

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIDAD DE POSGRADO



**“Nanoestructuras híbridas electrohiladas de ZnO
modificado con TiO₂ y C para aplicaciones
fotocatalíticas: Influencia de los parámetros
operacionales en las propiedades morfológicas,
estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica”**

TESIS

**PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN FÍSICA**

PRESENTADO POR:

Mg. PIERRE GIOVANNY RAMOS APESTEGUI

ASESOR:

DR. JUAN MARTIN RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

LIMA-PERÚ

2019

Dedicado este trabajo a:

Hadassah

Joshua

Joaquín

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo agradecer a **Dios** por ayudarme a terminar esta tesis Doctoral

Mi enorme gratitud para mi asesor el Dr. Juan Rodríguez por todo su apoyo moral y científico en la culminación de este trabajo de investigación sobre las nanoestructuras de ZnO modificadas para aplicaciones fotocatalíticas.

Agradecer a la Universidad Estatal de Pensilvania, en especial al Dr. Enrique Gomez y a su grupo de investigación por la ayuda brindada en la mejora de este trabajo de investigación.

Agradecer la cooperación brindada por los doctores Luis Sánchez, Clemente Luyo, Maria Quintana, Roberto Candal, Mirabbos Hojamberdiev y Walter Estrada y a mis compañeros del grupo de investigación CEMAT, muchas gracias por su amistad y apoyo en todo momento para la realización de esta tesis.

Un agradecimiento al convenio de subvención, Contrato 168-2015-FONDECYT, que han financiado parte de esta tesis. Muchas gracias al CONCYTEC por la beca brindada que permitió poder realizar esta tesis Doctoral.

Finalmente, un agradecimiento especial a mi madre Antonia, a mi hermana Denissa, y a mi cuñado Alex por su gran apoyo.

RESUMEN

En el presente trabajo doctoral un estudio de la morfología, estructura, propiedades ópticas, composición química superficial y actividad fotocatalítica de nanoestructuras de ZnO, ZnO-TiO₂ y ZnO-OGR fue realizado. Las nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂ fueron fabricadas por la técnica de electrospinning empleando diferentes cantidades de precursor (acetato de zinc). Mientras que las nanoestructuras de ZnO-OGR fueron obtenidas mediante el crecimiento hidrotérmico de capas de semillas de ZnO-OGR fabricadas mediante electrospinning, variando la cantidad de OGR y el voltaje de electrohilado. En todos los casos se utilizaron como soporte sustratos de vidrio de óxido de estaño fluorado (FTO, por sus siglas en inglés).

Las series de nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂ fueron obtenidas a partir de fibras precursoras fabricadas por electrospinning con distintas razones másicas entre acetato de zinc y alcohol polivinílico (PVA), en la solución de hilado, de 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2. Específicamente, las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ fueran obtenidas a partir de fibras precursoras de ZnO con nanopartículas de TiO₂-P25 adheridas *in-situ* mediante fuerzas electrostáticas que se generan entre el colector de fibras y las nanopartículas debido al uso del campo eléctrico empleado en la técnica de electrospinning. Las fibras precursoras fueron calcinadas a 600°C, en busca de obtener las nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂ deseadas. Los análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) revelan una relación entre la morfología de estas con la razón másica acetato de zinc/PVA, donde el tamaño promedio de las nanopartículas de ZnO que forman estas nanoestructuras se encontró entre 31 nm y 80 nm. Adicionalmente, los patrones obtenidos por difracción de rayos X (DRX) muestra la formación de nanoestructuras de ZnO con estructura hexagonal wurtzita y un pequeño pico correspondiente a la fase anatasa del TiO₂ para el caso de las nanoestructuras de ZnO-TiO₂.

Por otra parte, series de nanoestructuras de ZnO-OGR fueron obtenidas a partir del crecimiento hidrotérmico de capas de semillas de ZnO-OGR, las cuales fueran obtenidas a partir del calcinamiento a 400°C de fibras precursoras compuestas de acetato de zinc, polivinilpirrolidona (PVP) y diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido (OGR) en la solución de hilado: 0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL y 1.5 mL. Mientras que otro grupo de capas de semillas de ZnO-OGR fueron elaboradas utilizando diferentes voltajes de hilado durante la técnica de electrospinning: 20 kV, 30 kV y 40 kV. La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) muestra la formación de nanorods de ZnO-OGR, donde la morfología de estos está relacionada con la cantidad de OGR

agregado en la solución precursora y con los diferentes voltajes de hilado aplicados. El tamaño promedio de las nanopartículas de ZnO que conforman las nanoestructuras de ZnO-OGR se encontró entre los valores de 29 y 50 nm. Mientras que, el análisis de los patrones de difracción de rayos X indicaron la formación de ZnO con estructura hexagonal wurtzita debido al calcinamiento, aunque sin evidencia de los picos característicos para el OGR. Sin embargo, los espectros Raman obtenidos confirman la presencia del OGR ya que muestran las bandas D y G característicos para el grafeno. La caracterización óptica obtenida de los espectros de fotoluminiscencia (PL) muestran que la introducción del OGR junto con el aumento del voltaje de hilado, disminuyen las intensidades de los espectros, lo cual es buen indicador de la inhibición de la recombinación de los pares electrón-hueco en las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) revela la presencia de los elementos carbono, zinc y oxígeno sugiriendo de esta manera, nuevamente, la presencia del OGR en la superficie de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas.

Finalmente, la eficiencia fotocatalítica en la degradación de 3 ppm del colorante anaranjado de metilo (AM) para las nanoestructuras obtenidas de ZnO y ZnO-TiO₂ fue evaluada y comparadas entre sí estudiando la influencia de la cantidad de acetato de zinc, en la solución de hilado; y la adherencia de las nanopartículas de TiO₂. Los resultados revelan que las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ tienen una mayor actividad fotocatalítica en comparación con las nanoestructuras de ZnO, a causa de la adhesión del TiO₂ en su estructura. Además, se obtiene que las nanoestructuras preparadas con razón de masas entre acetato de zinc y PVA de 2:3 obtuvieron la mejor eficiencia fotocatalítica en la degradación del colorante empleado. Asimismo, para el caso de las nanoestructuras de ZnO-OGR la eficiencia fotocatalítica fue evaluada a partir de la degradación de 5 ppm de anaranjado de metilo. Las eficiencias obtenidas fueron comparadas entre sí analizando la influencia de la cantidad de OGR agregado en la solución de hilado y el voltaje de hilado durante la técnica de electrospinning. Los resultados revelan que las nanoestructuras de ZnO decoradas con OGR tienen una mayor actividad fotocatalítica que las nanoestructuras de ZnO, causado por los diferentes voltajes empleados y por la incorporación del OGR dentro de la estructura del ZnO. Las nanoestructuras de ZnO-OGR que fueron preparadas a partir de una solución de hilado con un 1.0 mL de OGR (~99% a las 7h de tiempo de irradiación) y con 40 kV de voltaje (~99% a las 6h de tiempo de irradiación) obtuvieron la mejor actividad fotocatalítica en la degradación del anaranjado de metilo.

ABSTRACT

In this present doctoral work, a study of the morphological, structural, optical properties, surface chemical composition and photocatalytic activity of ZnO, ZnO-TiO₂ and ZnO-RGO nanostructures was carried out. The ZnO and ZnO-TiO₂ nanostructures were fabricated by the electrospinning technique using different amounts of precursor (zinc acetate). Meanwhile, the ZnO-RGO nanostructures were obtained by hydrothermal growth of ZnO-RGO seeds layers fabricated by electrospinning, varying the RGO amount and the spinning voltage. In all cases, fluorine-doped tin oxide (FTO) glasses were used as supports.

The series of ZnO and ZnO-TiO₂ nanostructures were obtained from precursor fibers fabricated by electrospinning with different mass ratios between zinc acetate and polyvinyl alcohol (PVA), in the spinning solution, of 1: 2, 2: 3, 1: 1 and 3: 2. Specifically, ZnO-TiO₂ nanostructures were obtained from these precursor fibers with commercial TiO₂ (P25-Degussa) nanoparticles adhered in-situ by electrostatic attraction between the fiber collector and the nanoparticles due to the use of the electric field itself of The electrospinning technique. The resulting precursor fibers were subjected to a heat treatment by calcination at 600 ° C, in order to obtain the desired ZnO and ZnO-TiO₂ nanostructures. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis reveals a relationship between the morphology of the nanostructures with the mass ratio of zinc acetate / PVA, where the average diameter of ZnO nanoparticles that form these nanostructures ranged between 31 nm and 80 nm. In addition, X-ray diffraction analysis (XRD) shows the formation of ZnO nanostructures with wurtzite hexagonal crystalline structure due to the calcination process and a small peak corresponding to TiO₂ anatase phase in the case of ZnO-TiO₂ nanostructures.

On the other hand, series of ZnO-RGO nanostructures were obtained from the hydrothermal growth of ZnO-RGO seeds layers, which were obtained from the 400 ° C calcination of precursor fibers composed of zinc acetate, polyvinylpyrrolidone (PVP) and different amounts of reduced graphene oxide (RGO) in the spinning solution: 0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL and 1.5 mL. Whereas, another group of ZnO-RGO seeds layers was developed using different spinning voltages during electrospinning technique: 20 kV, 30 kV, and 40 kV. Scanning Electron Microscopy (SEM) shows the formation of ZnO-RGO nanorods, where their morphology is related to RGO amount added in the precursor solution and to the different spinning voltages applied. The average diameter of the ZnO nanoparticles which form the ZnO-RGO

nanostructures oscillated between 29 and 50 nm. The analysis of X-ray diffraction patterns indicates the formation of ZnO with wurtzite hexagonal crystalline structure due to the calcination process, although without evidence of RGO characteristic peaks. However, Raman spectra obtained confirm the presence of RGO since they show the D and G bands characteristic for graphene. The optical characterization obtained from the photoluminescence spectra (PL) shows that the introduction of RGO together with the increase of the spinning voltage decreases the intensities of the spectra, which is a good indicator of the inhibition of the recombination of electron-hole pairs in ZnO-RGO fabricated nanostructures. X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) reveals the presence of carbon, zinc and oxygen elements, thus suggesting, again, the presence of RGO on the surface of ZnO-RGO obtained nanostructures.

Finally, the photocatalytic activity of ZnO and ZnO-TiO₂ nanostructures obtained was evaluated from the 3 ppm degradation of methyl orange dye (MO), and compared with each other analyzing the influence of zinc acetate/PVA mass ratio, in the spinning solution; and the TiO₂ nanoparticles adhesion. The results show that ZnO nanostructures decorated with TiO₂ have a higher photocatalytic activity than ZnO nanostructures, due to the incorporation of TiO₂-P25 in its structure. In addition, the nanostructures that were prepared from a spinning solution with a 2:3 zinc acetate/PVA mass ratio obtained the best photocatalytic activity in MO degradation. Likewise, the photocatalytic activity of ZnO-RGO obtained nanostructures was evaluated from the degradation of 5 ppm of orange methyl dye, and compared with each other analyzing the influence of RGO amount added in the spinning solution and the spinning voltage during electrospinning technique. The results show that ZnO nanostructures decorated with RGO have a higher photocatalytic activity than ZnO nanostructures, due to the introduction of RGO in its structure and the different voltages used. ZnO-RGO nanostructures prepared from a spinning solution with 1.0 mL of RGO (~ 99% at 7 hours of irradiation time) and with 40 kV voltage (~ 99% at 6 hours of irradiation time) obtained the best photocatalytic activity in the degradation of methyl orange.

LISTA DE PUBLICACIONES

Los resultados de esta investigación doctoral fueron publicados en las siguientes revistas internacionales indexadas:

1. Ramos, P. G., Morales, N. J., Candal, R. J., Hojamberdiev, M., & Rodriguez, J. (2016). Influence of zinc acetate content on the photoelectrochemical performance of zinc oxide nanostructures fabricated by electrospinning technique. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 1847980416663679.
2. Ramos, P. G., Flores, E., Sánchez, L. A., Candal, R. J., Hojamberdiev, M., Estrada, W., & Rodriguez, J. (2017). Enhanced photoelectrochemical performance and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂ nanostructures fabricated by an electrostatically modified electrospinning. *Applied Surface Science*, 426, 844-851.
3. Ramos, P. G., Flores, E., Luyo, C., Sánchez, L. A., & Rodriguez, J. (2019). Fabrication of ZnO-RGO nanorods by electrospinning assisted hydrothermal method with enhanced photocatalytic activity. *Materials Today Communications*, 19, 407-412.
4. Ramos, P.G., Sánchez, L. A., & Rodriguez, J. Photoactive hybrid ZnO/N-Ag-TiO₂ films for photocatalytic water purification: nanofibers vs nanorods, Enviado para su publicación, Conference proceedings IOP 2019.

Publicación no incluida en esta tesis

Ramos, P. G., Morales, N. J., Goyanes, S., Candal, R. J., & Rodríguez, J. (2016). Moisture-sensitive properties of multi-walled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol nanofibers prepared by electrospinning electrostatically modified method. *Materials Letters*, 185, 278-281.

CONFERENCIAS NACIONALES E INTERNACIONALES

Este trabajo ha sido presentado en las siguientes conferencias:

Conferencia Nacional:

1. Ramos, P. G., & Rodriguez, J. Nanoestructuras electrohiladas de ZnO modificadas para aplicaciones fotocatalíticas. Presentación Oral en el XXVI Simposio Peruano de Física, 2017.

Conferencia Internacional:

1. Ramos, P. G., & Rodriguez, J. Fabrication of ZnO-rGO nanostructures via electrospinning assisted hydrothermal method for degradation of MO. Oral presentation in XVII Brazil MRs Meeting, in Natal-RN, 2018.

PATENTE SOLICITADA

Pierre Giovanni Ramos Apestegui; Juan Martín Rodríguez Rodríguez, patente solicitada INDECOPI 2222-2017

“Método de fabricación de nanofibras compuestas de nanotubos de carbono PVA mediante una técnica modificada de electrospinning y su aplicación como material sensible a la humedad”

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
LISTA DE PUBLICACIONES	VII
CONFERENCIAS NACIONALES E INTERNACIONALES	VIII
PATENTE SOLICITADA.....	VIII
1.INTRODUCCIÓN.....	12
1.1.Objetivos	18
1.1.1.Objetivo general	18
1.1.2.Objetivos específicos	18
2.MARCO TEÓRICO	19
2.1.Óxido de Zinc	19
2.1.1.Estructura y propiedades	19
2.1.2.Aplicaciones	20
2.1.3.Estructura de bandas del ZnO	21
2.2.Propiedades Ópticas del ZnO	22
2.2.1.Fotoluminiscencia del ZnO	23
2.3.Dióxido de Titanio	24
2.3.1.Estructura y propiedades	24
2.3.2.Aplicaciones del TiO ₂	25
2.4.Materiales Basados en Carbono	26
2.4.1.Grafeno	29
2.4.2.Óxido de grafeno	32
2.4.3.Óxido de grafeno reducido	34
2.5.Nanofibras	36
2.5.1.Mecanismos de obtención de Nanofibras	36
2.6.La Técnica Electrospinning	39
2.6.1.Aspectos Fundamentales de Electrospinning	40
2.6.2.Efecto de los parámetros en la técnica Electrospinning	41
2.6.3.Electrospinning de Nanofibras de Óxidos Metálicos	44
2.7.Fotocatálisis.....	45
2.7.1.Fundamentos de la Fotocatálisis	45

2.7.2.	<i>Requerimientos del Fotocatalizador</i>	47
2.7.3.	<i>Métodos para la modificación de la actividad fotocatalítica</i>	49
3.	SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ZNO EN SOLUCIÓN ACUOSA	50
3.1.	Fundamentos del Crecimiento Cristalino en Solución	51
3.1.1.	<i>Nucleación</i>	54
3.1.2.	<i>Crecimiento Cristalino</i>	60
3.2.	Mecanismos de Crecimiento de Nanoestructuras de ZnO en Solución	62
3.2.1.	<i>Crecimiento en Soluciones Alcalinas</i>	64
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	66
4.1.	Difracción de Rayos X	66
4.2.	Microscopía Electrónica de Barrido	67
4.3.	Espectroscopía de absorción electrónica UV-Visible	69
4.4.	Fotoluminiscencia (PL)	71
4.5.	Espectroscopía Raman	72
4.6.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	74
5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	76
5.1.	Parte Experimental	76
5.1.1.	<i>Nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂</i>	76
5.1.2.	<i>Nanoestructuras de ZnO-OGR</i>	77
5.2.	Materiales Utilizados	77
5.3.	Sustratos Utilizados	78
5.4.	El Sistema de Electrospinning	79
5.5.	Fibras precursoras y Nanoestructuras de ZnO	80
5.6.	Fibras precursoras y Nanoestructuras de ZnO-TiO₂	80
5.7.	Nanoestructuras de ZnO-OGR	81
5.7.1.	<i>Semillas de ZnO-OGR</i>	81
5.7.2.	<i>Solución de Crecimiento</i>	82
5.8.	Espectroscopía UV-Visible y degradación fotocatalítica	83
6.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	85
6.1.	Nanoestructuras de ZnO fabricadas por electrospinning	85
6.1.1.	<i>Caracterización Morfológica</i>	85
6.1.2.	<i>Caracterización Estructural</i>	92
6.1.3.	<i>Actividad Fotocatalítica</i>	94
6.2.	Nanoestructuras de ZnO-TiO₂ fabricadas por electrospinning	99

6.2.1. <i>Caracterización Morfológica</i>	99
6.2.2. <i>Caracterización Estructural</i>	105
6.2.3. <i>Actividad Fotocatalítica</i>	107
6.3. Nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas mediante el método hidrotermal asistido por electrospinning	113
6.3.1. <i>Caracterización Morfológica</i>	113
6.3.2. <i>Caracterización Estructural</i>	122
6.3.3. <i>Espectroscopía Raman</i>	131
6.3.4. <i>Caracterización Óptica</i>	137
6.3.5. <i>Caracterización Superficial</i>	141
6.3.6. <i>Actividad Fotocatalítica</i>	159
6.3.7. <i>Estudio cinético de la degradación fotocatalítica de AM por las nanoestructuras de ZnO-OGR: Variación de OGR y Voltaje de Hilado</i>	166
6.3.8. <i>Mecanismo de Fotodegradación para las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas: Variación de OGR y Voltaje de Hilado</i>	170
7. CONCLUSIONES	173
8. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS	176
9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	177

1. INTRODUCCIÓN

El agua es una de las fuentes naturales más significativas de la tierra, aproximadamente la tres cuartas partes de la superficie de la tierra es agua. Sin embargo, menos del uno por ciento de toda el agua dulce en la tierra es utilizable por los humanos. La mayor parte del agua dulce está inaccesiblemente atrapada en casquetes polares o cubierta de nieve permanente en las montañas. El agua dulce en su conjunto solo constituye el 2.5% del agua de la tierra; la gran mayoría es agua salada (97%) en el océano, y el pequeño resto es agua salobre (0.5%) presente en los estuarios superficiales y los acuíferos subterráneos salados. Del agua dulce que consumen los humanos, el 70% se utiliza para el riego, el 20% se destina a la industria y solo el 10% encuentra uso doméstico [1]. Claramente, esta última cifra no es suficiente, ya que 1.200 millones de personas en todo el mundo carecen de agua potable y 2.600 millones carecen de saneamiento adecuado. Las enfermedades diarreicas por sí solas causan 1.8 millones de muertes cada año, el 88% de las cuales son atribuibles a agua potable insegura y saneamiento inadecuado. La Organización Mundial de la Salud publica informes completos sobre niveles aceptables de microorganismos, productos químicos y otras impurezas que se encuentran en el agua potable. La distribución de agua dulce en la tierra es desigual, por lo tanto, se requiere que ésta sea utilizada y cuidada adecuadamente.

La contaminación del agua es un problema que ha atraído la atención de todos los habitantes del planeta, el desarrollo de cada país lleva consigo la producción de nuevos compuestos que favorecen o facilitan, de alguna forma, las diferentes actividades humanas. El uso de estos compuestos altera la calidad o el equilibrio del agua, provocando la contaminación de este recurso natural. Entre estos compuestos se encuentran los colorantes sintéticos, los cuales son ampliamente usados en diversas industrias como: textil, cosmética, del papel, de la tecnología en alimentos, entre otras. Los efluentes de este tipo de industrias contienen altas concentraciones de colorante [2,3], los cuales afectan al agua generando así toxicidad a los organismos acuáticos y humanos.

