se dividen en dos grandes categorías: los métodos físicos y los métodos químicos [76]. Los métodos físicos involucran el uso de plasma, haces moleculares, evaporación térmica, electrodeposición y molienda mecánica. Entre los métodos físicos también se encuentra la erosión catódica (*sputtering*), que consiste en la expulsión de átomos/moléculas de la superficie de un material por el bombardeo con partículas energéticas cargadas positivamente. Por otro lado, la deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*, por sus siglas en inglés), consiste en el cambio de fase de un precursor a la fase gaseosa; posteriormente éste se descompone a presión baja o a presión atmosférica para generar partículas nanométricas. Estos productos se transportan por un gas y se colectan en un sustrato. La condensación química en fase vapor (CVC, *chemical vapor condensation* por sus siglas en inglés) es un método utilizado para la fabricación de fibras de metales, materiales compuestos (composites), materiales cerámicos e intermetálicos [77,78].

Los métodos químicos ofrecen la ventaja de tener mayor versatilidad en el diseño y la síntesis de nuevos materiales. Si entendemos cómo la materia se ensambla a nivel atómico y molecular, y los efectos que tienen a nivel macroscópico, resulta factible diseñar un material con propiedades específicas. Entre los métodos químicos más utilizados para la síntesis de materiales nanoestructurados destacan el hidrotérmico (hidrotermal), el solvotérmico, el sol-gel y la reducción química de sales metálicas [79].

2.1 Síntesis química asistida por microondas

La síntesis química utilizando microondas ha atraído gran interés en los últimos años debido a que se puede aumentar la velocidad de síntesis considerablemente. Los primeros reportes del uso de microondas para acelerar la síntesis orgánica fueron del grupo de Gedye y el grupo de Giguere-Majetich [80,81] en 1986; la síntesis se realizó en hornos domésticos y en hornos modificados. Sin embargo, con el avance de la tecnología, se crearon equipos de microondas dedicados a la síntesis orgánica y de materiales [82].

La síntesis química utilizando microondas se fundamenta en el calentamiento dieléctrico, es decir, en la habilidad de un material (solutos, solventes, reactivos, etc.) para absorber energía de microondas y convertirla en calor. La síntesis química asistida por microondas tiene las siguientes ventajas con respecto al calentamiento convencional:

1. Un rápido calentamiento de los reactivos y solventes: en una reacción química que tenga al menos un componente capaz de acoplarse fuertemente con las microondas, la velocidad de calentamiento aumenta.
2. Calentamiento volumétrico: los reactivos y el recipiente en el que están contenidos no interactúan con las microondas, se elige el material del recipiente para que no interactúe con las microondas (transparente a las microondas) y calienten solo el solvente o los reactivos. Las interacciones selectivas entre los solventes polares y las microondas permiten que este método de síntesis sea ideal para acelerar las reacciones químicas. Usando un recipiente como el teflón o el vidrio, es posible incrementar la temperatura de reacción en solventes orgánicos comunes por arriba de 100°C. Por ejemplo, el etanol tiene un punto de ebullición de 79°C, el calentamiento por microondas permite elevar su temperatura hasta 164°C [83].
3. Cortos tiempos de reacción.
4. Ahorro de energía.

En el espectro electromagnético, la región de microondas está localizada entre la región del infrarrojo y las ondas de radio. Las microondas tienen longitud de onda de 1 mm hasta 1 m, que corresponde a frecuencias entre 0.3 y 300 GHz. Las telecomunicaciones y el equipo de radar de microondas ocupan principalmente las frecuencias de banda en esta región. En general, para evitar la interferencia, los equipos de microondas domésticos e industriales operan con una longitud de onda de 12.2 cm, la cual corresponde a una frecuencia de 2.45 GHz [84].

Para entender el mecanismo de síntesis química asistida por microondas es necesario comprender los mecanismos del calentamiento dieléctrico. Como todas las radiaciones electromagnéticas, la radiación por microondas tiene un componente eléctrico y

un componente magnético. El primer componente es responsable del calentamiento dieléctrico, que involucra dos procesos principalmente: el mecanismo de polarización dipolar y el mecanismo de conducción iónica. Pasamos a tratar el mecanismo de polarización dipolar, que consiste en la interacción del componente eléctrico con la matriz (solvente). Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, debe poseer un momento dipolar, como la molécula de agua. Un dipolo es sensible a un campo eléctrico externo y tratará de alinearse con el campo por rotación.



Figura 6. Molécula dipolar, que intenta alinearse cuando se aplica un campo eléctrico oscilante.

La frecuencia de la radiación aplicada debe ser baja para que los dipolos tengan tiempo para responder a un campo eléctrico aplicado y rotar. Sin embargo, como el campo eléctrico oscila, los dipolos se re-orientan para alinearse con el campo eléctrico, el cual vuelve a cambiar, y se genera una diferencia de fase entre la orientación del campo y la del dipolo. Esta diferencia de fase causa la pérdida de energía del dipolo por fricción molecular y colisiones, lo que produce el calentamiento dieléctrico. En cambio, cuando los dipolos no tienen el tiempo suficiente para realinearse (cuando la frecuencia del campo es mucho mayor que el tiempo de respuesta del dipolo) entonces el calentamiento no ocurre.

En cuanto al proceso de conducción iónica, se debe a una mayor interacción del componente del campo eléctrico con la muestra. Se observa en soluciones que contienen iones, ya que éstos se mueven a través de la solución debido a la influencia del campo eléctrico, lo cual produce gasto de la energía debido al aumento en la velocidad de colisión, convirtiendo la energía cinética en calor [85].

2.1.1 Ángulo de pérdida o factor de disipación

Como se mencionó en la sección anterior, para el calentamiento por microondas es necesario el uso de solventes polares o solventes con iones dispersos. Sin embargo, el

efecto de calentamiento difiere según las características de los distintos solventes, es decir, depende de la cantidad de microondas que penetra la sustancia. Una medida de este comportamiento es el ángulo de pérdida δ o factor de disipación, D, que es igual a:

$$D = \tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{ec. 5}),$$

donde:

ε' = Constante dieléctrica.

ε'' = Factor de pérdida.

La constante dieléctrica representa la habilidad de un material dieléctrico para almacenar energía potencial eléctrica bajo la influencia de un campo eléctrico. El factor de pérdida cuantifica la eficiencia a la cual la energía absorbida es convertida en calor.

El factor de disipación define la habilidad de un medio para convertir la energía electromagnética en calor a una frecuencia y temperatura dadas. Una medida de la profundidad de penetración x de la radiación de microondas en un material puede expresarse como:

$$D = \tan\delta \sim \frac{1}{x} \quad (\text{ec. 6}),$$

donde x es la profundidad de penetración.

La energía de disipación de microondas también depende de otros factores, como la concentración y tamaño de los iones, la constante dieléctrica del solvente, la frecuencia de las microondas y la viscosidad del medio. El factor de disipación del agua y de la mayoría de los solventes orgánicos decrece cuando la temperatura aumenta, es decir, la absorción de microondas en agua decrece a altas temperaturas, pero la profundidad de penetración de las microondas se incrementa [86]. En la tabla 2 se presentan la constante dieléctrica y el factor de disipación de algunos solventes comunes.

Tabla 2. Constantes dieléctricas y valores del factor de disipación para algunos solventes relevantes en síntesis orgánica [86].

Solvente	ϵ' (constante dieléctrica)	$\tan \delta$
Acido acético	6.1	0.091
Acetona	20.6	0.042
Metanol	32.7	0.941
Etanol	24.6	0.054
Agua	80.4	0.123

2.2 Síntesis de ZnO por el método químico asistido por microondas.

La síntesis de ZnO se llevó a cabo preparando una solución equimolar (0.008M) de nitrato de zinc hexahidratado y hexamina (HMT) en 160 ml de agua desionizada y puesta en agitación por 30 minutos, posteriormente se ajustó el pH de la solución agregando gota a gota hidróxido de sodio (NaOH) (1M). La ecuación que representa esta reacción se describe en el siguiente capítulo (ver la página 55).

La solución se sometió a ciclos de irradiación en un horno de microondas doméstico (modelo SVMS-0745VS marca LG) (figura 7). La potencia de irradiación utilizada fue de 475 W por un tiempo de 10 minutos con una temperatura máxima de $\sim 95^{\circ}\text{C}$ y se repitieron 5 ciclos de irradiación de 10 minutos cada uno. El tiempo total de reacción fue de 50 minutos. Se enfrió la solución a temperatura ambiente y se separó el precipitado por centrifugación. Se lavó la muestra con agua desionizada y etanol varias veces y se dejó secar a temperatura ambiente. Se sintetizaron 4 muestras con diferente valor de pH: 5.5; 8; 10 y 12, que corresponden a distintas morfologías, como se muestra en el siguiente capítulo.

Para la fabricación de nanocomposites de M/ZnO se eligieron los microrrodillos de ZnO, ya que ofrecen la posibilidad de aplicarse como sensores de gas, en dispositivos optoelectrónicos y como fotocatalizadores. De manera general, las estructuras unidimensionales (1D) de ZnO son estructuras que despiertan gran interés debido a la dependencia del transporte eléctrico y térmico con respecto a sus dimensiones [87]. En el presente trabajo de investigación utilizamos esta morfología que presenta caras facetadas, las cuales facilitan la decoración de nanopartículas metálicas sobre ellas.

Como parte de la optimización de las condiciones de crecimiento, se varió la razón molar de nitrato de zinc y hexamina. Para su síntesis se preparó una solución de nitrato de zinc hexahidratado y hexamina (HMT) con una razón molar de 1:3 en 160 ml de agua desionizada y puesta en agitación durante 30 minutos. Se sometió dicha solución a ciclos de irradiación en un horno de microondas doméstico (modelo SVMS-0745VS marca LG). La potencia de irradiación utilizada fue de 475 W por un tiempo de 10 minutos, la temperatura aproximada fue de 95° C y se repitieron 5 ciclos de irradiación de 10 minutos cada uno. El tiempo total de reacción fue de 50 minutos. Se enfrió la solución a temperatura ambiente y se separó el precipitado por centrifugación. Se lavó la muestra con agua desionizada y etanol y se dejó secar a temperatura ambiente.

[16] Tabla 3 Reactivos utilizados en la síntesis de ZnO.

Reactivo	Fórmula	Pureza (%)	Proveedor
Nitrato de Zinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99%	J.T. Baker
Hexamina (HMT)	$C_6H_{12}N_4$	99%	Sigma Aldrich
Hidróxido de sodio	Na OH	99%	Sigma Aldrich
Agua desionizada	H_2O	18.0 M Ohm-cm	

2.2.1 Optimización de las condiciones de funcionalización de los microrrodillos de ZnO.

El proceso de fabricación de nanocomposites de Au/ZnO comprendió 2 etapas: la síntesis del ZnO y la reducción de los iones Au^{3+} a átomos de $\text{Au}^{(0)}$ en la superficie del ZnO utilizando citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como agente reductor. Se hicieron varias pruebas para encontrar las condiciones óptimas del tiempo de *funcionalización* (entiéndase como modificación de la superficie de un material por la adición de grupos funcionales) de los microrrodillos de ZnO con citrato de sodio. El citrato de sodio, además de ser un agente reductor ampliamente utilizado en la síntesis de nanopartículas metálicas de oro, también se utiliza como agente quelante que puede coordinarse con átomos metálicos.



Figura 7. Horno de microondas modelo MS-0745VS marca LG utilizado en la síntesis química asistida por microondas.

2.2.2 Síntesis de Au/ZnO (Au= 1.0%, 2.0 % y 4.0 % molar) por el método químico asistido por microondas.

La síntesis de nanocomposites de Au/ZnO con 1.0%, 2.0 % y 4.0 % nominal de Au se llevó a cabo en 2 pasos: primero se sintetizó ZnO y posteriormente se realizó la síntesis de Au sobre la superficie del ZnO. A continuación se detallan los procesos de síntesis de ZnO y de Au/ZnO (Au = 1.0%, 2.0 % y 4.0 %).

La síntesis de nanocomposites de Au/ZnO se realizó variando la cantidad de sal de oro y citrato de sodio, para obtener 3 muestras con diferentes porcentajes molares nominales de oro. Primero se preparó una solución acuosa 2.6 mM de ácido cloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99.9 %); de esta solución se tomaron

volúmenes diferentes: 5 ml, 10 ml y 20 ml para ajustar el porcentaje molar de oro a 1.0 %, 2.0 % y 4.0 %, respectivamente. Posteriormente se preparó una solución acuosa 0.11 M de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99 %), de la cual también se tomaron tres volúmenes diferentes: 5 ml, 10 ml y 20 ml, para cada porcentaje molar de oro.

Para la síntesis de nanocomposites de Au/ ZnO con 1.0% de Au se adicionaron 100 mg de microrrodillos ZnO previamente sintetizado a 150 ml de agua desionizada; para que la mezcla fuera homogénea, se puso en agitación magnética durante 30 minutos y se agregó una solución de 5 ml de citrato de sodio dihidratado. La solución se dejó en agitación vigorosa durante 1 hora. Finalmente, se adicionaron 5 ml de la solución ácido cloro áurico trihidratado, manteniendo un volumen total de 160 ml. Se colocó la solución en un horno de microondas doméstico (modelo SVMS-0745VS marca LG) y se irradió con una potencia de 475 W. Se repitieron 2 ciclos de irradiación de 10 minutos cada uno. La temperatura aproximada que alcanzó la solución fue de 95° C.

La síntesis de nanocomposites de Au/ ZnO con 2.0 % y 4.0 % de Au se realizó bajo las mismas condiciones (tiempo de agitación magnética de la solución de ZnO y citrato de sodio dihidratado durante 1 hora, potencia de irradiación de 475 W y 2 ciclos de irradiación de 10 minutos cada uno). Sin embargo, se varió el volumen de agua desionizada, citrato de sodio dihidratado y ácido cloro áurico trihidratado, como se presenta en la tabla 4. En la figura 9 se presenta un diagrama esquemático de la síntesis de los nanocomposites de Au/ZnO.

Tabla 4. Parámetros experimentales empleados para la síntesis de nanocomposites de Au/ZnO con diferente porcentaje molar de Au.

Muestra	ZnO (mg)	Agua desionizada (ml)	Citrato de sodio dihidratado (ml)	Ácido cloroáurico trihidratado (ml)
Au /ZnO (Au 1.0 %)	100	150	5	5

Au/ZnO (Au 2.0 %)	100	140	10	10
Au/ZnO (Au 4.0 %)	100	120	20	20

Como parte de la optimización de las condiciones de síntesis, también se varió el tiempo de funcionalización de ZnO con citrato de sodio, que fue de 1 hasta 12 hrs

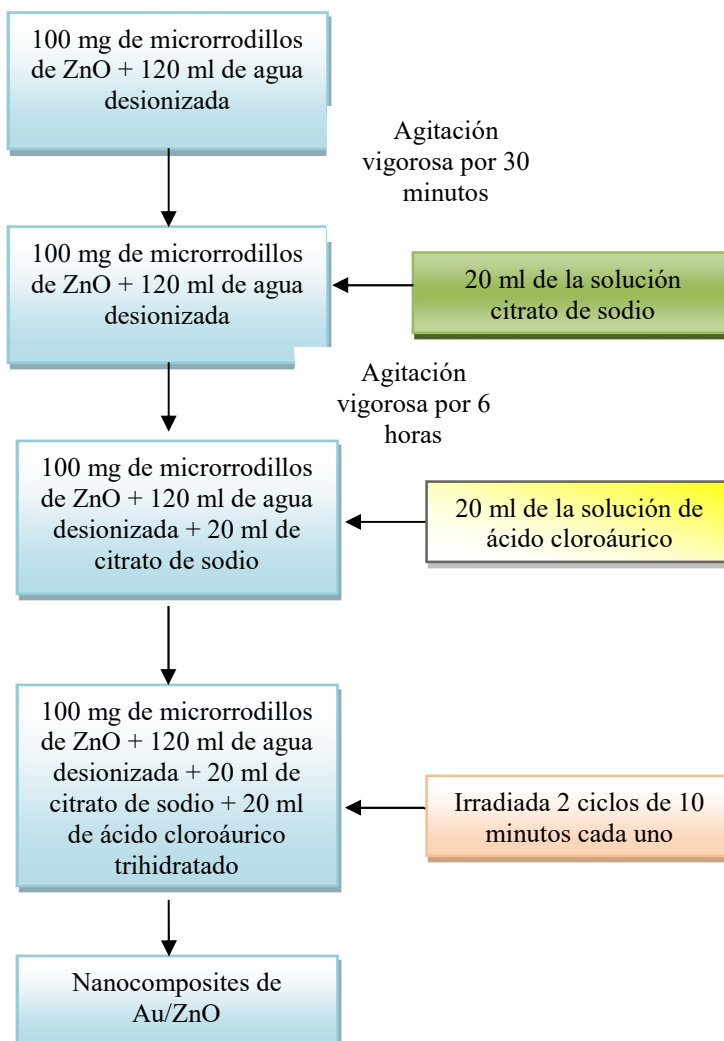


Figura 8. Esquema general de la síntesis de nanocomposites de Au/ZnO (4.0 % de Au).

2.2.3 Síntesis de Ag/ZnO (Ag = 1.0%, 2.0 % y 4.0 % molar) por el método químico asistido por microondas.

Existen varios reportes en los cuales utilizan el citrato de sodio como agente estabilizante y el ácido ascórbico como agente reductor, ya que el ácido ascórbico solo reduce a los iones de Ag^{1+} a átomos Ag^0 , lo cual no es suficiente para estabilizarlos.

La síntesis de nanocomposites de Ag/ZnO con 4.0% (nominal) de Ag se llevó a cabo adicionando 100 mg de microrrodillos de ZnO previamente sintetizado a 105 ml de agua desionizada. Para que la mezcla fuera homogénea se puso en agitación magnética durante 30 minutos. Posteriormente se preparó una solución acuosa 28 mM de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99 %), de la cual se tomó un volumen de 20 ml y se agregó a la mezcla de microrrodillos de ZnO y agua desionizada que estaba en agitación. La solución se dejó en agitación vigorosa durante 6 horas. Posteriormente se preparó una solución acuosa 2.1 mM de nitrato de plata (AgNO_3 , Sigma-Aldrich, 99.9 %), de la cual se tomó un volumen de 20 ml y se adicionó a la mezcla anterior. Finalmente se agregó una solución acuosa de 15 ml de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Fermont, 99.8 %) de 35 mM. Se puso la mezcla en un horno de microondas doméstico (modelo SVMS-0745VS marca LG) y se irradió con una potencia de 475W. Se repitieron 2 ciclos de irradiación de 10 minutos cada uno. La temperatura máxima que alcanzó la solución fue de 95°C . Se observó un cambio de coloración de blanco a gris en la solución de reacción después del primer ciclo de irradiación, que nos indica la reducción de iones de plata Ag^{1+} a átomos Ag^0 . El precipitado obtenido se separó por centrifugación y se lavó con agua y etanol; finalmente la muestra se secó a temperatura ambiente. En la figura 9 se presenta un esquema de la síntesis de los nanocomposites de Ag/ZnO . La síntesis de nanocomposites de plata Ag/ZnO ($\text{Ag} = 1.0\%$ y 2.0%) se realizó bajo las mismas condiciones. Sin embargo, se varió el volumen de agua desionizada, ácido ascórbico y nitrato de plata como se presenta en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros experimentales empleados para la síntesis de nanocomposites de Ag/ZnO con diferentes porcentajes molares de Ag .

Muestra	ZnO (mg)	Agua desionizada (ml)	Acido ascórbico (ml)	Nitrato de plata (ml)
---------	-------------	-----------------------	-------------------------	--------------------------

Ag /ZnO (Ag 1.0 %)	100	145	5	5
Ag/ZnO (Ag 2.0 %)	100	130	10	10
Ag/ZnO (Ag 4.0 %)	100	105	15	20

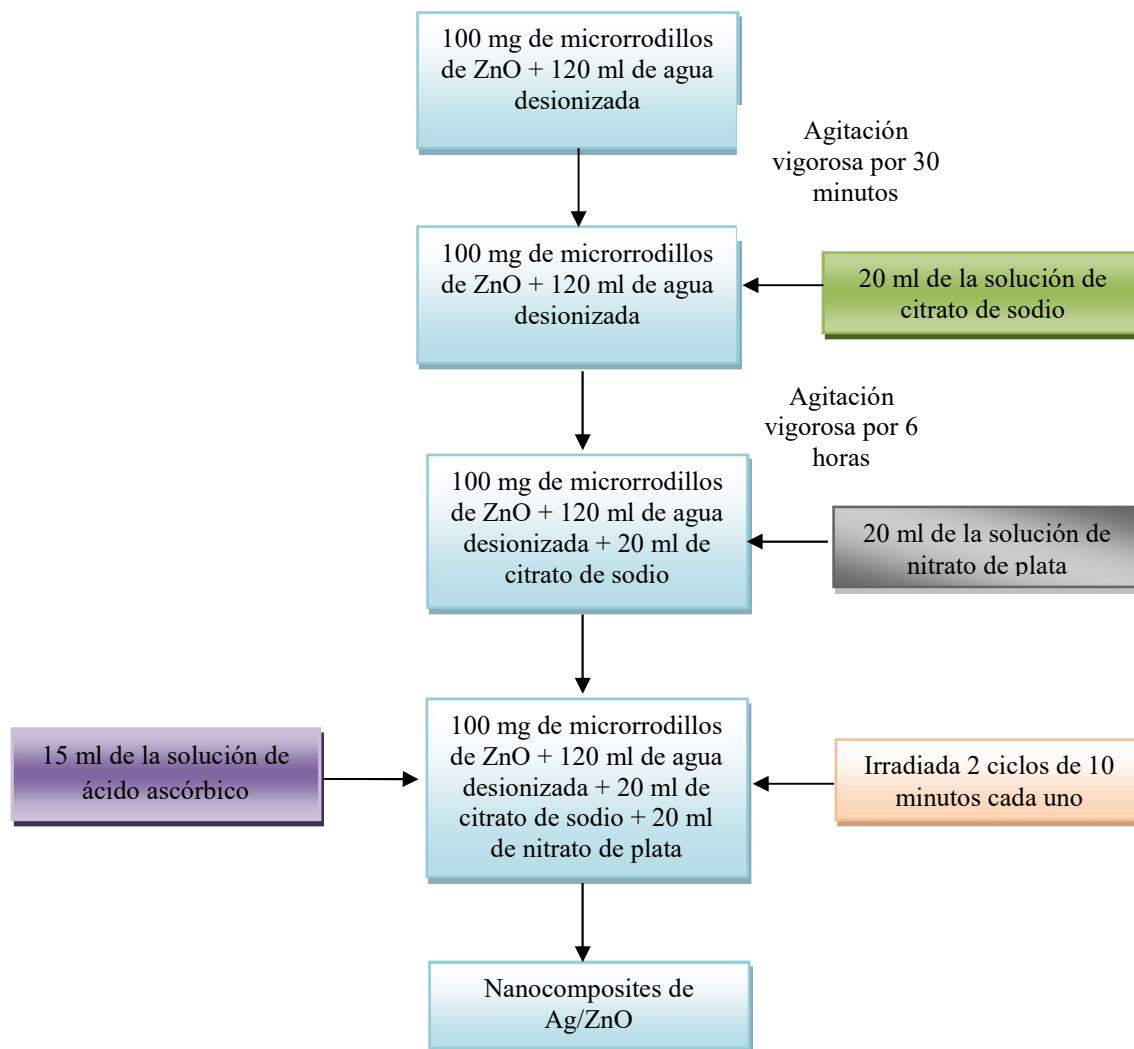


Figura 9. Esquema general de la síntesis de nanocomposites de Ag/ZnO (4.0 % de Ag).

2.3 Técnicas de caracterización

A continuación se describen las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales sintetizados.

2.3.1 Difracción de rayos-X (XRD, *X-ray Diffraction*, por sus siglas en inglés)

La difracción de rayos-X es una de las técnicas de caracterización más efectivas para determinar la estructura cristalina de materiales. Los métodos de difracción incluyen la difracción de rayos-X, la difracción de electrones y la difracción de neutrones.

Los rayos-X poseen una longitud de onda pequeña, del orden de 0.5-2.5 Å [88], por lo que son altamente energéticos. Son producidos por electrones con alta velocidad acelerados por un alto voltaje, que colisionan con un blanco metálico. La rápida desaceleración de los electrones en el blanco permite que la energía cinética de los electrones se convierta en energía de rayos-X. El proceso de difracción de rayos-X se basa en el fenómeno de interferencia de ondas, es decir, dos ondas de luz con la misma longitud de onda que viajan en la misma dirección pueden reforzarse (interferencia constructiva) o cancelarse (interferencia destructiva) entre ellas, dependiendo de la diferencia de fase. Cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda$ (n es un número entero), ocurre la interferencia constructiva. Cuando tienen una diferencia de fase $n\lambda/2$, las ondas están fuera de fase y ocurre la interferencia destructiva; los haces de rayos-X que indican en un sólido cristalino serán difractados por los planos cristalográficos (figura 9). Dos haces incidentes, haz 1 y haz 2, son desviados por dos planos cristalinos, A y B. Las ondas desviadas no estarán en fase excepto cuando se satisfaga la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ec. 7}).$$

La ecuación 7 es la ley básica para la difracción, llamada ley de Bragg, la cual se obtiene calculando la diferencia de caminos de dos haces de rayos-X que se propagan. La diferencia de caminos depende del ángulo incidente (θ) y el espacio entre dos planos cristalinos paralelos (d). Para que los haces se mantengan en fase, la diferencia de caminos

$(SQ+QT = 2d \text{ sen } \theta)$ tiene que ser igual a uno o un múltiplo de la longitud de onda de los rayos-X ($n\lambda$).

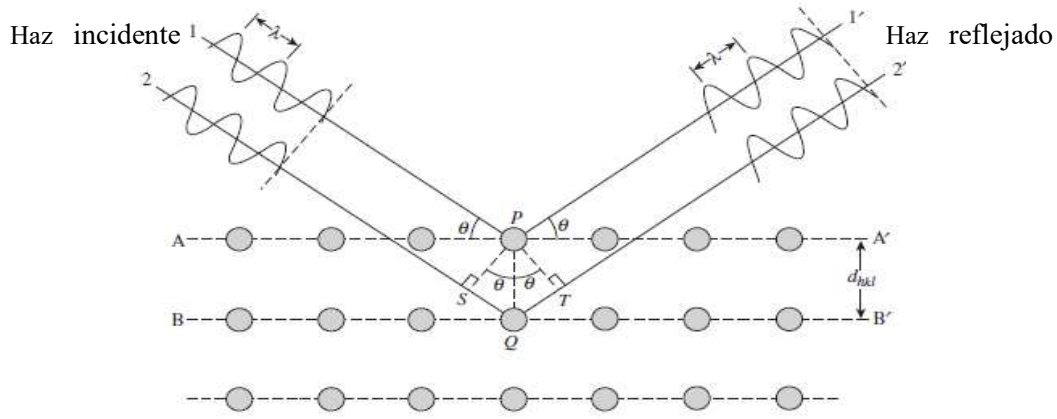


Figura 10. Difracción de Bragg por planos cristalinios. La diferencia de caminos entre los haces 1 y 2 = $SQ + ST = 2PQ \text{ sen } \theta$ [88].

La difracción de rayos-X es una de las técnicas más usadas para caracterización de materiales; inicialmente se utilizó para determinar la estructura cristalina de una muestra en polvo, por lo que también se le conoce como difracción de rayos-X en polvo. En el equipo de DRX, llamado difractómetro, se usa un haz de rayos-X de una sola longitud de onda (monocromática) para examinar muestras policristalinas; cambiando continuamente el ángulo de su incidencia, se obtiene un espectro de la intensidad de difracción contra el ángulo entre el haz incidente y el reflejado. El patrón de difracción obtenido nos permite identificar la estructura cristalina y su calidad analizando y comparando los espectros con la base de datos conocida (*PDF files*).

La función básica de un difractómetro es detectar el haz de rayos-X difractado por los diversos materiales y registrar la intensidad de difracción como función del ángulo de difracción (2θ). La figura 11 muestra un arreglo geométrico de la fuente de rayos-X, de la muestra y el detector. La radiación de rayos-X generada por un tubo de rayos-X atraviesa las aperturas, las cuales coliman el haz de rayos-X. Dicho haz colimado pasa a través de la

muestra y es difractado. Los rayos-X difractados pasan a través de un monocromador antes de ser recibidos en el detector.

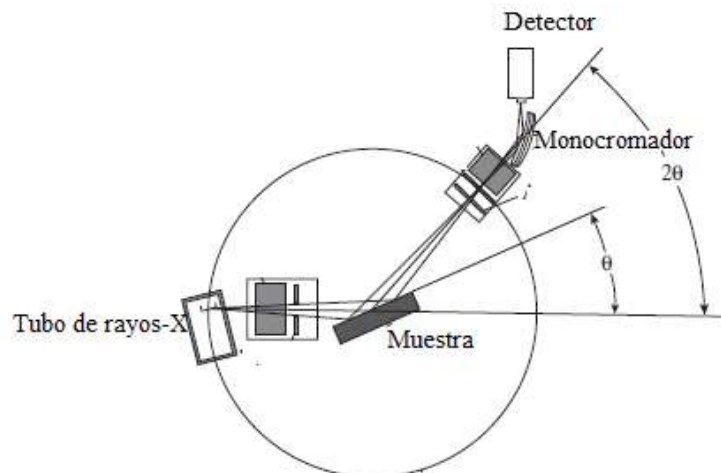


Figura 11. Arreglo geométrico de un difractómetro de rayos-X [89].

La mayoría de los difractómetros usan el arreglo tipo Bragg-Brentano, en el cual los rayos-X incidentes están fijos y la muestra rota alrededor de un eje para cambiar el ángulo de incidencia; el detector también rota, pero su velocidad angular es el doble de la velocidad de rotación de la muestra, con la finalidad de mantener la correlación angular θ - 2θ entre la muestra y la rotación del detector [89]. La caracterización estructural de las muestras (ZnO, Au/ZnO y Ag/ZnO) se llevó a cabo en un difractómetro Discover-D8 de la marca Bruker con emisión $K\alpha_1$ del cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), la velocidad de barrido fue de $0.5 \text{ }^\circ/\text{min}$ y el tiempo de barrido fue de aproximadamente 40 minutos.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM *Scanning Electron Microscope*, por sus siglas en inglés)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para examinar y analizar la morfología, microestructura, topografía y composición química de

materiales. La formación de imágenes en el SEM depende de la señal de adquisición producida por el haz de electrones después de interactuar con la muestra. Estas interacciones se pueden dividir en dos categorías principales: interacciones elásticas e inelásticas.

La dispersión elástica es el resultado de la desviación de un haz incidente de electrones por el núcleo atómico del material o por los electrones externos con energía similar. Los electrones incidentes dispersados elásticamente a un ángulo mayor de 90° se denominan electrones retrodispersados (BSE, *back scattered electrons* por sus siglas en inglés) y se utilizan para obtener las imágenes de la muestra. La dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones u átomos de la muestra, como resultado el haz primario de electrones transfieren energía a este átomo. La cantidad de energía perdida depende si los electrones de la muestra son excitados uno a uno o colectivamente, y de la energía de enlace entre los electrones y el átomo. Como resultado, los electrones de la muestra durante la ionización de sus átomos permiten generar electrones secundarios (SE, *secondary electrons*, por sus siglas en inglés), definidos como aquellos que poseen energías menores de 50 eV y se usan para formar imágenes o analizar la muestra. Además de estas señales utilizadas para la formación de imágenes por SEM, existen otro tipo de señales producidas cuando el haz de electrones interacciona con la muestra, como son la emisión de rayos-x característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia. La figura 12 muestra las regiones donde se obtienen las diferentes señales en una muestra cuando se irradia con un haz de electrones.

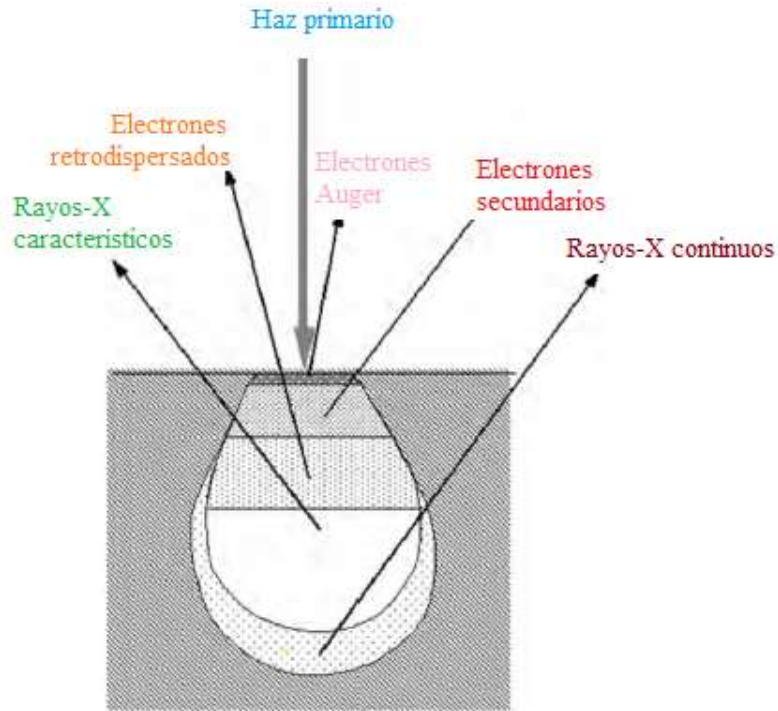


Figura 12. Señales generadas por la interacción del haz de electrones y la muestra, y las regiones donde se pueden detectar [90].

2.3.2.1 Electrones secundarios

Los electrones secundarios son los más utilizados en el SEM; se producen por la interacción del haz primario de electrones con la muestra. Cuando el haz primario golpea la superficie de la muestra, se produce la ionización de los átomos de ésta. Los electrones que están débilmente enlazados son emitidos, (son los llamados electrones secundarios). Como tienen poca energía, alrededor de 3.0 – 5.0 eV, solo pueden escapar de una región a unos pocos nanómetros en la superficie del material. Los electrones secundarios nos dan información sobre de la topografía de la superficie del material con una buena resolución.

2.3.2.2 Electrones retrodispersados

La detección de señal de BSE no solo genera imágenes en microscopía electrónica de barrido, sino también nos brindan información topográfica y de la composición. Un electrón retrodispersado se define como aquel que presenta uno o múltiples eventos de dispersión y escapa de la superficie con una energía mayor que 50 eV. Aproximadamente el 10.0-15.0 % de los electrones del haz incidente son retrodispersados. Los elementos con números atómicos mayores tienen más cargas positivas en sus núcleos, por lo que sus electrones sufren mayor dispersión, lo cual causa un incremento en la señal de BSE. El porcentaje de electrones retrodispersados está relacionado con los electrones incidentes reemitidos por la muestra, dicha reemisión depende del número atómico del material, y así se forma una imagen por contraste de número atómico.

2.3.2.3 Rayos-X característicos

El análisis de rayos-X característicos para proporcionar información química es una de las herramientas más utilizadas en la microscopía electrónica de barrido. Cuando una colisión desplaza a un electrón de la capa interna de un átomo por colisión con un electrón del haz primario, uno de la capa externa puede ocupar su lugar para restablecer el equilibrio de cargas en este orbital, por lo que ocurre una ionización. Al emitir un fotón de rayos-X, el átomo ionizado regresa a su estado base. Lo que se observa en SEM entonces son los picos de rayos-X característicos de los átomos que constatan de qué material se trata.

2.3.2.4 Descripción del Microscopio electrónico de barrido

Los principales componentes que conforman la columna de un microscopio electrónico de barrido son: la fuente de electrones (*electron gun*), que está en la parte superior de la columna y produce electrones, que son acelerados a un nivel de energía de 0.1 – 30 eV. El diámetro del haz de electrones producido por una punta de tungsteno (filamento) es muy grande para formar una imagen de SEM, por lo que se utilizan lentes electromagnéticos y aperturas para enfocar y definir el tamaño del haz de electrones que

está alrededor de 1-100 nm. Un ambiente de alto vacío permite que los electrones viajen sin dispersarse por el aire. El portamuestras, el haz de electrones, las bobinas, el detector de señal y un sistema de procesamiento que permita la formación y la observación de imágenes en tiempo real son las partes fundamentales que conforman un microscopio electrónico de barrido (figura 13) [90].

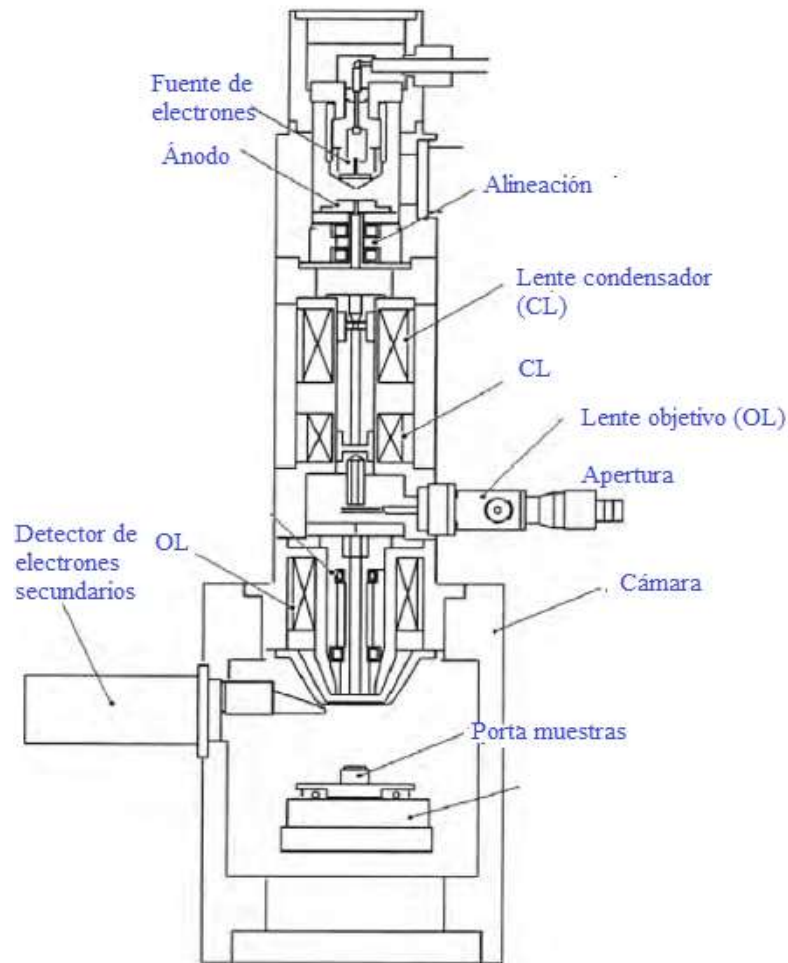


Figura 13. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [90].

La caracterización morfológica de los nanocomposites de Au/ZnO con diferentes porcentajes molares nominales de sal de oro se llevó a cabo utilizando un microscopio SEM

marca JEOL-JSM6610LV con un voltaje de aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 10 mm.

2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM *Transmission Electron Microscope*, por sus siglas en inglés)

Los microscopios de electrones generan imágenes de microestructuras de materiales con mucha mayor magnificación y resolución que los microscopios ópticos. La alta resolución de los microscopios de electrones se debe a la longitud de onda corta de los electrones. La longitud de onda de los electrones en un microscopio electrónico es alrededor de 10000 veces más pequeña que la luz visible. La resolución de los microscopios electrónicos alcanza alrededor de 0.1 nm. Esta característica hace a los microscopios electrónicos muy útiles para el estudio de la morfología, la estructura y el ordenamiento atómico de los materiales. Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (TEM) (figura 14) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Un microscopio electrónico de transmisión tiene los siguientes componentes a lo largo del camino óptico: una fuente, lentes condensadores, porta-muestras, lentes objetivos y lentes para proyectar. La principal diferencia entre un microscopio óptico y uno de transmisión consiste en que la luz visible es remplazada por un haz de electrones y que los lentes de vidrio son sustituidos por lentes electromagnéticos. Además de esto, es necesario un ambiente de alto vacío para evitar colisiones entre los electrones de alta energía con las moléculas de aire, ya que éstas absorben energía.

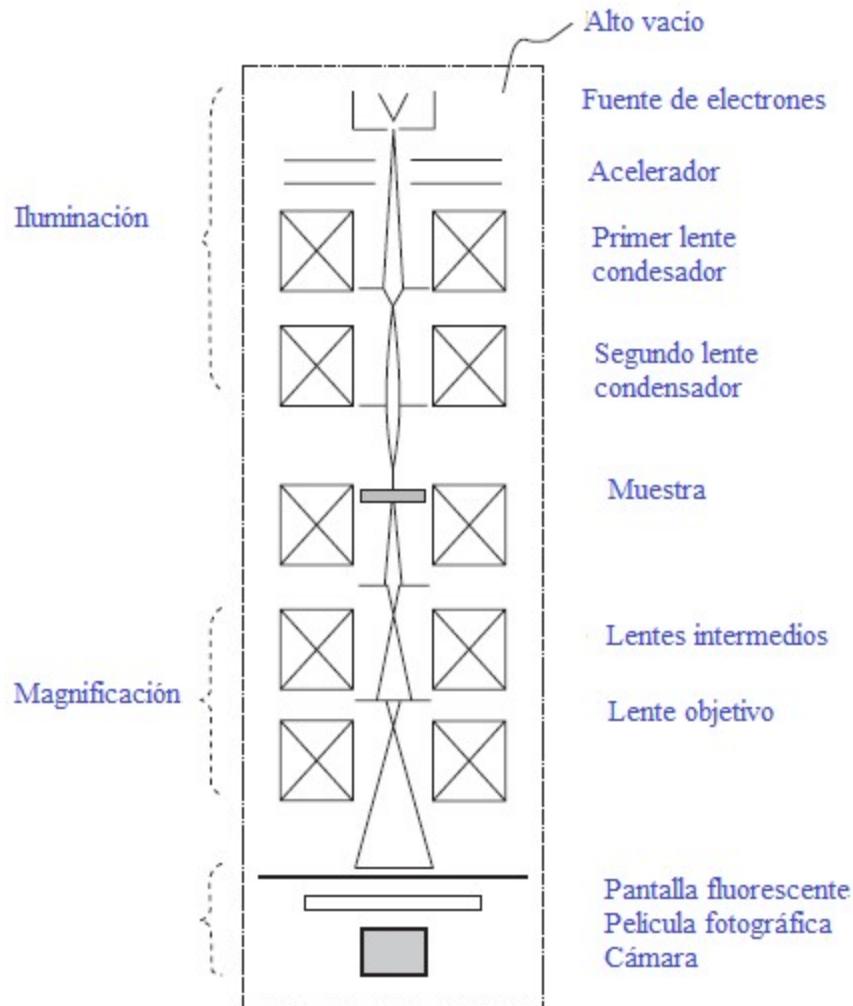


Figura 14. Diagrama esquemático del microscopio electrónico de transmisión (TEM) [91].

Un filamento genera la fuente de electrones, en la cual los electrones son emitidos de un cátodo y acelerados por un alto voltaje (V_0) para formar un haz de electrones de alta energía. Para lograr una alta resolución, el microscopio se opera en voltajes de aceleración mayores de 100 kV; en la práctica, 200 kV es lo más usado. La fuente de electrones está constituida por tres partes principales: el cátodo, el electrodo Wehnelt y un ánodo. La superficie del cátodo emite los electrones, que un campo eléctrico acelera hacia el ánodo. El electrodo Wehnelt, localizado entre el cátodo y el ánodo, conduce unos cientos de voltios negativos para estabilizar el haz de electrones contra fluctuaciones de voltaje, al reducir la corriente de electrones en caso necesario. Existen dos tipos de fuentes de electrones: por emisión termoiónica y por emisión de campo. La primera utiliza filamentos de tungsteno o

de hexaboruro de lantano. Durante la operación, el filamento se calienta a alta temperatura mediante corriente eléctrica; la alta temperatura provee la energía cinética para que los electrones se desprendan de la superficie del filamento; los electrones que abandonan la superficie son acelerados por un alto voltaje eléctrico entre el filamento y el ánodo. La intensidad del haz de electrones está determinada por la temperatura del filamento y el voltaje de aceleración.

En la emisión de campo no es necesaria la energía térmica para que los electrones abandonen la superficie del cátodo. Los electrones salen expulsados al aplicar un alto campo eléctrico a la superficie del metal, lo que produce tunelamiento en lugar del efecto termoiónico [91].

En este trabajo de investigación se utilizó un microscopio TEM marca JEOL modelo JEM 2100 para la caracterización morfológica de los nanocomposites Au/ZnO y Ag/ZnO utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV.

2.3.4. Espectroscopia Óptica

La espectroscopia óptica es muy utilizada en la caracterización de materiales nanoestructurados; las técnicas se agrupan en: espectroscopia de absorción, espectroscopia de emisión, y espectroscopia vibracional. La primera determina la estructura electrónica de los átomos, iones, moléculas o cristales por medio de la excitación de electrones de su estado base a un estado excitado (absorción) o la relajación del estado excitado al estado base (emisión). Las técnicas vibracionales involucran las interacciones de fonones como resultado de una transferencia de energía de o hacia la muestra. Las frecuencias vibracionales arrojan información de los grupos funcionales que estén presentes en una muestra y sus modos normales de vibración.

2.3.4.1 Espectroscopia Raman e infrarrojo

Las principales técnicas espectroscópicas empleadas para detectar las vibraciones de las moléculas se basan en procesos de absorción infrarroja y dispersión Raman. Estas técnicas se usan ampliamente para recabar información de los grupos funcionales que forman un compuesto e identificar sustancias, y poseen además la ventaja de que las muestras se pueden examinar en forma líquida, sólida o gaseosa.

El fenómeno de dispersión inelástica de la luz fue postulado por primera vez por Smekal en 1923 y observado experimentalmente en 1928 por Raman y Krishnan. Este fenómeno ha sido referido como espectroscopia Raman.

Cuando la luz interacciona con la materia, los fotones que componen la luz pueden ser absorbidos, dispersados, o no interactuar con el material y pasar directamente a través de éste (transmitidos). Si la energía de un fotón incidente corresponde a la brecha de energía entre el estado base de una molécula y su estado excitado, el fotón puede ser absorbido y la molécula es promovida a un estado de energía mayor (estado excitado). Este cambio se monitorea en espectroscopia de absorción por la detección de la energía perdida de la radiación de la luz.

La radiación electromagnética tiene una longitud de onda (λ) característica de acuerdo a la región espectral que trate. Sin embargo, en espectroscopia Raman e infrarrojo se estudia la interacción de la radiación con los estados energéticos de las moléculas, y es más común usar frecuencia (ν) o número de onda (ω), que están relacionadas con la energía por las ecuaciones:

$$\lambda = c/\nu \quad (\text{ec. 8})$$

$$\nu = \Delta E/h \quad (\text{ec. 9})$$

$$\omega = \nu/c = 1/\lambda \quad (\text{ec. 10}),$$

donde h es el constante de Plank con un valor de 6.62608×10^{-34} J s.

De las ecuaciones 8-10 se constata que la energía es proporcional al recíproco de la longitud de onda. La manera en la cual se usa la radiación en las espectroscopias Raman e

infrarrojo es diferente. En la espectroscopia infrarrojo, la energía que abarca un rango de frecuencias se dirige a la muestra. La absorción ocurre cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia natural de vibración de una molécula, por lo que ésta es promovida a un estado excitado. Se detecta la pérdida de la frecuencia de la radiación del haz después de pasar por la muestra. Por otro lado, en la espectroscopía Raman, se elige una sola frecuencia de radiación para irradiar las moléculas; esta radiación dispersada por las moléculas tendrá valores diferentes de energía con respecto del haz incidente y esto es lo que se detecta.

En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y polariza la nube de electrones alrededor del núcleo, para formar un estado temporal llamado estado virtual. Este estado no es estable y el fotón es rápidamente re-irradiado. Si el proceso de dispersión de luz por las moléculas es elástico, esta dispersión se denomina dispersión Raleigh. Sin embargo, si se induce el movimiento de los núcleos atómicos durante el proceso de dispersión, la energía se transferirá de los fotones incidentes a la molécula, en este caso el proceso de dispersión es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente del incidente. Este proceso se denomina dispersión Raman. La figura 15 muestra los procesos básicos que se producen por una vibración. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas están en su estado de mínima energía vibracional. Los estados virtuales no son estados reales de la molécula, sino que se crean cuando la fuente de radiación electromagnética (láser) interactúa con los electrones y causa polarización. La energía de este estado está determinada por la frecuencia de la fuente de luz utilizada. El proceso Raleigh es el más intenso, ya que la mayoría de los fotones son dispersados de esta manera, y no involucra ningún cambio de energía, por lo que la luz retorna al mismo estado energético.

Si la luz es dispersada inelásticamente, tendremos el fenómeno de dispersión Raman, que incluye dos tipos: en uno de ellos la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, y se llama dispersión Raman anti-Stokes; en el otro la luz dispersada tiene menor energía que la incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman-Stokes (figura 15) [92]. Debido a que la mayor parte de las moléculas

están en su estado base a temperatura ambiente, solo se toman en cuenta las líneas Stokes, y por lo tanto éstas son las que conforman el espectro Raman de una muestra.

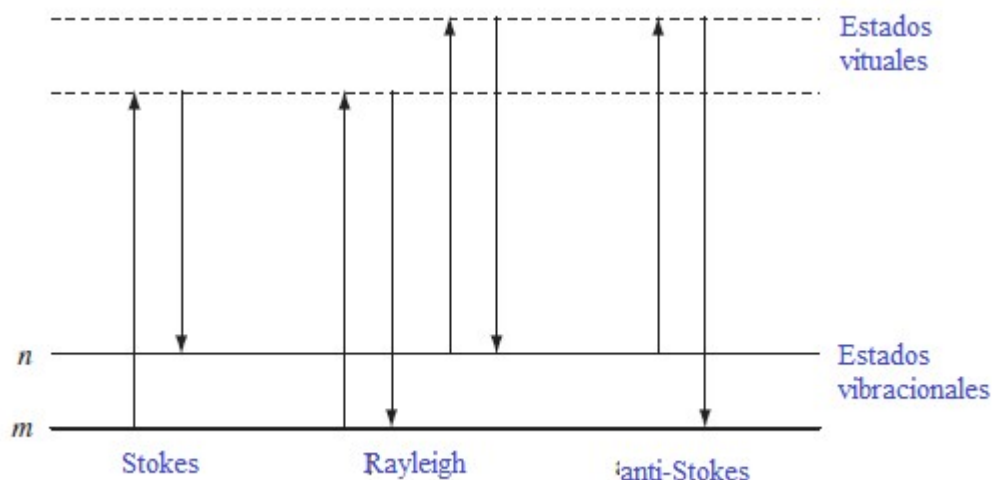


Figura 15. Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman [92].