Se ha reconocido ampliamente que el agotamiento de los recursos de energía convencionales combinados con su impacto ambiental plantean problemas importantes

para nuestra sociedad y que deben desarrollarse nuevas tecnologías para lograr un suministro mundial de energía sostenible. Específicamente refiriéndonos al agua, existe un problema mundial de satisfacer la necesidad de este recurso, siendo la escasez del mismo un gran problema en algunas regiones y que a su vez se viene extendiendo rápidamente a otras áreas del mundo. En este sentido, la nueva tecnología es la clave para las necesidades actuales y futuras, y muchas empresas están invirtiendo fuertemente para enfrentar estos desafíos. La última fuente de energía sostenible proviene del sol, y hay un suministro abundante de energía solar que llega a la Tierra; el problema radica en capturarlo de una manera eficiente y económica. Asimismo, hay mucha agua en el planeta, pero cada vez más esta agua no está donde se necesita o es de calidad inadecuada (pureza) para el consumo humano o para otros fines beneficiosos (por ejemplo, industriales/agrícolas). Por lo tanto, las tecnologías avanzadas para la purificación del agua son una parte esencial para satisfacer las necesidades actuales y futuras de agua [4].

En efecto, en los últimos años, debido a los problemas comentados en los párrafos previos, los países desarrollados han buscado métodos eficientes que ayuden a la protección del medio ambiente. Es así que, las investigaciones se han centrado en métodos de destrucción química, denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOS) [5,6]. Estos procesos avanzados, se encargan de la elaboración y construcción de reactores fotoquímicos para el aprovechamiento de la radiación de luz visible o Ultravioleta y de técnicas de síntesis de nuevos fotocatalizadores [7]. Entre los procesos avanzados de oxidación, la fotocatálisis heterogénea ha recibido enorme atención como una técnica prometedora para la degradación de sustancias orgánicas como detergentes, colorantes y pesticidas empleando radiación y un fotocatalizador. La fotocatálisis puede ser utilizada en muchas aplicaciones como la purificación del aire y el agua [8]. Debido a las excelentes propiedades físicas y químicas, como la baja toxicidad, la estabilidad electroquímica, la capacidad súper oxidativa y amplio ancho de banda, los óxidos metálicos son los candidatos más adecuados para la fotodegradación [9]. Entre ellos, el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de Titanio (TiO₂) son materiales ampliamente utilizados en la fotocatálisis heterogénea [10,11], debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, como la alta estabilidad electroquímica, la capacidad super oxidativa y la baja toxicidad.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n con un ancho de banda de 3.37 eV [12,13], con grandes propiedades piezoeléctricas, magnéticas y ópticas [14]. El ZnO también es considerado como un fotocatalizador económico, eficiente y adecuado para aplicaciones fotocatalíticas [15]. Adicionalmente, es utilizado en muchas otras aplicaciones, como sensores de gas, electrodos para celdas solares, baterías y dispositivos piezoeléctricos [16-18]. El óxido de zinc es sencillo de fabricar en una amplia gama de nanoestructuras [19], particularmente nanoestructuras 1D tales como nanocables [20], nanotubos [21], nanorods [22] y nanofibras [23], los cuales en comparación con las nanopartículas esféricas presentan diferentes propiedades de transporte de carga y una mayor relación superficie-volumen, convirtiéndolas de esta forma en mejores fotocatalizadores [24].

Otro semiconductor de tipo n es el dióxido de titanio (TiO₂), el cual se puede encontrar en tres fases, las cuales son: anatasa, brookita, y rutilo [25]. El TiO₂ debido a sus enormes propiedades puede ser aplicado en diferentes áreas de investigación, tales como: el desarrollo de las celdas solares, la producción de sensores, la fabricación de películas delgadas, producción de hidrógeno y fotocátalisis [26-28].

Sin embargo, tanto el óxido de zinc como el dióxido de titanio sólo pueden ser excitados con luz ultravioleta (UV), debido a sus anchos de banda prohibida: 3,37 eV para el ZnO y 3,2 eV para el TiO₂, respectivamente [11,29]. Este problema les impide la recolección eficaz de la energía solar ya que la luz solar contiene radiación UV solamente en un 4% aproximadamente. Por tal motivo, se busca mejorar la actividad fotocatalítica mediante la modificación del fotocatalizador, explorando para este fin diversos métodos de perfeccionamiento, tales como la formación de fotocatalizadores compuestos, combinando dos o más semiconductores y el dopaje de semiconductores con metales de transición y no metales [30-33].

Entre los materiales que pueden emplearse como agregados para disminuir el proceso de recombinación par electrón-hueco (e^-h^+), encontramos a las partículas nanométricas de TiO₂, específicamente para nuestra investigación nanopartículas de TiO₂ comercial (P25-Degussa) [34]. El acoplamiento del TiO₂ con ZnO logrará una mayor efectiva separación par electrón-hueco bajo radiación y, por lo tanto, se obtendrá una mayor

velocidad de fotodegradación del material orgánico. El factor clave para el aumento de la eficiencia fotocatalítica, se debe a la inhibición de la recombinación de los portadores de carga debido a la mejora en la transferencia del electrón y el hueco entre el TiO_2 y ZnO [35,36]. Actualmente, los materiales carbonosos híbridos con semiconductores han atraído mucha atención, debido a que pueden mejorar efectivamente la actividad fotocatalítica y reducir la recombinación [37-39]. Dentro de la familia del carbono, el grafeno ofrece nuevas oportunidades en el área de fotocatalisis, el cual es una opción prometedora para los investigadores, debido a sus propiedades únicas como la alta movilidad ($10\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}$), alta conductividad eléctrica ($3,49 \times 10^2\text{ Scm}^{-1}$), área de superficie grande ($2000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y alta conductividad térmica ($3000\text{--}5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [40]. Debido a estas fascinantes propiedades, el grafeno se puede utilizar como medio de transporte de electrones en procesos de fotocorrientes y fotocatalíticos [40]. Además, varios estudios demuestran que la reducción del óxido de grafeno (OGR) puede aumentar efectivamente la actividad fotocatalítica [41-43]. Adicionalmente, el crecimiento de nanocristales semiconductores en capas de grafeno es particularmente interesante porque las nanoestructuras pueden ofrecer una funcionalidad adicional al grafeno, como una mejor recolección de carga y un transporte y separación de carga más eficientes [44,45].

Por otro lado, se han optado varios métodos para la fabricación de nanoestructuras de ZnO tales como precipitación directa, sol-gel, método hidrotermal, método químico húmedo, etc. [46,47]. Entre estas técnicas, los procesos químicos húmedos a baja temperatura, como la precipitación y los métodos hidrotermales, son rutas rentables y excelentes para sintetizar varios nanomateriales [47]. El proceso hidrotérmico es relativamente fácil de realizar y nos permite adaptar la morfología de los productos mediante el control de los componentes de la reacción de la solución y las condiciones hidrotermales, además proporciona un bajo costo y una producción a gran escala. No necesita materias primas caras y equipos complicados. Este método muestra la fiabilidad, la repetibilidad y la simplicidad en comparación con otros métodos [48]. Típicamente, las soluciones precursoras para generar capas de semillas de ZnO son depositadas sobre sustratos mediante técnicas de fabricación como spray pyrolysis, spin-coating o dip-coating, seguidas de un tratamiento térmico [49,50], que a menudo llevan mucho tiempo y, por lo tanto, limita la fabricación a gran escala. Por lo tanto, se debe desarrollar una forma conveniente y rápida en lugar de las tradicionales. La técnica de electrohilado

(Electrospinning, en inglés), una técnica ampliamente estudiada para fabricar nanoestructuras unidimensionales (1D) [51,52], ha llamado mucho la atención en los últimos años debido a su fácil operación y alta eficiencia. Es así que esta técnica se podría utilizar como un nuevo método de recubrimiento para la fabricación de nanoestructuras de ZnO mediante el ajuste de los parámetros de preparación y las soluciones precursoras.

En este trabajo de investigación se presenta en una primera parte la fabricación, mediante la técnica de electrospinning, de nanoestructuras tipo nanofibras de ZnO y estas mismas nanoestructuras de ZnO posteriormente decoradas con nanopartículas de TiO₂. Ambas nanoestructuras fueron depositadas sobre sustratos de vidrio de óxido de estaño fluorado, FTO (por sus siglas en inglés). Las nanoestructuras de ZnO se obtuvieron mediante el calcinamiento a 600°C de fibras compuestas de acetato de zinc/PVA, elaboradas con distintas cantidades de la sal precursora en la solución de hilado. Mientras que las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ se obtuvieron asimismo por calcinación, de fibras precursoras compuestas de acetato de zinc/PVA/TiO₂, utilizando las mismas razones másicas acetato de zinc/PVA empleadas para formación de las nanoestructuras de ZnO. La adherencia de las nanopartículas de TiO₂ dentro y sobre la superficie de las fibras compuestas de acetato de zinc/PVA, fue llevado a cabo *in-situ* durante la técnica de electrospinning, esto debido a las fuerzas electrostáticas originadas entre la placa soporte, donde fueron distribuidos las nanopartículas de TiO₂ a depositar, y los sustratos donde serán hiladas las fibras. Por otro lado, en una segunda instancia se presenta la síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) cargado con óxido de grafeno reducido (OGR) sobre sustratos de vidrio de óxido de estaño fluorado (FTO) por el método de crecimiento en solución acuosa, donde las capas de semillas fueron preparadas por electrospinning. Las capas de semillas de ZnO-OGR utilizadas se fabricaron variando dos parámetros. En primer lugar, empleando soluciones de hilado con diferentes cantidades de OGR (0 mL, 0,5 mL, 1.0 mL y 1,5 mL) y en segundo lugar empleando distintos voltajes aplicados entre la aguja y el colector (20 kV, 30 kV y 40 kV).

Las características morfológicas y estructurales de las nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂ fueron analizadas a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX), respectivamente. Mientras que, las propiedades

morfológicas y estructurales para las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas fueron estudiadas también mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía Raman y difracción de rayos X, respectivamente. Las espectroscopías de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) y fotoelectrónica de rayos (XPS, por sus siglas en inglés). se utilizaron para estudiar las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO-OGR y su composición química en la superficie, respectivamente. Finalmente, se investigó la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO, ZnO-TiO₂ y ZnO-OGR obtenidas hacia la descomposición del anaranjado de metilo (AM).

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanoestructuras de ZnO, ZnO-TiO₂ y ZnO-OGR mediante electrospinning, variando parámetros operacionales como, por ejemplo: cantidad de acetato de zinc, cantidad de OGR y voltaje de hilado, evaluando la influencia de estos en la morfología, estructura, propiedades ópticas, composición química superficial y actividad fotocatalítica mediante la degradación fotocatalítica del colorante orgánico anaranjado de metilo.

1.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanoestructuras de ZnO con diferentes cantidades de acetato de zinc en la solución precursora.
- Efectuar la deposición de nanopartículas de TiO₂ comercial durante la técnica de electrospinning.
- Caracterizar la estructura, morfología y actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂ obtenidas.
- Sintetizar nanoestructuras de ZnO-OGR a partir de semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning empleando distintas cantidades de óxido de grafeno reducido.
- Sintetizar nanoestructuras de ZnO-OGR a partir de semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning utilizando diferentes voltajes de hilado.
- Sintetizar todas las nanoestructuras sobre sustratos de vidrio de óxido de estaño fluorado (FTO, por sus siglas en inglés).
- Analizar el rendimiento fotocatalítico de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Óxido de Zinc

2.1.1. Estructura y propiedades

El Óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n con una gran energía de enlace de excitones de 60 meV y un ancho de banda prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente [53]. La Figura 2.1. muestra la estructura cristalina wurtzita del ZnO, la cual es una red hexagonal perteneciente al grupo espacial $P6_3mc$. Los planos hexagonales de zinc y oxígeno están acumulados a lo largo del eje c alternativamente, donde cada ión de oxígeno es rodeado por un tetraedro de iones de zinc y viceversa.

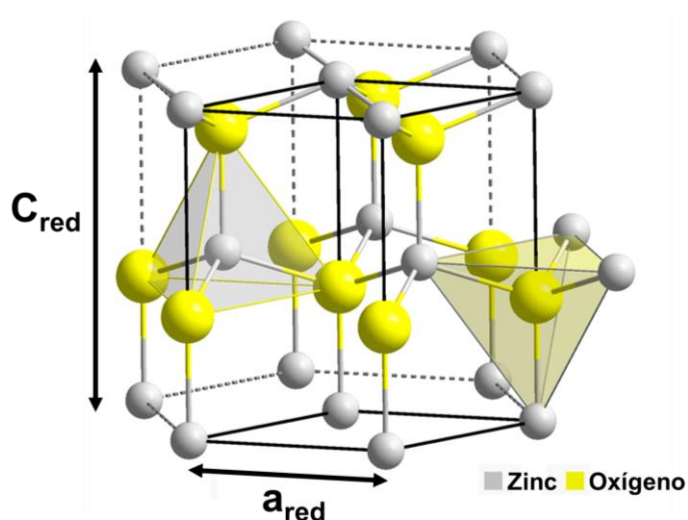


Figura 2.1. Estructura cristalina de la fase Wurtzita. Los átomos de zinc (gris) y oxígeno (amarillo) están enlazados tetraédricamente, respectivamente a los cuatro átomos cercanos de oxígeno y zinc [54].

Esta coordinación tetraédrica origina una simetría polar a lo largo del eje hexagonal. Donde la polaridad obtenida es responsable de distintas propiedades del ZnO tales como su polarización espontánea y su piezoelectricidad, siendo un factor importante en el grabado, la generación de defectos y la dirección preferencial de crecimiento. Las 4 caras más comunes del ZnO tipo wurtzita son las caras no polares, las cuales contienen un número igual de átomos de Zn y O [55] y las caras polares Zn y O terminados (orientados en el eje c). El ZnO no solo puede cristalizar en una estructura cristalina wurtzita (Figura 2.1.), sino que también pueden crecer con una estructura rocksalt (Figura 2.2a) o zinc blenda (Figura 2.2b), dependiendo si fue cuando es a

altas presiones (rocksalt) [54] o cuando crece en otra red cúbica como por ejemplo arseniuro de galio (zinc blenda). La tabla 2.1 muestra las propiedades del ZnO tipo wurtzita [56].

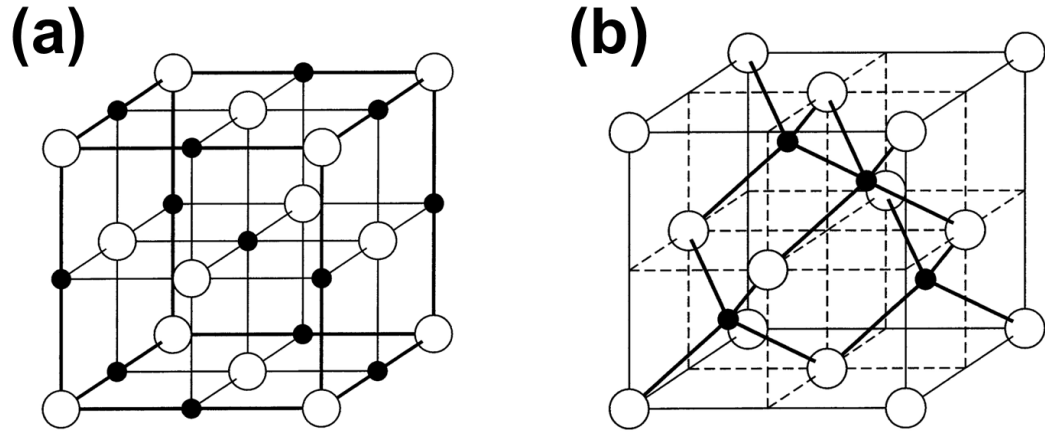


Figura 2.2. (a) Estructura del ZnO tipo Rocksalt y (b) Estructura del ZnO tipo zinc blenda. Las esferas negras representan los átomos de Zn y las esferas blancas representan los átomos de O [55].

2.1.2. Aplicaciones

El óxido de zinc puede ser aplicado en diversos campos debido a la diversidad de propiedades físicas con las que cuenta, sumado a el ajuste fino en su proceso de fabricación. A través de los años, el ZnO se ha utilizado durante mucho tiempo como un revestimiento protector para superficies metálicas. Debido a su ancho de banda prohibida de 3.37 eV, el ZnO puede ser utilizado como aditivo protector de cremas para la piel absorbente de UV. A causa de su energía de enlace de excitones de 60 meV, el ZnO puede obtener una eficiente emisión excitónica a temperatura ambiente a bajas energías de excitación, por tal motivo este semiconductor es reconocido como un material fotónico prometedor en la región ultravioleta cercano y azul [57].

Actualmente, el ZnO puede ser aplicado en enormes campos de investigación como la fotónica, la óptica y la nanoelectrónica. Un buen ejemplo de esto, es que las nanoestructuras de ZnO fueron utilizadas como fotodetectores, celdas solares, varistores, sensores de gas, diodos emisores de luz y guías de ondas ópticas [58]. Las nanoestructuras de ZnO también han recibido un interés para aplicaciones fotocatalíticas, aunque en menor medida [59].

Tabla 2.1. Propiedades del ZnO tipo wurtzita [56].

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

2.1.3. Estructura de bandas del ZnO

Con el fin de lograr comprender la utilidad del ZnO en diferentes aplicaciones y a su vez mejorar su eficiencia, es importante conocer de manera precisa la estructura de bandas de nuestro semiconductor, ya que estas bandas están cercanamente relacionadas con sus propiedades. El estudio de la estructura de bandas de un semiconductor se realiza a través de cálculos teóricos y mediciones espectroscópicas, en efecto, ambos son interdependientes y complementarios [60]. La estructura de bandas teórica del ZnO a lo largo de las líneas de alta simetría en la zona de Brillouin hexagonal, obtenidas por *D. Vogel y col* [61] son mostradas en la Figura 2.3. El mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia fueron producidos en el punto Γ $k = 0$, indicando así que el ZnO es un semiconductor de banda prohibida directa. El ancho de banda prohibida determinado de manera teórica a partir de este cálculo es 3.77 eV, lo cual está en buena relación con el valor experimental obtenido de 3.4 eV.

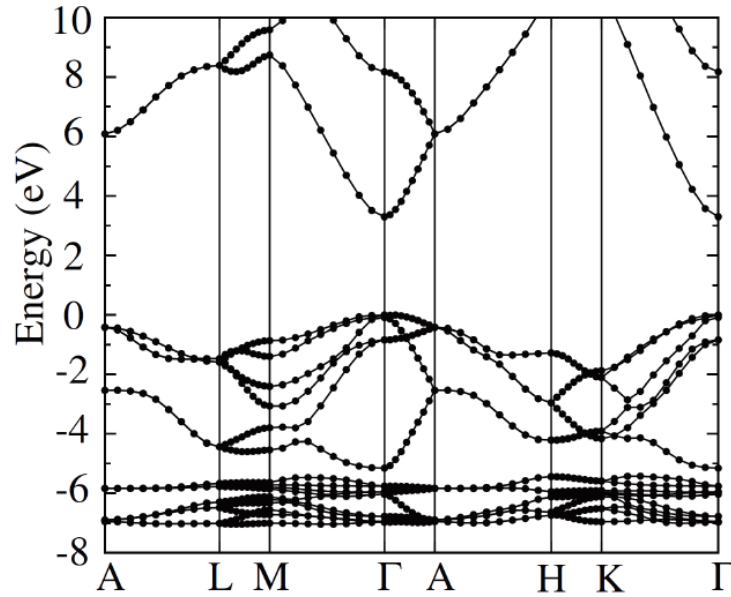


Figura 2.3. Diagrama teórico de bandas del ZnO tipo wurtzita [61].

Experimentalmente, *L. Ley y col* [62] presentaron los espectros de fotoemisión de rayos x de la banda de valencia de 14 semiconductores incluido la del ZnO tipo wurtzita [62]. Los cálculos teóricos obtenidos de las estructuras de banda junto a la combinación con los espectros de fotoemisión de rayos X [63] proporcionaron un nuevo enfoque para establecer la estructura de bandas de los semiconductores. Actualmente, la conexión entre el cálculo teórico y experimental para la estructura de bandas de energía de un gran número de semiconductores ha sido alcanzada, dentro de los cuales se encuentra el ZnO, esto gracias a la existencia de detallados y muy buenos datos ópticos.