La dispersión Raman debe de ser expresada como el cambio en la energía de radiación con la cual excitamos la muestra y es referida como $\Delta \text{ cm}^{-1}$, pero se expresa simplemente como desplazamiento Raman en cm^{-1} .

Finalmente, la espectroscopia de infrarrojo se compone de tres regiones: el infrarrojo cercano: $12000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, el infrarrojo medio: $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ y el infrarrojo lejano: $200\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$, aunque generalmente la información de interés para los compuestos orgánicos se encuentra en el rango de $3600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ y tan bajo como de 200 cm^{-1} en la espectroscopia Raman.

Se estudió el efecto del tiempo de funcionalización de la superficie del ZnO con citrato de sodio mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) utilizando un espectrómetro Vertex 70 Bruker, en el rango de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, en su modo de transmisión. Las propiedades ópticas de los nanocomposites de Au/ZnO y Ag/ZnO se estudiaron mediante la espectroscopia micro-Raman en un equipo OLYMPUS BX 41,

marca Horiba Jobinvon, acoplado con un detector CCD (*charge coupled detector*, por sus siglas en inglés) utilizando un láser de He-Ne con longitud de onda de 332.8 nm.

2.3.4.2 Espectroscopia de absorción UV- Vis

Las medidas de absorción en rangos espectrales de ultravioleta y visible encuentran una enorme aplicación en la determinación cuantitativa de una gran variedad de muestras, tanto orgánicas como inorgánicas. La espectroscopia de absorción molecular se basa en las medidas de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A). Generalmente, la concentración de un *analito* (elemento compuesto o ion de interés) absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (\text{ec. 11}),$$

donde:

A = absorbancia (densidad óptica)

P y P₀ = energía de la radiación que incide en el detector, por cm² y por segundo.

b = camino óptico de la radiación

ε = coeficiente de extinción molar

c = concentración expresada en mol/L

Normalmente, la transmitancia y la absorbancia de una muestra en forma de polvo o coloidal no pueden medirse en el laboratorio, ya que la disolución del analito debe mantenerse en algún tipo de recipiente transparente, llamado celda o cubeta, fabricados de cuarzo, vidrio o plástico. Como muestra la figura 16, en las dos interfaces aire/pared de las celdas, así como en las dos interfaces pared/disolución tienen lugar reflexiones.

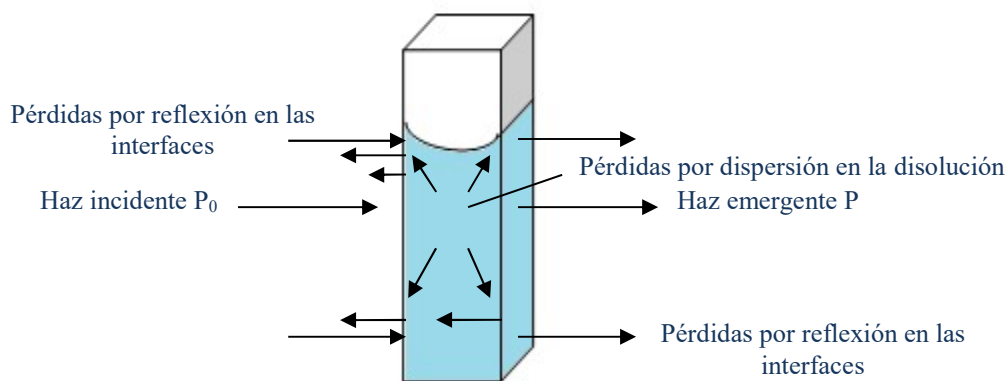


Figura 16. Pérdidas por reflexión y dispersión de un haz de luz que incide sobre un analito [93].

La atenuación del haz resultante es de aproximadamente el 8.5 % debido a la reflexión del haz de luz cuando pasa a través de una celda de vidrio rellena con agua. Además, la atenuación del haz puede ocurrir como consecuencia de la dispersión causada por moléculas grandes y, a veces, de la absorción por las paredes del recipiente. Para compensar todos estos efectos, la potencia del haz transmitido por la disolución del analito se compara, generalmente, con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que sólo contiene el disolvente. Con las siguientes ecuaciones se obtienen resultados de la transmitancia y la absorbancia que se aproximan estrechamente a transmitancia /absorbancia experimentales.

$$T = \frac{P_{disolución}}{P_{disolvente}} = \frac{P}{P_0} \quad (\text{ec. 12})$$

$$A = \log \frac{P_{disolvente}}{P_{disolución}} \approx \log \frac{P_0}{P} \quad (\text{ec. 13}).$$

La ecuación 11 representa la ley de Beer, Esta relación puede explicarse si consideramos el bloque de material absorbente (sólido, líquido o gas) que se muestra en la figura 17.

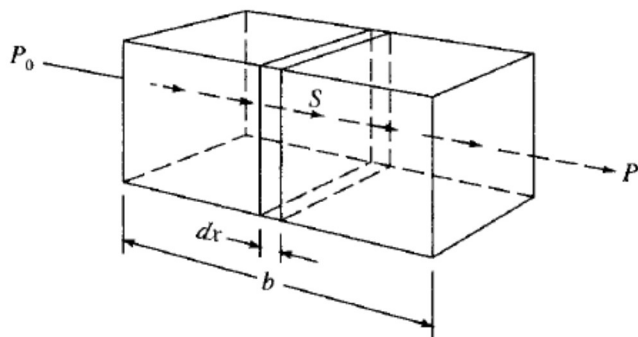


Figura 17. Atenuación de una radiación con una potencia inicial P_0 por una disolución que contiene c moles por litro de soluto absorbente y con un camino óptico de b cm. $P < P_0$ [93].

Un haz de radiación monocromático paralelo de potencia P_0 choca contra el bloque de manera perpendicular a la superficie; después de pasar a través de una longitud b de material, que contienen n átomos, iones o moléculas absorbentes, su potencia disminuye hasta un valor P como resultado de la absorción. Consideremos ahora una sección transversal del bloque de área S y espesor infinitesimal dx . Esta sección contiene un número de partículas absorbentes dn ; asociada a cada partícula, podemos imaginar una superficie en la cual tendrá lugar la captura de un fotón. Es decir, si un fotón incide sobre el área de una partícula tendrá lugar la absorción.

La proyección del área total de estas superficies de captura dentro de la sección se designa como dS . La relación entre el área de captura y el área total será entonces dS/S . La potencia del haz que entra en la sección, P_x es proporcional al número de fotones por centímetro cuadrado y dP_x representa la cantidad absorbida en la sección; la fracción absorbida será entonces $-dP_x/P_x$.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible de un analito resulta de la excitación de los electrones de enlace; los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio. Los electrones que contribuyen a la absorción por una molécula orgánica son: aquellos que participan directamente en la formación del enlace entre átomos y los electrones no enlazantes o electrones que no participan en ningún enlace que están en gran parte localizados alrededor de átomos como oxígeno, halógeno, azufre y nitrógeno. La espectroscopia de absorción molecular es válida para identificar grupos funcionales en una molécula.

Los equipos utilizados para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible y de infrarrojo cercano están compuestos por: una fuente, selectores de longitud de onda, recipientes para la muestra, detectores de radiación y procesadores de señal y dispositivos de lectura.

Muchos fotómetros y espectrofotómetros presentan diseños de doble haz. La figura 18 ilustra un espectrofotómetro de doble haz en el que, mediante un espejo en forma de V llamado divisor de haz, se forman dos haces. Uno de ellos pasa a través de la disolución de referencia y continúa hasta un fotodetector, simultáneamente el segundo atraviesa la muestra hasta un segundo detector contrastado. Las dos señales de salida se amplifican y su cociente se determina electrónicamente; finalmente, se visualiza mediante un dispositivo de lectura [93].

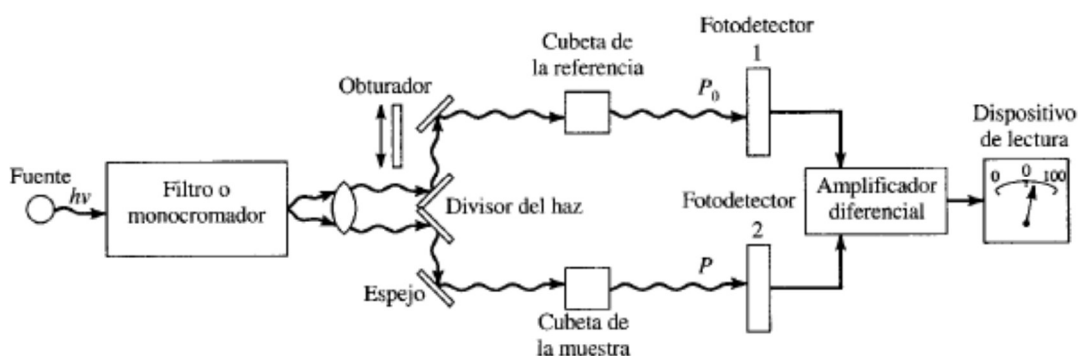


Figura 18. Diseño instrumental para un espectrofotómetro de doble haz [92].

El estudio de fotodegradación de Rodamina 6G se llevó a cabo utilizando espectroscopia óptica de absorción en el rango uv-vis para lo que se empleó un espectrofotómetro Varian modelo Cary100 UV-Vis al cual se acopló una fibra óptica coaxial modelo 9910085000 para pruebas *in situ*. Como fuente de excitación se utilizó una lámpara de mercurio marca Upland, modelo XX-15S, con una longitud de emisión corta de 254 nm y potencia de 15 W.

2.3.4.3 Fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés *Photoluminescence*)

La interacción de la radiación electromagnética con la materia causa fenómenos de absorción, emisión y dispersión, que se pueden utilizar para estudiar propiedades ópticas de los materiales.

El mecanismo básico de emisión fotoluminiscente en un semiconductor no dopado es el siguiente: cuando se hace incidir un haz de luz, los electrones de la banda de valencia del semiconductor son transferidos a su banda de conducción, generando pares electrón-hueco. Cuando uno de estos electrones se recombina con un hueco, se produce la emisión de un fotón; este proceso es conocido como la emisión excitónica fotoluminiscente. Cuando en la superficie de un semiconductor se encuentran defectos, se crean señales fotoluminiscentes asociadas a la interacción de electrones y huecos en la superficie o defectos intrínsecos, así como también impurezas o dopantes [94]. Los componentes principales de un equipo de fotoluminiscencia se muestran en la figura 19. La muestra se monta en un portamuestra protegido por un criostato. Se ilumina la muestra por una fuente de luz (láser o lámpara) con una energía mayor que la brecha de energía (*band gap*, E_g) de la muestra semiconductor. La luminiscencia es emitida a menores frecuencias en todas direcciones. Una porción de ésta se colecta con la ayuda de lentes y se enfoca en la entrada de un espectrómetro. El espectro se obtiene midiendo la intensidad de cada longitud de onda con un detector como un fotomultiplicador [95].

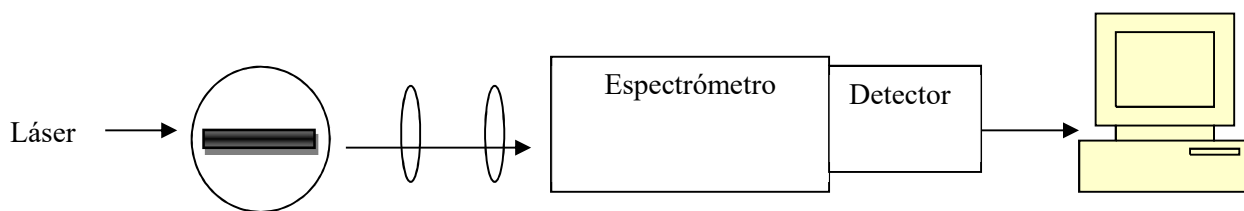


Figura 19. Arreglo experimental usado en la caracterización fotoluminiscente [95].

Los espectros de fotoluminiscencia del ZnO y los nanocomposites M/ZnO (M= Au o Ag) se adquirieron utilizando un monocromador marca Sciencetech 9040, acoplado con

un fotomultiplicador PMH-04. Como fuente de excitación, se empleó un láser He-Cd (marca Melles-Griot) con una longitud de onda de 325 nm con una potencia de 10 mW. Todos los espectros se adquirieron a temperatura ambiente.

CAPÍTULO III

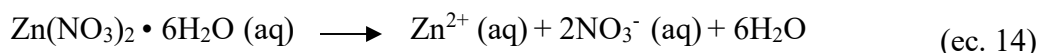
Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización morfológica, estructural y óptica de los nanocomposites de M/ZnO (M= Au y Ag) con diferente porcentaje molar nominal de los metales nobles. El capítulo se divide en tres partes, en la primera se presentan los resultados y su análisis para los nanocomposites de Au/ZnO (Au = 1.0, 2.0 y 4.0 %). En la segunda parte se presentan los resultados y discusión para los nanocomposites de Ag/ZnO (Ag = 1.0, 2.0 y 4.0 %). Con la finalidad de enriquecer este trabajo de investigación, el ZnO y los nanocomposites de Au/ZnO, se aplicaron como catalizadores en el proceso de foto-degradación de Rodamina 6G (R6G), un colorante común utilizado en la industria textil, la cosmética y la papelera. Se presentan los resultados de pruebas fotocatalíticas de nanocomposites de Au/ZnO en la parte final.

3.1 Caracterización morfológica de ZnO

En la figura 20 se muestran las imágenes típicas SEM de las muestras de ZnO preparadas a diferentes valores de pH de la solución. En la figura se puede observar claramente la formación de distintas morfologías con el cambio de pH de la mezcla de reacción. La muestra preparada con un pH = 5.5 presenta una morfología tipo rodillo con caras facetadas; conforme se incrementa el valor del pH de 5.5 a 8.0, la morfología de la muestra cambia a tipo pétalo. Para un valor de pH = 10.0, la morfología del ZnO obtenida es de agujas y, finalmente, para un pH de 12.0, se obtiene una morfología tipo flor. Las flores están formadas a partir de varios pétalos creciendo de un punto común. De acuerdo a los resultados obtenidos, se propone que la evolución de la morfología del ZnO se debe a la variación del pH de la mezcla de reacción.

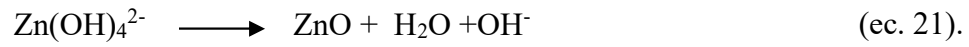
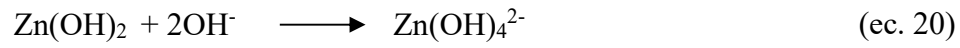
En medio acuoso el nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se disocia (ec. 14); por otro lado, cuando la mezcla de reacción se somete a radiación por microondas, el HMT se descompone para formar formaldehído y amoníaco (ec. 15). El amoníaco en agua forma iones amonio (debido a la protonación del amoníaco) y se forman iones hidroxilos (ec. 16) que, en presencia de iones libres de zinc (Zn^{2+}) forma el ZnO (ec. 17, ec. 18).



La ecuación general de la interacción del HMT con los iones libres de zinc (Zn^{2+}) generados a partir de la disociación del nitrato de zinc hexahidratado (ec. 19) se puede escribir como:



En medio básico, el Zn(OH)_2 formado a partir de la reacción de iones libres de zinc y HMT (ec. 14 - ec. 17) reacciona con el exceso de iones hidroxilos para formar el ZnO de acuerdo a las siguientes ecuaciones (ec. 20, ec. 21):



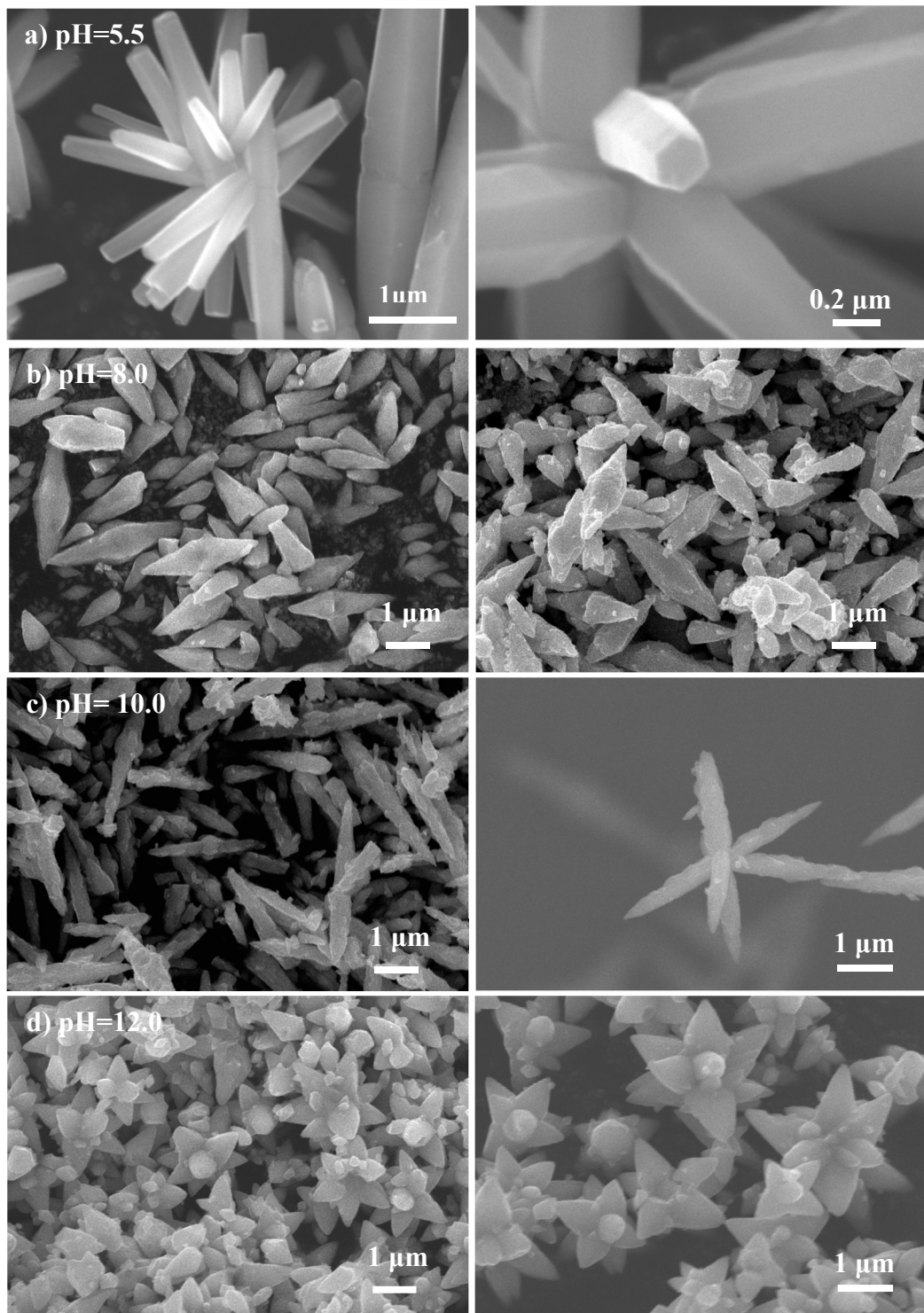


Figura 20. Imágenes típicas SEM de ZnO con distintas morfologías crecidas con diferente valor de pH: a) micro rodillos de ZnO sintetizados en un medio ácido, b) pétalos de ZnO, c) agujas y d) flores de ZnO [96].

La formación de microestructuras tipo rodillo a valores del pH ácido se puede explicar considerando la naturaleza polar de la red cristalina del ZnO y la interacción con HMT. El HMT es un ligante tetradentado que se coordina con iones metálicos de distintas formas [35]. Debido a la naturaleza no polar del HMT, se coordina con las caras no polares del ZnO ($10\bar{1}0$) y $(110\bar{2})$, exponiendo el plano (001) como plano preferencial del crecimiento. Por lo tanto, el cristal crece con una dirección preferencial [001]. Como resultado de la coordinación de la hexamina con las caras no polares del ZnO, se obtiene una morfología de rodillos (figura 20). Tong y colaboradores [97] reportaron la formación de flores y rodillos utilizando nitrato de zinc y HMT por el método hidrotermal, y sugieren el doble papel que juega el HMT: como agente quelante (al enlazarse los iones de zinc a los grupos amino) y como fuente de iones OH^- (al ser hidrolizado). Los complejos amino-zinc se absorben principalmente en las caras laterales para facilitar el crecimiento de estructuras 1D (figura 21).

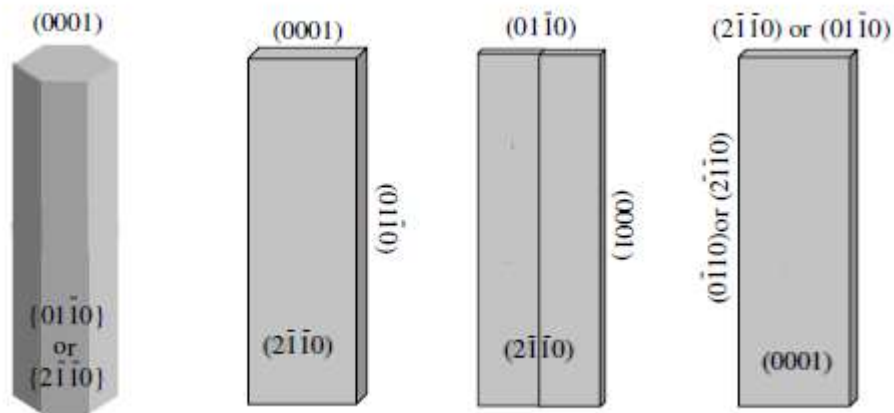


Figura 21. Morfologías típicas del crecimiento de nanoestructuras 1D de ZnO y sus facetas correspondientes [134].

Conforme aumenta el valor del pH hacia un medio básico (debido a la adición de NaOH), la relación molar entre Zn^{2+} y OH^- se modifica, por lo que las velocidades de nucleación y crecimiento también cambian, lo que permite la formación de diferentes morfologías de ZnO [98]. Conforme se incrementa el valor del pH (> 7.0), se modifican las unidades de crecimiento y esto ocurre cuando la concentración de iones $[\text{OH}^-]$ es mayor en comparación con los iones de $[\text{Zn}^{2+}]$ [99]. Zhang y colaboradores [100] reportaron la

síntesis de flores de ZnO por el método hidrotermal y sugieren que el Zn(OH)_2 constituye la unidad de nucleación (ec. 18) y los iones de $(\text{Zn(OH)}_4)^{2-}$ actúan como unidades de crecimiento durante los procesos de nucleación y crecimiento de las nanoestructuras de ZnO.

La cantidad de núcleos de hidróxido de zinc depende de las condiciones de la mezcla de reacción, si dicha mezcla se mantiene en valor de pH de 8 o de 10 (condiciones básicas moderadas), se forma una gran cantidad de núcleos de hidróxido de zinc. También influye la cantidad de núcleos de hidróxido de zinc; en el número de unidades de crecimiento, que es (para dichos valores de 8 o 10) pequeño. Es decir, a mayor cantidad de núcleos de hidróxido de zinc, menor cantidad de unidades de crecimiento. Al calentar la mezcla de reacción rápidamente por microondas, los núcleos que se forman no contarán con un número suficiente de unidades de crecimiento, como resultado de ello, los núcleos formados con crecimiento limitado pueden unirse a lo largo de la dirección preferencial del eje c para formar estructuras 1D (fig. 20)

A mayores valores de pH, por ejemplo, a pH= 12.0, una gran cantidad de hidróxido de zinc se transforma en $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ y el número de unidades del crecimiento en la mezcla de reacción aumenta con respecto al número de núcleos de Zn(OH)_2 . Además, en altos valores del pH, el número de sitios activos alrededor del núcleo (de ZnO) se incrementa, lo que limita el crecimiento preferencial de núcleos (en la dirección del eje c), induciendo el crecimiento en los sitios activos (en la superficie), lo que genera una morfología final de tipo flor. Los procesos de crecimiento de las diferentes morfologías del ZnO se presentan esquemáticamente en la figura 22.

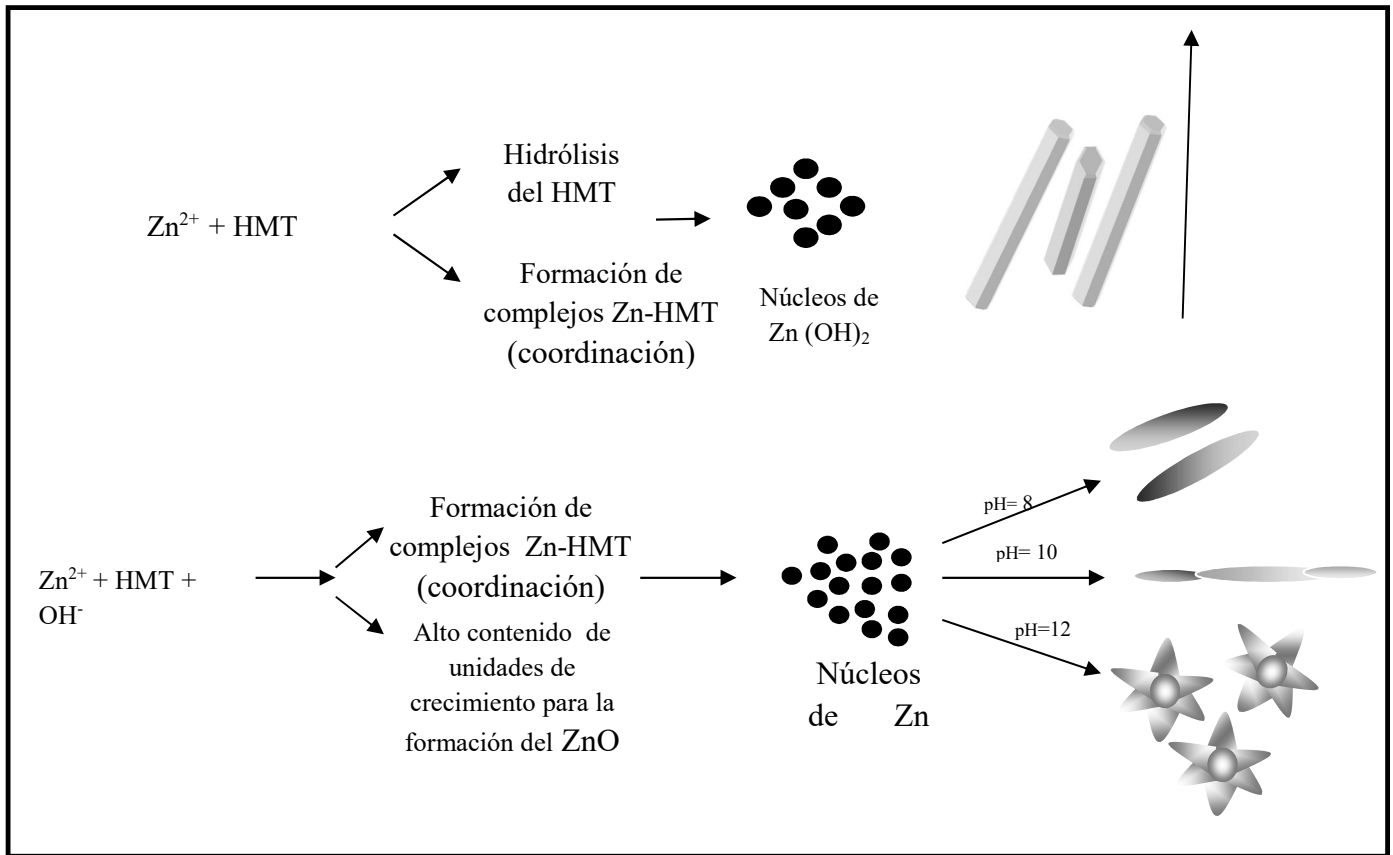


Figura 22. Representación esquemática de los pasos de crecimiento de las nanoestructuras ZnO con diferentes morfología [96].

3.2 Caracterización morfológica y estructural de los nanocomposites de Au/ZnO

En la figura 23 se muestra una imagen típica SEM de la muestra de ZnO que presenta una morfología tipo rodillo con caras facetadas y terminación hexagonal. Se calcularon los tamaños de los microrrodillos de ZnO en sus dos dimensiones (largo y ancho) y las distribuciones de tamaños se presentan en forma de histogramas (figura 24). Los histogramas se ajustaron a una curva Gaussiana y se estimó un largo promedio de las estructuras de 1.27 μm y ancho promedio de 0.182 μm .

Como se mencionó anteriormente, los nanocomposites de Au/ZnO fueron fabricados variando el tiempo de funcionalización y el porcentaje molar de oro. En la figura 25 se presentan las imágenes típicas SEM de los nanocomposites de Au/ZnO fabricados

con diferentes tiempos de funcionalización y diferentes porcentajes molares de oro. Se observa que conforme se incrementa el tiempo de funcionalización y el contenido de oro, se forma un mayor número de partículas de Au en la superficie de los microrrodillos de ZnO.

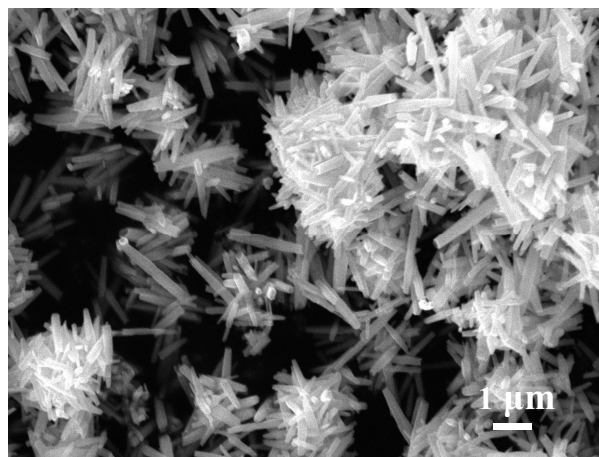


Figura 23. Imagen típica SEM de microrrodillos de ZnO fabricados por síntesis química asistida por microondas.

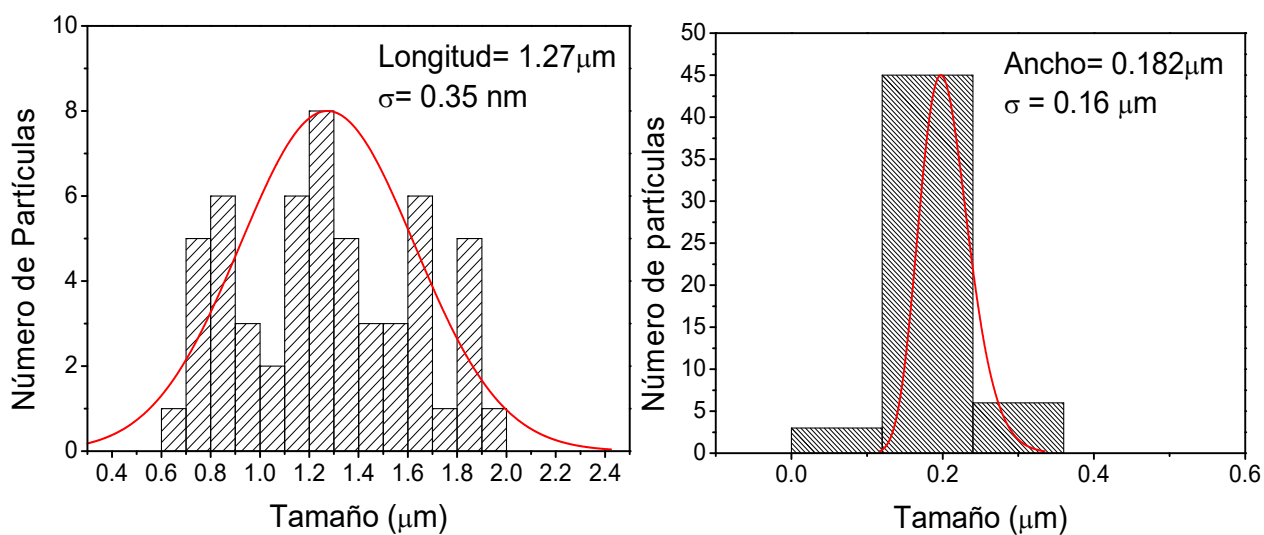


Figura 24. Histogramas de distribución de tamaño de los microrrodillos de ZnO.

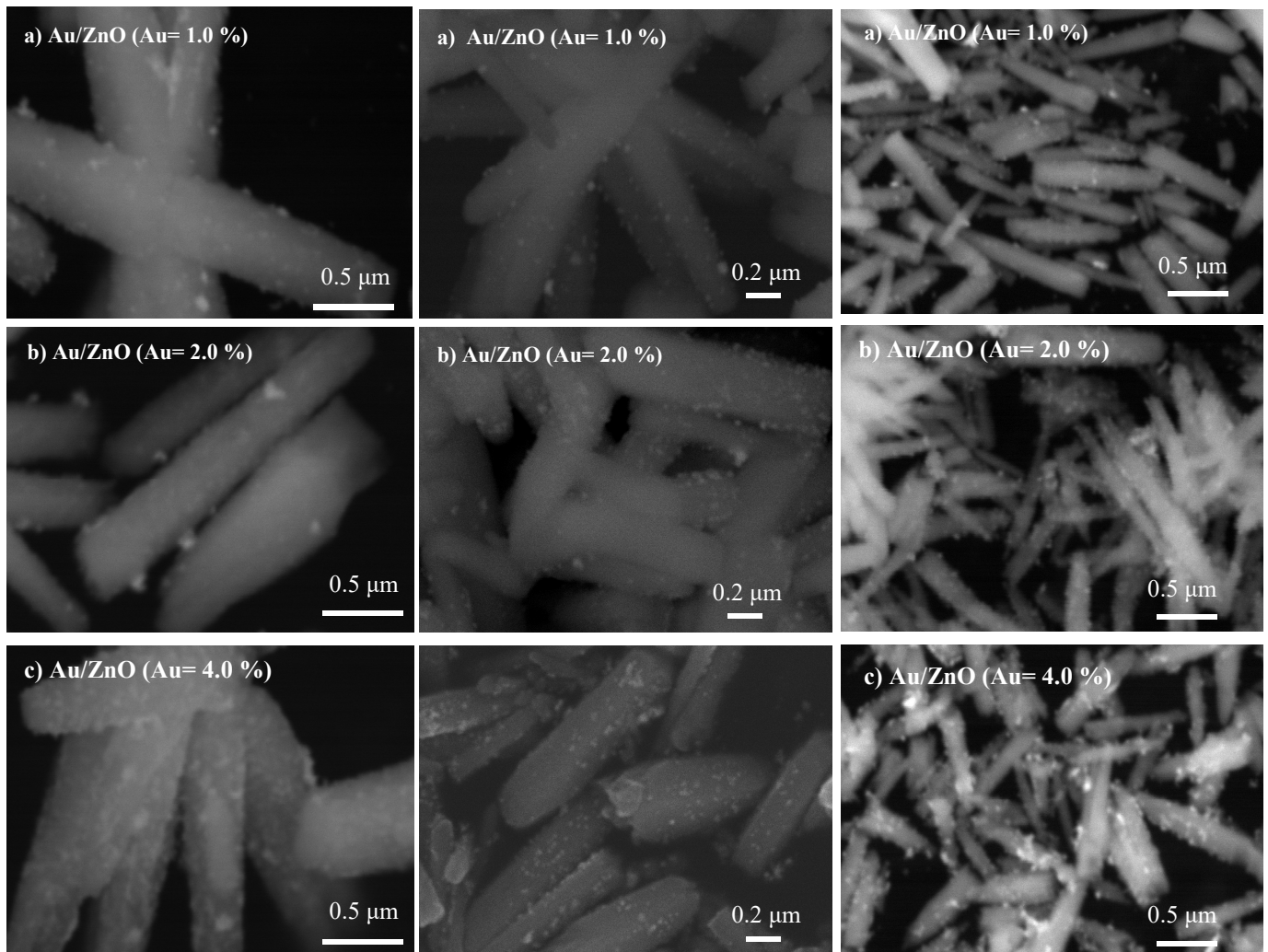


Figura 25. Imágenes típicas SEM a mayores magnificaciones de los nanocomposites Au/ZnO fabricados por diferentes tiempos de funcionalización y con diferentes porcentajes molares de oro. Las imágenes de la columna izquierda son para las muestras de microrrodillos de ZnO que se funcionalizaron durante 1 hora, las de columna central corresponden a las muestras fabricadas con 6 horas de funcionalización y las imágenes de columna derecha corresponden a las muestras fabricadas con 12 horas de funcionalización.

En la figura 26 se presentan las imágenes de TEM para los nanocomposites de Au/ZnO funcionalizados durante 6 horas. Se puede observar la formación de nanopartículas de Au de forma esférica en la superficie de los microrrodillos de ZnO. Para determinar el tamaño promedio de las partículas se realizaron mediciones de sus tamaños utilizando las imágenes de TEM. De los histogramas de distribución de tamaño de las partículas para las muestras fabricadas con diferentes porcentajes molares de Au (presentados en la figura 27), se determinaron los tamaños promedios de 21.8 nm, 19.9 nm y 20.5 nm para los

nanocomposites fabricados con 1.0 %, 2.0 % y 4.0 % de Au, respectivamente. En las imágenes tomadas en áreas selectivas de los nanocomposites presentadas en la figura 28, se puede observar que las nanopartículas de Au en las muestras se encuentran embebidas en la superficie de los microrrodillos de ZnO.

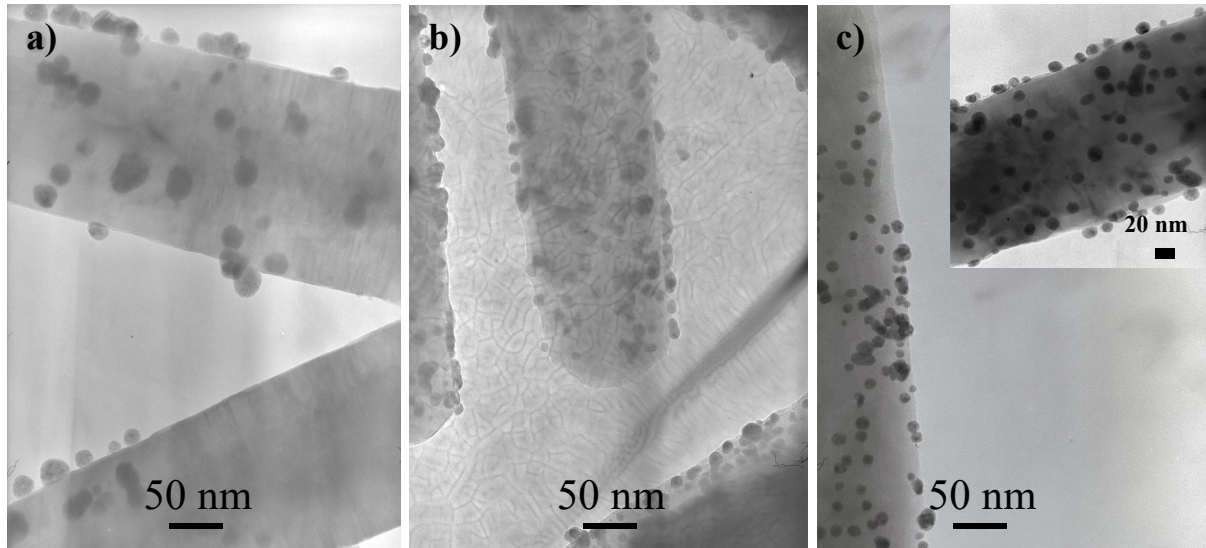


Figura 26. Imágenes típicas TEM de los nanocomposites de Au/ZnO fabricados con diferentes porcentajes nominales de Au: a) Au = 1.0 %, b) Au = 2.0 % y c) Au = 4.0 %. En el recuadro se observa una gran cantidad de nanopartículas de oro decorando la superficie de un microrrodillo de ZnO.

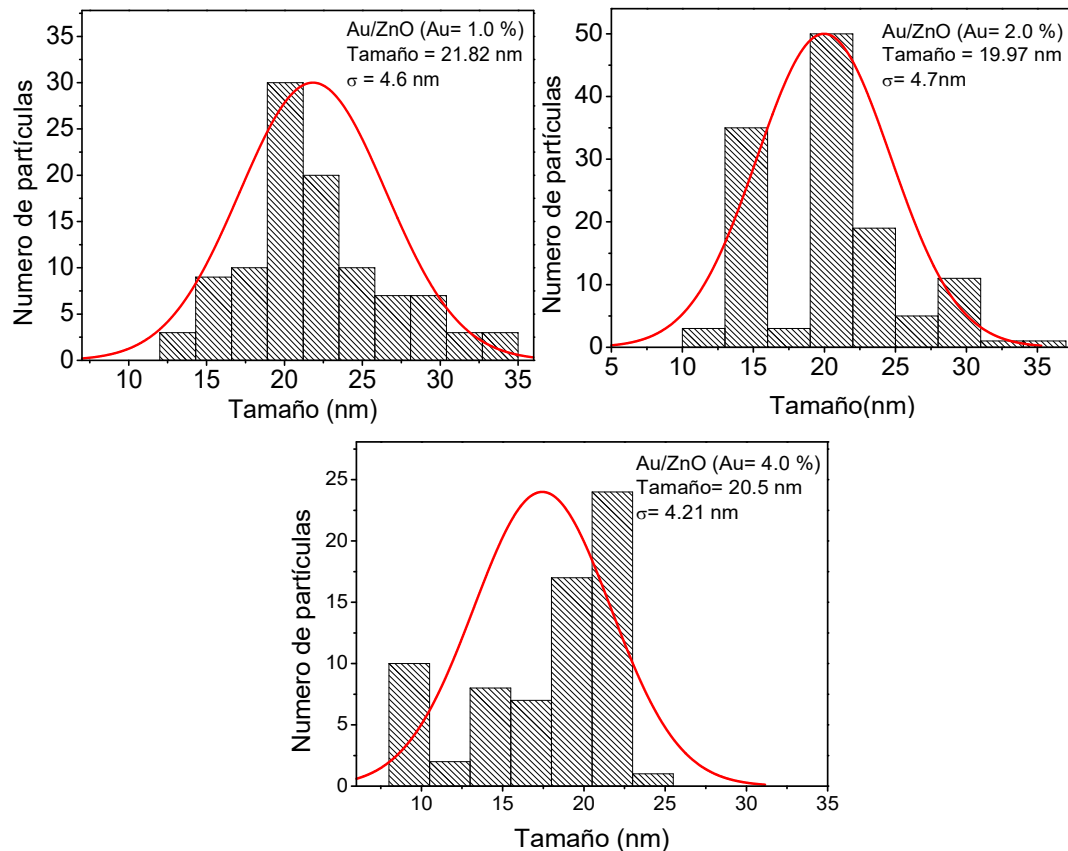


Figura 27. Histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas de oro formadas en la superficie de los microrrodillos de ZnO.

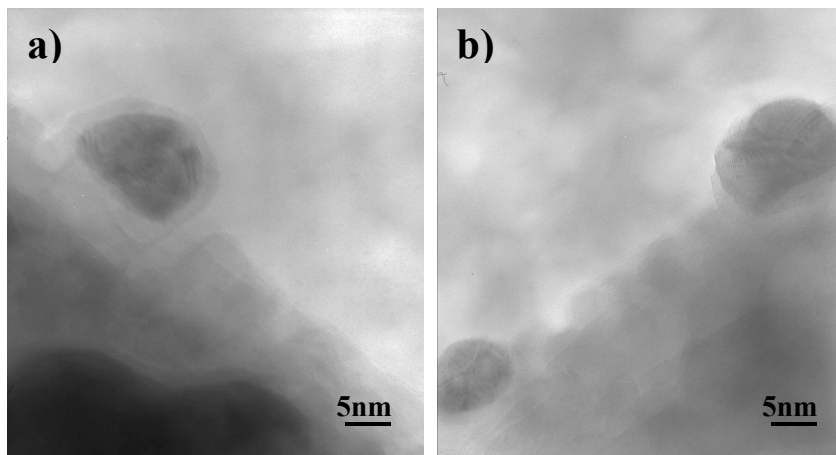


Figura 28. Imágenes típicas TEM a mayores ampliaciones de los nanocomposites de Au/ZnO a) Au = 1.0 % y b) Au = 2.0 %. Se puede observar la formación de nanopartículas de Au embebidas en la superficie de los microrrodillos.

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de ZnO y Au/ZnO funcionalizados durante 1 hora y 12 horas se muestran en la figura 29. Se observa la

aparición de varios picos de difracción para la muestra ZnO, los cuales corresponden al ZnO en fase hexagonal wurzita. Todos los picos fueron indexados de acuerdo a la ficha JCPDS No. 36-1451. El patrón de difracción consta de picos intensos y bien definidos, lo que sugiere una buena cristalinidad de los microrrodillos.

Los patrones de difracción de los nanocomposites de Au/ZnO presentan además de los picos asociados al ZnO, 3 picos anchos, que corresponden a los planos (111), (200), y (220) de oro cristalino (ficha JCPDS No. 04-9748) en fase cúbica centrada en las caras (*fcc*). Se puede observar que conforme se incrementa el porcentaje molar de oro (1.0 %, 2.0 % y 4.0 %) y el tiempo de funcionalización, la intensidad de estos picos se incrementa, lo cual sugiere la presencia de una mayor cantidad de nanopartículas de oro sobre la superficie de los microrrodillos de ZnO.

El tamaño promedio de los cristalitos (*b*) de ZnO en los nanocomposites de Au/ZnO (funcionalizados 6 horas) se calculó a partir de la relación de Scherrer [88] (ec. 22), tomando en cuenta los tres picos más intensos del ZnO ((100), (002) y (101)) y haciendo un promedio de los valores obtenidos (ver apéndice 1). Por otro lado, el tamaño promedio de los cristalitos de las nanopartículas de oro en los composites fue estimado utilizando la misma relación considerando solo el pico más intenso (111) del oro.

$$b = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{ec. 22}),$$

donde:

$k = 0.9$ ó 1 son valores que dependen de la forma de los cristalitos,

β = ancho medio a la mitad de la máxima intensidad del pico (FWHM),

λ = longitud de onda de la radiación incidente, y

θ = ángulo de Bragg.

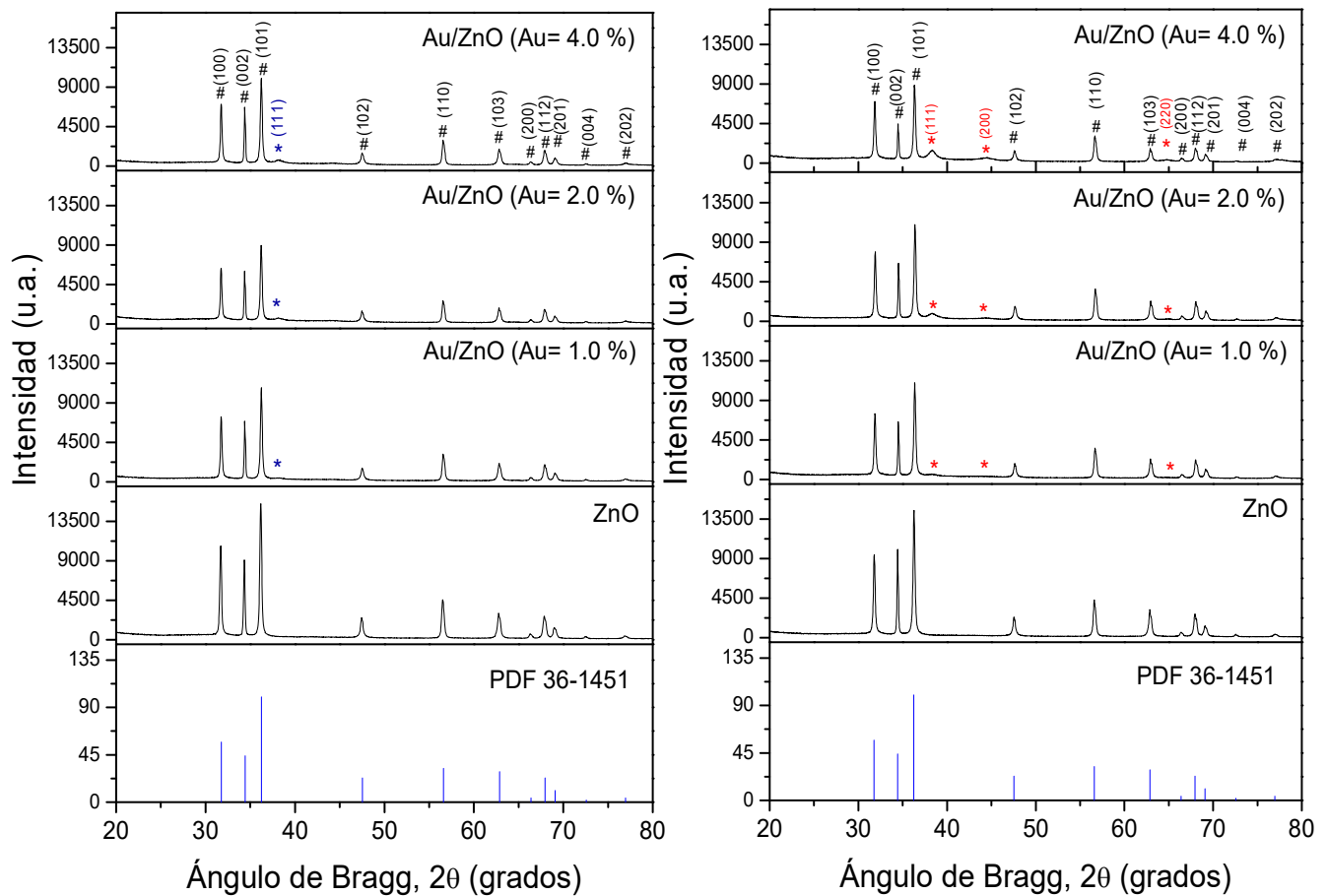


Figura 29. Patrones de DRX de los microrrodillos de ZnO y nanocomposites Au/ZnO con diferente contenidos de Au funcionalizados por a) 1 hora y b) 12 horas. Los picos de difracción marcados con # corresponden a los planos del ZnO y los marcados con * corresponden a los planos del Au.