2.2. Propiedades Ópticas del ZnO

La estructura de bandas de energía del ZnO influyen fuertemente en las propiedades ópticas del ZnO. Fotones con energía mayor o igual que el ancho de banda prohibida, los cuales inciden sobre un semiconductor pueden excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, creando durante este proceso un par electrón-hueco. De manera inversa, un electrón de la banda de conducción puede volver a la banda de valencia y recombinarse con un hueco emitiendo un fotón. La energía del fotón emitido tendrá un valor aproximadamente igual al ancho de banda prohibida del semiconductor, debido a que las energías de electrón y el hueco está muy cerca de la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de

valencia, respectivamente,

Debido a su amplio ancho de banda prohibida (3.37 eV) y su alta energía de enlace de excitones (60 meV), las propiedades ópticas del ZnO son muy estudiadas. El ZnO es reconocido como un material fotónico prometedor en la región azul y ultravioleta cercano, debido a la eficiente emisión excitónica a bajas energías de excitación que presenta. Las propiedades de absorción y emisión óptica del ZnO están fuertemente influenciados por los procesos excitónicos (excitones libres y enlazados) y por los estados en la banda prohibida debido a dopantes e impurezas.

Varias técnicas experimentales pueden ser utilizadas para estudiar las transiciones ópticas en el ZnO, como por ejemplo la elipsometría, cátodoluminiscencia (CL), absorbancia o transmitancia óptica y la fotoluminiscencia (PL), esta última será descrita en la siguiente sección.

2.2.1. Fotoluminiscencia del ZnO

El espectro de fotoluminiscencia del ZnO, a temperatura ambiente, se caracteriza por presentar dos bandas: una banda de emisión UV y una amplia banda de emisión centrada aproximadamente en el verde, tal como lo muestra la Figura 2.4. La banda de emisión UV está relacionada con transiciones de borde de banda cercano (Near Band Edge (NBE), por sus siglas en inglés) del ZnO, es decir, la recombinación de los excitones libres (FE). La ancha banda de emisión ubicada entre 420 nm y 700 nm se llama banda de emisión de nivel profundo (Deep Level Emission (DEL), por sus siglas en inglés). Esta banda se ha atribuido a varios defectos en la estructura cristalina del ZnO, tales como: las vacancias de Oxígeno (V_O) [64], Oxígeno intersticial (O_i) [65], Zinc intersticial (Zn_i) [66], las vacancias de Zinc (V_{Zn}) [67], e impurezas extrínsecas [68].

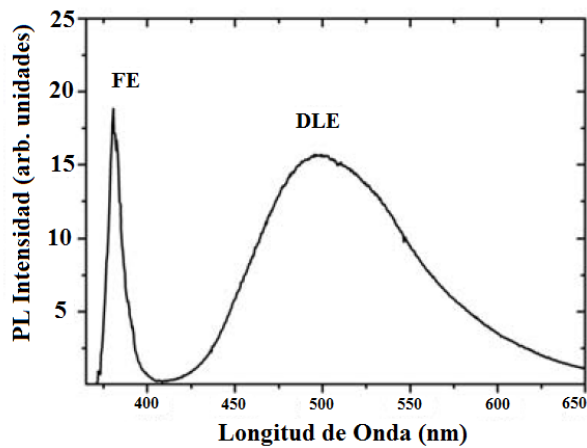


Figura 2.4. Espectro de fotoluminiscencia de una película delgada de ZnO. Obtenida a temperatura ambiente [64].

2.3. Dióxido de Titanio

2.3.1. Estructura y Propiedades

El dióxido de titanio (TiO_2), es un semiconductor tipo n, que puede encontrarse en tres formas cristalinas diferentes, los cuales son: rutilo (tetragonal simple, $a = b = 4.584 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$), anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$) y brookita (ortorrómbico, $a = 9.1819 \text{ \AA}$, $b = 5.436 \text{ \AA}$, $c = 5.135 \text{ \AA}$) [69]. Tanto la fase de anatasa, y rutilo son las más frecuentes. El rutilo es termodinámicamente el más estable bajo condiciones normales [70], transformándose a anatasa a temperaturas generalmente superiores a los 700°C .

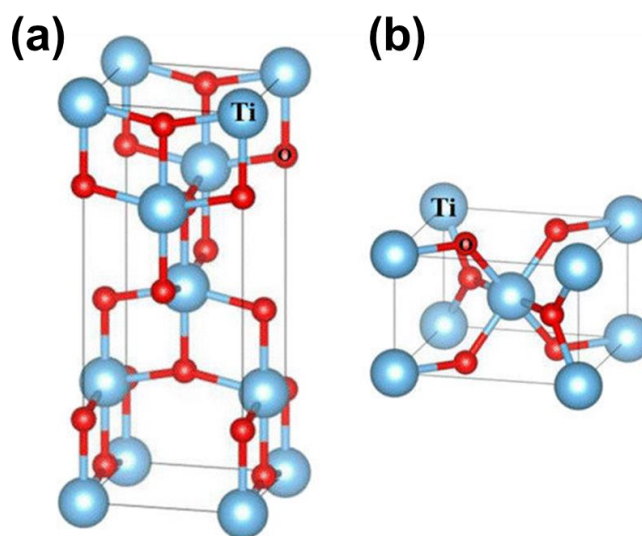


Figura 2.5. Estructura de la celda unidad del cristal de TiO_2 en fase (a) anatasa y (b) rutilo [71].

Ambas fases cristalinas del TiO_2 (anatasa y rutilo), presentan grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, diferenciándose en la forma en la que estos grupos se disponen. La estructura de la anatasa TiO_2 tetragonal y de la de rutilo son mostradas en la Figura 2.5a y Figura 2.5b, respectivamente, mostrando en detalle la celda unitaria y la disposición electrónica de los átomos de oxígeno y titanio que adoptan en cada forma cristalográfica. Ambas estructuras presentan una coordinación 6:3, es decir, cada átomo de titanio está rodeado por seis átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno se ve rodeado por tres de titanio. Las características más importantes de las fases anatasa y rutilo son mostradas en la Tabla 2.2 [72].

Tabla 2.2. Propiedades del TiO_2 anatasa y rutilo [72]

Radio atómico (nm)				
O	0.066 (covalente)			
Ti	0.146 (metálico)			
Radio iónico (nm)				
O (-2)	0.14			
Ti (+4)	0.064			
Constantes de red (nm)				
	a	b	c	c/a
Rutilo	0.4584	-	0.2953	0.644
Anatasa	0.3733	-	0.937	2.51
Densidad (kg/m^3)				
Rutilo	4240			
Anatasa	3830			
Capacidad calorífica (C_p, 298.15 J/mol°C)				
Rutilo	55.06			
Anatasa	55.52			
Ancho de banda prohibida (eV)				
Rutilo	3.0 (indirecta)			
Anatasa	3.2 (indirecta)			

2.3.2. Aplicaciones del TiO_2

El dióxido de titanio es frecuentemente usado en los sectores industriales debido a sus atrayentes propiedades, tales como su dureza y resistencia química, su baja toxicidad, que le permite ser utilizado en productos para cosméticos y el cuidado de

la salud; y su alto índice de refracción, que lo hace atrayente para aplicaciones en la industria de la pintura [73]. Adicionalmente, la producción de dióxido de titanio en forma de películas delgadas es de sumo beneficio para recubrimientos anti reflectantes, sensores y materiales dieléctricos [73].

En la actualidad, el dióxido de titanio es ampliamente utilizado en aplicaciones fotoelectroquímicas, las que incluyen la fotogeneración de electricidad empleando celdas solares sensibilizadas con colorante [74] y la destrucción mediante fotocátalisis de organismos contaminantes en aguas residuales [73].

2.4. Materiales Basados en Carbono

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes de la naturaleza y constituye uno de los pilares básicos de la química orgánica. Se conocen cerca de 16 millones de compuestos de carbono y forma parte de todos los seres vivos [75]. Presenta propiedades únicas, entre ellas, la capacidad de formar estructuras de cadenas largas de átomos de carbono con enlaces covalentes (catenación), ya sea para la formación de dobles y triples enlaces consigo mismo o con otros elementos [76].

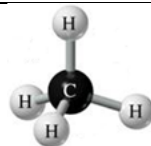
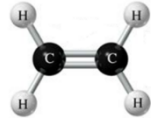

Además de poseer una química mucho más extensa que el resto de los elementos de la tabla periódica, el carbono tiene la capacidad de combinar sus átomos en diversos arreglos cristalinos o alótopos. Aunque esta propiedad no es exclusiva de este elemento, el carbono si representa una singularidad en cuanto al número y variedad de sus formas alotrópicas [77]. Para entender la formación de los alótopos del carbono y su disparidad en comportamiento y propiedades, es necesario considerar la configuración atómica de dicho elemento y la manera en la cual éste se enlaza a otros átomos de carbono. Dichos tópicos serán revisados a continuación.

La estructura del átomo de carbono

Una de las peculiaridades que distingue al carbono del resto de los elementos es su flexibilidad a la hora de formar enlaces químicos. El carbono es el primer elemento en la serie IVA de la tabla periódica el cual posee 6 electrones que se distribuyen en los orbitales atómicos de acuerdo a su configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z$, esto cuando el átomo se encuentra aislado y en su estado

fundamental de mínima energía (Tabla 2.3). En principio, solo los electrones de valencia, aquellos localizados en la capa externa del átomo, están disponibles para intervenir en la formación de enlaces. En este caso, los electrones de valencia son los dos electrones desapareados del orbital 2p y dan lugar al carbono divalente, en la forma de un intermediario altamente inestable. Sin embargo, la mayoría de los compuestos que están formados por carbono son tetravalentes, lo cual es explicado por la promoción de un electrón del orbital 2s al orbital vacío 2p_z de modo que el átomo se encuentra en un estado excitado (Tabla 2.3), generando así cuatro electrones desapareados disponibles para enlazarse. La promoción de un electrón del orbital 2s al orbital 2p aclara la tetravalencia del carbono y permite la mezcla de orbitales puros en estado excitado los cuales interactúan para formar nuevos orbitales dando origen al concepto de hibridación (la hibridación es cuando se mezclan varios orbitales atómicos en un átomo para generar nuevos orbitales híbridos). Dependiendo de la cantidad de orbitales que intervengan en el proceso de mezcla, hay tres posibles tipos de hibridación en el carbono, donde los orbitales híbridos resultantes poseen orientaciones espaciales muy bien definidas, dando lugar a fuertes enlaces covalentes denominados “σ”.

Tabla 2.3. Hibridación de los orbitales

Tipo de Hibridación	Tipo de Enlace	Geometría	Ángulo	Enlace	Imagen de Geometría	Ejemplos
sp ³	Simple	Tetraédrica	109.5°	1 sigma		Alcano Metano
sp ²	Doble	Triangular	120°	1 sigma 1 Pi		Alqueno Eteno
sp	Triple	Lineal	180°	1 sigma 2 Pi		Alquino Etino

Los principales tipos de enlaces que puede formar el átomo de carbono son detallados a continuación:

Hibridación sp^3 o tetragonal

Esta hibridación surge de la mezcla de un orbital s con tres orbitales p que originan cuatro orbitales híbridos equivalentes (Tabla 2.3). Estos orbitales híbridos se orientan tan alejados como es posible ubicándose en los vértices de un tetraedro regular con ángulos de enlace de 109.5° . Los cuatro enlaces formados son enlaces covalentes sigma (σ) que tienen por función conferir la estabilidad estructural a la molécula. Es importante observar que a pesar de que se requiere una energía elevada para llevar a cabo la hibridación, ésta se compensa con la energía liberada por la formación de enlaces extraordinariamente fuertes [78]. Esta hibridación es la base de la formación de compuestos alifáticos y de la estructura del diamante, siendo esta una de las formas alotrópicas del carbono.

Hibridación sp^2 o trigonal

Esta hibridación genera tres orbitales híbridos equivalentes provenientes de la mezcla de un orbital s con dos orbitales p (Tabla 2.3). Estos tres orbitales híbridos σ se orientan en una geometría triangular plana con una separación angular de 120° entre sí, el cual es el origen de la estructura en forma de panal de abeja característica de los materiales grafiticos. El electrón p deslocalizado que permanece sin hibridar ocupa un orbital perpendicular al plano formado por los orbitales hibridados, y se halla disponible para la formación de un enlace π con otros átomos. La hibridación sp^2 da lugar a la estructura más estable del carbono a presión y temperatura ambiente, el grafito [79], siendo además la base de todas las estructuras grafiticas y compuestos aromáticos.

Hibridación sp o lineal

En esta hibridación, dos orbitales hibridados generados por la combinación de un orbital s con un orbital p (Tabla 2.3). Ambos orbitales híbridos forman entre sí un ángulo de 180° debido a la repulsión mutua y en consecuencia la geometría de las moléculas que se forman es lineal. En este proceso los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ no participan en la hibridación y sus electrones se encuentran débilmente ligados y disponibles para la formación de enlaces π . Ejemplos de hibridación sp los encontramos en la molécula de acetileno y en los carbonos. Conviene resaltar que el proceso de hibridación no se produce en átomos aislados, sino que surge de la

interacción del átomo de carbono con otros átomos cercanos (bien de carbono o de otras especies, por ejemplo, hidrógeno). Como puede ser observado, la forma en que se disponen los átomos de carbono en el espacio está íntimamente ligada con el tipo de hibridación que se haya producido en sus orbitales y, por ello, este átomo posee una amplia variedad de formas alotrópicas con características y propiedades muy variadas.

2.4.1. Grafeno

El grafeno es una estructura nanométrica bidimensional ligeramente plana, de un átomo de espesor, compuesta principalmente por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes sp^2 , densamente empaquetados en un arreglo hexagonal (Figura 2.6). Este material bidimensional fue aislado por primera vez en el 2004 por K. Novoselov trabajando con A. Geim (Premio Nobel de Física en 2010) [80], mediante la técnica de exfoliación mecánica de una muestra de grafito pirolítico altamente orientado con una cinta adhesiva. Hasta ese momento se creía que el grafeno sólo podía existir como constituyente básico de otros materiales grafiticos, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por lo que su obtención aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación, la de los materiales bidimensionales.

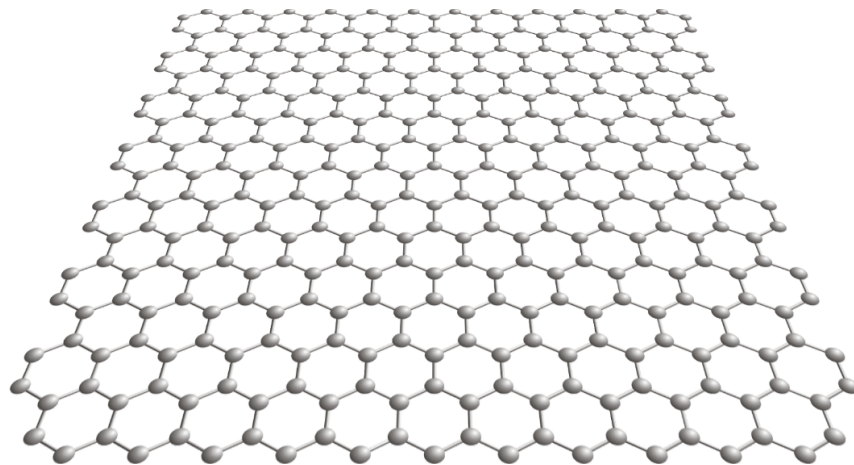


Figura 2.6. Estructura bidimensional del grafeno.

Propiedades y aplicaciones del Grafeno

Debido a las propiedades físicas del grafeno, este se considera como un material excepcional tanto desde el punto de vista de la investigación en física fundamental,

como semimetal: debido a que posee una banda prohibida (bandgap) de cero como los metales, con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, como ocurre en los semiconductores [81]. Por tal motivo, también se le puede considerar como un semiconductor de *bandgap* nulo. Los portadores de carga del grafeno poseen una gran movilidad intrínseca (puede llegar hasta las $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente [82]) y se encuentran en una concentración muy elevada (10^{12} cm^{-2}). Esto implica que la resistividad intrínseca a temperatura ambiente es de tan solo $10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$, valor que es incluso menor que el de la plata, siendo este un material conocido por su baja resistividad.

Por otro lado, se sabe que la adsorción de moléculas sobre la superficie del grafeno da lugar a un dopaje del mismo, ya sea con electrones o huecos en función de la naturaleza del material adsorbido. Esto, unido a su elevada área superficial específica ($>2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), convierte al grafeno en un potencial candidato para la elaboración de sensores de gases [83] y biomoléculas [84]. La conductividad térmica del grafeno en el plano a temperatura ambiente, es mayor que la de cualquier material conocido (ca. $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [85]), lo que lo convierte en un candidato ideal para la fabricación de disipadores térmicos y de materiales compuestos de alta conductividad térmica. Dentro de las propiedades ópticas del grafeno se encuentra una transmitancia óptica (T) de ca. 97.7%, en todo el rango visible [86]. Debido a estas características ópticas y a su buena conductividad eléctrica, el grafeno es un excelente candidato para la fabricación de electrodos conductores transparentes en pantallas táctiles y de cristal líquido, celdas fotovoltaicas orgánicas y LEDs orgánicos [87]. El grafeno supera en términos de estabilidad química, flexibilidad y transparencia a los óxidos metálicos como el ITO, que se emplean en la actualidad. Algunas de estas aplicaciones se encuentran ya en vías de implementación, lo que podría ser uno de los primeros usos a nivel industrial de este material. Por otro lado, el grafeno presenta altas propiedades mecánicas, como una resistencia a la tracción de 130 GPa y un elevado módulo de Young (ca. 1.0 TPa [88]). Aprovechando estas propiedades, el grafeno se ha utilizado para la obtención de materiales compuestos con gran resistencia mecánica y además de ser un buen conductor de la electricidad [89].

Métodos de obtención del Grafeno

A la fecha varios métodos de síntesis para la preparación de grafeno y sus derivados han sido desarrollados, no sólo para lograr un alto rendimiento de producción, sino también para facilitar el procesamiento del material [90]. Al igual que los nanotubos de carbono y otros nanomateriales, el reto fundamental en la síntesis y el procesamiento de la cantidad de grafeno es evitar la agregación. La prevención de la agregación es esencial, ya que la mayoría de las propiedades únicas de las hojas de grafeno sólo se asocian con hojas individuales [91].

Métodos sintéticos se han desarrollado en dos direcciones posibles: Crecimiento a gran escala, o exfoliación a gran escala [92]. Como nanomateriales bidimensionales basados en carbono, estos métodos para la síntesis de grafeno pueden dividirse en enfoques “bottom-up” y “top-down” según la clasificación del método de síntesis del nanomaterial (Figura 2.7) [93]. El enfoque “bottom-up” implica la síntesis directa de grafeno a partir de fuentes de carbono mediante deposición química de vapor (Chemical Vapour Deposition, CVD por sus siglas en inglés) o crecimiento epitaxial en SiC, reacción solvotermal y síntesis orgánica [94-96]. La ventaja del “bottom-up” es la habilidad para producir grafeno para estudios fundamentales de la física de transporte y otras propiedades. La técnica “top-down” utiliza grafito como material de partida e incluye la exfoliación mecánica (método de cinta de scotch [97]), exfoliación en fase líquida, reducción química del óxido de grafeno (GO), reducción térmica de GO, reducción fototérmica de GO y reducción electroquímica de GO [95-98]. El método más común adaptado para la producción a gran escala de grafeno y GO se basa en enfoques “top-down” utilizando la exfoliación física y química del grafito empleada por primera vez por *Hummers y col.*, utilizando ácidos fuertes y oxidantes [98]. Este método requiere una oxidación extensa de la estructura aromática con el fin de debilitar las interacciones de van der Waals entre las hojas de grafeno seguido por su exfoliación y dispersión en solución. La ventaja de “top-down” es la capacidad para poner la deseada característica/entidad en una ubicación exacta. La ventaja es que este puede utilizar la infraestructura y metodologías de silicio existentes para la colocación precisa de la función y la escalabilidad. Las

desventajas del enfoque “top-down” son las limitaciones de resolución debidas a las tecnologías de herramientas de corte existentes (Electron beam, ion-beam, etc.).

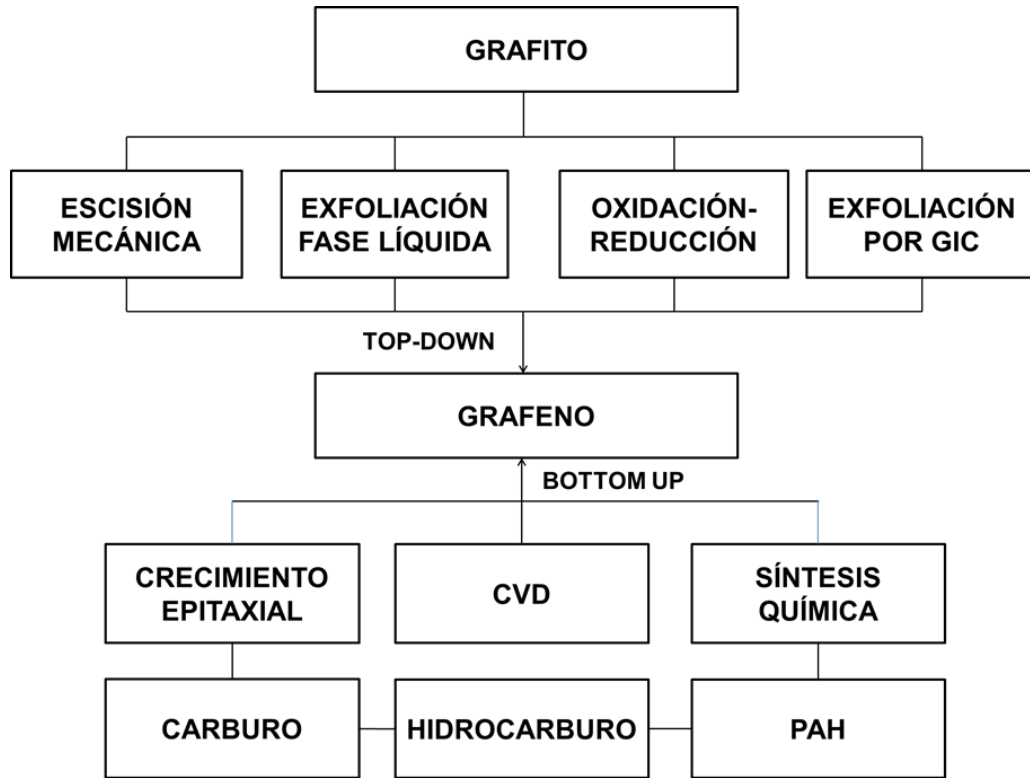


Figura 2.7. Esquema general de los métodos de obtención del grafeno.

2.4.2. Óxido de Grafeno

El óxido de Grafeno (OG) es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, que se puede emplear como precursor del grafeno o como un material grafénico en sí mismo. Es aislante, higroscópico, con alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico [99].

El óxido de grafito fue preparado por primera vez hace aproximadamente 150 años por los químicos Schafhaeutl y Brodie mediante un método que fue perfeccionado un siglo más tarde por Hummers y Offeman [100], en donde se le da un tratamiento de oxidación al grafito con ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio para así obtener óxido de grafito. A pesar de algunas modificaciones que ha sufrido este método, la estrategia principal no ha cambiado. Como resultado por los cambios, a estos métodos se les nombra como métodos modificados de Hummers. Tras el proceso de oxidación se obtiene un material que

posee una estructura laminar constituida por capas apiladas de óxido de grafeno, altamente hidrófilas. Tanto el óxido de grafito como el óxido de grafeno son materiales eléctricamente aislantes, debido a que sus enlaces sp^2 están interrumpidos en las redes. La conductividad eléctrica se puede recuperar mediante la restauración de la red- π , lo cual se considera una reducción. El producto que se obtiene de esta reacción se le ha dado una variedad de nombres, entre las cuales se encuentra: el óxido de grafeno reducido (OGR) y grafeno químicamente modificado (GQM).

Químicamente, el óxido de grafeno es muy similar al óxido de grafito, pero estructuralmente es diferente. El óxido de grafeno en lugar de conservar una estructura de capas apiladas como el óxido de grafito, el material se exfolia en monocapas o se apila pocas capas. La funcionalidad de la superficie (en particular en medio básico) debilita en gran medida las interacciones entre las capas, debido a su carácter hidrofílico y cargas aniónicas.

Una gran variedad de métodos térmicos y mecánicos pueden ser utilizados para exfoliar el óxido de grafito a óxido de grafeno, aunque el ultrasonido o la agitación magnética son los más comunes. El tratamiento con ultrasonido en agua o en medios orgánicos polares, a pesar de ser mucho más rápido que cuando se usa la agitación mecánica, tiene una gran desventaja, debido a que causa un considerable daño a las hojas del GO. Después del tratamiento con ultrasonido, en lugar de tener una hoja con un tamaño medio del orden de varias micras por lado, las dimensiones se reducen a varios cientos de nanómetros por lado, por lo que la distribución de tamaños es más pequeña y el tamaño de hoja también. Sin tratamiento de ultrasonido se obtienen hojas desde 100 nm hasta 30-40 micras, mientras que después del ultrasonido solo se obtienen hojas entre 100 nm y 500 nm [101]. El proceso de oxidación en sí también causa la rotura de la estructura de grafito en fragmentos más pequeños [102]. La máxima capacidad de dispersión del GO en solución, es muy importante para el procesamiento y la mezcla con otros materiales, los cuales depende tanto del disolvente como del grado de funcionalización de la superficie y el tamaño de hoja entre otros factores.

2.4.3. Óxido de Grafeno Reducido

Una de las reacciones más importantes en el proceso de preparación de grafeno es la reducción del OG [103]. Después de esta reducción del OG, las hojas tienden a formar agregados irreversibles debido a una fuerte interacción π - π entre las mismas hojas, además sufre un cambio en su microestructura y en sus propiedades tanto físicas como químicas. Los OGRs, debido a la severidad del tratamiento, contienen en mayor o menor medida defectos que pueden consistir en vacantes atómicas, agujeros o grupos funcionales remanentes (Figura 2.8). Es muy difícil una restauración total de la estructura del grafito prístínico en el plano basal, siendo este uno de los grandes retos en la actualidad.

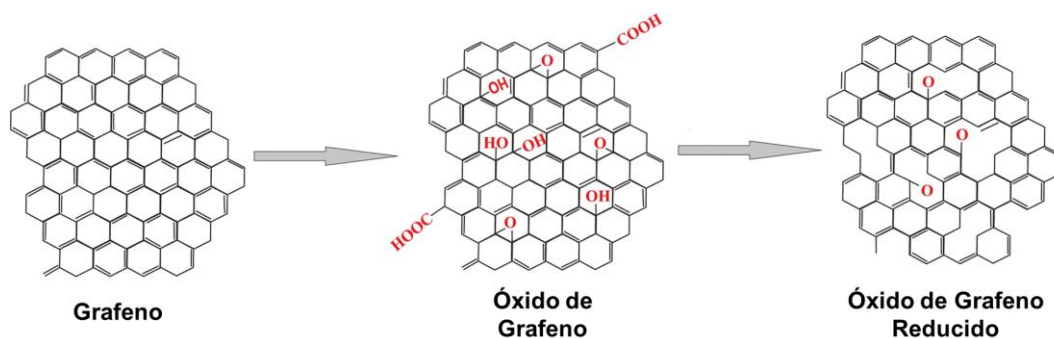


Figura 2.8. Modelo estructural del grafeno (izquierda), OG (centro) y OGR (derecha) [104].

Es sencillo distinguir el OGR del OG simplemente mediante observación visual, ya que el polvo de OG tiene un color marrón-amarillo y el polvo de OGR es negro (Figura 2.9a). Además, durante el proceso de reducción tiene lugar la eliminación de grupos funcionales, aumentando la hidrofobicidad del OGR que precipita como un sólido negro (Figura 2.9b).

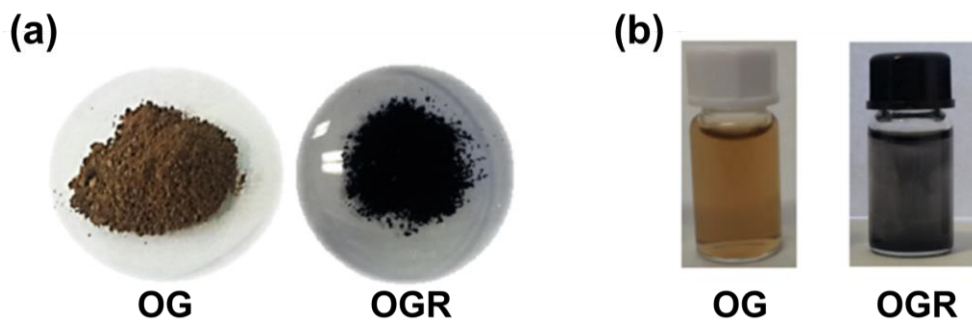


Figura 2.9. (a) Polvo y (b) Suspensiones de OG (marrón) y OGR (negro).

Los métodos de reducción de OG pueden clasificarse en dos grupos: métodos químicos y métodos térmicos, obteniéndose productos que se aproximan al grafeno en diferentes grados estructurales y, en consecuencia, en sus propiedades eléctricas, térmicas y/o mecánicas.

Reducción Química

Los métodos de reducción química más habituales son aquellos que emplean agentes químicos. Entre ellos, el más habitual es el monohidratado de hidracina ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$) que ya se empleaba para reducir el óxido de grafito antes de que fuera aislado el grafeno. La toxicidad de este compuesto hace que sea inapropiado para la síntesis de OGR en grandes cantidades, por ello se han buscado otros agentes reductores para sustituirlo. Entre ellos están los híbridos metálicos como el borohidruro de sodio (NaBH_4) que es más eficaz que la hidracina con los grupos carbonilo, pero su eficacia es baja con los grupos epoxi y los carboxílicos, además de ser incapaz de eliminar los grupos alcohol [105]. El ácido ascórbico (Vitamina C) se propone como sustituto de la hidracina, ya que no es tóxico y permita alcanzar relaciones atómicas C/O semejantes [106]. Además de estos, también se han empleado reductores como el ácido yodhídrico (HI), la hidroquinona, la hidroxilamina o la urea, entre otros [105]. Dentro de la reducción química también se incluyen métodos como la reducción fotocatalítica (empleando catalizadores con el TiO_2), reducción electroquímica o la reducción solvotermal.

Los principales inconvenientes de la reducción química son la no eliminación completa de los grupos funcionales y que puede introducir heteroátomos en la estructura, como es el caso del nitrógeno cuando se emplea la hidracina.

Reducción térmica

La reducción térmica se puede realizar a distintas temperaturas (si bien la más empleada en la bibliografía es 1000-1100°C), en diversas atmósferas (vacío, N_2 , He, Ar, H_2 , NH_3 , N_2H_4 , etc.) y/o empleando diferentes fuentes de calor (hornos eléctricos, hornos microondas, láser, plasma, corriente eléctrica o punta AFM calentada). Dependiendo de las condiciones empleadas para su reducción el OGR tendrá diferentes características.

Una de las principales ventajas de la reducción térmica es que permite reducir el OG o exfoliar y reducir directamente el óxido de grafito en un solo paso y, además, no es necesario emplear reactivos químicos. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases (CO, CO₂, H₂O) generados por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados. Estos gases originan una presión elevada entre las capas que provoca su separación [105].

Los principales inconvenientes de la reducción térmica son la creación de defectos topológicos y vacantes producidos durante la eliminación de los grupos funcionales [107]. No obstante, a temperaturas superiores a 1000°C se favorece la restauración de la estructura sp² lo que permite la obtención de OGRs con conductividades del orden de 2300 Sm⁻¹.

2.5. Nanofibras

Una nanofibra es una fibra fabricada a partir de un polímero, cuyo diámetro se encuentra en el orden de los nanómetros. Desde el punto de vista de la geometría, el término fibra es definido como una estructura u objeto delgado y alargado. Las nanofibras pueden ser consideradas como nanomateriales, debido a su tamaño nanométrico.[108].

2.5.1. Mecanismos de obtención de Nanofibras

Existen diferentes métodos para la obtención de nanofibras poliméricas, las cuales pueden ser: Separación de fase, Síntesis por molde, Drawing, Auto ensamblaje y Electrospinning [108]. Una breve descripción de las técnicas se mostrará a continuación:

Drawing

Una micropipeta con un diámetro en el orden de los micrómetros es utilizada por la fabricación de estas nanofibras mediante la técnica Drawing. La micropipeta es sumergida dentro de una solución polimérica empleando un micromanipulador tal como se muestra en la Figura 2.10. Luego, la micropipeta es retirada del líquido y movida a una velocidad aproximadamente de 1×10^{-4} m.s⁻¹, obteniendo de esta manera fibras con diámetros en el orden nanométrico.

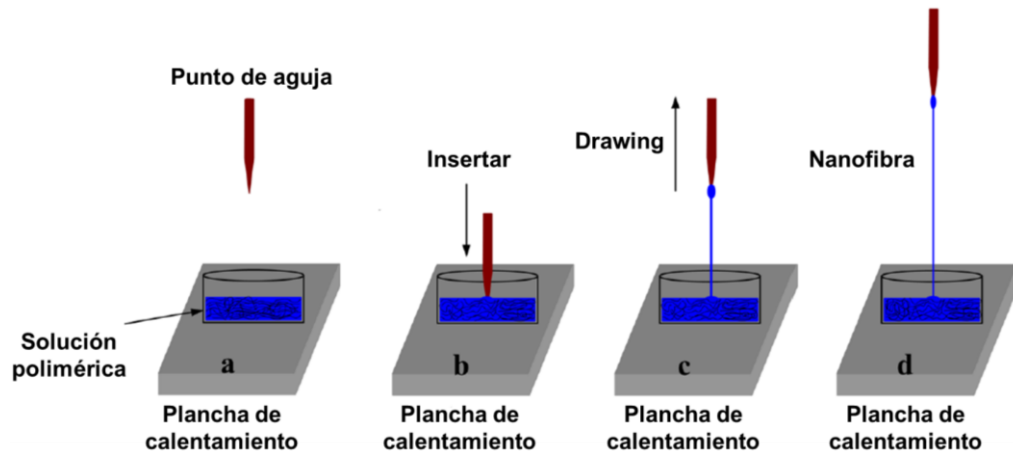


Figura 2.10. Pasos esquemáticos de la obtención de nanofibras por drawing (a) Obtención de una solución polimérica, (b) Una aguja de jeringa se inserta en la solución polimérica, (c) La aguja se saca de la solución y (d) Una nanofibra se extiende entre la punta de la aguja y la solución [109].

Separación de Fase

En la técnica de separación de fase, un polímero es mezclado con un solvente antes de que se gelifique. El paso más importante durante este proceso es la separación de las fases debido a la incompatibilidad física, donde el solvente se extrae dejando la otra fase sobrante. La Figura 2.11 muestra las etapas principales durante este proceso: (i) Disolución del polímero, (ii) Gelificación, (iii) Extracción del solvente, (iv) Congelación y (v) Secado en frío.

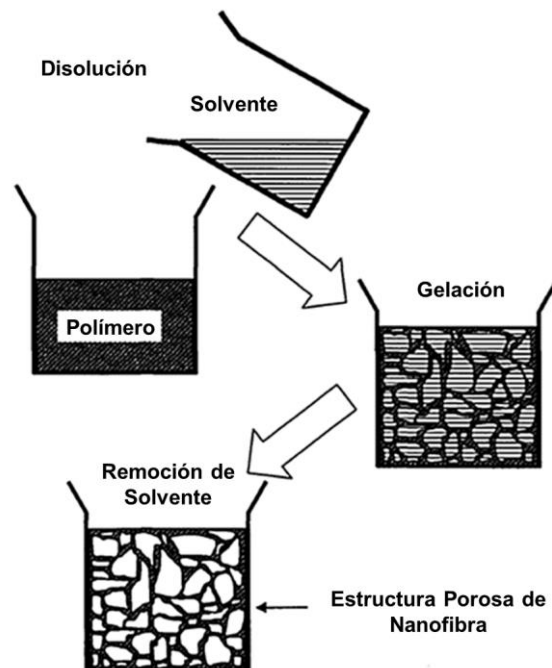


Figura 2.11. Esquema de la obtención nanofibras mediante la técnica de separación de fase [108].

Síntesis por molde

En el método de síntesis por molde, mostrado en la Figura 2.12, se utiliza una plantilla para obtener las nanofibras deseadas, la cual es una membrana de un óxido metálico con poros con diámetros en el orden de los nanómetros. Las nanofibras son obtenidas debido a la presión de agua aplicada sobre un lado de esta membrana, el cual oprime y moldea al polímero.

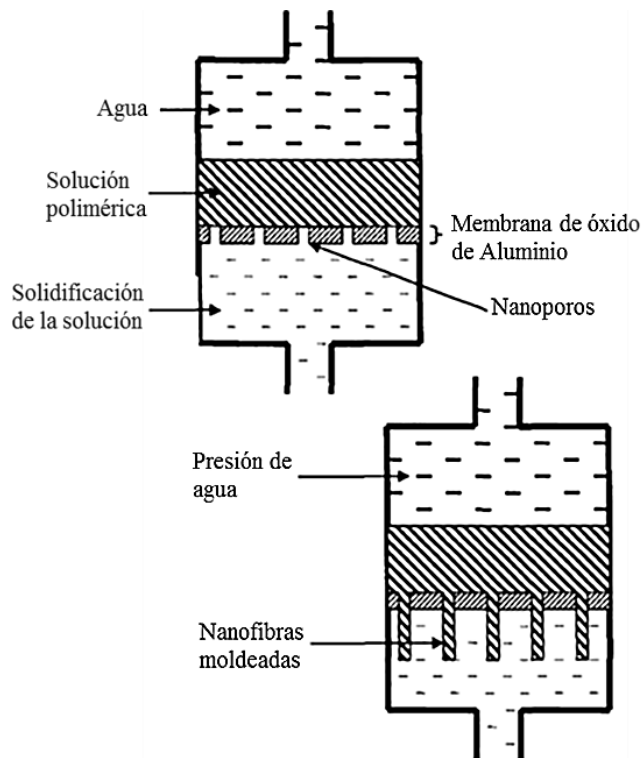


Figura 2.12. Obtención de nanofibras mediante la síntesis por molde [108].

Auto Ensamblaje

El método de auto ensamblaje, el cual se muestra en la Figura 2.13, es una técnica de producción de nanofibras obtenidas debido a la organización y ordenamiento de moléculas mediante el empleo de patrones o estructuras a través de fuerzas no covalentes. Estas fuerzas pueden ser fuerzas hidrófobas, enlaces de hidrógeno y reacciones electrostáticas, donde estas últimas son el principal mecanismo para la obtención de nanofibras mediante esta técnica.

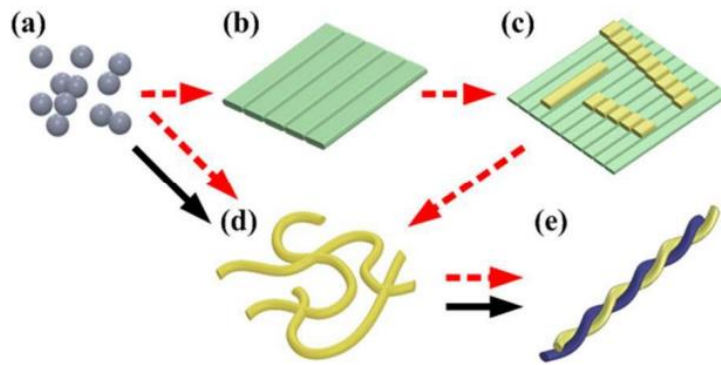


Figura 2.13. Diagrama esquemático de las rutas de auto ensamblaje entre las conformaciones de (a) agregado, (b) nanohojas, (c) nanofibra en nanohojas, (d) nanofibras y (e) nanofibras de alto orden. Las flechas discontinuas rojas representan las vías en el sustrato. Las flechas negras sólidas representan el camino en la solución [110].

Realizando una comparación entre los distintos métodos de fabricación y obtención de nanofibras, determinamos que las cuatro técnicas vistas líneas arriba, a pesar de que presentan buena repetibilidad en su fabricación todavía cuentan con ciertas desventajas en la misma, ya que no pueden ser escaladas a nivel industrial o no existe un control exacto de las dimensiones de la fibra. Sin embargo, todos estos inconvenientes no han sido reportados para la técnica de electrospinning [108]. La cual será explicada a continuación.

2.6. La Técnica Electrospinning

La técnica electrospinning o hilado electrostático en español, es una técnica de producción de fibras donde son empleadas cargas eléctricas durante el proceso de fabricación de estas fibras. Los primeros estudios de esta técnica datan de los años 30 del siglo pasado, donde el científico Formals obtuvo distintas patentes, realizando diferentes experimentos para la obtención de fibras empleando para su fabricación fuerzas electrostáticas y varios polímeros [108]. Luego, Geoffrey Ingram Taylor engendró toda la base teórica envuelta en esta técnica, durante los años 1964 y 1969, demostrando que la pequeña gota de polímero formado en la punta de la aguja tenía forma de cono. Además, sus estudios demostraron que el chorro polimérico era expulsado desde la cúspide del cono. Este cono fue llamado el “cono de Taylor” en honor a su descubridor [111].