En la tabla 6 se presentan los valores del tamaño promedio de cristalito del ZnO y el Au en las muestras. Los resultados obtenidos muestran un aumento en el tamaño de cristalito de las nanopartículas de oro conforme se aumenta su porcentaje nominal en la mezcla de reacción, sin un cambio significativo en sus tamaños calculados por las mediciones de TEM. Por otro lado, el tamaño promedio de los cristalitos de ZnO en las muestras no cambia significativamente (~39 nm). El proceso de crecimiento de nanopartículas de Au utilizando el citrato de sodio como agente reductor incluye tres etapas: la primera es la formación rápida del núcleo; debida a la coalescencia o por el proceso de crecimiento propuesto por Ostwald (*Ostwald ripening*), que consiste en la

formación de partículas de mayor tamaño a expensas de partículas más pequeñas. La segunda etapa es el crecimiento controlado de las partículas a partir del precursor y finalmente el consumo de los iones de Au^{3+} restantes, que son responsables de un rápido incremento del tamaño de las partículas [101].

En un proceso convencional de calentamiento, las tres etapas se completan en un tiempo de alrededor de 50 minutos para una temperatura de síntesis de 75°C . Sin embargo, en el caso del calentamiento asistido por microondas (como en el caso actual), la velocidad de calentamiento es más rápida y la temperatura de síntesis es de aproximadamente 95°C ; por lo que tanto el proceso de crecimiento como la síntesis ocurren rápidamente. Cuando se incrementa la cantidad de precursor de oro (iones de Au^{3+}), el rápido calentamiento por las microondas ocasiona una nucleación rápida de los iones reducidos, lo que incrementa el número de nanopartículas de oro en la superficie de ZnO a través de un consumo rápido de los iones de oro (Au^{3+}), sin afectar significativamente el tamaño final de las nanopartícula.

Tabla 6. Tamaño promedio de los cristalitas en el ZnO y Au/ZnO.

muestra	Tamaño de los cristalitas de ZnO (nm)	Tamaño de los cristalitas de Au (nm)
ZnO	39.0	-----
Au/ZnO (Au = 1.0 %)	39.0	3.3
Au/ZnO (Au= 2.0 %)	38.9	4.7
Au/ZnO (Au= 4.0 %)	38.9	8.4

3.3 Caracterización óptica de los nanocomposites de Au/ZnO

En la figura 30 se presentan los espectros FT-IR del ZnO funcionalizado por diferentes tiempos. El ZnO sin funcionalizar (figura 30a) presenta dos bandas, ubicadas

alrededor de 2350 cm^{-1} y 530 cm^{-1} . La primera corresponde a la vibración de tensión asimétrica (*stretching vibration*) del enlace $\text{C}=\text{O}=\text{C}$ de la molécula de CO_2 presente en la atmosfera [102], la segunda fue atribuida al modo de vibración de tensión del enlace $\text{Zn}-\text{O}$ [103,104]. El espectro de FT-IR del ZnO funcionalizado durante 12 horas (figura 30c) presenta bandas localizadas en 714 , 901 , 1393 , 1557 y 3400 cm^{-1} , además de la banda correspondiente al ZnO . Las bandas localizadas en 1557 cm^{-1} y 1393 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones de tensión asimétricas (v_{as}) y simétricas (v_{s}) del grupo carboxilo (COO^-) del citrato de sodio [105]. Varios autores han considerado la magnitud de la separación (Δ) de estos dos modos como una medida para determinar la estructura de coordinación del citrato de sodio. De manera general, para un ligando monodentado, el valor de Δ es mayor de 200 cm^{-1} . Para los valores de $\Delta < 110\text{ cm}^{-1}$ se espera un ligando bidentado y finalmente para los valores Δ entre 140 y 200 cm^{-1} [106,107] se espera una configuración tipo puente del agente quelante.

En el espectro del ZnO funcionalizado con citrato de sodio durante 12 horas, la magnitud del desplazamiento Δ entre los modos simétrico y asimétrico del grupo carboxilo es de 164 cm^{-1} , lo cual indica que la configuración del ligando en el ZnO es tipo puente. Las bandas localizadas en 901 cm^{-1} y 714 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones del enlace $\text{C}-\text{C}$ y a vibraciones de balanceo (*rocking vibrations*) de los grupos CH_2 del citrato de sodio, respectivamente [108].

Finalmente, la banda ancha localizada en 3400 cm^{-1} se asignó al modo de vibración de tensión del enlace $\text{O}-\text{H}$ de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie, del ZnO [109]. El espectro FT-IR del ZnO funcionalizado durante una hora no presenta bandas asociadas con vibraciones del enlace $\text{C}-\text{C}$ y de los grupos COO^- , lo cual indica que el tiempo de funcionalización fue insuficiente. Por otro lado, la intensidad de estas bandas presentes en la muestra funcionalizada durante 12 horas indica que el tiempo fue excesivo. Por las observaciones anteriores, consideramos un tiempo de 6 horas como el óptimo para el proceso de funcionalización de la superficie de ZnO .

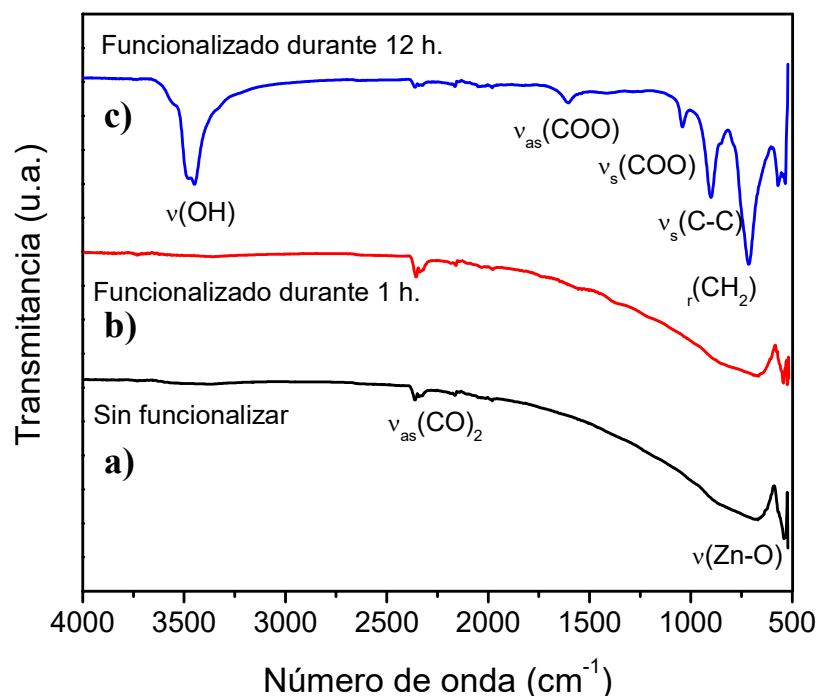


Figura 30. Espectros FT-IR del ZnO: a) sin funcionalizar, b) funcionalizado durante 1 hora y c) funcionalizado durante 12 horas.

Con base en los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo, se propone el mecanismo de funcionalización de la superficie del ZnO y el crecimiento de nanopartículas de oro en su superficie como se presenta a continuación. El proceso de funcionalización ocurre en dos etapas: la primera consiste en la ionización del citrato de sodio en medio acuoso (ec. 23); la segunda es la funcionalización de la superficie del ZnO por medio de la coordinación entre los átomos de Zn (del ZnO) y los grupos carboxilo del citrato de sodio en una configuración tipo puente (ec. 24).

La formación de nanopartículas de oro se debe a la reducción de los iones de oro a átomos (Au^0) por el citrato de sodio [110,111]. En el primer paso de reducción, el citrato de sodio es oxidado a dicarboxi acetona (ec. 25), el segundo paso es la reducción de la sal áurica a sal aurosa (ec. 26). El ion Au^{3+} es reducido en solución por el citrato a Au^+ , el cual forma un complejo con la molécula de dicarboxi acetona (figura 31). Este complejo sufre una reacción de desproporción, es decir, tres moléculas de AuCl formarán Au^0 y AuCl_3 (ec. 27). Los átomos neutros absorben Au^+ y, por estar coordinados con la dicarboxi acetona, forman agregados. Cuando se unen cierto número de agregados, se forma un núcleo de

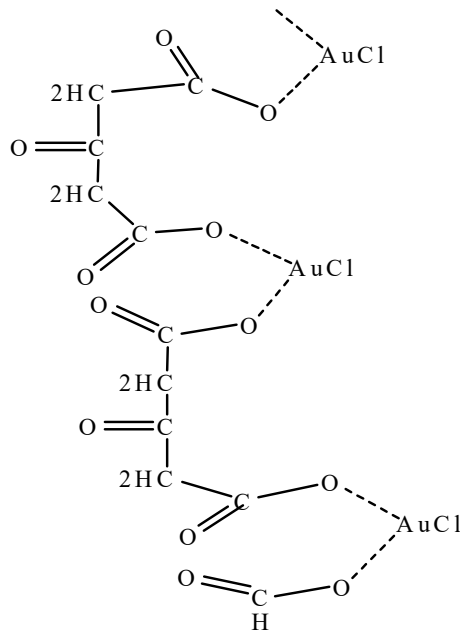


Figura 31. Complejo formado entre la dicarboxi acetona y el cloruro de oro [111].

Se estudió el efecto de las nanopartículas de oro en las propiedades ópticas del ZnO mediante espectroscopias micro-Raman y fotoluminiscencia. Ya que el ZnO cristaliza en estructura tipo wurzita con dos unidades fórmula por cada celda unitaria, la teoría de grupos predice la presencia de 6 modos fonónicos en el punto Γ de la primera zona de Brillouin, como se mencionó en el capítulo I. Los espectros micro-Raman de los microrrodillos de ZnO y los nanocomposites Au/ZnO fabricados con diferentes porcentajes molares de oro con un tiempo de funcionalización de 12 horas se muestran en la figura 32.

El espectro micro-Raman para los microrrodillos de ZnO presentó 5 picos, ubicados en 204, 331, 379, 439 y 580 cm^{-1} . El pico alrededor de 439 cm^{-1} se asignó al modo E_2 (*high*) característico del ZnO en fase wurzita, que corresponde a la vibración de la subred de átomos de oxígeno en el ZnO. Los picos alrededor de 379 y 580 cm^{-1} corresponden a los modos $A_1(\text{TO})$ y $E_1(\text{LO})$, respectivamente. Este último pico se asocia a defectos como: vacancias de oxígeno, zinc intersticial o sus complejos en ZnO [113,114]. Finalmente, los picos ubicados en 204 cm^{-1} y 331 cm^{-1} son atribuidos a los procesos multifonónicos en la red ZnO y asignados a los modos $2E_2$ y $(E_{2H} - E_{2L})$, respectivamente. Los espectros micro-Raman para los nanocomposites de Au/ZnO presentan 10 bandas en 264, 550, 318, 375, 676, 731, 830, 928, 1014 y 1159 cm^{-1} . Las bandas ubicadas en 264 y 550 cm^{-1} se han reportado como modos silenciosos en el ZnO [115]. Las bandas en 676, 731, 830, 928,

1014 y 1159 cm^{-1} se asocian a la dicarboxi acetona producida por la oxidación del citrato de sodio [116].

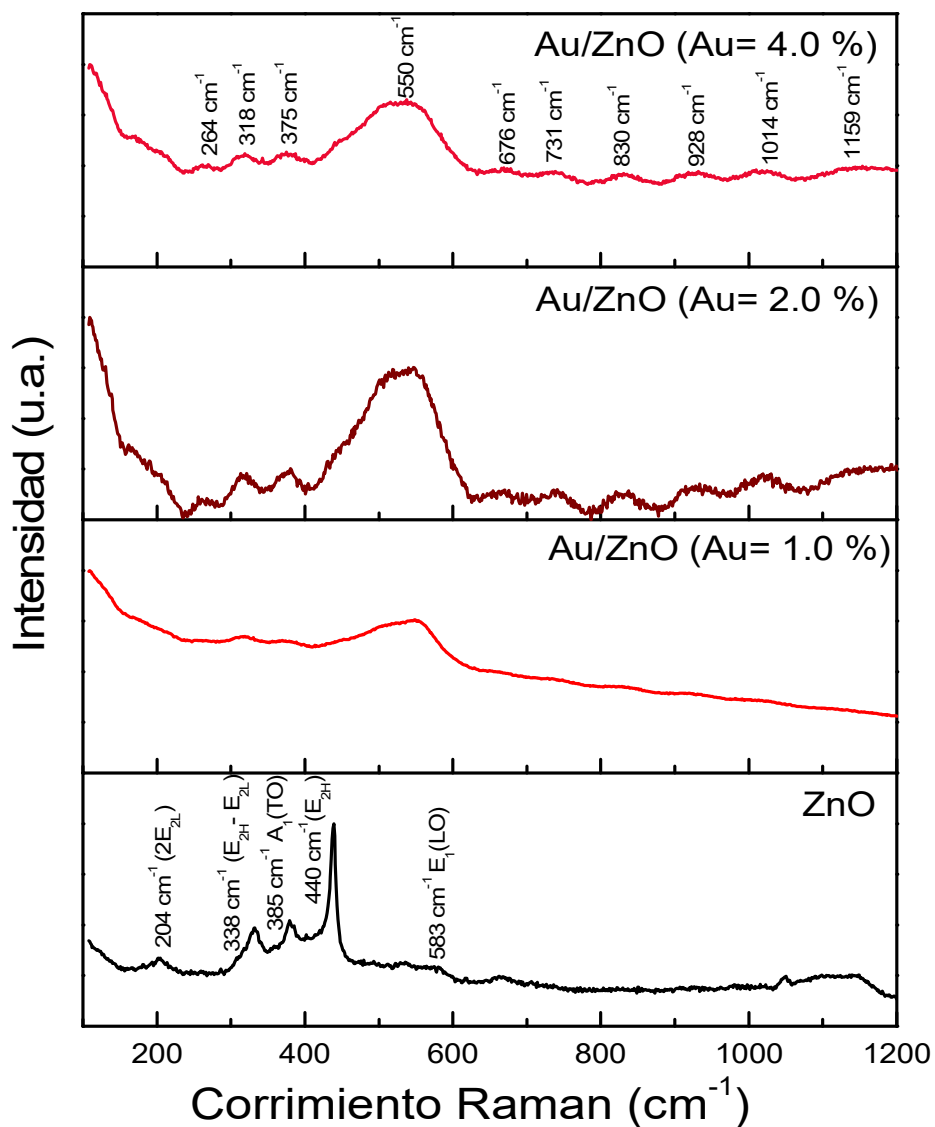


Figura 32. Espectros micro-Raman del ZnO y los nanocomposites Au/ZnO funcionalizados durante 12 horas.

La figura 33 muestra los espectros micro-Raman del ZnO y de los nanocomposites de Au/ZnO funcionalizados durante 6 horas. Se observa la aparición de una banda ancha y asimétrica localizada en 550 cm^{-1} , que ha sido atribuida al modo silencioso del ZnO mencionado anteriormente. No se encontraron bandas atribuidas al citrato o dicarboxi acetona en estas muestras. Para conocer los componentes de la banda localizada en

550 cm^{-1} se realizó una deconvolución Gaussiana (figura 32b), y el resultado de la deconvolución muestra que esta banda está compuesta por dos sub-bandas con máximos en 520 y 560 cm^{-1} . Estas dos componentes (sub-bandas) se asignaron a los modos silenciosos $2B_2$ (*low*) y B_1 (*high*), respectivamente [37,115]. En general, se consideran dos mecanismos que originan los modos silenciosos en un semiconductor cristalino: la dispersión Raman activada por desorden (DARS por sus siglas en inglés, *disorder activated Raman scattering*) y vibraciones locales de la red [117]. El primero lo ocasiona el rompimiento de la simetría de traslación de la red debido a los defectos, impurezas y dopantes. Cuando el material es dopado, los dopantes pueden inducir desorden topológico y estructural. El segundo mecanismo se atribuye a defectos intrínsecos de la red del ZnO [118,119].

Además de la aparición de los modos silenciosos $2B_2$ (*low*) y B_1 (*high*) del ZnO, se observa un desplazamiento de estos modos hacia menores números de onda conforme aumenta el porcentaje nominal de oro, lo cual posiblemente se debe a las deformaciones (generación de un mayor desorden) en la red del ZnO por la interacción de las nanopartículas de Au en su superficie.

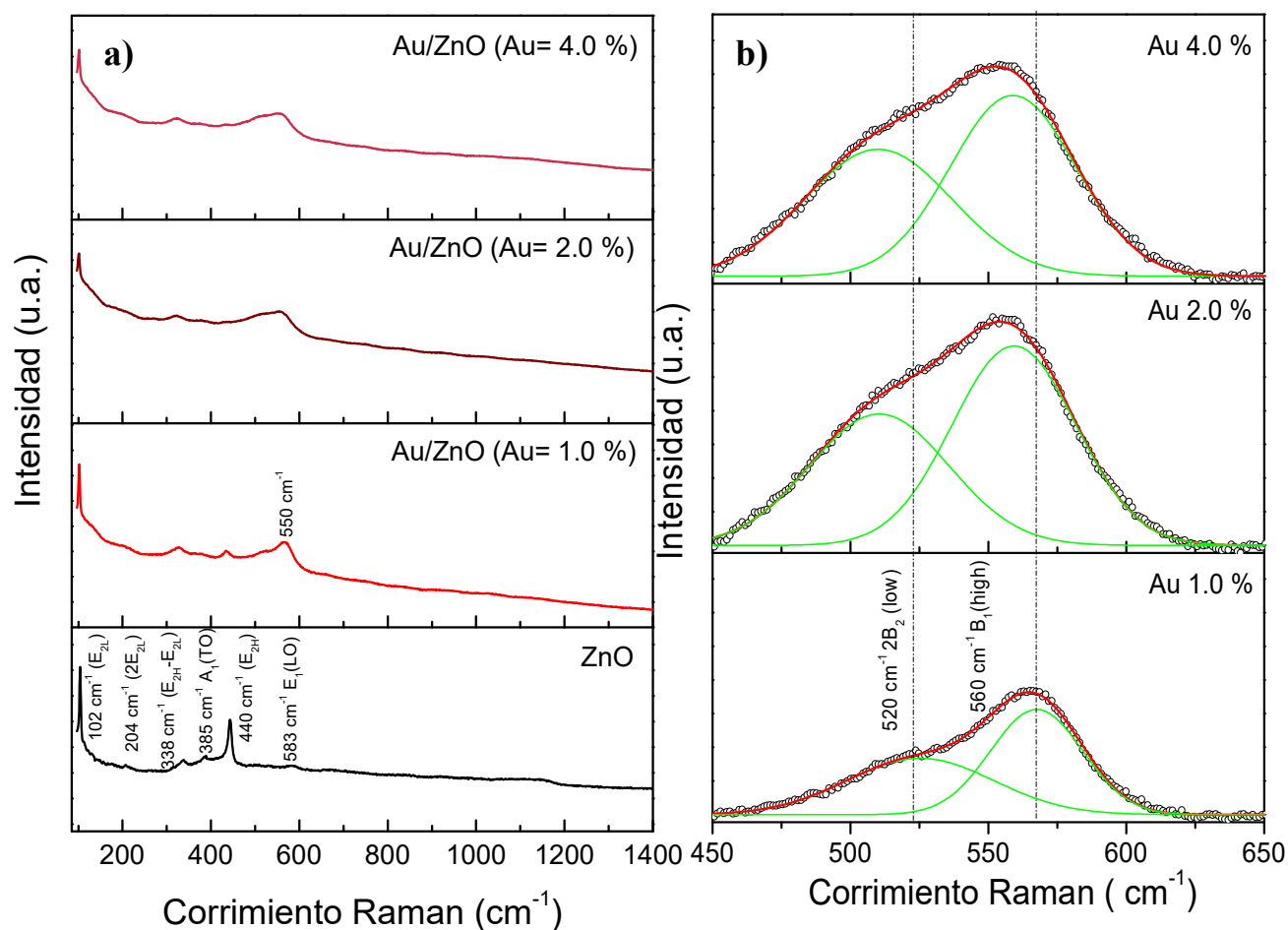


Figura 33. Espectros micro-Raman a) del ZnO y los nanocomposites Au/ZnO funcionalizados durante 6 horas y b) Deconvolución Gaussiana del modo silencioso ubicado a 550 cm⁻¹.

En la figura 34 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de ZnO y los nanocomposites de Au/ZnO fabricados a diferentes tiempos de funcionalización. Los espectros PL de todas las muestras, en general, presentan dos bandas de emisión localizadas en 385 nm y 585 nm. La primera banda (emisión ultravioleta) se asigna a la transición cerca del borde de banda en el ZnO [120]. La banda en 585 nm comúnmente se asigna a la emisión visible del ZnO, y es asociada a la recombinación de huecos fotogenerados con los portadores de carga ionizados en los defectos intrínsecos, como vacancias de oxígeno, zinc intersticial e impurezas [121-124].

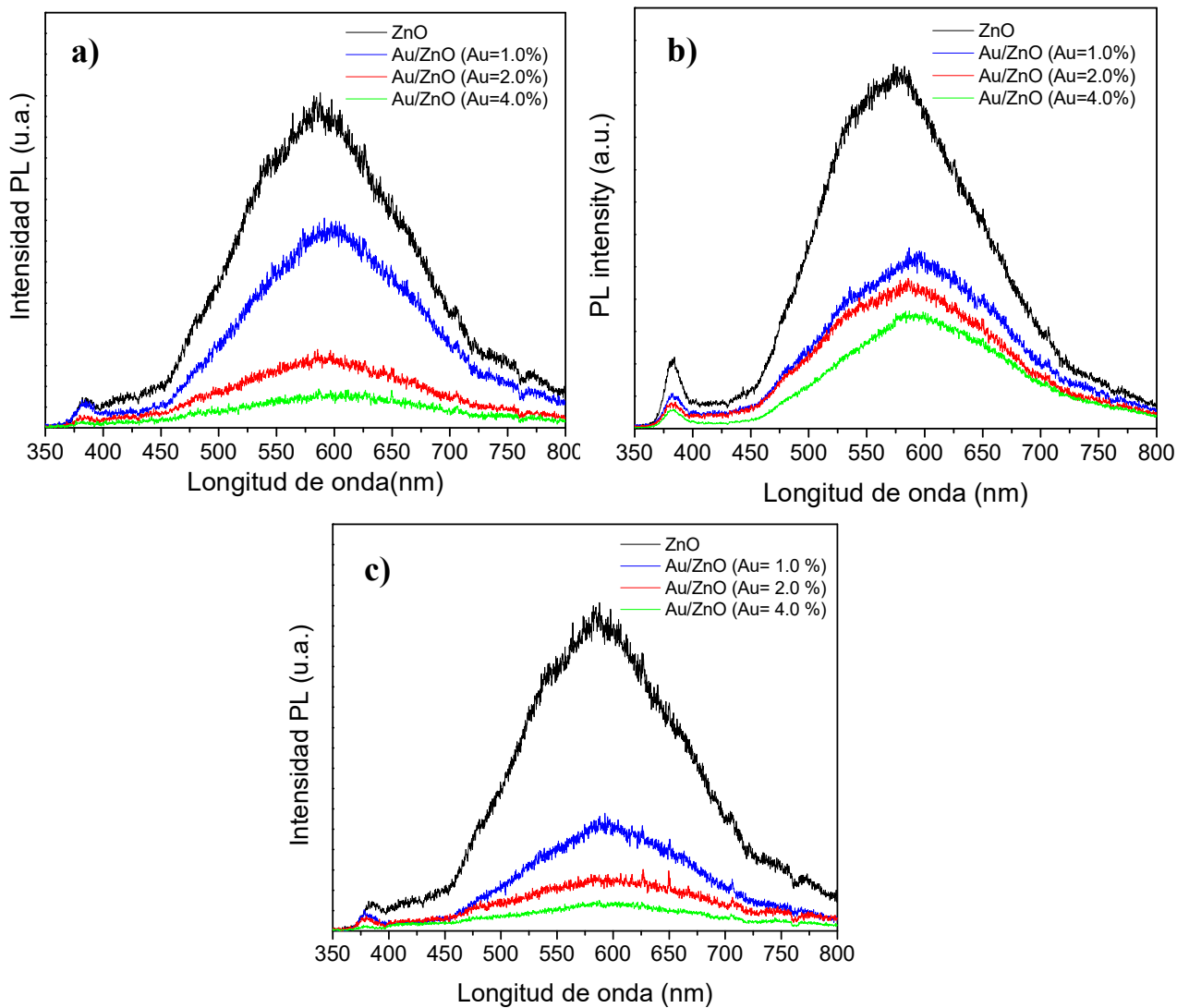


Figura 34. Espectros de fotoluminiscencia del ZnO y los nanocomposites de Au/ZnO funcionalizados a distintos tiempos: a) durante 1 hora, b) durante 6 horas y c) durante 12 horas.

Los espectros de fotoluminiscencia para los nanocomposites de Au/ZnO son similares al ZnO, sin embargo, presentan una disminución en la intensidad (*quenching*, en inglés) de las bandas en 385 nm y 585 nm debido a la presencia de nanopartículas de oro en la superficie del ZnO.