Luego de muchos años después, exactamente en el año 1995, Doshi y Reneker redescubrieron la técnica de electrospinning, como una fuente potencial para la fabricación de materiales nanoestructurados. Estos científicos, observaron que las fibras podrían ser obtenidas de manera sencilla con tamaños en el orden de los nanómetros [111]. En la actualidad, la técnica de electrospinning es ampliamente utilizada e investigada para la formación de nanofibras electrohiladas, las cuales pueden ser aplicadas en una variedad de áreas como, por ejemplo: trajes protectores, membranas para filtraciones, materiales adsorbentes y soporte para catálisis.

2.6.1. Aspectos fundamentales de electrospinning

Los requisitos mínimos de materiales y equipos para la fabricación en el laboratorio de nanofibras mediante electrospinning, son los siguientes [112]:

- Una solución de un polímero de alta viscosidad.
- Un electrodo, el cual permanece en contacto con la solución polimérica de hilado.
- Una fuente de alto voltaje continua, el cual es conectado al electrodo.
- Una superficie opuestamente cargada o una conexión a tierra, para la recolección de las nanofibras obtenidas.

Una representación esquemática del sistema empleado para la producción de nanofibras mediante la técnica de electrospinning, es mostrada en la Figura 2.14. En esta representación, se observa que un electrodo es insertado en la punta de la aguja de la jeringa o inyector, el cual contiene la solución de hilado, mientras que el otro electrodo es conectado al colector, asimismo este colector está conectado a tierra. Entonces, cuando un voltaje en el orden de los kilovoltios es aplicado entre estos dos electrodos se genera una repulsión de cargas en la superficie del polímero, lo que ocasiona que se genera una fuerza directamente opuesta a la tensión superficial del fluido. Mientras aumentos el campo eléctrico generado, la superficie de la gota polimérica semiesférica, ubicada en la punta de la aguja del inyector se estira hasta llegar a la ya mencionada forma cónica (Cono de Taylor) [108]. Finalmente, la tensión superficial es vencida por la fuerza electrostática generada, ocasionando la expulsión del chorro polimérico desde la punta del cono hasta el colector. Durante el

viaje del polímero hasta el colector, el solvente es evaporada produciendo de esta manera mallas de fibras sobre el colector.

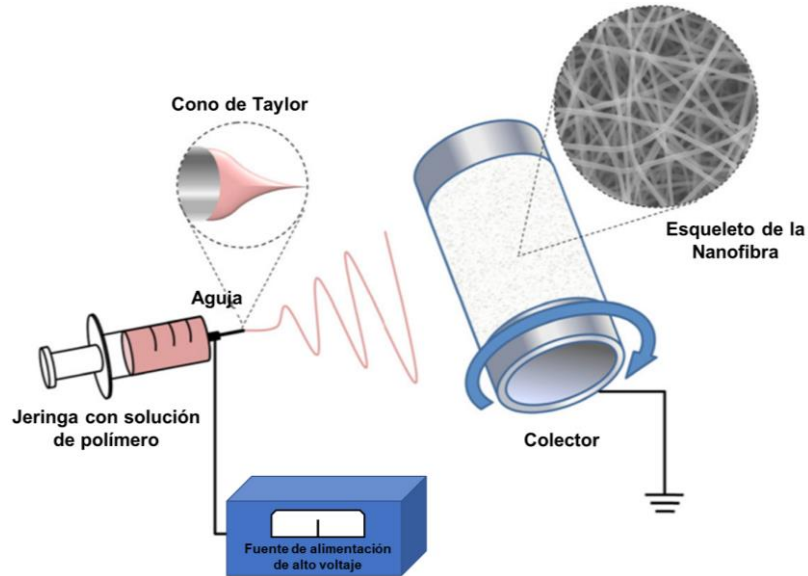


Figura 2.14. Representación esquemática del Sistema de Electrospinning [113].

2.6.2. Efecto de los parámetros en la técnica Electrospinning

Los parámetros de fabricación de nanofibras son muy importantes para entender tanto la técnica de electrospinning, así como la transformación de las soluciones de polímeros en nanofibras mediante la misma. Tres grupos de parámetros son fundamentales para esta técnica, los cuales son: los parámetros referentes a la solución, los parámetros referentes al proceso y los parámetros ambientales [114]. Estos parámetros permitirán obtener fibras por electrospinning con diámetros y morfologías deseadas, mediante un control apropiado de los mismos. En esta sección, se explicará la influencia de estos parámetros en el tamaño y morfología de la fibra obtenida.

2.6.2.1 Parámetros referentes a la solución

- a) **Viscosidad:** El uso de viscosidades muy bajas o muy altas han demostrado que fibras lisas y continuas no pueden ser obtenidas [114]. Por lo tanto, con el fin de obtener fibras adecuadas, una viscosidad apropiada puede ser obtenida mediante el ajuste de la concentración del polímero de la solución.

Además, hay que tener en consideración que tanto la concentración del polímero, su peso molecular y la viscosidad están relacionados entre sí.

b) Concentración: Unos de los parámetros de vital importancia en la formación de la fibra durante la técnica de electrospinning es la concentración de la solución del polímero [114], donde deben ser tomadas en cuenta cuatro posibles condiciones para las concentraciones:

- Concentraciones muy bajas, originarán micro o nanopartículas del polímero empleado.
- Concentraciones altas, generarían una mezcla de fibras y bolitas.
- Concentraciones demasiado altas, producirían microcintas en forma de hélices.
- Una concentración adecuada empleada, nos permitiría obtener fibras lisas.

c) Disolvente: Dos papeles importantes dentro de la técnica de electrospinning son desempeñados por el disolvente. El primero consiste en disolver las moléculas del polímero para formar la solución de hilado y el segundo es que el disolvente permite transportar la solución polimérica al colector [116]. Es así que las propiedades claves del disolvente tales como: la tensión superficial, sus propiedades dieléctricas, la volatilidad y la conductividad cumplen un rol primordial en el proceso de electrohilado.

d) Conductividad: La conductividad de la solución es un parámetro que permite la transferencia de carga eléctrica desde el electrodo hasta la gota polimérica ubicada en el extremo de la punta. El uso de soluciones con una alta conductividad permitiría una mayor capacidad de transporte de las cargas. Este incremento de conductividad puede ser realizado mediante la adición de sales, lo cual ocasionaría una disminución significativa en el diámetro de las fibras. Por otro lado, conductividades muy bajas impiden la producción de fibras uniformes a causa de un alargamiento exiguo del chorro [115].

2.6.2.2 Parámetros del proceso Electrospinning

- a) **Flujo de Salida:** Dentro de los parámetros del proceso de electrospinning, el flujo de salida es uno de los más importantes. Valores menores de flujos de salida pueden ser de beneficio ya que al tener más tiempo para la evaporación de disolvente se obtendrían fibras libres de defectos. Caso contrario sucede para valores mayores de flujo de salida, en el cual se produciría un aumento de los defectos y del diámetro de las fibras [117].

- b) **Distancia entre la punta de la aguja y colector:** Los cambios en el valor de la distancia de separación entre aguja y colector pueden afectar a la morfología de las fibras, pero son dependientes a su vez de las propiedades de la solución. Distancias demasiadas cortas, no logran formar fibras ya que la solución de hilado no tiene el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de llegar el colector. Por otro lado, una distancia muy grande puede originar fibras con presencia de gotas, mientras que algunos autores coinciden que se lograría un mayor estiramiento de las fibras debido a que la solución tendría un mayor tiempo de vuelo [118].

- c) **Voltaje:** Otro parámetro crucial e importante dentro del proceso de formación de nanofibras mediante electrospinning es el voltaje aplicado entre los electrodos. No obstante, el efecto de los voltajes aplicados en el tamaño de las fibras obtenidas todavía sigue en discusión [116]. Mientras unos sostienen que un aumento de voltaje originaría una disminución del tamaño de fibras otros aseveran que no. Es así que se ha demostrado una influencia del voltaje aplicado en el diámetro de fibra, como de los otros parámetros vistos en esta sección, como son la distancia entre aguja y colector y la concentración de la solución de polimérica [114].

2.6.2.3 Efecto del Medio ambiente

La humedad y temperatura, también pueden influenciar en la formación, tamaño y morfología de las fibras fabricadas por electrospinning. Estudios demuestran que bajas humedades pueden secar completamente el disolvente, aumentando su velocidad de evaporación. En el caso contrario, altas humedades darán lugar a

fibras gruesas, debido a que las fuerzas de estiramiento se hacen pequeñas [114]. Con respecto a la temperatura, un incremento de esta origina un aumento en la tasa de evaporación que a su vez origina una disminución en la viscosidad de la solución [116].

2.6.3. Electrospinning de Nanofibras de Óxidos Metálicos

La técnica electrospinning, desde la década del 2000, viene siendo ampliamente utilizado como un procedimiento eficiente para la formación de nanofibras de óxidos metálicos. Estas nanofibras son obtenidas por la combinación de dos metodologías ya conocidas: el método sol-gel y la técnica de electrospinning. Las nanofibras de óxidos metálicos son fabricadas por electrospinning a partir de la combinación de precursores de dicho óxido metálico con un polímero, seguido del calcinamiento a altas temperaturas de estas nanofibras resultantes [119]. El procedimiento general empleado para la formación de nanofibras de óxidos metálicos bien controladas y de alta calidad es el siguiente:

- Preparación de una solución de hilado mediante la mezcla de un precursor sol-gel del óxido metálico y un polímero cualesquiera.
- Obtención de nanofibras precursoras compuestas del precursor inorgánico y el polímero mediante la técnica de electrohilado empleando la solución precursora de hilado bajo condiciones apropiadas.
- Tratamiento térmico de calcinamiento a altas temperaturas de las nanofibras precursoras, con el fin de eliminar el componente orgánico (polímeros) y obtener el óxido metálico.

Una de las ventajas del método de electrospinning para la formación de nanofibras de óxidos metálicos consiste en poder controlar de manera sencilla el tamaño y morfología de las nanofibras mediante la regulación de las soluciones precursoras, durante el proceso de hilado y la calcinación. Diversas nanofibras de óxidos pueden ser fabricados mediante este enfoque. Algunos de estos óxidos son: CuO, TiO₂, ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, WO₃ y Co₃O₄ [120,121].

2.7. Fotocatálisis Heterogénea

Dentro de las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (Advanced Oxidation Technologies, por sus siglas en inglés) se encuentra la fotocatálisis, la cual se basa en la generación de especies reactivas de oxígeno con gran poder oxidante en condiciones suaves, mediante medios fotoquímicos u otras formas de energía, mostradas en la tabla 2.4. El radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), el cual es una de la especies reactivas de oxígeno, es un oxidante muy fuerte con un potencial de oxidación frente al electrodo de hidrógeno (E° , 25°C) de 2.80 V, sólo por debajo del flúor (3.03 V) y por encima de oxidantes como el peróxido de hidrógeno (1.78 V), el ozono (2.07 V) y el oxígeno atómico (2.42 V).

Tabla 2.4. Tecnologías o Procesos Avanzadas de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Oxidación en agua sub y supercrítica	Fotólisis directa
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis directa
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	UV/peróxido de hidrógeno
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Radiólisis

2.7.1. Fundamentos de la Fotocatálisis

Las reacciones fotoquímicas son objeto de estudio de la fotocatálisis heterogénea. Estas reacciones son provocadas por la absorción de fotones en la superficie de un fotocatalizador, el cual puede ser un óxido semiconductor. El concepto de fotocatálisis aún es materia de discusión, ya que durante la reacción fotocatalítica, la luz actúa como catalizador, cuando en realidad actúa como un “reactivo” que se

consume en un proceso químico. En base a esto, se podría definir a la fotocatalisis como la aceleración, debido a la presencia de un catalizador, de una foto-reacción. Los fotocatalizadores más comunes empleados en la fotocatalisis heterogénea son las películas delgadas o partículas de óxidos semiconductores, los cuales al absorbe la luz solar originan diferentes procesos reducción-oxidación (redox).

La descontaminación de productos orgánicos es una de las principales aplicaciones practicas de la fotocatalisis heterogénea [122]. La Figura 2.15 nos muestra el mecanismo de fotodegradación de estos contaminantes. La parte ampliada de la Figura 2.15 [123] muestra la generación del par electrón-hueco cuando el óxido semiconductor es iluminado con una fuente de luz de energía superior a su ancho de banda prohibida, debido a que los electrones excitados son promovidos de la banda de valencia (BV) del semiconductor a la banda de conducción (BC) del mismo, produciendo a su vez huecos con carga positiva en la banda de valencia. Después de la formación del par electrón-hueco estos se separan y migran a la superficie del semiconductor donde según la ruta 3 vista en la Figura 2.15, el electrón en la banda de conducción, al ser un reductor moderado, reaccionará con especies de electrones (A) en fase gaseosa o disolución (oxidantes). Mientras que según la ruta 4 de la Figura 2.15, el hueco al ser un oxidante muy fuerte reaccionara con especies donadoras de electrones (D) en fase gaseosa o disolución (reductoras), generando intermedios activos.

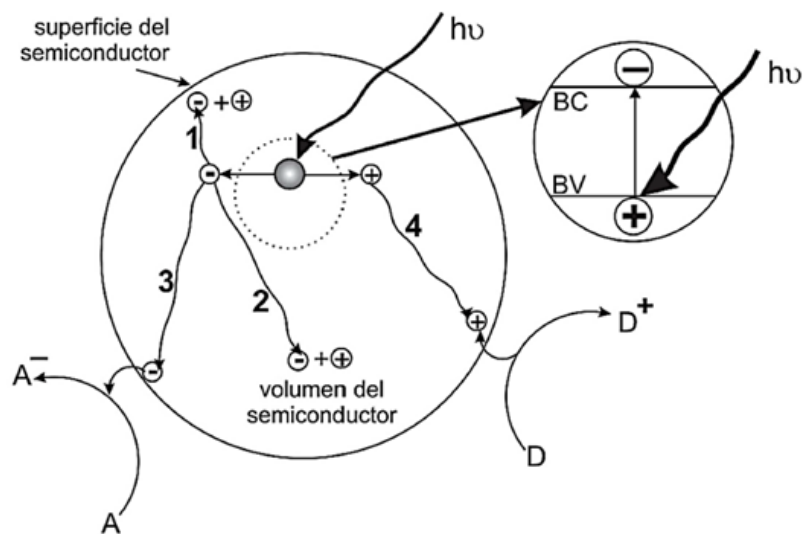
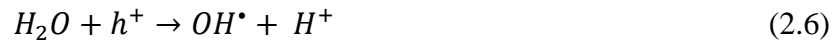
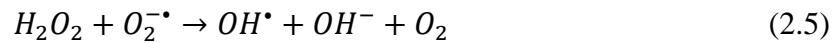
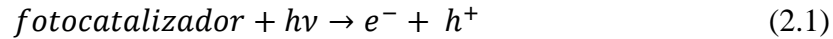


Figura 2.15. Representación esquemática de los procesos fotoinducidos sobre un material semiconductor. D es una especie donadora de electrones (reductor) y A es una especie aceptora de electrones (oxidante) [123].

Asimismo, el hueco y el electrón según las rutas 1 y 2 de la Figura 2.15, pueden recombinarse en la superficie del semiconductor o en el volumen del semiconductor, respectivamente. Los procesos de recombinación producen liberación de calor en unos pocos nanosegundos, originando que no se produzcan reacciones químicas y por consiguiente no se llevara a cabo la actividad fotocatalítica. Las siguientes ecuaciones resumen el proceso descrito [124]:



Donde, los contaminantes son descompuestos gracias a las especies reactivas de oxígeno, tales como los aniones O^- , O_2^- , O_3^- , el radical OH^\bullet y otros, los cuales pueden ser generados por captura de los huecos o electrones fotogenerados.

2.7.2. Requerimientos del Fotocatalizador

La elección del fotocatalizador es el aspecto más decisivo en el diseño de un dispositivo fotocatalítico. En las siguientes secciones se incluye algunas consideraciones generales de los requerimientos del fotocatalizador. En resumen, los requisitos que debe cumplir el fotocatalizador son los siguientes:

- Alta estabilidad química bajo iluminación y en la oscuridad
- Elevada área activa.
- Buena absorción de luz.
- Apropriadas posiciones de borde de banda de energía.
- Baja costo y baja toxicidad
- Eficaz transporte de carga en el semiconductor

Semiconductores con un ancho de bando prohibida pequeño son deseables para la absorción eficiente de la radiación solar. Sin embargo, la estabilidad de estos

semiconductores por lo general es un problema. Los semiconductores de tipo p por ejemplo presentan anchos de banda prohibida demasiado pequeños y la mayoría sufren serios problemas de estabilidad, por lo tanto, no pueden ser utilizados fácilmente en fotocatalisis. Asimismo, los semiconductores no óxidos evitan la transferencia de carga a través del interfaz semiconductor/solución, debido a que forman una capa delgada de óxido cuando se disuelven. Adicionalmente, estos semiconductores presentan una tendencia a la fotocorrosión anódica, la cual se incrementa con el aumento del ancho de banda prohibida. La buena estabilidad química y un ancho de banda prohibido pequeño para un semiconductor no son necesariamente excluyentes entre sí. En general, los estudios han revelado que solamente los óxidos semiconductores tipo n son estables ante la fotocorrosión anódica, sin embargo, estos semiconductores sólo pueden absorber luz UV a causa de sus grandes anchos de banda prohibida.

El conocimiento de los bordes de las bandas de conducción (BC) y valencia (BV) nos permite saber las limitaciones termodinámicas para que las fotorreacciones puedan llevarse o no a cabo con los portadores de carga fotogenerados. Los potenciales redox de las especies adsorbidas junto con las posiciones de las bandas de energía del semiconductor rigen la capacidad de un semiconductor de llevar a cabo la transferencia de los portadores de carga a las especies adsorbidas. El potencial de reducción de fotoelectrones y la capacidad oxidante de los fotohuecos son determinados por el nivel de energía de la parte inferior de la banda de conducción y por el nivel de energía de la parte superior de la banda de valencia, respectivamente.

Los potenciales redox correspondientes a las bandas de conducción y de valencia para distintos semiconductores son mostrados esquemáticamente en la Figura 2.16, donde los potenciales en la escala de la derecha en la Figura 2.16, son expresados en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Mientras que la escala de la izquierda de la Figura 2.16 expresa los potenciales en eV. Adicionalmente, en la misma figura los potenciales redox de las cuplas H^+/H_2 y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo ENH son mostrados. Los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla,

mientras que los materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua.

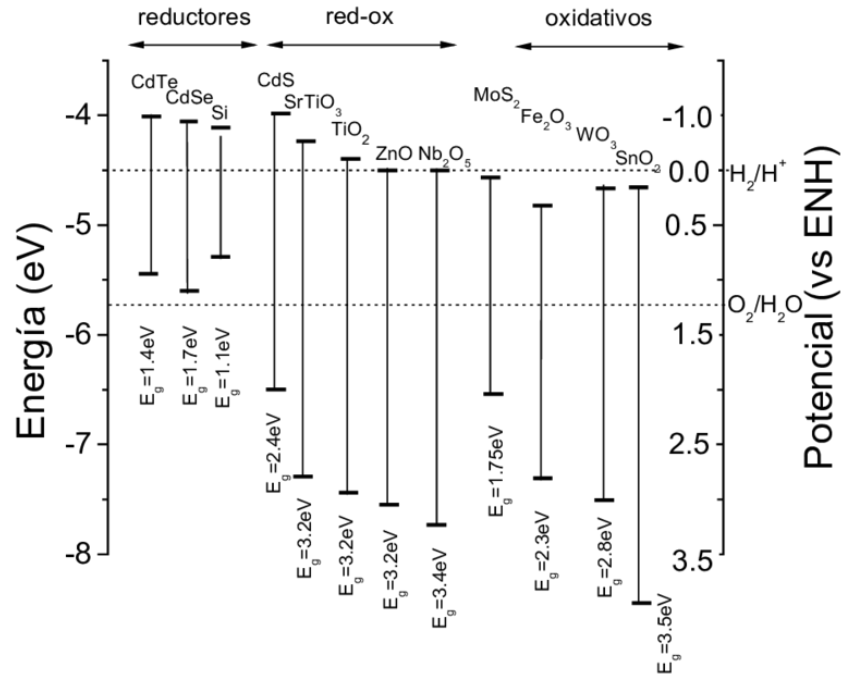


Figura 2.16. Posiciones relativas de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [125]

2.7.3. Métodos para la modificación de la actividad fotocatalítica.

Una cantidad de limitaciones intrínsecas, las cuales fueron descritas en secciones anteriores, pueden reducir la eficiencia de los procesos de reducción-oxidación fotoinducidos durante el proceso de fotocatalisis empleando películas delgadas o suspensiones. A continuación, se resume las posibles limitaciones encontradas:

- Recombinación de los electrones y huecos fotogenerados, que puede ser más rápida que los procesos de transferencia de carga interfacial.
- Baja absorción en el rango visible, que imposibilita el aprovechamiento del espectro solar de manera eficiente.
- Limitación del proceso global de transferencia de carga, debido a diferentes velocidades de la misma.
- Baja eficiencia fotónica.

La mejora de la respuesta espectral para materiales semiconductores puede ser alcanzada mediante la sensibilización del semiconductor con moléculas que absorban radiación visible y a través del dopado del semiconductor. El uso de moléculas absorbentes de luz visible ha sido aplicado con éxito en el campo de las celdas solares sensibilizadas con colorante (Dye sensitized solar cells, por sus siglas en inglés), los cuales permiten suministrar electrones a la banda de conducción, cuando la molécula se encuentra en su estado excitado. Asimismo, el uso de nanocompuestos semiconductor/semiconductor o metal/semiconductor han logrado reducir la recombinación electrón-hueco y mejorar los métodos de transferencia de carga. A continuación, lo discutido líneas arriba será explicado en detalle:

a) Dopado con no metales y metales

El desplazamiento del umbral de absorción de un óxido semiconductor desde la región UV hacia el visible se debe principalmente a la inserción de no metales y metales en la red cristalina del semiconductor. La composición química, dimensiones físicas y disposición atómica de un material está relacionada con la estructura electrónica subyacente de un material, que a su vez determina la respuesta óptica del mismo. Mediante el dopado se puede alterar la composición química del material y por ende sus propiedades electrónicas, eso sí tratando deseablemente mantener intacta la estructura cristalina del material semiconductor sin dopar. Generalmente los cationes metálicos de los óxidos semiconductores son más sencillos de reemplazar por otros metales de transición que los aniones, a causa de las diferencias en sus radios iónicos y cargas. Asimismo, el dopado se puede lograr empleando no metales, para este caso la introducción de los no metales dentro de la red cristalina se logra de forma intersticial o sustitucional. Los dopantes no metálicos más empleados son C, S, N, P, F y B [127] principalmente sobre TiO_2 , mientras que, los dopantes metálicos más utilizados son Mn, Co, Ni, V, Nb, Cr y Fe [126].

b) Sensibilización

El uso de colorantes adsorbidos es el principal método para conseguir la sensibilización de los semiconductores utilizados. En este procedimiento, la

molécula de colorante se excita al absorber luz visible, generando en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) una vacante electrónica. Asimismo, un electrón fotoexcitado aparecerá en la orbital molecular vacante más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés). En función del borde inferior de la banda de conducción y de la posición del LUMO, un electrón será inyectado en la banda de conducción. Una molécula es considerada eficaz para la sensibilización al visible si cumple los siguientes tres pre-requisitos [128]:

- El estado excitado debe poseer la suficiente energía como para que la inyección del electrón hacia la banda de conducción sea termodinámicamente favorable.
- La absorción del colorante debe permitir un máximo poder de conversión solapando el espectro de la fuente de radiación o de emisión solar.
- La molécula asegura el acoplamiento electrónico entre el estado excitado del colorante y los estados de la banda de conducción del semiconductor, debido a los grupos de anclaje que posee que fijan el colorante a la superficie del semiconductor.

c) Nanocompuestos

Los sistemas mixtos o híbridos metal/semiconductor o semiconductor/semiconductor son nanocompuestos, donde al menos uno de los compuestos presenta un tamaño en el rango de los nanómetros. Varias estrategias, las cuales serán mostradas a continuación, pueden seguirse para la fabricación de nanocompuestos:

- ❖ Acomodar los compuestos en forma de capas apiladas
- ❖ Contactar, sin recubrimiento, las partículas de un compuesto con las del otro.
- ❖ Dispersar las partículas de un compuesto en una matriz continua.
- ❖ Recubrimiento de las partículas de un compuesto con las del otro.

El uso de nanocompuestos semiconductor/semiconductor han mejorado notablemente la actividad fotocatalítica. De acuerdo a *Rajeshwar* [129] se han encontrado numerosos ejemplos, sin embargo, los factores que mejoran la eficiencia fotocatalítica aún no han sido esclarecidos por completo. Posiblemente los factores que influyen en esta mejora sean la temperatura de síntesis, las interacciones electrostáticas, la constante absorción del sustrato sobre el soporte, la morfología del catalizador y la movilidad superficial. En resumen, la junta de dos semiconductores logrará:

- i. Ampliar el rango de energías de fotoexcitación del sistema, a causa de la diferencia de valores de los anchos de bandas prohibidas de los semiconductores empleados.
- ii. Aumentar el rendimiento cuántico total del proceso fotocatalítico, debido a la separación eficaz de cargas.

La modificación superficial del semiconductor mediante el depósito de metales nobles (Pt, Ag, Ir o Au) es otro método utilizado para la formación de nanocompuestos, en este caso del tipo metal/semiconductor. Se ha demostrado que el uso de estos metales sobre el semiconductor extiende la absorción del óxido hacia la luz visible, genera un aumento de la velocidad de transferencia de cargas, reduce la recombinación par electrón-hueco, inducido por la mejora de la separación de carga.

3. SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ZNO EN SOLUCIÓN ACUOSA

El interés en el crecimiento de nanopartículas y películas delgadas epitaxiales de óxido de zinc (ZnO) comenzó en los años 90, en base a estudios previos realizados 30 años antes cuando monocristales de ZnO fueron fabricados hidrotérmicamente a altas temperaturas. El objetivo de estudiar estas nuevas nanoestructuras fue el posible uso en aplicaciones de espintrónica, optoelectrónica y aplicaciones medioambientales.

El crecimiento en solución líquida tiene notables ventajas en comparación al crecimiento en fase gaseosa tales como: consumo energético, facilidad de fabricación, costos y particularmente el uso de temperaturas entre 60°C a 100°C, las cuales son temperaturas relativamente bajas y permitirán sustratos flexibles y orgánicos en su fabricación. Sin bien es cierto que la cristalinidad de las nanoestructuras de ZnO fabricadas en fase gaseosa es mejor que la obtenida en fase líquida, el crecimiento en fase líquida nos permite emplear precursores con mayor concentración y homogeneidad que en la fase gaseosa, conduciendo de esta manera a velocidades de crecimiento más rápidas en comparación a la fase gaseosa.

El semiconductor ZnO es un material muy versátil en términos de su fabricación mediante el crecimiento en solución, esto debido a la extensa literatura que reporta diferentes morfologías de nanoestructuras de ZnO obtenidas mediante este método. Entre las diversas nanoestructuras fabricadas en solución encontramos los nanospars, nanowires, nanocolumns, nanotubes, nanobelts y nanorods [130,131]. Siendo estos últimos las nanoestructuras más destacadas por su gran potencial como elementos básicos de construcción de otras estructuras de ZnO.

Los fundamentos fisicoquímicos involucrados en el proceso de crecimiento cristalino en solución, serán mostrados en este capítulo. Estos fundamentos nos permitirán comprender los procesos envueltos en la síntesis de las nanoestructuras de óxido de zinc y óxido de zinc/óxido de grafeno reducido (ZnO/OGR) obtenidas durante esta investigación científica. Los procesos de nucleación, crecimiento y los mecanismos del crecimiento involucrados en la fabricación de nanoestructuras de ZnO serán descritos a continuación.

3.1. Fundamentos del Crecimiento cristalino en solución

La cristalización es definida como el proceso en el cual un cambio de fase es realizado. Este cambio de fase puede darse desde el estado líquido, sólido o vapor al estado sólido. Las transformaciones líquido-sólido y vapor-sólido son las más significativas en el crecimiento cristalino en solución, las cuales han originado diversas técnicas experimentales. Mientras que, las transformaciones de fase sólido-sólido son poco empleadas en el crecimiento cristalino, salvo ciertas aleaciones metálicas y/o metales.

El crecimiento cristalino en solución no puede ocurrir mientras el cristal se encuentra en equilibrio termodinámico con su fase matriz y su energía libre esta en un mínimo. Para lograr el tan anhelado crecimiento este equilibrio debe ser distorsionado de manera adecuada, mediante cambios apropiados de presión, pH, potencial químico, entre otros. Los pasos significativos envueltos en el proceso de formación de un cristal son: i) la sobresaturación, ii) la nucleación y iii) el crecimiento cristalino. La sobresaturación es el la fuera promotora y por ende el primer paso para lograr la cristalización en fase líquida, esta solución sobresaturada debe mantenerse durante todo el proceso de crecimiento del cristal. El segundo paso es el proceso llamado nucleación en el cual se produce la formación de núcleos o embriones a partir de un número mínimo de partículas sólidas en la solución, llamados comúnmente centros de cristalización. Los fundamentos de la nucleación y del crecimiento de cristales en solución serán descritos en las siguientes secciones.

3.1.1. Nucleación

La formación de amontonamientos de moléculas, iones o átomos pertenecientes a la nueva fase en zonas pequeñas separadas en el interior de la fase antigua recibe el nombre de nucleación. Los amontonamientos son denominados clusters o embriones, los cuales están formados por diferentes cantidades de partículas. La nucleación puede inducirse artificialmente o producirse de manera espontánea debido a las condiciones en su fase matriz. Luego, algunos de los embriones se disuelven mientras que otros crecen y aumentan su volumen. La comprensión del proceso envuelto en la nucleación es importante para entender el crecimiento cristalino en solución. Los primeros estudios sobre nucleación fueron realizados por *Gibbs* [132], donde se comprendió que para el desarrollo de un cristal macroscópico es requisito previo la formación de embriones con cierto tamaño crítico.

Adicionalmente debemos considerar a la sobresaturación la cual puede ser lograda por la adición de un precipitante o por enfriamiento/evaporación. Un estudio detallado sobre la relación entre la cristalización espontánea y la sobresaturación fue realizado por *Kim y Suslick* [133], la Figura 3.1 muestra los resultados obtenidos de sus análisis representados por una gráfica concentración versus temperatura distribuida en zonas rotuladas como I, II y III. La zona I es la zona de subsaturación estable, donde la cristalización no es posible. La zona metaestable o zona II, es la zona improbable para la cristalización, aunque el crecimiento podría ser producido si una semilla del cristal es colocada en la solución metaestable. Finalmente, la zona III es la zona sobresaturada o zona inestable, donde la cristalización espontánea es más probable. Para la generación de cristales, el estado de una solución cambia de estable a metaestable y luego de metaestable a inestable. Existen varias formas de generar cristales, incluyendo enfriamiento (línea ABCD), evaporación o adición de un antidisolvente (línea AB'C'), una combinación de enfriamiento y evaporación, o enfriamiento y la adición de un antidisolvente (línea AB''C''). La línea discontinua, conocida como curva de sobresaturación, representa la concentración y temperatura a la cual se produce la cristalización espontánea, y su posición en la figura depende del grado de agitación de la solución entre otros factores. Mientras que, la solubilidad normal de la sal de trabajo es representada por la línea continua inferior, conocida como curva de solubilidad.

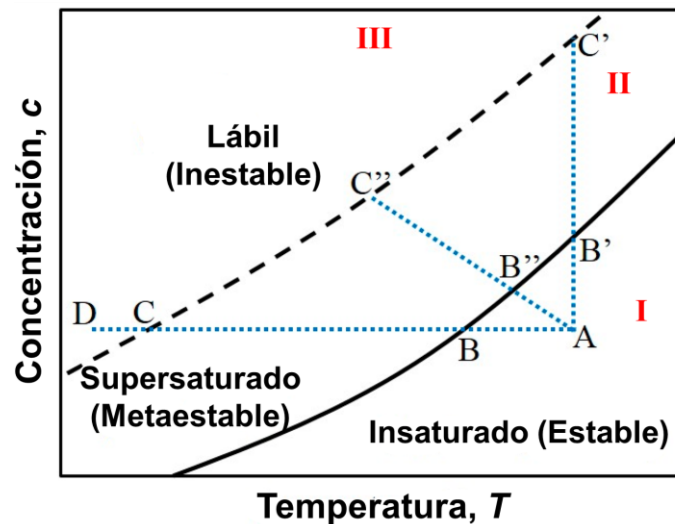


Figura 3.1. Diagrama de solubilidad-sobresaturación. La línea continua es una curva de solubilidad de una solución. La línea discontinua es una curva de sobresaturación que representa temperaturas y concentraciones en las que se produce una no controlada cristalización espontánea [133].

Existen dos tipos de nucleación, denominadas nucleación primaria y secundaria. La primera, nucleación primaria, es aquella que se obtiene en una disolución que contenga exclusivamente partículas diferentes a la fase sólida que se forma o que no contenga cualquier tipo de partículas de la fase sólida. En vista de ello, dos mecanismos de la nucleación primaria pueden ser diferenciados: nucleación homogénea y heterogénea, las cuales dependerán de si las partículas diferentes a la fase sólida tienen influencia en la nucleación (homogénea) o no (heterogénea). Ambos tipos de nucleación primaria serán descritos, líneas abajo:

i. Nucleación Homogénea

La primera etapa de la nucleación homogénea consiste en la formación de embriones o clusters hasta la formación de un embrión crítico, a causa de la adición continua de moléculas o iones individuales, definidos como A_1 :



Debido a su gran relación área superficial/volumen y por ende la producción de una alta energía superficial, estos embriones son termodinámicamente inestables ya que se disuelven antes de poder crecer y formar núcleos estables termodinámicamente. El equilibrio de energías entre la energía liberada a causa de la transformación de fase líquido-sólido cuando la partícula es formada y la energía superficial necesaria para formar el embrión permite determinar el tamaño de un cluster crítico. El balance de energías, conocida como la energía libre de Gibbs de la nucleación (ΔG), para núcleos de forma esférica es mostrado en la Figura 3.2. Asimismo, esta variación es dependiente del radio, r , del cluster. Si el radio r es mayor que r^* (radio crítico), el cluster recién formado será estable y continuará su crecimiento con el fin de reducir su energía libre de Gibbs. Mientras que, si el radio r es menor que r^* , el embrión se disolverá preferentemente en la solución para reducir su ΔG . La energía libre de Gibbs puede ser expresado matemáticamente de la siguiente manera:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (3.2)$$

Donde ΔG_v es el cambio de la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de la fase sólida, γ es la energía interfacial o superficial y r es el radio del núcleo. ΔG_v se puede calcular de la ecuación (3.3) mostrada a continuación:

$$\Delta G_v = -\frac{KT}{V} \ln\left(\frac{C}{S_{Zn}}\right) = -\frac{KT}{V} \ln(S) \quad (3.3)$$

Donde T(K) es la temperatura de crecimiento, K es la constante de Boltzmann, V es el volumen atómico, S_{zn} (mol/L) es la solubilidad del zinc, definido como la concentración total de iones Zn en la solución y C (mol/L) es la concentración de la sal agregada a la solución (nitrato de zinc para nuestra solución de crecimiento utilizada). La energía crítica (ΔG^*) a vencer para crear núcleos estables, se obtiene aplicando $d\Delta G/dr = 0$ y es definida a continuación:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3K^2T^2} \frac{\gamma^3 V^2}{(\ln C/S_{Zn})^2} \quad (3.4)$$

Asimismo, podemos reescribir la ecuación 3.4 en función del ΔG_v :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3.5)$$

Finalmente, el radio crítico, r^* , puede ser obtenido de la siguiente ecuación 3.6:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V}{KT \ln(S)} \quad (3.6)$$

En base a las ecuaciones (3.6) y (3.4) el tamaño crítico del cluster, así como la energía libre crítica pueden ser reducidos a través del aumento de la temperatura de crecimiento o mediante la reducción de la energía superficial. Asimismo, una mayor densidad de núcleos críticos será obtenida para tamaños y energías libres críticas menores.

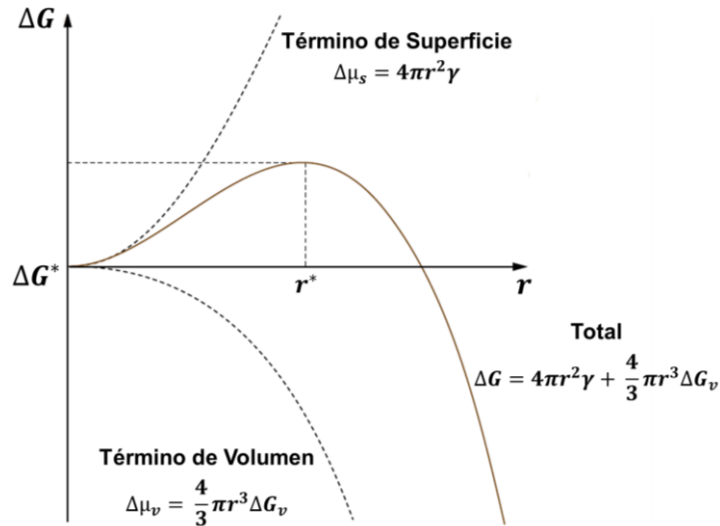


Figura 3.2. Variación de la energía libre de Gibbs en función del radio del cluster. La energía crítica (ΔG^*) y el radio crítico (r^*) dependen del balance entre la energía volumétrica y superficial del cluster [134].

ii Nucleación Heterogénea

Una nueva fase cristalina para el caso de la nucleación heterogénea, es formada sobre la superficie de otro material. La Figura 3.3 muestra este proceso de nucleación heterogénea sobre un sustrato sólido. Análogo a la nucleación homogénea, existe un aumento y disminución de la energía superficial y de la energía libre de Gibbs, respectivamente, llevadas a cabo durante la formación de un núcleo cristalino. La ecuación (3.7) muestra el cambio total de la energía libre de Gibbs (ΔG) asociada con la formación del núcleo:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta\mu_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (3.7)$$

Donde $\Delta\mu_v$ es el cambio por unidad de volumen de la energía libre de Gibbs, γ_{sv} , γ_{fs} y γ_{vf} son las energías interfacial sustrato-solución, núcleo-sustrato y solución-núcleo, respectivamente; y r es el radio medio del núcleo. Además, las constantes a_1 , a_2 y a_3 se obtienen de:

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos(\theta)) \quad (3.8)$$

$$a_2 = \pi(\sin(\theta))^2 \quad (3.9)$$

$$a_3 = 3\pi(2 - 3\cos(\theta) + (\cos(\theta))^2) \quad (3.10)$$

Donde el ángulo de contacto θ depende solamente de las superficies e interfaces envueltas. El ángulo θ puede ser definido por la ecuación de Young mostrada a continuación:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos(\theta) \quad (3.11)$$

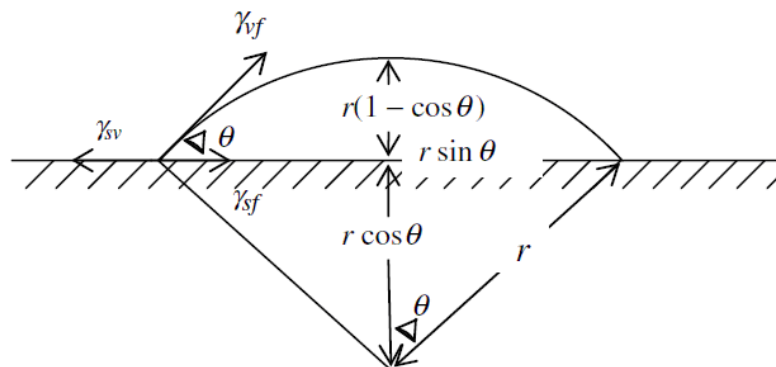


Figura 3.3. Representación esquemática del desarrollo de nucleación heterogénea [135].