El fenómeno de *quenching* ya ha sido reportado para puntos cuánticos de CdSe/Au en medio acuoso. El apagamiento de la emisión fotoluminiscente se explicó con base en los procesos de transferencia de electrones de los orbitales por abajo del nivel de Fermi del Au hacia huecos en niveles profundos de los puntos cuánticos del CdSe [125]. Para los

nanocomposites de ZnO/Ag₂O, se observó que los fenómenos como el aumento y apagamiento de emisión PL se producían conforme el número de partículas de Ag₂O se incrementaba en la superficie del ZnO. El mecanismo de aumento de esta emisión se explica considerando la interacción entre las partículas de Ag₂O y los defectos superficiales de la matriz (ZnO). Se considera que la interacción entre las nanopartículas de Ag₂O y la matriz ZnO cambia la estructura local de los defectos, disminuyendo la actividad de los niveles profundos, lo que permite que un mayor número de electrones de la banda de conducción se recombinen con los huecos en la banda de valencia, incrementando así la emisión excitónica. Por otro lado, cuando el número de nanopartículas de Ag₂O se incrementa en la superficie del ZnO, la intensidad de la emisión excitónica disminuye, debido a que un mayor número de electrones fotogenerados son atrapados por las nanopartículas de Ag₂O [126].

En el caso de los semiconductores como el ZnO, cuando son excitados por fotones con una energía igual o mayor que su energía de ancho de banda, los electrones en la banda de valencia (BV) son promovidos a la banda de conducción (BC), creando pares electrón-hueco. Sin embargo, la presencia de las partículas metálicas (nanopartículas) sobre la superficie de ZnO puede alterar su mecanismo de emisión a través de diferentes procesos. Por ejemplo, Lakowicz [127] explica que la resonancia de plasmón superficial (SPR, *surface plasmon resonance*, por sus siglas en inglés) de las nanopartículas metálicas puede aumentar la emisión fotoluminiscente, mientras que la absorción de plasmón superficial puede causar un apagamiento. De acuerdo a esta observación, el aumento en la emisión fotoluminiscente ocurre en superficies metálicas rugosas o en nanopartículas de tamaños grandes. El apagamiento de la emisión PL ocurre en superficies suavizadas o partículas metálicas de tamaños pequeños.

Zhou y colaboradores [128] proponen que el efecto de la dispersión de resonancia de plasmón ocurre solo cuando la energía SPR de las nanopartículas metálicas es mayor o cercana a la energía de ancho de banda del semiconductor, por lo que el aumento o disminución de la emisión fotoluminiscente puede ocurrir de acuerdo a la naturaleza de los procesos de transferencia de los electrones entre las nanopartículas metálicas y el semiconductor. La emisión fotoluminiscente, en particular la cercana al borde de banda,

puede aumentar debido a la transferencia de electrones de las nanopartículas metálicas al semiconductor, o puede disminuir debido a la transferencia de electrones del semiconductor a las partículas metálicas.

La transferencia de electrones entre el semiconductor y las nanopartículas metálicas se lleva a cabo cuando están en contacto directo. La dirección de la transferencia de electrones entre ellos depende de la estructura de bandas del semiconductor y el metal, así como también de sus estados energéticos. En este caso, y considerando los valores de las funciones de trabajo para el ZnO y el Au de 5.4 eV y 5.1 eV respectivamente [129], en la figura 35 proponemos un esquema de la estructura de bandas para el nanocomposite Au/ZnO (unión Au y ZnO). Debido al valor alto de la función de trabajo del ZnO, su nivel de Fermi está por debajo del nivel Fermi del oro. La transferencia inicial de los electrones entre las nanopartículas de Au y el ZnO produce una flexión en las bandas (*band bending*, en inglés). La irradiación de los nanocomposites por medio del láser He-Cd excita los electrones libres de las nanopartículas de Au a un estado con mayor energía, que está por encima de la banda de conducción del ZnO, por lo que estos electrones se transferirán a la banda de conducción del ZnO. Los electrones transferidos podrán ser transmitidos nuevamente al nivel de Fermi de las nanopartículas de Au, situado por debajo de la banda de conducción del ZnO. Este fenómeno producirá la disminución de la emisión cerca del borde de banda del ZnO.

En el caso de la emisión visible, la disminución de ésta puede ser debida a la transferencia de electrones que se dan entre los niveles de defectos del semiconductor que están por encima del nivel de Fermi del metal. Es decir, existe también una transferencia de electrones de los niveles de defectos hacia el nivel de Fermi del metal, que resulta en una disminución en la emisión visible. Observaciones similares también las reportaron Li y colaboradores [130]. En este caso, como el tamaño promedio de las nanopartículas de oro es menor que 21 nm, se espera que el proceso de absorción domine sobre el proceso de dispersión, de acuerdo con el modelo propuesto por Lakowitz. Por lo tanto, se espera un apagamiento en la emisión luminiscente, como se corrobora con los resultados experimentales.

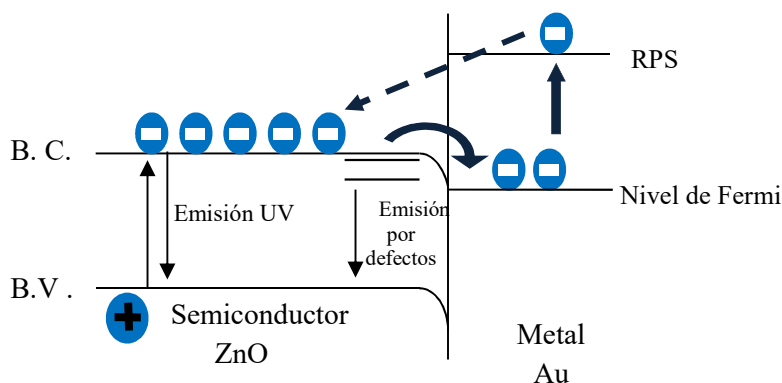


Figura 35. Representación esquemática del proceso de apagamiento fotoluminiscente del ZnO debido a la presencia de nanopartículas de Au en su superficie.

3.4 Caracterización morfológica de los nanocomposites de Ag/ZnO

La caracterización morfológica de los nanocomposites de Ag/ZnO se llevó a cabo utilizando las mismas técnicas que se emplearon para la caracterización de los nanocomposites de Au/ZnO.

En la figura 36 se presentan las imágenes típicas SEM de los nanocomposites de Ag/ZnO fabricados con diferentes porcentajes molares nominales de plata. Se puede ver que las estructuras de ZnO tienen una morfología tipo rodillo, y las nanopartículas de Ag de forma cuasi esférica se encuentran en la superficie de microrrodillos de ZnO. Como en el caso de los nanocomposites de Au/ZnO, conforme aumenta el porcentaje molar de la sal metálica y la cantidad de reductor, el número de partículas formadas en la superficie también aumenta. Las imágenes típicas TEM (figura 37) de las muestras corroboran las morfologías observadas por SEM. Los tamaños promedio de las nanopartículas de plata fueron estimados en 39, 51 y 65 nm para los nanocomposites fabricados con 1.0, 2.0, y 4.0 % de Ag, respectivamente. Este incremento en el tamaño de partícula puede deberse a que durante la fabricación de los composites, la concentración del citrato de sodio en la solución de reacción se mantuvo constante, mientras que se varió la concentración molar de nitrato de plata y ácido ascórbico. Es posible que para los nanocomposites fabricados con mayor concentración de nitrato de plata, la concentración del citrato fuera insuficiente para estabilizar las partículas pequeñas que se forman durante el proceso inicial de nucleación.

Ello se debería a que los núcleos formados en la etapa inicial no eran lo suficientemente estables y por lo tanto se agregaron para formar partículas de mayores tamaños durante la etapa del crecimiento. El efecto de insuficiencia del citrato es más prominente para las muestras fabricadas con mayores contenidos de plata (ver la figura 36c), lo cual causó un incremento en el tamaño de las partículas de Ag conforme se incrementaba la concentración de iones de plata en la solución de reacción.

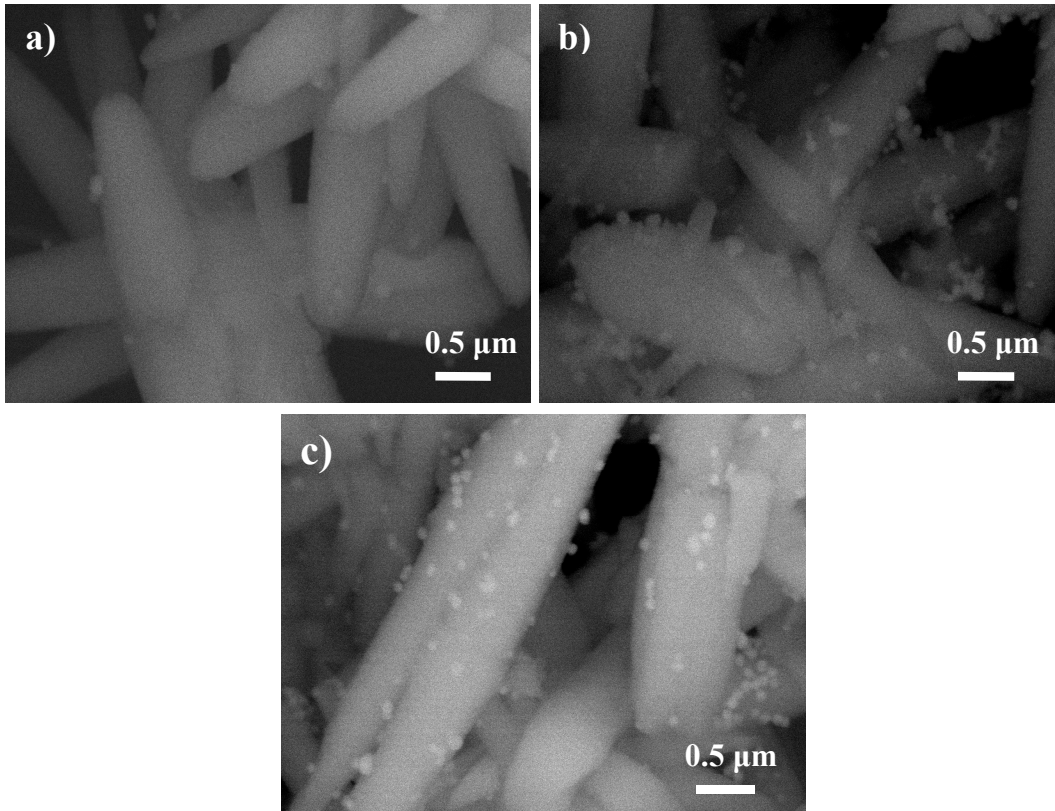


Figura 36. Imágenes típicas SEM de los nanocomposites de Ag/ZnO fabricados con a) 1.0 %, b) 2.0 % y c) 4.0 % molar nominal de plata.

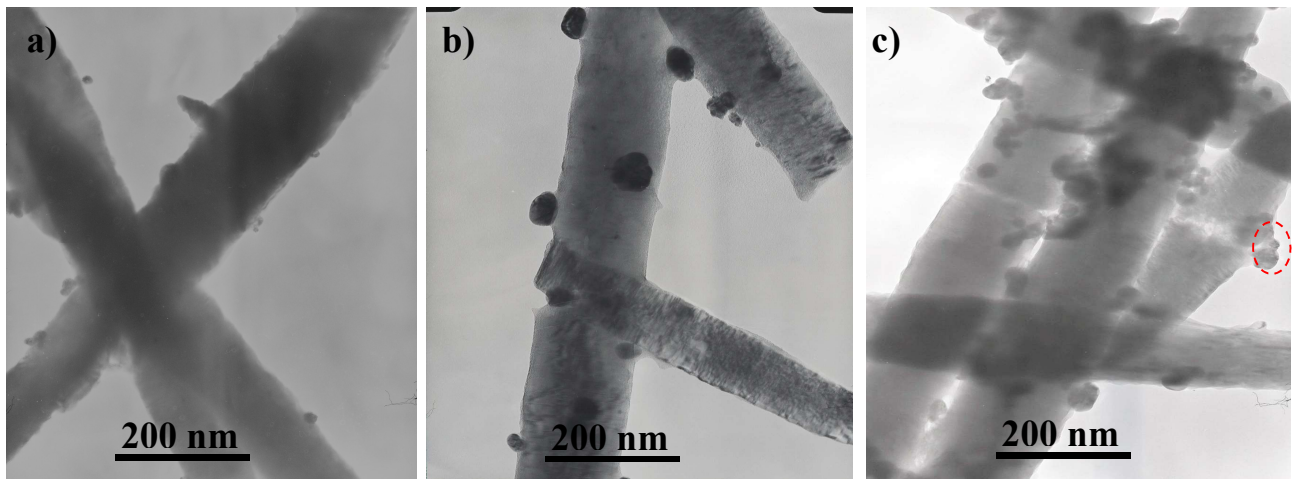


Figura 37. Imágenes típicas TEM de los nanocomposites de Ag/ZnO fabricados con a) 1.0 %, b) 2.0 % y c) 4.0 % molar nominal de plata.

3.5 Caracterización óptica de los nanocomposites de Ag/ZnO

La figura 38 presenta los espectros micro Raman del ZnO y los nanocomposites de Ag/ZnO fabricados con diferentes porcentajes molares (nominales) de plata. En el espectro del ZnO se observa la presencia de los modos fundamentales de vibración característicos de la fase wurtzita del ZnO; por otra parte, los espectros de los nanocomposites de Ag/ZnO presentan bandas ubicadas alrededor de 100 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 765 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} y 1361 cm^{-1} , de las cuales solo la primera corresponde al modo $E_2(\text{low})$ del ZnO. Las bandas restantes corresponden a los modos fundamentales de vibración del ácido ascórbico (tabla 7) [131-133]. En la figura 39 se presenta la estructura de una molécula de ácido ascórbico para visualizar cómo están enlazados sus átomos. Debe recordarse que todos los nanocomposites de Ag/ZnO fueron fabricados funcionalizando los microrrodillos de ZnO con ácido ascórbico durante 6 horas. De los resultados obtenidos se concluye que existe un exceso de ácido ascórbico presente en la superficie del ZnO.

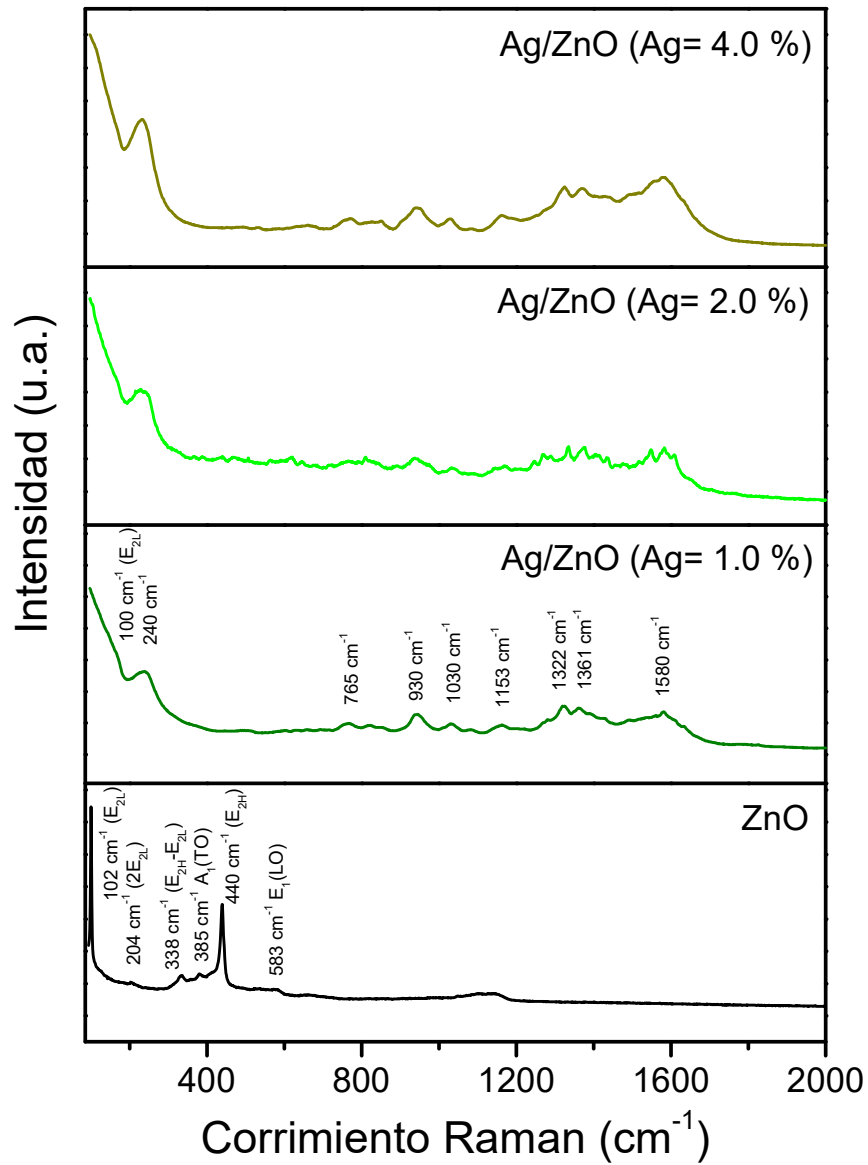


Figura 38. Espectros micro-Raman del ZnO y nanocomposites de Ag/ZnO.

Tabla 7. Modos de vibración activos del ácido ascórbico en el espectro de micro-Raman [129-133].

Frecuencia (cm ⁻¹)	Modo de vibración
240	β (C ₄ -OH)
765	δ (C ₁ -C ₁₂)
930	ν (C ₁₂ -C ₁₆)
1030	ν (C ₁ - C ₅ , C ₃ - C ₄ , C ₁ - O ₂)
1153	ν (C ₅ -OH)
1322	ν (C ₄ -OH)
1361	δ (C-H)

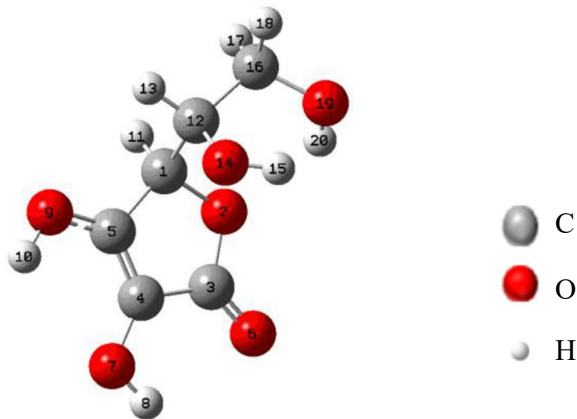


Figura 39. Estructura de una molécula de ácido ascórbico [132].

En la figura 40a se presentan los espectros PL de las muestras de ZnO y los nanocomposites Ag/ZnO. El espectro del ZnO presenta dos bandas, localizadas en 385 nm y 585 nm, como se mencionó anteriormente. La primera banda se asignó a la emisión ultravioleta cerca del borde de banda, mientras que la banda en 585 nm comúnmente se atribuye a la emisión visible del ZnO. Al igual que en el caso anterior (nanocomposites

Au/ZnO), se produce el fenómeno de apagamiento (*quenching* en inglés) de las emisiones PL del ZnO por incorporación de las nanopartículas de Ag en el superficie de los microrrodillos de ZnO. Sin embargo, se observa que el espectro del nanocomposite Ag/ZnO (Ag = 1.0 %) (figura 40b) presenta dos componentes claros en la banda visible con posiciones alrededor de 546 y 600 nm, las cuales se asignaron a las emisiones verde y amarilla, respectivamente. El origen de las emisiones del ZnO en el rango visible es controversial y se proponen diversos mecanismos. Uno de los factores que influye en las características de emisión del ZnO es el método de síntesis utilizado [134].

Existen varias explicaciones del origen de la emisión verde del ZnO, que ha sido atribuida a la presencia de defectos nativos en el ZnO, como vacancias de oxígeno [135]; también ha sido asignada a las transiciones debidas a la recombinación de pares electrón-hueco desde sus niveles donadores (Zn_i o V_{O^+}) a niveles aceptores profundos, como las vacancias de zinc ionizadas (V_{Zn^+}) [136].

El origen de la emisión amarilla ha sido atribuida al oxígeno intersticial (O_i) [137] y a la recombinación radiativa de electrones deslocalizados cercanos a la banda de conducción con un hueco atrapado en un nivel profundo, como en un centro de O_i^- [138]. Con base en las asignaciones reportadas, proponemos que un exceso de ácido ascórbico en la superficie del ZnO probablemente es la causa principal de la aparición de estas dos emisiones. Cuando el ácido ascórbico es oxidado en la superficie del ZnO para la formación de nanopartículas metálicas de plata, se producen grupos carbonilo que se caracterizan por un doble enlace carbono oxígeno. Suponemos que el exceso de oxígeno es responsable de las emisiones visibles encontradas en el espectro de fotoluminiscencia del nanocomposite de Ag/ZnO con Ag = 1.0 %. Sin embargo, para los nanocomposites con mayor porcentaje molar nominal de plata ya no se observan las emisiones verde y amarilla, probablemente un aumento en el número de nanopartículas metálicas de plata favorece el fenómeno de apagamiento sobre la aparición de estas dos emisiones.

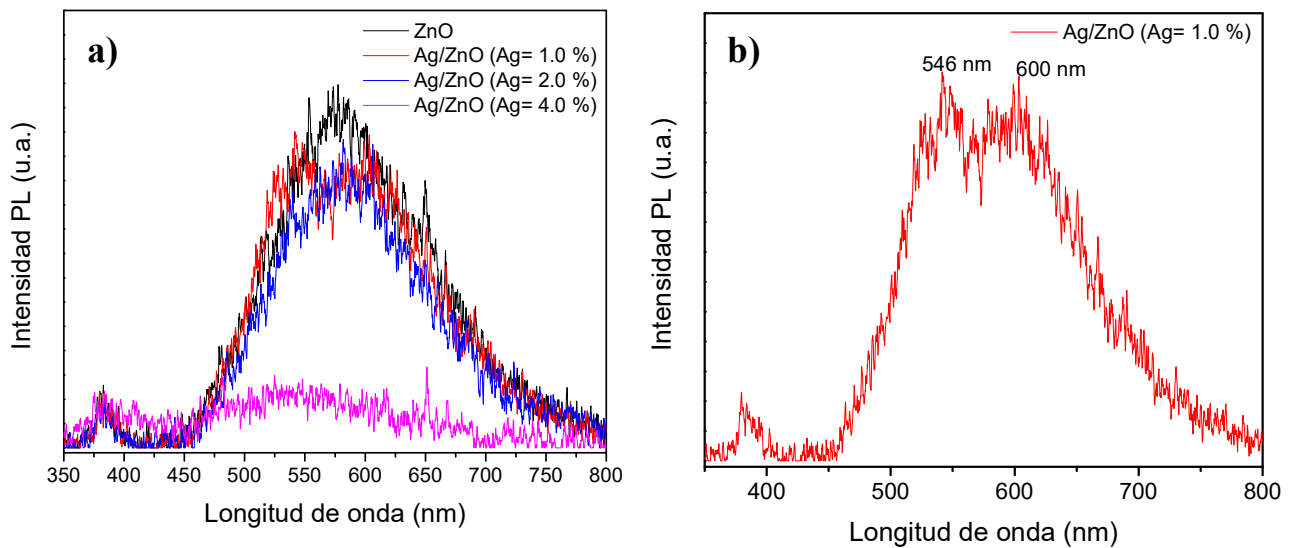


Figura 40. Espectros de fotoluminiscencia a) del ZnO y b) los nanocomposites de Ag/ZnO.

3.6 Fotodegradación de Rodamina 6G (R6G) utilizando nanocomposites de Au/ZnO como catalizadores.

Las pruebas de fotocatalisis se realizaron en condiciones atmosféricas bajo flujo de aire. Se utilizó 50 mg de catalizador (ZnO o nanocomposites de ZnO/Au), que se dispersó en 50 ml de una solución acuosa de Rodamina 6G con una concentración de 10 ppm. El tiempo de fotodegradación fue de 460 minutos y la toma de espectros fue de cada 20 minutos. Las pruebas de fotólisis de Rodamina 6G se realizaron bajo las mismas condiciones. En la figura 41 se muestra el arreglo experimental que se utilizó para la fotodegradación de Rodamina 6G.



Figura 41. Arreglo experimental utilizado para estudiar el proceso de fotodegradación de Rodamina 6G: a) espectrofotómetro, b) Toma de espectros en oscuro c) lámpara de mercurio.

3.6.1. Obtención de la curva de calibración para la Rodamina 6G

Con el objetivo de conocer los cambios en la concentración de Rodamina 6G durante el proceso de fotodegradación, se obtuvo la curva de calibración del contaminante a degradar (R6G). Se prepararon alícuotas de R6G con concentraciones conocidas (en ppm) y se tomaron sus espectros de absorción en la oscuridad. De estas curvas, se obtuvieron los valores máximos de la absorbancia, tomando como referencia el pico de absorción más intenso de la R6G en el rango visible (526 nm). Estos valores se graficaron contra la concentración conocida de Rodamina 6G en ppm, como se presenta en la figura 42.

Finalmente, se realizó un ajuste lineal de los valores experimentales de absorción para generar una curva de calibración que se utilizará para la estimación de la concentración de Rodamina 6G en una solución acuosa durante su fotocátalisis.

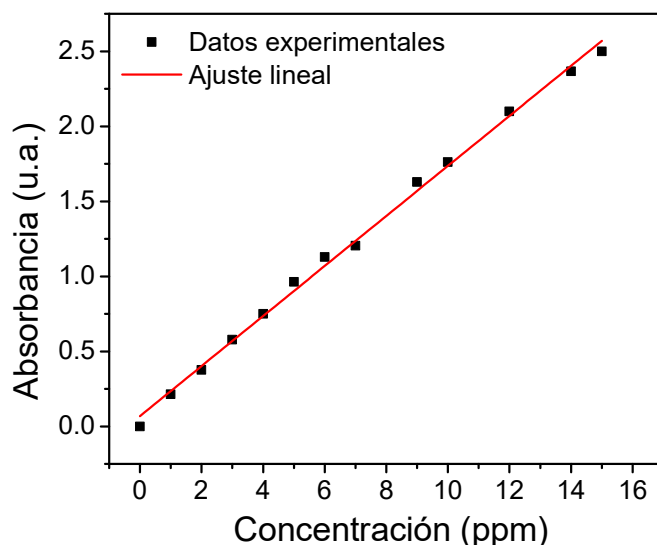


Figura 42. Curva de calibración de la Rodamina 6 G.

3.6.2 Fotocatálisis de Rodamina 6G

La actividad fotocatalítica del ZnO y los nanocomposites de Au/ZnO fue monitoreada *in situ*. La prueba de fotólisis de Rodamina 6G se presenta en la figura 43a. La Rodamina 6G presenta 3 bandas de absorción, ubicadas en 247 nm, 275 nm y 526 nm. La banda ubicada en 526 se asigna a la absorción de los anillos aromáticos conectados por grupos azo, los cuales son responsables del color de la Rodamina 6G. Las bandas ubicadas en 247 nm y 275 nm se asignan a la absorción de las cadenas tipo benceno y naftaleno en la R6G [139]. En la prueba de fotólisis que se realizó, no se observa ningún cambio significativo en la intensidad de las bandas de absorción de la Rodamina 6G cuando fue irradiado por emisión UV sin adicionar los catalizadores, por lo cual aseguramos que la fotodegradación que observamos posteriormente se debió a la influencia del catalizador (ZnO o Au/ZnO).

La evolución temporal de los espectros de absorción de la Rodamina 6G durante su fotodegradación en presencia del ZnO y los nanocomposites de Au/ZnO se muestran en las figuras 43b y 44 respectivamente. La disminución en la intensidad del pico de absorción (526 nm) de la Rodamina 6G al utilizar el ZnO y nanocomposites Au/ZnO indican la degradación del colorante (figura 43b y 44). Esta disminución de la intensidad es una característica común en ambos casos (ZnO y nanocomposites de Au/ZnO), lo que sugiere

que los procesos de fotodegradación que ocurren son similares. Sin embargo, para el caso de los nanocomposites de Au/ZnO, la intensidad de la banda de absorción de la R6G disminuye de manera más rápida, lo que indica una mayor actividad fotocatalítica de los nanocomposites [140].

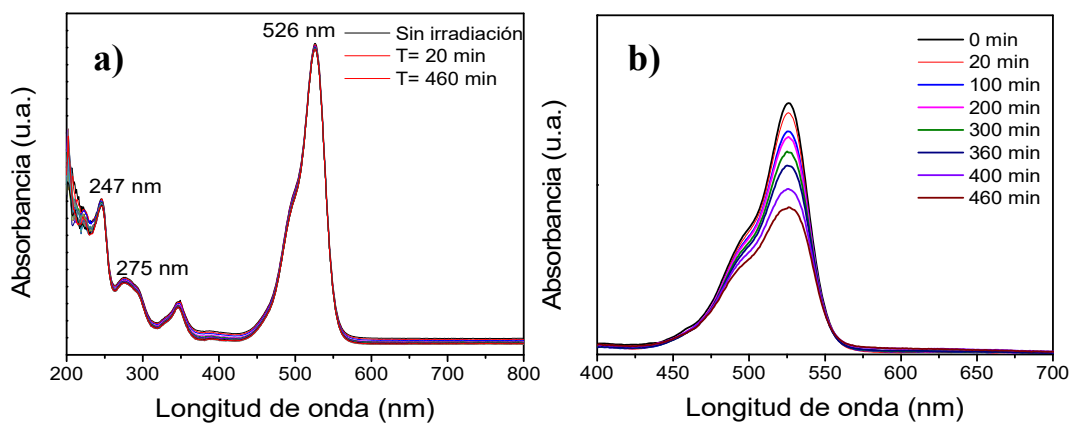


Figura 43. Espectros de absorción de la Rodamina 6 G a) prueba de fotólisis y b) utilizando ZnO como fotocatalizador.

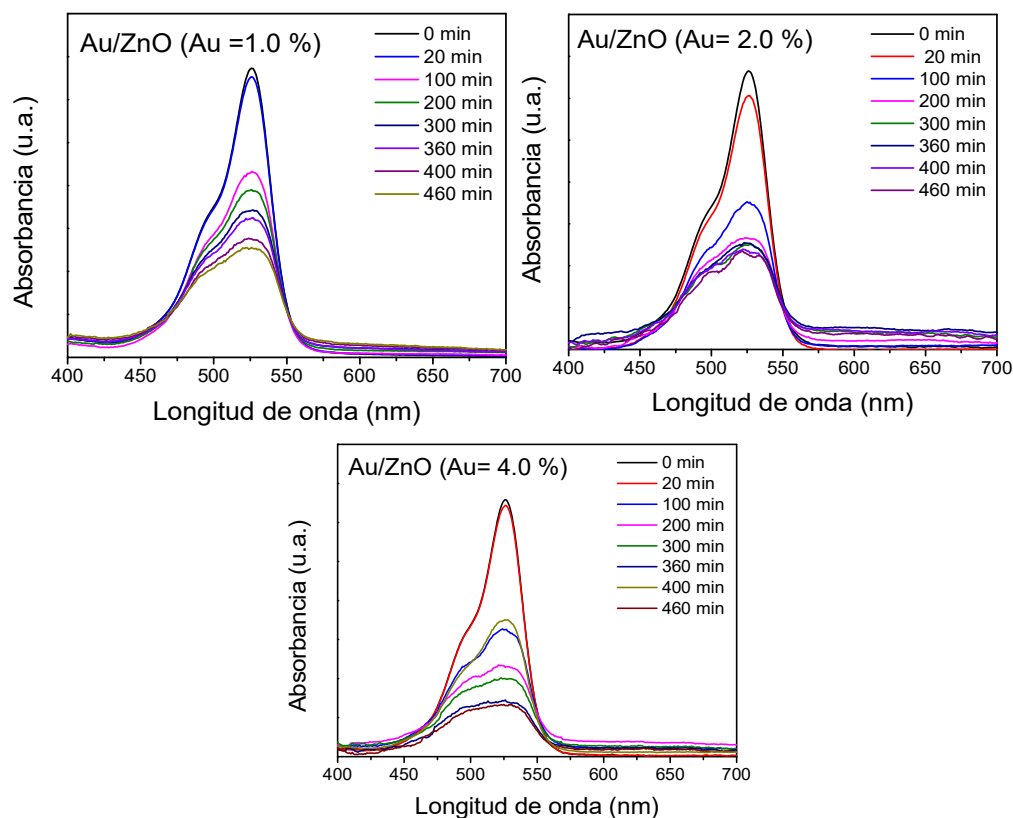


Figura 44. Espectros de absorción de R6G utilizando los nanocomposites de Au/ZnO. La disminución de la intensidad del pico de absorción de la R6G se observa claramente en el nanocomposite Au/ZnO con 4.0 % molar nominal de oro.

Para comparar la actividad fotocatalítica más cuantitativamente, se monitorearon los cambios de concentración (C) relativa de la concentración inicial (C_0) durante el proceso de fotocátalisis de Rodamina 6G (figura 45). La razón obtenida de C/C_0 es llamada curva de decoloración. Como se observa, la degradación de la R6G no ocurre en ausencia de catalizador. Por otro lado, la actividad catalítica del ZnO es baja, ya que solo se degradó el 27 % de la R6G en 450 minutos de irradiación UV. Sin embargo, la velocidad de degradación de R6G se incrementa cuando se emplean los nanocompositos de Au/ZnO como catalizadores.

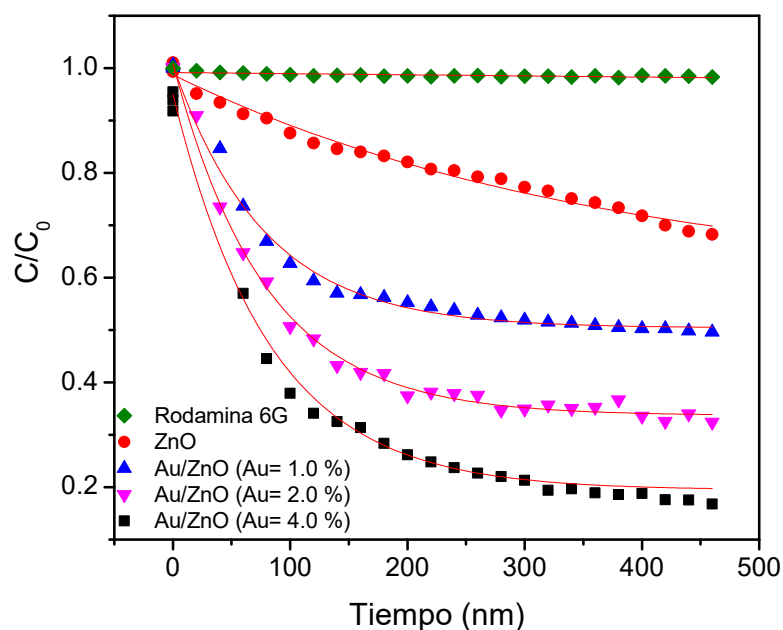


Figura 45. Cinética de fotodegradación de la RG6 usando ZnO y Au/ZnO nanocomposites.

Se puede calcular la eficiencia de degradación utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{ec. 28}),$$

donde C_0 es la concentración inicial, C es la concentración final del colorante. De acuerdo a la ecuación anterior, se calculó la eficiencia de degradación, siendo de 27%, 44%, 65% y 84% para el ZnO y Au/ZnO con 1.0%, 2.0% y 4.0% de Au, respectivamente.

Se estudió la cinética de fotodegradación por medio del modelo planteado por Langmuir-Hinshelwood. Este modelo ha sido aplicado para describir la cinética de un sistema sólido-líquido en fotocatalisis heterogénea [141]. En este modelo, la velocidad de reacción (o razón de reacción) se expresa como:

$$r = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_2 C} \quad (\text{ec. 29}),$$

donde r es la velocidad de reacción por gramo de catalizador, k_1 es la *constante de velocidad aparente*, k_2 es la *constante de adsorción* (la rapidez con que se adsorben en la superficie del catalizador las moléculas a degradar) y C es la concentración inicial del

soluto [142]. Esta ecuación tiene una relación lineal cuando se grafican los datos del inverso de la velocidad inicial contra el inverso de la concentración inicial:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 k_2 C} \quad (\text{ec. 30}).$$

La pendiente es positiva [= $(k_1 k_2)^{-1}$] y el punto de intersección es (k^{-1}) . La ecuación de velocidad para un reactor Batch (en este caso lo asumiremos al dispositivo donde está contenido el catalizador y la Rodamina 6G) tiene la siguiente forma:

$$-V \frac{dC}{dt} = \frac{mA}{1+k_2 C} \quad (\text{ec. 31}),$$

donde: m es la masa del catalizador, A son los moles de los sitios adsorbidos por gramo de catalizador y V es el volumen del líquido. Integrando la ec. 31 desde un tiempo $t = 0$ al tiempo $t = i$ (lado izquierdo) y desde la concentración inicial C_0 hasta la concentración C_i (lado derecho) se obtiene la ecuación:

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C}}{C_0 - C} = -k_2 + \frac{mA}{V(C_0 - C)} t \quad (\text{ec. 32}).$$

$y = mx + b$ Esta ecuación tiene la forma de una línea recta, por lo que al graficar $[\ln(C_0/C)/(C_0-C)]$ vs $t/(C_0-C)$ se puede calcular la constante de adsorción a partir del valor de la ordenada en el origen ($b = -k_2$) y el valor de la pendiente es el valor de la constante de velocidad aparente. En la figura 46 se presentan los ajustes para el Au/ZnO con porcentajes molares nominales de Au de 1.0% y 2.0% que utilizamos para calcular las constantes k_1 y k_2 (tabla 8).

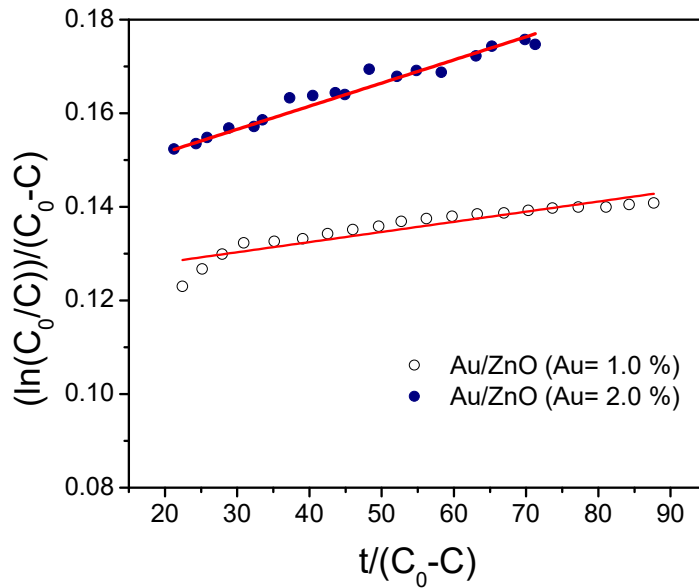


Figura 46. Cinética de degradación de la Rodamina 6G utilizando la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.

Los datos experimentales se ajustaron a una línea recta para ambos casos, lo cual indica que la cinética de reacción es de primer orden. De los valores de las constantes k_1 y k_2 presentados en la tabla 8 se concluye que no existe un cambio significativo en los valores de k_2 por el cambio de la concentración de Au en los nanocomposites. Sin embargo, el valor de la constante k_1 se incrementa con el aumento de la concentración de Au en los nanocomposites. Este valor para el nanocomposite fabricado con 4.0% de Au es de dos órdenes de magnitud mayor que ZnO. Este incremento puede asociarse con la presencia de las nanopartículas de Au en la superficie del ZnO. Como se mencionó en las secciones anteriores, la presencia de metales nobles en la superficie de un semiconductor disminuye la velocidad de recombinación de pares electrón-hueco, lo que favorece el proceso fotocatalítico. Un aumento del valor de la constante de velocidad aparente se refleja en un incremento en la velocidad de degradación (o porcentaje de degradación) del colorante R6G.

Tabla 8. Valores calculados de las constantes de velocidad aparente y adsorción utilizando el modelo de Langmuir- Hinshelwood.

	k_1 (min^{-1})	k_2 (mg/L)
ZnO	9.74×10^{-5}	0.1157
Au/ZnO (Au= 1.0 %)	2.16×10^{-4}	0.1238
Au/ZnO (Au= 2.0 %)	4.94×10^{-4}	0.1257
Au/ZnO (Au= 4.0 %)	1.62×10^{-3}	0.1282

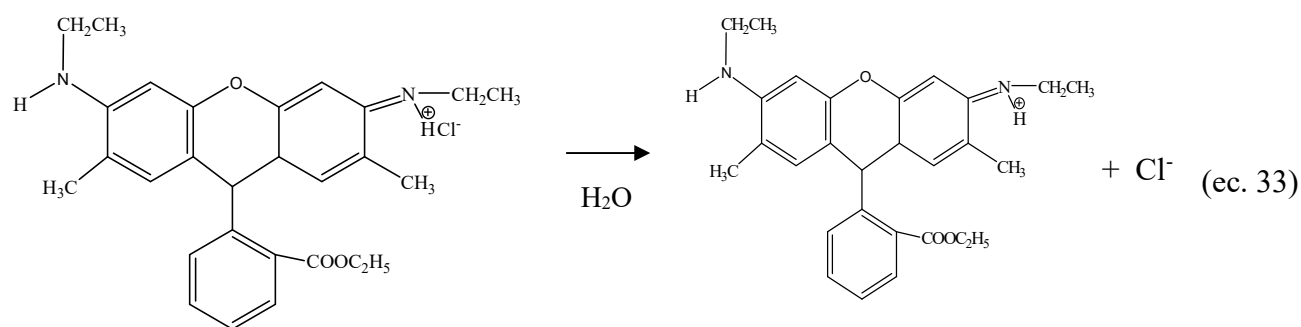
3.6.3 Mecanismo de la reacción fotocatalítica de los nanocomposites de Au/ZnO

Para entender el aumento en la actividad fotocatalítica de los nanocomposites de Au/ZnO, es necesario evaluar el papel que desempeñan las nanopartículas metálicas dentro del *band gap* del ZnO. Como se mencionó en la sección 3.2, cuando a un semiconductor se le hace incidir energía de un fotón ($h\nu$) igual o mayor que la energía de brecha prohibida (*band gap*), se forman pares electrón-hueco ($e^- - h^+$). Los fotoelectrones pueden ser fácilmente atrapados por aceptores electrónicos como O_2 adsorbido para producir radicales aniónicos superóxido ($\bullet O_2^-$), que son extremadamente reactivos y responsables de la oxidación de sustancias orgánicas. Los huecos generados pueden ser atrapados para producir radicales hidroxil ($\bullet OH$) [74].

Los electrones fotoinducidos y los huecos pueden recombinarse para disminuir la eficiencia fotocatalítica. Por otra parte, los electrones promovidos a la banda de conducción del semiconductor pueden ser apartados rápidamente para evitar la recombinación con los huecos. Para lograr este propósito, una forma eficiente es la de depositar metales nobles, cuyo efecto es modificar los procesos de transferencia de carga en la interfaz [143], por lo que las nanopartículas de oro sobre la superficie del ZnO actúan como un reservorio/contenedor de electrones, que aumentan los procesos fotocatalíticos, y prohíben el proceso de recombinaciones entre los electrones y los huecos [144].

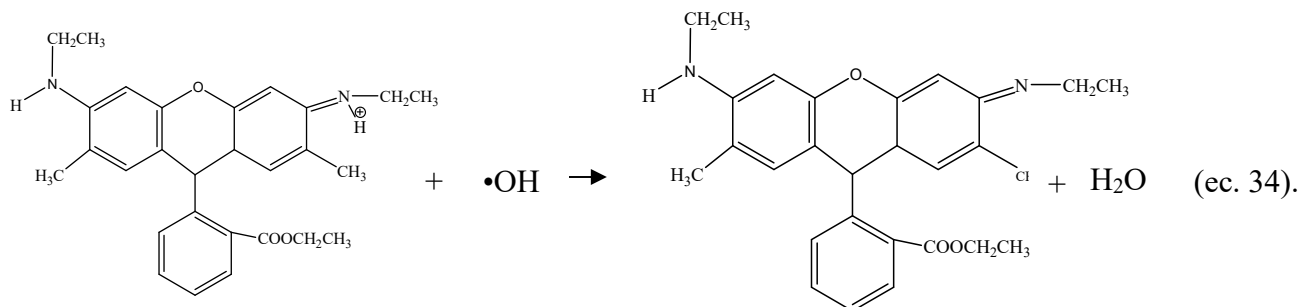
De los resultados obtenidos se concluye que el porcentaje de decoloración o la eficiencia fotocatalítica se incrementa de un 27% a un 84% incorporando nanopartículas de oro sobre la superficie del ZnO. Sin embargo, el tiempo que requirió esta fotodegradación fue de aproximadamente 400 minutos. Esto puede deberse a que el catalizado no estuvo en agitación durante el proceso fotocatalítico, por lo que solo una parte de la superficie del catalizador estuvo expuesta a la interacción de la radiación incidente. Por otro lado, el catalizador, además de que la descomposición de la R6G puede producir compuestos intermediarios con grupos cromóforos similares a la RG6 con una absorbancia máxima en 528 nm, lo que causaría una baja estimación de la eficiencia de fotodegradación real [145].

En este trabajo proponemos un mecanismo tentativo para la oxidación de R6G, como se presenta posteriormente. En medio acuoso, la Rodamina 6G se disocia liberando los iones de Cl (ec. 33).



La molécula ionizada de Rodamina (R6G⁺) se oxida por el ataque de los radicales •OH (ec.

34):



La Rodamina, como parte de la familia de los colorantes de Xanteno, presenta una estructura similar con grupos funcionales distintos. Existen reportes de formación de compuestos intermedios derivados de la oxidación de Rodamina B que tiene características químicas similares a la Rodamina 6G. Los posibles intermedios en este caso pueden ser el ácido 1,2-bencenedicarboxílico, el ácido 4-hidroxibenzoico y el ácido benzoico [146].

Conclusiones

En esta investigación se fabricaron microestructuras de óxido de zinc con diferentes morfologías a través de la síntesis química asistida por irradiación de microondas, utilizando un aparato de microondas casero. Por esta técnica (uso de microondas) y el control de algunos de los parámetros de síntesis, como el pH de la solución de reacción y el tiempo de irradiación, se pueden obtener estructuras micrométricas y sub-micrométricas de ZnO con morfologías tipo: agujas, rodillos y flores, y se logra además una alta reproducibilidad.

Además de las microestructuras de ZnO, se fabricaron nanocomposites de Au/ZnO y Ag/ZnO incorporando nanopartículas de Au y Ag en la superficie de los microrrodillos de ZnO, respectivamente, después de su funcionalización con un agente de coordinación (quelante) como citrato de sodio. El proceso de funcionalización está controlado por la interacción del grupo funcional carboxilo (COO^-) del citrato que se coordina con los átomos de zinc en la superficie del ZnO. Utilizando la técnica de espectroscopia FT-IR, se pudo optimizar el tiempo de funcionalización, además de entender el mecanismo de coordinación del citrato con el óxido de zinc. La coordinación del citrato de sodio con el ZnO es de tipo puente, donde un grupo carboxilo (COO^-) se coordina con dos átomos de zinc del ZnO.

La presencia de las nanopartículas de oro en la superficie del ZnO provoca la aparición de modos silenciosos, como $2B_2$ (*low*) y B_1 (*high*) en su espectro Raman por la incorporación del Au como impureza/material extraño, rompiendo la simetría de traslación de la red del ZnO.

Las nanopartículas metálicas (Au/Ag) presentes en la superficie del ZnO provocan el apagamiento de emisión fotoluminiscente cerca del borde de banda debido a la transferencia de electrones fotogenerados desde la banda de conducción del ZnO hacia el nivel de Fermi del metal, que se encuentra por debajo de la banda de conducción del ZnO. Por otro lado, las nanopartículas metálicas (Au/Ag) que se encuentran en la superficie del

ZnO también afectan la emisión PL en el rango visible del espectro. La disminución de la emisión visible probablemente se debe a la transferencia de electrones de los niveles de defectos del semiconductor al nivel Fermi del metal, el cual se encuentra relativamente a baja energía con respecto a niveles de defectos del ZnO. Estos procesos electrónicos fueron visualizados esquemáticamente por medio de una estructura de bandas de la unión metal (noble)/ZnO.

Se aprovechó el fenómeno de atrapamiento de portadores (electrones) fotogenerados en la unión metal/semiconductor aplicando los nanocomposites Au/ZnO con diferentes contenidos de nanopartículas metálicas para la degradación de Rodamina 6G (R6G), que es un contaminante utilizado comúnmente en las industrias textil, papelera y farmacéutica.

Demostramos que los nanocomposites metal (noble)/semiconductor (ZnO) funcionan efectivamente en la degradación de R6G en soluciones acuosas bajo irradiación ultravioleta. Se superó la eficiencia de degradación fotocatalítica del ZnO del 27% al 84% gracias a la presencia de las nanopartículas de oro en su superficie.

La presencia de estas nanopartículas metálicas no cambian la cinética de reacción fotocatalítica (reacción de primer orden) del ZnO, sin embargo, el valor de la constante de velocidad aparente (k_l) se incrementa con el aumento del contenido de Au en los nanocomposites. Para el nanocomposite de Au/ZnO fabricado con 4.0% nominal de Au, el valor de k_l es de dos órdenes de magnitud mayor que el del ZnO. Un aumento del valor de la constante de velocidad aparente se refleja en un incremento en la velocidad de degradación del colorante R6G.