Al igual que en la nucleación homogénea, la estabilidad del núcleo dependerá solamente si el radio r es mayor que el radio crítico (r^*), definido como:

$$r^* = \frac{2\pi\gamma_{vf}}{\Delta G_v} \left(\frac{(\sin \theta)^2 \cos \theta + 2 \cos \theta - 2}{2 - 3 \cos \theta + (\cos \theta)^3} \right) \quad (3.12)$$

Además, la energía crítica necesaria para la creación de núcleos estables es definida en la ecuación 3.13 mostrada a continuación:

$$\Delta G^* = \left\{ \frac{16\pi\gamma_{vf}}{3(\Delta G_v)^2} \right\} \left\{ \frac{2 - 3 \cos \theta + (\cos \theta)^3}{4} \right\} \quad (3.13)$$

La comparación de las ecuaciones (3.5) y (3.13), evidencia que el primer término de la ecuación 3.13 es el valor de la energía crítica a vencer para la nucleación homogénea, mientras que el segundo término representa el factor de mojabilidad dependiente solamente del ángulo de contacto θ . Un valor de θ igual a 0° producirá un factor de mojabilidad igual a cero, por lo tanto, no existirá energía a vencer para la formación de una nueva fase. Esto se evidencia en el depósito de un material sobre un sustrato del mismo tipo que el material a depositar. Un valor de θ igual a 180° , o en otras palabras cuando la nueva fase no moja el sustrato, ocasiona un factor de mojabilidad igual a uno y la energía crítica a vencer obtenida es la misma que para la nucleación homogénea. Finalmente, un ángulo de contacto menor a 180° , genera una barrera de energía para la nucleación heterogénea menor que la obtenida para la nucleación homogénea, explicando así que la nucleación heterogénea es más fácil de conseguir en comparación con la nucleación homogénea.

iii Nucleación Secundaria

El proceso de formación de cristales de una nueva fase condicionado por una cristalización previa o por la presencia de partículas de la misma fase en el sistema sobresaturado, es denominado nucleación secundaria. Comúnmente desarrollado en la cristalización de sales con alta solubilidad a partir de disoluciones sobresaturadas. Para el ZnO, diversos trabajos han descubierto diferentes condiciones que producen ramificaciones del mismo material sobre los planos cristalinos específicos de ZnO. Es así que, *Sounart y col.* [136] implementaron un proceso de nucleación y crecimiento sucesivo, visto en la Figura 3.4, la cual ofrece la posibilidad de obtener cristales ordenados de manera compleja, aunque el cuándo y cómo se produce esta nucleación secundaria todavía no han sido aclarados.

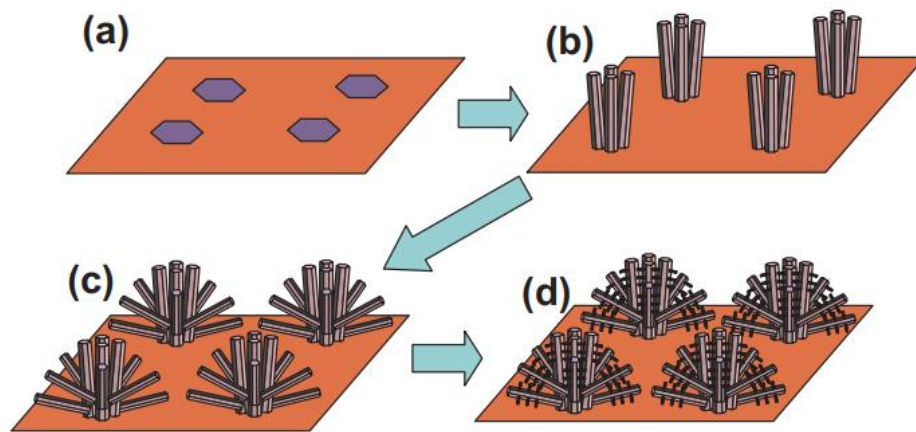


Figura 3.4. Representación esquemática de los diversos pasos, nucleación consecutiva y método de crecimiento para la formación de estructuras jerárquicas de ZnO: a) formación de los centros de nucleación sobre un sustrato; b) crecimiento sobre el sustrato de los nanorods; c) crecimiento secundario de los nanorods y d) crecimiento terciario de nanorods a partir de los nanorods secundarios [136].

3.1.2. Crecimiento Cristalino

El núcleo estable de una fase cristalina formado durante el proceso de nucleación y que se encuentra presente en una solución sobresaturada, comienza a crecer aproximadamente de una manera rápida dependiendo de la sobresaturación y las diferentes velocidades de crecimiento en las diferentes caras del cristal, pudiendo así conseguir un tamaño lo bastante grande para que sea visible.

La incorporación de especies de crecimiento, por ejemplo, átomos, iones o moléculas en los sitios de crecimiento favorables energéticamente de una superficie son los causantes del inicio del crecimiento cristalino. Las superficies de los cristales en crecimiento pueden ser fragmentados (kinked, K), planas (flat, F) o escalanados (stepped, S). Por otra parte, el crecimiento lento de las superficies planas (F) restringen a los cristales de tamaño visible.

Las distintas posiciones para la incorporación de especies de crecimiento en una interfaz cristal-solución para el caso de la superficie plana de una red cúbica simple es mostrada en la Figura 3.5a. Las unidades de crecimiento pueden unirse a un rincón (kink, K), cornisa lisa (smooth ledge, L) o a una terraza de superficie (terrace, T), las cuales cuentan con un número de los seis posibles vecinos más próximos.

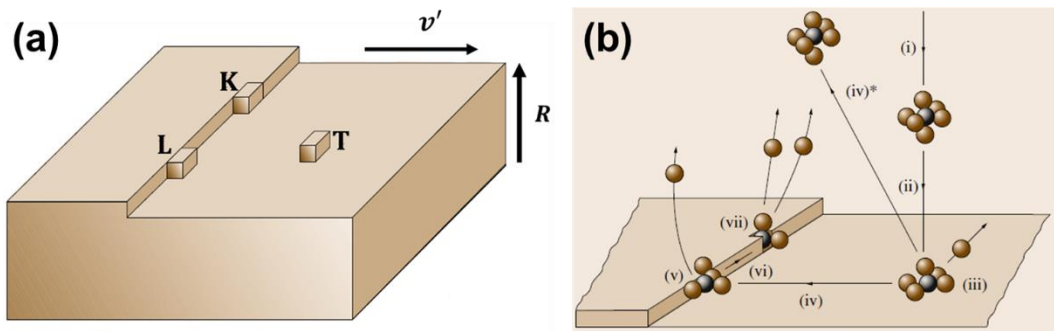


Figura 3.5. (a) Distintas posiciones de incorporación de unidades de crecimiento en la interfaz cristal-solución para una superficie plana de una red cúbica simple [134] y (b) Mecanismo de crecimiento cristalino en solución [134].

La mayor probabilidad de que una unidad de crecimiento se convierta en una parte de cristal se da en los sitios de rincón en comparación con la terraza o cornisa. Por consiguiente, la contribución de los sitios de rincón es inmensamente alta en la tasa de crecimiento de la superficie normal a la misma (R) y en la tasa de desplazamiento de un paso a lo largo de la superficie (v'). A diferencia de la contribución de los sitios de terraza cuya tasa de crecimiento de superficie es (R) es despreciable. Es así que de lo comentado líneas arriba, podemos concluir que una serie de etapas están involucradas en la cinética de crecimiento de los cristales, las cuales son las siguientes:

- (i) Traslado hacia las cercanías de la superficie del cristal, del soluto.
- (ii) Propagación a través de la capa límite, debido al gradiente de concentración del soluto causado por su desaparición del interfaz sólido/solución.
- (iii) Adsorción de los iones a la superficie y posterior deshidratación de los mismos sobre las terrazas del cristal.
- (iv) Propagación bidimensional hacia las cornizas o escalones a través de la superficie.
- (v) Incorporación al escalón.
- (vi) Propagación unidimensional hacia al rincón a lo largo del escalón.
- (vii) Adhesión al rincón.

La tasa de crecimiento puede controlarse con una o más etapas vistas anteriormente, aunque considerando que la velocidad está limitada por la etapa más lenta. Sin embargo, cabe señalar que las tasas de crecimiento v' y R , dependen de varios

factores como: la estructura de la interfaz cristal-solución (rugosa o lisa), la presencia de dislocaciones emergentes en las caras, la estructura cristalina, la temperatura de crecimiento, la agitación y las impurezas presentes en el medio de crecimiento, y la sobresaturación del medio de crecimiento. Donde, la morfología de la superficie del cristal resultante es determinado por la suma de todos los factores mencionados.

3.2. Mecanismos de crecimiento de nanoestructuras de ZnO en solución

Básicamente, la hidrólisis y posterior condensación de sales de zinc en una solución básica genera que el óxido de zinc (ZnO) se cristalice. La solución básica puede formarse empleando bases débiles o fuertes. El ZnO, que tiene un punto isoeléctrico de 9.5 aproximadamente [137], puede actuar como ácido o como base según la sustancia con la que reacciona. Además, dependiendo de la temperatura y el pH [138], el ión Zn^{2+} está incluido en un grupo de productos intermedios (Figura 3.6), los cuales al deshidratarse forman el ZnO.

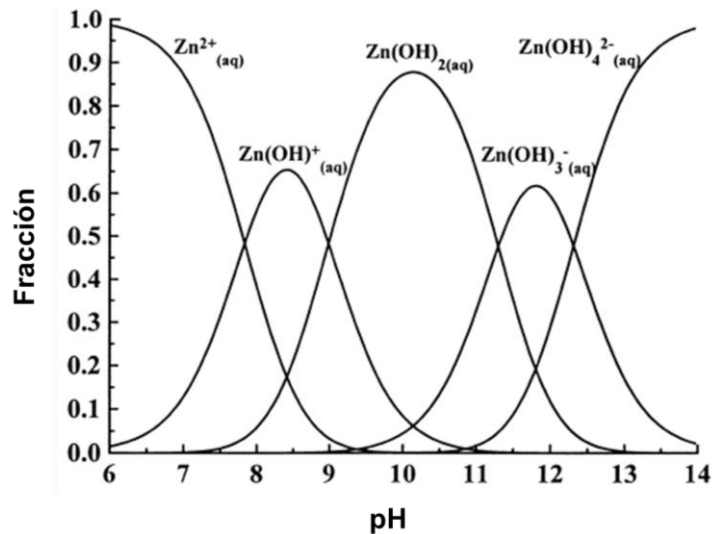


Figura 3.6. Fracción de Zn^{2+} , en función del pH a 25°C, existente como especies iónicas $Zn_{(aq)}^{2+}$, $Zn(OH)_{aq}^+$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)_{3(aq)}^-$ y $Zn(OH)_{4(aq)}^{2-}$ [138].

Por lo general, hay dos consideraciones para las reacciones químicas en sistemas acuosos. La primera es que la fuerza impulsora de estas reacciones químicas es la minimización de la energía libre de todo el sistema de reacciones y la segunda consideración es que el sistema se encuentra en equilibrio reversible. La estructura wurtzita para el ZnO puede describirse como una combinación permutada de planos de átomos de zinc y de planos de átomos de oxígeno, los cuales son planos polares

altamente energéticos y se encuentran apilados a lo largo del eje c (Figura 3.7). Es así que debido a la alta energía de las superficies polares del núcleo de ZnO recién formado en la solución, esta tiende a adsorberse sobre las superficies polares de manera favorable. Además, la superficie polar se convierte en otra superficie polar con polaridad invertida, debido a la adsorción de una capa de moléculas precursoras. En otras palabras, una superficie que termine en O^{2-} cambia en una que termine en Zn^{2+} , o viceversa, repitiéndose este proceso durante el tiempo, exponiendo las superficies no polares $\{1100\}$ y $\{2110\}$ a la solución y dando como resultado un rápido crecimiento a lo largo de las direcciones $+ [0001]$ y $- [0001]$. En conclusión, es así como se origina la formación de una nanoestructura de ZnO 1D.

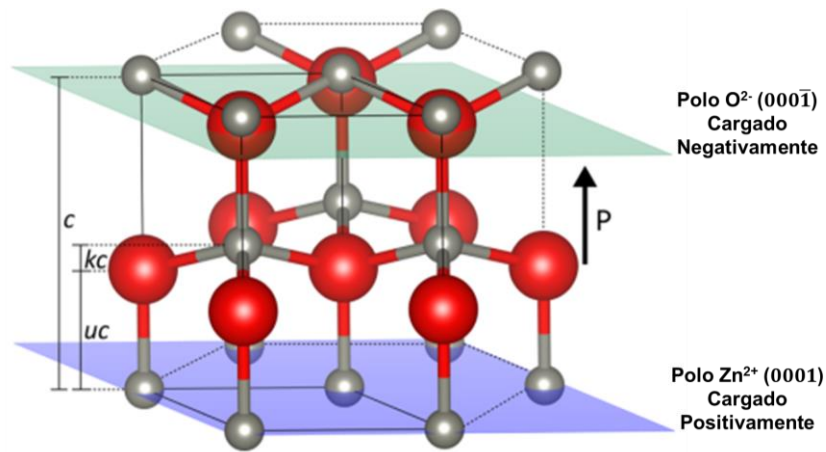


Figura 3.7. Planos polares de átomos de zinc (plano azul) y de oxígeno (plano verde) apilados a lo largo del eje c , en la estructura hexagonal de ZnO tipo wurtzita. El rojo representa el oxígeno y el gris el zinc. La dirección del dipolo se ilustra con un vector P [139].

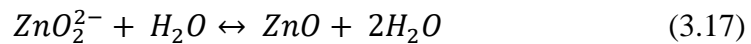
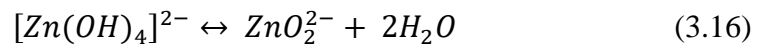
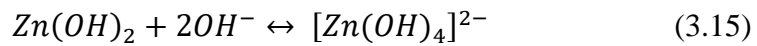
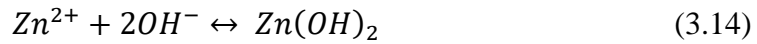
Las soluciones de crecimiento para los nanorods están elaboradas generalmente de una base como hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), amoníaco acuoso (NH_4OH) o hexametilentetramina (HMTA) para controlar el pH y la solubilidad de zinc. Además, de una sal de zinc, como nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$), cloruro de zinc ($ZnCl_2$) o acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$), los cuales proveen los iones de zinc.

Un estudio detallado sobre los efectos del contraión de zinc, del ligando acomplejante, el tiempo de deposición, el tipo de sustrato y la sobresaturación en el crecimiento de los nanorods de ZnO fue realizado por *O'Brien y col.* [140]. Empleando en su estudio una variedad de precursores, mostrando así que la mejor orientación para la síntesis de nanorods es mediante la restricción de la concentración

de OH o Zn²⁺ en presencia del segundo componente en exceso, en busca de tener un crecimiento limitado netamente por difusión. Sin embargo, aún no se ha logrado una comprensión de los mecanismos de crecimiento, a pesar de la gran variedad de literatura sobre la misma. A menudo los estudios acerca de los factores de crecimiento se basan en observaciones empíricas, como el pH, contracciones, duración del crecimiento, concentraciones de reactivos, fuerza iónica y temperatura, causada principalmente por la gran variedad de tensoactivos y precursores empleados. A continuación, se describe la metodología básica, encontrada en la literatura, para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO y ZnO-OGR unidimensionales fabricadas en este trabajo.

3.2.1. Crecimiento en Soluciones Alcalinas

Para la formación de nanoestructuras de ZnO es necesario emplear una solución alcalina, ya que los iones metálicos divalentes normalmente en medio ácido no se hidrolizan. El NaOH y KOH son los compuestos alcalinos frecuentemente empleados, donde la solubilidad del ZnO en estas soluciones aumenta con la temperatura y la concentración alcalina. Las reacciones principales envueltas en el crecimiento son mostradas a continuación [141,142]:



El proceso de crecimiento puede describirse desde el punto de vista atomístico de la siguiente manera [143]. Los iones OH⁻ e iones Zn²⁺, al inicio, coordinan entre sí, para luego ser sometidos a deshidratación debió a la transferencia de protones y formar enlaces Zn²⁺-O²⁻-Zn²⁺, estos enlaces generan la formación de aglomerados tipo [Zn_x(OH)_y]^{(2x-y)+}, de geometría octaédrica. Por otra parte, la deshidratación ocasiona la formación de moléculas de agua, las cuales migran hacia la solución. Generalmente, estos agregados contienen menos de 50 iones, que después de la adhesión de los iones O²⁻ alcanzan alrededor de 150 iones, generando en la región central dominios de ZnO tipo wurtzita, como se observa en la Figura 3.8. La

superficie total aún se compone de iones OH^- e iones Zn^{2+} , mientras que el núcleo se encuentra conformado únicamente por iones O^{2-} y Zn^{2+} . La asociación y deshidratación de iones Zn^{2+} y OH^- [143] originan el crecimiento de un núcleo de ZnO tipo wurtzita de tamaño nanométrico en los agregados de más de 200 iones.

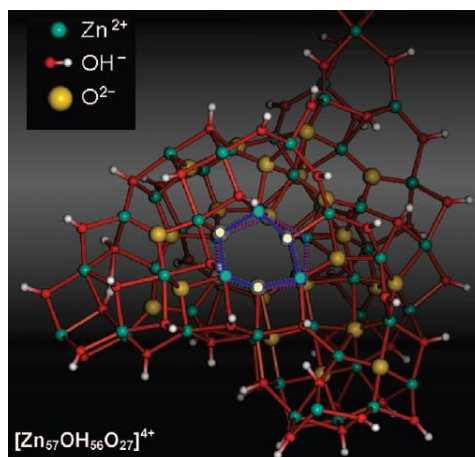


Figura 3.8. Agregación y nucleación de los dominios de estructura Wurtzita de ZnO, donde los seis anillos miembros característicos en el centro agregado se resaltan en azul [130].

En las ecuaciones vistas párrafos arriba, el O^{2-} presente en el ZnO no proviene del solvente H_2O sino de la base empleada. Es así que para el crecimiento de ZnO en soluciones alcalinas pueden ser utilizados otros solventes a parte del H_2O , tales como líquidos iónicos, etanol, butanol y metanol.

Una versión simplificada de los procesos de reacción es descrita en las ecuaciones mostradas desde (3.14) a (3.18), ya que el proceso real podría ser mucho más complejo que lo discutido líneas arriba. Por ejemplo, no se ha considerado en ningún momento las moléculas de oxígeno disueltas en la solución, las cuales son importantes ya que la concentración de estas juega un papel importante en la cristalinidad final de las nanoestructuras de ZnO. Estudios experimentales revelaron que la adherencia de H_2O_2 , en la solución de crecimiento, el cual se descompone en O_2 y H_2O , genera nanowires de ZnO con superficies superiores agudas de una alta cristalinidad [145]. Por otro parte, nanowires de ZnO con superficies irregulares son formadas la eliminación de O_2 disuelto en la solución [145].

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este acápite se describe detalladamente las diferentes técnicas de caracterización empleadas para el análisis de las nanoestructuras de ZnO, ZnO-TiO₂ y ZnO-OGR preparadas por electrospinning, utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de acetato de zinc, cantidad de OGR y voltaje de hilado aplicado).

4.1. Difracción de rayos X

El análisis de las estructuras cristalinas de los materiales puede ser analizado mediante una técnica muy favorable conocida como la difracción de rayos X. Esta técnica consiste en hacer incidir sobre un material un haz de rayos X, el cual experimentará fenómenos de difracción al incidir sobre el material, a causa de que la estructura ordenada del cristal se comporta como una rejilla de difracción debido principalmente a que la longitud de onda y las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud. Para que la interferencia constructiva de los rayos X debido a la dispersión por ciertos planos cristalinos paralelos exista, estos deben cumplir la Ley de Bragg, deducida a partir de la Figura 4.1, la cual indica que el requerimiento para que ocurra la interferencia constructiva de un haz con ángulo de incidencia θ es:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

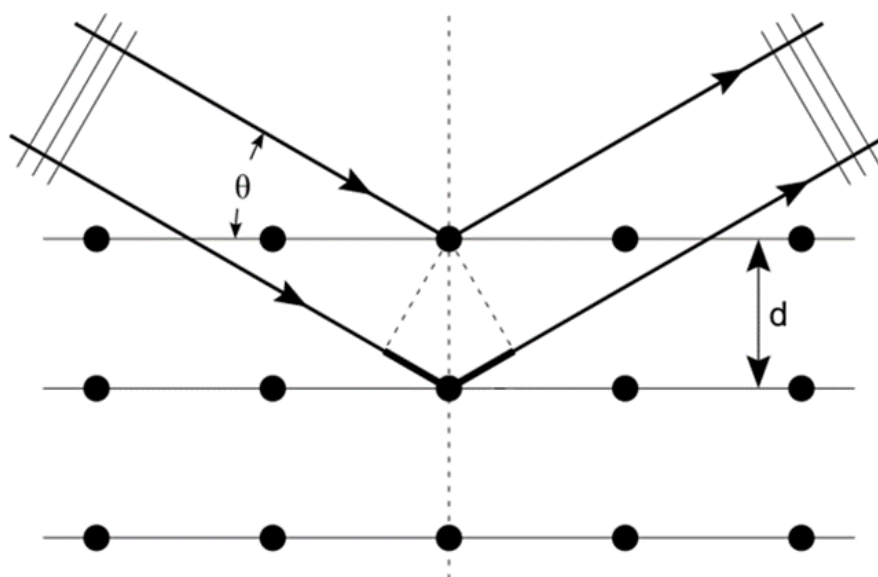


Figura 4.1. Esquema de la difracción de rayos X por los planos paralelos de un cristal.