Apéndice I

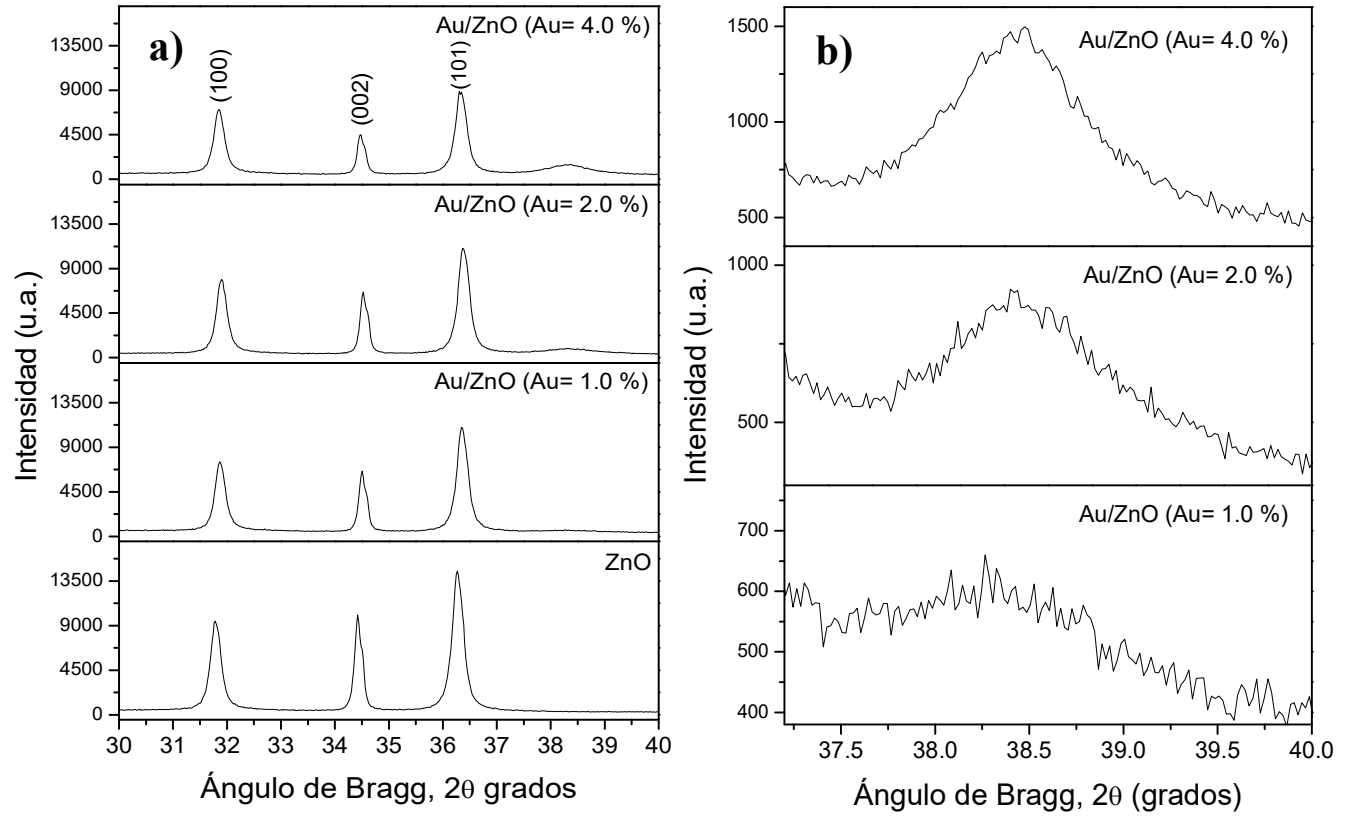


Figura A-1. a) Ampliación de los picos (100), (002) y (101) del ZnO y b) (100) del Au tomados para el cálculo de FWHM.

Referencias

- [1] E. Abad, G. Holt y J. Ramsden, *Nanotechnology Perceptions*, **Vol. 1**, Pág.147, 2005.
- [2] Ch. P. Poole Jr. y F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, John Wiley & Sons, 2003.
- [3] J.P. Schaffer, A. Saxena, S. D. Antolovich, T.H. Sanders y Jr., S.T. Warner, *The science and design of engineering materials*, segunda edición, 1999.
- [4] D. D. L. Chung, *Composite Materials science and applications*, Springer, segunda edición, 2010.
- [5] E.T. Thostenson, Ch. Li y T. W. Chou, *Composites science and technology*, **Vol. 65**, Pág.491, 2005.
- [6] R. Roy, R. A. Roy y D. M. Roy, *Materials Letters*, **Vol. 4**, Pág. 323, 1986
- [7] P. E. Cury-Camargo, K.G. Satyanarayan y F. Wypych, *Mat. Res.*, **Vol. 12**, Pág.1, 2009.
- [8] T. Alammar y A.V. Mudring, *J. Mater Sci.*, **Vol 44**, Pág. 3218, 2009.
- [9] P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, A. Agostiano, y D. Laub, *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 126**, Pág.3868, 2004.
- [10] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng y Sh. Liu, *J. Appl. Cat. B*, **Vol. 60**, Pág.211, 2005.
- [11] Y. Zhang, T. Yang, Z. Na, W. Zhang y K. Jiao, *Sci. China SerB-Chem.*, **Vol. 51**, Pág., 1066, 2008.
- [12] K. H. Yuang, Y. Ch. Liu, Ch. Ch. Yu y B. Ch. Chen, *J. Phys. Chem. C.*, **Vol. 114**, Pág.12863, 2010.
- [13] S. Harza, A. Gibadu y C. Sella, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 85**, Pág.395, 2004.

- [14] C.W. Cheng, E. J. Sie, B. Liu, C. H. A. Huan, T. C. Sum, H. D. Sun y H. J. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 96**, Pág.071107, 2010.
- [15] K. Aslan, M. Wu, J.R. Lakowicz y Ch. D. Geddes, *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 129**, Pág.1524, 2007.
- [16] W. Wang y J. Yao, *J. Phys. Chem. C.*, **Vol. 113**, Pág.3070, 2009.
- [17] S. H. Sonawane, B.T. Teo, A. Brotchie, F. Grieser y M. Ashokkumar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **Vol. 49**, Pág. 2200, 2010.
- [18] A. Dawson y P. V. Kama, *J. Phys. Chem. B*, **Vol. 105**, Pág. 960, 2001.
- [19] E. D. Gaspera, D. Buso y A. Martucci, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, **Vol. 24**, Pág.1, 2011
- [20] D. Barreca, A. Gasparotto, E. Tondello, G. Bruno y M. Losurdo, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 96**, Pág.1655, 2005.
- [21] M. Z. B. Hussein, Z. Zainal y Ch. Y. Ming, *J. Mat. Sci. Lett.*, **Vol. 19**, Pág. 879, 2000.
- [22] J. F. Zhu, Y. J. Zhu, M. G. Ma, L.X. Yang y L. Gao, *J. Phys. Chem. C.*, **Vol. 111**, Pág. 3920, 2007.
- [23] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials*, Kluwer Academic Publishers, primera edición, 2004.
- [24] Ch. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, séptima edición, 1996.
- [25] B. D. Fahlman, *Materials Chemistry*, Springer, segunda edición, 2008.
- [26] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol.*, **Vol.244**, Pág.3027, 2007.
- [27] L. I. Berger, *Semiconductor Materials*, CRC Press, primera edición, 1997.

- [28] U. K. Mishram y J. Singh, *Semiconductor Device Physics and Design*, Springer, primera edición, 2008.
- [29] Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter*, **Vol. 16**, Pág. 830, 2004.
- [30] H. Morkoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide*, Wiley-VCH, primera edición, 2009.
- [31] C. A. Arguello, D. L. Rousseau y S. P. S. Porto., *Physical Review*, **Vol. 181**, Pág.1351, 1969.
- [32] J. Jie, G. Wang, Y. Chen, X. Hang, Q. Wang y B. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **Vol. 86**, Pág.031909, 2005.
- [33] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, y M. Grundmann, *J. Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 93**, Pág.126, 2003.
- [34] M. Rajalakshmi, A. K. Arora, B. S. Bendre y S. Mahamuni, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 87**, Pág.2445, 2000.
- [35] Z. Fang, y J. G. Lu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **Vol.10**, Pág.1561, 2005.
- [36] H. Chik, J. Kang, S. G. Clouter, N. Kouklin y J. M. Xu, *Appl. Phys. Letts.*, **Vol. 84**, Pág.3376, 2004.
- [37] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda y T. Kawai, *Physica B*, **Vol.140**, Pág.302, 2001.
- [38] Y. K. Tseng, C. J. Huang, H. M. Cheng, I.N. Lin y K. S. Liu, *Chem, Adv. Funct. Mater.*, **Vol. 13**, Pág.811, 2003.
- [39] F. A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, Amsterdam, segunda edición, 1974.
- [40] F. A. Kröger, y H. J. Vink, *Sol. State Phys.*, **Vol. 3**, Pág.307, 1956.
- [41] L.S. Mende y J. L. MacManus-Driscoll, *Mat. Today*, **Vol. 10**, Pág.40, 2007.

- [42] V. E. Borisenko y S. Ossicini, *What is what in the nanoworld*, Wiley- VCH, segunda edición, 2008.
- [43] Z. M. Liao, H. Z. Zhang, Y. B. Zhou, J. Xu, J. M. Zhang y D. P. Yu, *Phys. Lett. A*, **Vol. 372**, Pág.4504, 2008.
- [44] C. Y. Jiang, X. W. Sun, G. Q. Lo y D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 90**, Pág. 263501, 2007.
- [45] T. K. Kundu, N. Karak, P. Barik y A. Saha, *Int. J. Soft Comp. Eng.*, **Vol. 1**, Pág.19, 2011.
- [46] G. R. Li, X. H. Lu, W. X. Zhao, Ch. Y. Su y Y. X. Tong, *Crys. Growth & Des.*, **Vol. 8**, Pág.1276, 2008.
- [47] J. X. Wang, X. W. Sun, A. Wei, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li y Z. L. Dong, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 88**, Pág.233106, 2006.
- [48] W. L. Hughes y Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 86**, Pág.043106, 2005.
- [49] P. X. Gao y Z. L. Wang, *Small*, **Vol. 1**, Pág.945, 2005.
- [50] T. Long, S. Yin, K. Takabatake, P. Zhnag y T. Sato, *Nanoscale Res. Lett.*, **Vol. 4**, Pág. 247, 2009.
- [51] M. Wilander, P. Klason, L.L. Yang, S. M. Al-Hilli, Q.X. Zhao, y O. Nur, *Physica Status Solidi C*, **Vol. 5**, Pág.3076, 2008.
- [52] C.C. Li, Z. F. Du, L. M. Li, H. C. Yu, Q. Wan, y T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 91**, Pág.032101, 2007.
- [53] Ch. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, y L. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **Vol. 109**, Pág.19758, 2005.
- [54] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu y D. Que, *J. Phys. Chem. B*, **Vol. 108**, Pág. 3955, 2004.

- [55] S. K. Ayudhya, P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn, y P. Praserthdam, *Cryst. Growth & Des.*, **Vol. 6**, Pág. 2446, 2006.
- [56] X. B. Lou, H. L. Shen, H. Zhang y B. B. Li., *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, **Vol. 17**, Pág. 814, 2007.
- [57] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, A. Humera, L. Baldisera, L. Laberge y L. Rousell, *Tetrahedron Letters*, **Vol. 27**, Pág.279, 1986.
- [58] A. M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech y C. Domingo, *J. Cryst. Growth*, **Vol. 285**, Pág.6, 2005.
- [59] L. Zhang y Y. J. Zhu, *Appl. Phys. A*, **Vol.97**, Pág.847, 2009.
- [60] S. D. G. Ram, M. A. Kulandainathan y G. Ravi, *Appl. Phys. A.*, **Vol. 99**, Pág.197, 2010.
- [61] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, International Thomson, tercera edición, 1998.
- [62] L. L. Beecroft y Ch. K. Ober, *Chem. Mater.* **Vol. 9**, Pág.1302, 1997.
- [63] Y. Wei, Y. Li, X. Liu, Y. Xian, G. Shi y L. Jin, *Biosensors and bioelectronics*, **Vol. 26**, Pág., 275, 2010.
- [64] P. Alivisatos, *J. Phys. Chem*, **Vol. 100**, Pág.13226, 1996.
- [65] A. Dawson y P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **Vol. 105**, Pág. 960, 2001.
- [66] N. Zhang, S. Liu, X. Fu y Y.-J. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **Vol. 115**, Pág.9136, 2010.
- [67] R. Georgekutty, M. K. Seery, y S. C. Pillai, *J. Phys. Chem. C*, **Vol. 112**, Pág.13563, 2008.
- [68] W. Lu, G. Liu, Sh. Gao, Sh. Xing y J. Wang, *Nanotechnology*, **Vol. 19**, Pág.1, 2008.
- [69] Y. K. Mishra, S. Mohapatra, R. Singhal, D. K. Avasthi, D. C. Agarwal y S. B. Ogale, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 92**, Pág. 043107, 2008.

- [70] J. Chen, T. Martensson, K. A. Dick, K. Deppert, H. Q. Xu, L. Samuelson y H. Xu, *Nanotechnology*, **Vol. 19**, Pág.1, 2008.
- [71] J.A. De los Reyes-H y A. Montesinos-Castellanos, *Ciencia de materiales y nanotecnología*, **Vol. 2**, Pág.65, 2006.
- [72] V. J. Inglezakis y S. G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, primera edición, 2006.
- [73] J. Blanco y R. Linarte, *Fundamentos de Catálisis*, Primera edición, 1980.
- [74] O. Legrini, E. Oliveros y A. M. Braun, *Chem. Rev.*, **Vol. 93**, Pág. 671, 1993.
- [75] Kirk y Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, cuarta edición, 1998.
- [76] K. E. Gonsalves, S. P. Rangarajan y J. Wang, *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*, Second edition, Academic Press, 2000.
- [77] P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.*, **Vol. 64**, Pág.297, 2001.
- [78] S. B. Sergeev, *Nanochemistry*, primera edición, Springer, 2006.
- [79] S. Baruah y J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **Vol. 10**, Pág. 013001, 2009.
- [80] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Larberge y J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **Vol. 27**, Pág.279, 1986.
- [81] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan y G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, **Vol. 27**, Pág.4945, 1986.
- [82] C. O. Kappe, *Angewandte Chemie*, **Vol. 43**, Pág.6250, 2004.
- [83] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B. S. J. Halstead y D. M. F. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, **Vol. 27**, Pág.213, 1998.
- [84] S. A. Galema. *Chem. Soc. Rev.*, **Vol. 26**, Pág.233, 1997.

- [85] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey y J. Westman, *Tetrahedron*, **Vol. 57**, Pág.9225, 2001.
- [86] M. Nücher, B. Ondruschka, W. Bonrath y A. Gum, *Green.Chem.*, **Vol. 6**, Pág.128, 2004.
- [87] G. Ch. Yi, Ch. Wang y W. Park, *Semicond. Sci. Technology*, **Vol. 20**. Pág. S22, 2005.
- [88] B. D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray diffraction*, tercera edición, Prentice Hall, 2001.
- [89] Y. Leng, *Material Characterization, Introduction to microscopic and spectroscopic methods*, primera edición, John Wiley & Sons, 2008.
- [90] W. Zho y Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for nanotechnology*, primera edición, Springer, 2006.
- [91] R.F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*, primera edición, Springer, 2005.
- [92] G. Smith y G. Dent, *Modern Raman spectroscopy a practical approach*, primera edición, John Wiley & Sons, 2005.
- [93] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *principios de análisis instrumental*, quinta edición, 1992.
- [94] N. Pradhan y D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **Vol. 2**, Pág.2818, 2011.
- [95] M. Fox, *Optical properties of solids*, primera edición, 2001.
- [96] Ma. De Lourdes Ruiz Peralta, J. García Serrano y U. Pal. *Adv. Sci. Lett.*, **Vol. 6**, Pág. 159, 2012.
- [97] Y. Tong, Y. Liu, L. Dong, D. Zhao, J. Zhang, Y. Lu, D. Shen y X. Fan, *J. Phys. Chem. B.*, **Vol. 110**, Pág. 20263, 2006.
- [98] U. Pal y P. Santiago, *J. Phys. Chem. B.*, **Vol. 109**, Pág. 15317, 2005.

- [99] W. Y. Wu, Y. Kung y J. M. Ting, *J. Am. Ceramic. Soc.*, **Vol. 94**, Pág.699, 2011.
- [100] H. Zhang, D. Yang, X. Ma, J. Li, J. Xu y D. Que, *Nanotechnology*, **Vol. 15**, Pág. 622, 2004.
- [101] J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokov, F. Emmerling, A. F. Thünneman y R. Kraehnert, *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 132**, Pág.1296, 2010.
- [102] S. A. Sandford, M. P. Bernstein, L. J. Allamandola, D. Goorvitch y T. C. Teixeira, *Astrophysical J.*, **Vol. 548**, Pág.836, 2001.
- [103] R. Georgekutty, M. K. Seery y S. C. Pillai, *J. Phys. Chem. C*, **Vol. 112**, Pág.13563, 2008.
- [104] S. Bhattacharyya y A. Gedanken, *J. Phys. Chem. C*, **Vol. 112**, Pág.659, 2008.
- [105] H. Wagata, N. Ohashi, T. Taniguchi, K. Katsumata, K. Okada y N. Matsushita. *Crystal Growth & Des.*, **Vol. 10**, Pág.4968, 2010.
- [106] A. Lenz, L. Selegård, F. Söderlind, A. Larsson. P. O. Holtz, K. Uvdal, L. Ojamäe y P.O. Käll, *J. Phys. Chem, C*. **Vol. 113**, Pág.17332, 2009.
- [107] O. Taratula, E. Galoppini, D. Wang, D. Chu, Z. Zhang, H. Chen, G. Saraf y Y. Lu, *J. Phys. Chem. B.*, **Vol. 110**, Pág.6506, 2006.
- [108] M. K. Marchewka y A. Pietraszko, *J. Phys. And Chem. Of Solids.*, **Vol. 64**, Pág. 2169, 2003.
- [109] Gang Xiong, U. Pal, J. García-Serrano, K. B. Ucer y R. T. Williams. *Phys. Stat. Sol. C*, Vol. 3, Pág. 3577, 2006.
- [110] S. Cho, J. W. Jang, S.H. Jung, B. R. Lee, E. Oh y K. H. Lee, *Langmuir*, **Vol. 25**, Pág.3825, 2009.
- [111] J. Turkevich, P. Stevenson y J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, **Vol. 11**, Pág.55, 1951.
- [112] S. Kumar, K. S. Gandhi y R. Kumar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **Vol. 46**, Pág. 3128, 2007.

- [113] K. Mcguire, Z. W. Pan, Z. L. Wang, D. Milkie, J. Menéndez, y A. M. Rao, *J. of Nanosci. And Nanotech.*, **Vol. 2**, Pág.499, 2002.
- [114] A. Umar y Y. B. Hahn, *Nanotechnology*, **Vol. 17**, Pág. 2174, 2006.
- [115] F. J. Manjón, B. Mari, J. Serrano y A. H. Romero, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 97**, Pág. 053516, 2005.
- [116] C. H. Munro, W. E. Smith, M. Garner, J. Clarkson y P. C. White, *Langmuir*, **Vol. 11**, Pág.3712, 1995.
- [117] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, S. M. Liu, Y. D. Zhang, R. Zhang, Y. Shi, Q. Chen, H. Q. Yu y Y. D. Ye, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 88**, Pág.101905, 2006.
- [118] H. K. Yadav, K. Sreenivas, R. S. Katiyar, y V. Gupta, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **Vol. 40**, Pág.6005, 2007.
- [119] S. Guo, Z. Du y S. Dai, *Physica Status Solidi B*, **Vol. 246**, Pág. 2329, 2009.
- [120] W. S. Shi, B. Cheng, L. Zhang y E. T. Samulski, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 98**, Pág. 083502, 2005.
- [121] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho y H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 98**, Pág. 041301, 2005.
- [122] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B*, **Vol. 80**, Pág. 383, 2001.
- [123] T. W. Kim, T. Kazawoe, S. Yamazaki, M. Ohtsu y T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 84**, Pág. 3358, 2004.
- [124] Z. Qiu, K. S. Wong, M. Wu, W. Lin y H. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 84**, Pág.2739, 2004.
- [125] B. Nikoobakht, C. Burda, M. Braun, M. Hund y M. A. M. El-Sayed, *Photochem. and Photobiol.*, **Vol. 76**, Pág. 591, 2002.
- [126] T. H. Lin, T. T. Chen, Ch. L. Cheng, H.Y. Lin y Y. F. Chen, *Optics Express*, **Vol. 17**, Pág. 4342, 2009.

- [127] J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.*, **Vol. 337**, Pág. 171, 2005.
- [128] X. C. Zhou, X. H. Xiao, J. X. Xu, G. X. Cai, F. Ren, y C. Z. Jiang, *Electron Physics Letters*, **Vol. 93**, Pág. 57009, 2011.
- [129] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 48**, Pag. 4729, 1977.
- [130] X. H. Li, Y. Zhang y X. Ren, *Opt. Express*, **Vol. 17**, Pág. 8735, 2009.
- [131] J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenabeele y L. Moens, *J. Raman Spectrosc.*, **Vol. 38**, Pág. 1133, 2007
- [132] P. Singh, N.P. Singh y R. A. Yadav, *J. Chem. Pharm. Res.* **Vol. 2**, Pág. 656, 2010
- [133] J.T. Edsall y E.L. Sagall, *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 65**, Pág. 1312, 1943.
- [134] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, Z. T. Liu, D. Li y M. H. Xie, *AIP Conf Proc.*, **Vol. 772**, Pág. 889, 2005.
- [135] Z. L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **Vol. 16**, Pág. R829, 2004.
- [136] Y. W. Heo, D. P. Norton y S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 98**, Pág. 073502, 2005.
- [137] T. Koida, S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, T. Sota y Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 82**, Pág. 532, 2003.
- [138] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu y CH.C. Ong., *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 78**, Pág. 2285, 2001.
- [149] M. Dükkanci, G. Gündüz, S. Yilmaz, R.V. Prihodko, y *J. Haz. Mat.*, **Vol. 181**, Pág. 343, 2010.
- [140] N. Udawatte, M. Lee, J. Kim y D. Lee, *Appl. Mat. Interface*, **Vol. 3**, Pág. 4531, 2011.
- [141] T. López, J. Hernández-Ventura, R. Gómez, F. Tzompantzi, E. Sánchez, X. Bokhimi y A. García, *J. Mol. Cat. A* Vol. 167, Pág.101, 2001.

- [142] T. Sauer, G. C. Neto, H. J. José, R. F. P. M. Moreira, *J. Photochem. And Photobio. A: Chem.*, **Vol. 149**, Pág. 147, 2002.
- [143] Y. Chang, J. Xu, Y. Zhang, S. Ma, L. Xin, L. Zhu y Ch. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **Vol. 113**, Pág. 18761, 2009.
- [144] V. Suvramanian, E. E. Wolf y P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **Vol. 107**, Pág. 7479, 2003.
- [145] A. Menendez, J. Lombarana y A. De Luis, *J. Adv. Oxide Technol.*, **Vol. 11**, Pág. 573, 2008.
- [146] Y. Chang, J. Xu, Y. Zhang, Sh. Ma, L. Xin, L. Zhu y Ch. Xu, *J. Phys. Chem. C.*, **Vol. 113**, Pág. 18761, 2009.

Productos generados

Los productos generados de este trabajo de tesis son:

Artículos en revista:

1. Morphology defined ZnO Nanostructures through Microwave Assisted Chemical Synthesis: Growth mechanism, Defect structure, and Emission behaviors.- Ma. de Lourdes Ruiz Peralta, J. García Serrano y U. Pal. *Adv. Sci. Lett.* **2012**, Vol. 6, 159-166.
2. PL quenching and enhanced photocatalytic activity of Au-decorated ZnO nanorods fabricated through microwave-assisted chemical synthesis.- Ma. De Lourdes Ruiz Peralta, U. Pal y R. Sánchez Zeferino, *ACS Applied materials & interfaces* (enviado).
3. Non-aqueous synthesis of ZnO nanopyramids.- Ma. De Lourdes Ruiz Peralta, A.E. Morales, U. Pal (en preparación).

Trabajos presentados en Congresos:

1. ZnO Films with Sea- urchin like Morphology grown by Microwave Assisted Chemical Bath Deposition.- L. Ruiz Peralta, U. Pal y J. Garcia Serrano. *Presentado en Nanotech 2009* (Sixth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology), Nuevo Guaymas, Sonora, Mexico 2009. Modalidad: Poster
2. ZnO/Ag Nanocomposites grown by Microwave assisted Chemical Synthesis.- L. Ruiz Peralta y U. Pal. *Presentado en NanoMex'10* (Encuentro Internacional e Interdisciplinario de Nanociencia y Nanotecnología)Morelos, México 2010. Modalidad: Oral
3. Fabrication of micrometer and sub-micrometer size 1-D ZnO structures through microwave-assisted hydrolysis.- L. Ruiz Peralta, R. Sánchez Zeferino y U. Pal. *Presentado en NANOTECHSAMN* (Seventh international Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology), Guanajuato, México 2010. Modalidad: Oral.

4. Gold nanoparticle decorated ZnO nanorods fabricated by microwave assisted chemical synthesis.- *L. Ruiz Peralta, E. Rubio Rosas y U. Pal. Presentado en NANOTECH (8th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology), Chiapas, Mexico 2011. Modalidad: Oral.*
5. Functionalization of ZnO nanorods for Au nanoparticle decoration through microwave irradiation.- *L. Ruiz Peralta, J. García Serrano y U. Pal. Presentado en XX International Materials Research Congress, Quintana-Roo, México 2011. Modalidad: Poster.*
6. Synthesis of Au and Ag nanoparticle decorated ZnO microrods through microwave assisted chemical synthesis.- *L. Ruiz Peralta, U. Pal and J. García Serrano. Presentado en NANOTECH (10th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology), SLP, Mexico 2012. Modalidad: poster.*
7. Estudio de las propiedades ópticas de los nanocomposites de Ag/ZnO sintetizados por el método químico asistido por microondas.- *L. Ruiz Peralta, U. Pal y J. García Serrano. Presentado en NANOMEX'12 (Encuentro Internacional e Interdisciplinario de Nanociencia y Nanotecnología), Puebla, Pue, México 2012. Modalidad: poster*