Donde: n son números enteros, λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia interplanar de los planos de difracción, hkl son los índices de Miller que describen el plano cristalino y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal). Además, Bragg halló que solamente cuando la ecuación 4.1 es satisfecha, las trayectorias de difracción en los cristales podían ser explicados por la reflexión de los rayos X en los planos hkl .

Conociendo la longitud de onda, aplicada para la difracción, con absoluta precisión podemos aplicar sin problemas la ecuación de Bragg, la cual se aplica en mayor medida en la interpretación de patrones de difracción de rayos X de cristales hechos polvo. El uso de esta técnica permitirá en algunos casos determinar las estructuras cristalinas utilizando las intensidades de difracción [146] y principalmente permitirá obtener los parámetros de red (a y c), los cuales específicamente para una celda unitaria hexagonal están relacionados con el parámetro d , que a su vez se relaciona con los índices de Miller (hkl), mediante la ecuación 4.2 [147]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

Adicionalmente, para determinar el volumen de la celda se puede emplear la siguiente ecuación 4.3.

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c \quad (4.3)$$

4.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Uno de los instrumentos más versátiles a disposición para el análisis y exploración de la composición química y principalmente de la morfología de materiales a escala micro y nanométrica es el microscopio electrónico de barrido (SEM, de sus siglas en inglés).

En la microscopía electrónica de barrido, un delgado haz de electrones acelerado se hace incidir sobre una muestra, empleando para la aceleración energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, aproximadamente 50 keV. El haz de electrones es focalizado sobre la superficie del material de tal manera que realice un barrido de la muestra siguiendo un recorrido de líneas paralelas. Las dos formas de radiación, fundamentales en la microscopía electrónica de barrido, provenientes de

la interacción entre la muestra y el haz incidente son los electrones retrodispersados y los electrones secundarios. Los electrones secundarios son electrones emitidos debido a la colisión entre el haz incidente con los átomos más cercanos a la superficie de la muestra. Además, poseen una baja energía, menor a 50 eV. Por otro lado, los electrones retrodispersados son electrones que han sido reflejados debido a la interacción o colisión con los átomos de la muestra [148]. La intensidad tanto de los electrones secundarios y retrodispersados depende del ángulo formado por el haz que incide y la superficie del material, en otras palabras, varía con la topografía de la muestra.

Un diagrama esquemático es mostrado en la Figura 4.2 para un microscopio electrónico de barrido. El haz de electrones en un microscopio electrónico de barrido se genera mediante dos formas: por emisión de campo eléctrico o por emisión termoiónica a partir de un cátodo de hexaboruro de lantano (LaB_6) o de un cátodo de Wolframio (W). En la primera emisión, el cátodo es calentado mediante la circulación de una intensa corriente eléctrica sobre el mismo, hasta lograr cierta temperatura determinada, la cual permitirá que los electrones obtengan una energía mayor a la función trabajo Φ del cátodo, logrando de esta manera abandonar la superficie de éste. Para el caso de la emisión de campo, la ionización del cátodo mediante un campo eléctrico es la causante de la generación de los electrones. Los cátodos empleados en esta emisión son de forma puntiaguda, lo cual favorece el aumento, en la punta del cátodo, de la intensidad del campo eléctrico. Los microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés), son los equipos que emplean esta tecnología. Estos microscopios aprovechan lo comentado anteriormente para lograr un rendimiento y eficiencia de emisión muy elevados. El haz de electrones generado es acelerado por una diferencia de potencial existente en la columna del microscopio. Posteriormente el uso de un conjunto de lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) y aperturas, ubicadas a lo largo del camino del haz permiten la focalización de los electrones acelerados. Los FE-SEM deben trabajar en alto vacío, para evitar que las partículas de aire colisionen con el haz evitando así cualquier tipo de dispersión del mismo. El barrido del haz sobre la muestra, es logrado mediante el uso de bobinas magnéticas encargados de la deflexión del haz sobre la muestra en las direcciones X e Y. Finalmente, la recolección de los electrones secundarios es llevado a cabo por un detector, donde la

señal amplificada y procesada como una señal de video es convertida en imagen. Adicionalmente, en los microscopios de barrido la imagen se construye punto por punto [149] ya que el procesamiento y la recolección de la señal están armonizados con el barrido, sobre la muestra, del haz.

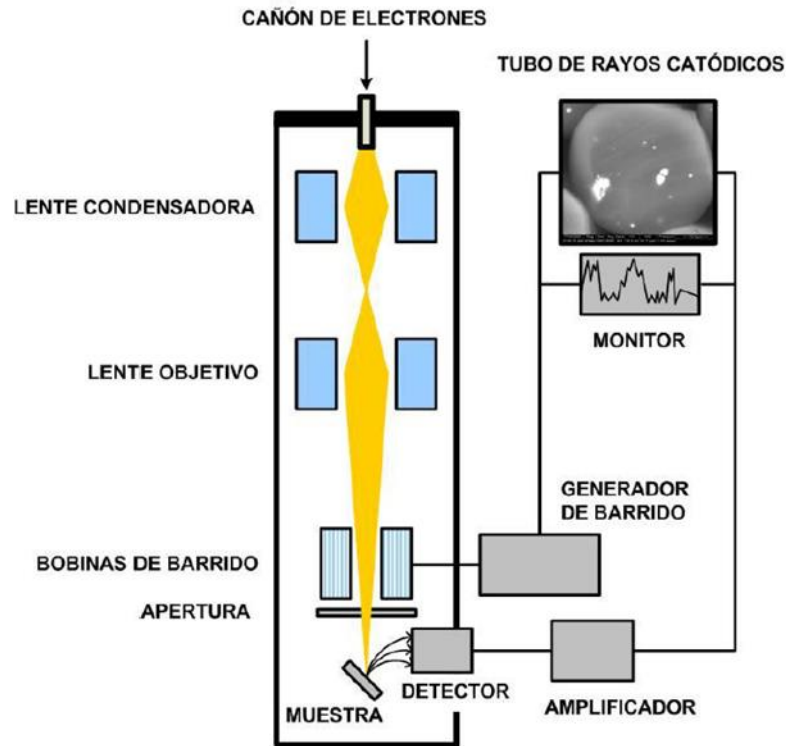


Figura 4.2. Representación esquemática del Microscopio Electrónico de Barrido por emisión de campo [148].

4.3. Espectroscopía de absorción electrónica UV-Visible

La espectroscopía de absorción electrónica, denominada de esta manera a causa de las transiciones electrónicas debido a la absorción de luz, es una técnica que mide la esta absorción de luz debido a las transiciones electrónicas en una muestra. Específicamente, la absorción electrónica recibe el nombre de espectroscopía UV-Visible o UV-Vis, cuando las longitudes de onda empleadas para las transiciones electrónicas se encuentran entre la región UV y Visible del espectro de radiación electromagnética. El principio de funcionamiento de la espectroscopía UV-Vis está basado en la ley de Beer, la cual indica que la absorbancia (A) está relacionada con los siguientes parámetros, mediante la siguiente ecuación (4.4):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon lc = \alpha c \quad (4.4)$$

Siendo: I_0 la intensidad de la luz incidente, I la intensidad de la luz transmitida, ϵ la absorptividad molar, l la longitud de la trayectoria, α el coeficiente de absorción y c la concentración de la muestra en solución. Experimentalmente, los valores de I y I_0 pueden ser medidos. Por lo tanto, el valor de A puede determinarse también de esta manera. Entonces, conociendo los valores de c y l el valor del coeficiente de absorción α podrá determinarse empleando la ecuación 4.4. Una gráfica de α , coeficiente de absorción, en función de λ , longitud de onda, es el espectro de nuestro interés, debido a la dependencia existente entre ambos parámetros. El espectro obtenido refleja las propiedades electrónicas fundamentales de cada material y es característico para cada muestra. Para el caso de muestras sólidas, el valor c de la concentración no tiene significado alguna. Sin embargo, una expresión análoga a la ecuación 4.4 puede derivarse en términos del espesor de la muestra. Para evitar la saturación de la absorción de muestras sólidas están deben ser lo suficientemente delgada.

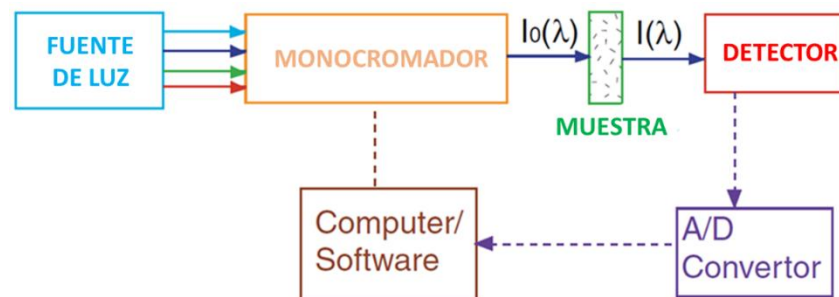


Figura 4.3. Representación esquemática de los componentes principales de un espectrómetro UV-Visible: Una fuente de luz, un monocromador, un portamuestras, un detector, un convertidor analógico-digital y una computadora con el software incorporado que permitirá controlar la adquisición de datos [150].

Mediante la espectroscopía UV-Visible (UV-Vis) podemos estudiar las propiedades electrónicas y ópticas de diferentes nanomateriales. Un diagrama esquemático de los componentes principales de un espectrofotómetro UV-Vis es mostrado en la Figura 4.3. La intensidad de luz emitida por una fuente de luz, como por ejemplo una lámpara de xenón, es medida mediante un detector de luz, el cual puede ser un dispositivo de carga acoplada (CCD, por sus siglas en inglés) o un fotodiodo, con y sin presencia de una muestra entre el detector y la fuente de luz. La luz transmitida

se reducirá debido a la absorción de luz a cierta longitud de onda. La gráfica del espectro de absorción de la muestra mostrará la intensidad de la luz transmitida en función de la longitud de onda. Los espectrofotómetros UV-Vis en su mayoría recolectan los espectros en el rango de longitudes de onda entre los 200 y 1000 nm.

4.4. Fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) es una poderosa técnica para investigar las propiedades fotofísicas de los materiales semiconductores. Además, el espectro de PL proporciona información sobre los defectos de la superficie, las vacantes de oxígeno, la eficiencia de captura del portador, etc. Una mayor intensidad de PL indica una mayor tasa de recombinación de pares de agujeros de electrones fotoinducidos y viceversa. *Pronin y col.* [151] informaron una fuerte relación entre la intensidad de PL y la eficiencia fotocatalítica. Por lo general, el fotocatalizador con menor intensidad de PL muestra una mayor eficacia fotocatalítica. Esto se atribuye a la menor tasa de recombinación de pares de agujeros de electrones inducidos por la foto.

El principio de la espectroscopía de absorción de UV-Vis, a nivel fundamental, es muy similar al principio de la espectroscopía de fotoluminiscencia, debido a que en ambas espectroscopías transiciones electrónicas entre diferentes estados energéticos de un material son llevadas a cabo. Sin embargo, existe una diferencia principal entre estas técnicas, la cual es que las transiciones involucradas en la espectroscopía de fotoluminiscencia se dan desde un nivel de mayor energía a uno de menor energía. Además, otra diferencia entre estas dos técnicas, es que la fotoluminiscencia es una técnica de fondo-cero, en otras palabras, no existe señal detectada cuando no existe fotoluminiscencia, mientras que la espectroscopía UV-Vis es un experimento de fondo- no cero. Un espectro típico de fotoluminiscencia consiste en un gráfico de la intensidad PL, obtenida a partir de una longitud de onda de excitación fija, en función de la longitud de onda. Una representación esquemática de los componentes principales de un espectrofotómetro utilizado para mediciones de fotoluminiscencia es mostrada en la Figura 4.4. Similar a los componentes del espectrofotómetro UV-Visible se puede observar la cubeta de análisis, el detector y la fuente de luz. Sin embargo, para la fotoluminiscencia la luz emitida desde la muestra es utilizada, a diferencia de la espectroscopía UV-Visible donde se utiliza la luz transmitida.

Fundamentalmente, en una medición de fotoluminiscencia una muestra de interés es iluminada con una longitud de onda específica, obtenida desde una fuente de luz mediante un monocromador. A continuación, a través de lentes la luz emitida por la muestra es recolectada, esta luz es dispersada por otro monocromador y detectada finalmente por un fotodetector. Luego, la señal obtenida en el fotodetector, la cual es una señal analógica es convertida a señal digital gracias a un convertidor analógico/digital y procesada luego por el software del computador. El espectro final de PL es mostrado en términos de la intensidad de luz emitida en función de la longitud de onda de la misma.

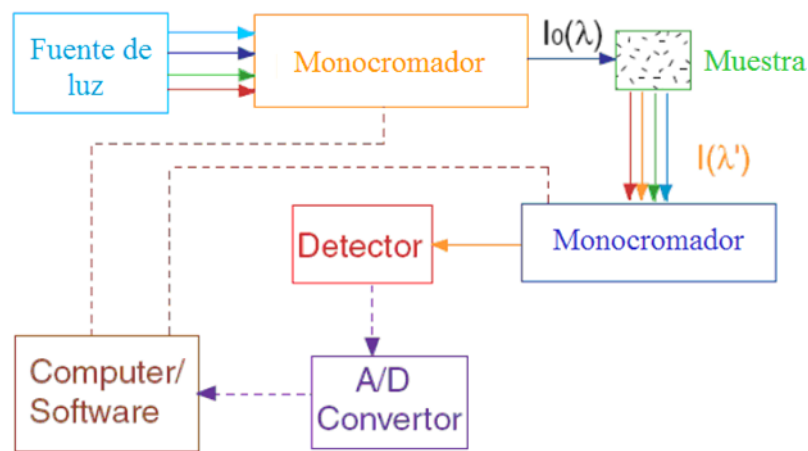


Figura 4.4. Representación gráfica de los componentes principales de un espectrofotómetro para fotoluminiscencia, el cual consiste en una fuente de luz, un monocromador para dispersar la luz y otro para dispersar la luz emitida, un portamuestra, fotodiodos o CCD, un detector, un convertidor analógico/digital, y un computador con el software incorporado para la toma de datos [150].

4.5. Espectroscopía Raman

Una de las técnicas analíticas que ha despertado mayor interés en los últimos años es la espectroscopía Raman. Esta técnica no destructiva y de alta resolución, surgió a finales de los años 20 y está basada en el efecto Raman, fenómeno descubierto por el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman [152]. El espectro Raman, a través de las bandas características de los componentes de la muestra iluminada por el láser, se puede utilizar como una huella digital para realizar análisis cuantitativo o cualitativos, tanto para materiales orgánicos como inorgánicos, utilizado con especial dedicación, en la identificación y caracterización de las diferentes formas alotrópicas del carbono [153]. El análisis cuantitativo está basado en la medida de la intensidad de las bandas Raman, que forman el espectro. El análisis cualitativo en cambio, se

basa en la comparación entre un espectro obtenido experimentalmente y otros espectros que forman parte de una base de datos de referencia. Mediante este tipo de análisis es posible identificar materiales o diferenciarlos de otros. El conjunto de bandas Raman es característico y particular de cada material, permitiendo la identificación precisa del mismo. Es por ello, que es de gran importancia obtener valores exactos de las posiciones de estas bandas, ya que serán estas, las que se utilizarán para finalmente identificar al material.

La técnica consiste en la interacción de la luz generada desde una fuente monocromática (es decir un láser) con una muestra. Durante las mediciones Raman de la muestra, esta se irradia con una fuente de láser en el rango de luz infrarroja o ultravioleta cercano al visible. A continuación, la luz dispersada se reúne con un sistema de lentes y es enviada a través de un espectrofotómetro para la obtención del espectro Raman. La frecuencia de los fotones que forman la fuente de luz monocromática puede cambiar al interactuar con la materia. En este proceso la muestra absorbe fotones entrantes y luego los reemite con la misma o diferente frecuencia. La luz incidente y gran parte de la luz dispersada cuentan con la misma frecuencia. Por lo tanto, es muy fuerte denominándose dispersión de Rayleigh (elástica). El segundo proceso de dispersión es inelástico y tiene una frecuencia alterada o cambiada y es conocida como dispersión Raman, la cual es muy débil ($\sim 10^{-5}\%$ del haz incidente).

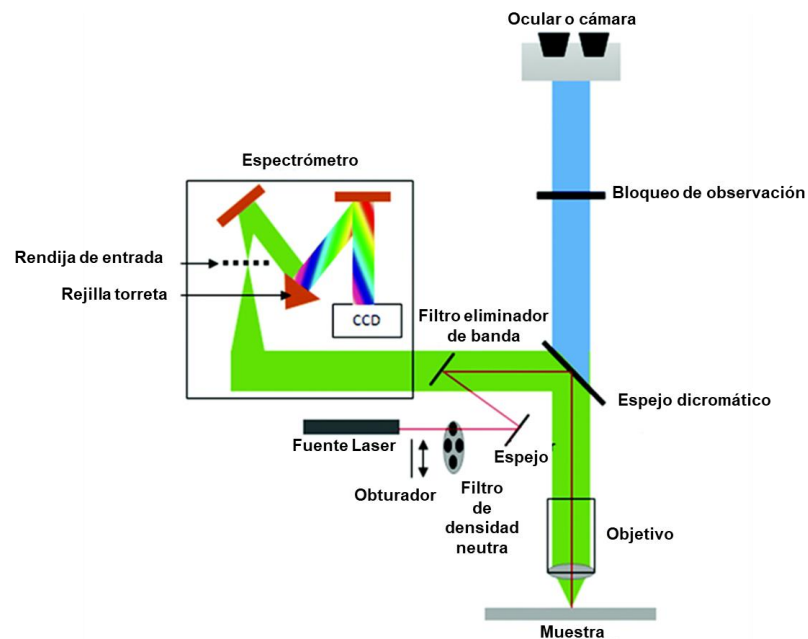


Figura 4.5. Configuración estándar de un microscopio Raman confocal [154].

4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es un método de caracterización ampliamente utilizado hoy en día, el análisis de XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa de todos los elementos presentes, exceptuando al hidrógeno y al helio (ya que no emiten electrones internos que tienen energías de enlace características). Básicamente, la técnica XPS se basa en la excitación de los niveles más internos de los átomos a través de un haz de rayos X, lo cual provoca la emisión de fotoelectrones. Estos fotoelectrones obtenidos proporcionan información acerca de la naturaleza de cada átomo emisor y de la energía de cada nivel. El XPS es una técnica que se basa en el efecto fotoeléctrico (Figura 4.6a), en la que la superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos (las radiaciones más usadas son MgK_{α} y AlK_{α} con energías de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente). Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura o de enlace BE (*Binding Energy*, por sus siglas en inglés), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética KE (*Kinetic Energy*, por sus siglas en inglés), de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (4.5)$$

Donde ϕ es la función trabajo del espectrómetro, que es pequeña y constante.

La fotoemisión se entiende como un proceso de tres pasos. El primero corresponde a la absorción de la radiación y la ionización de los niveles internos (efectos de estado inicial). El segundo tiene en cuenta la respuesta del átomo y la creación de un fotoelectrón (efectos de estado final). El último paso corresponde al transporte del electrón en el sólido hacia la superficie y el escape de la misma (pérdidas extrínsecas). Estos efectos tienen su reflejo en las energías de ligadura y en la estructura del espectro de fotoemisión. Por lo tanto, irradiando el material con fotones de energía bien definida, y midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible obtener un espectro de energías de ligadura de los electrones de los átomos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, la medida de las energías cinéticas proporciona un análisis elemental. Además, la ecuación 4.5 indica que cualquier cambio en las

energías BEs se reflejará en las energías KEs, lo que significa que los cambios en el ambiente químico de un átomo se pueden estudiar con los cambios de las energías fotoelectrónicas, suministrando información química. Una de las características más importantes de XPS es que la alta energía de excitación permite alcanzar los niveles internos de los elementos y estudiar sus propiedades en función del entorno químico. Este estudio permite determinar el estado de valencia del elemento identificando el tipo de compuesto que está formando.

Para referirse a los picos de fotoelectrones se suele usar la notación de acoplamiento espín-órbita, ya que es habitual en esta técnica poder observar los dobletes característicos de este acoplamiento ($2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, ...). Aunque el XPS se relacione principalmente con los fotoelectrones y sus energías cinéticas, la emisión de electrones por otros procesos también sucede.

Los espectrómetros de electrones se fabrican con los siguientes componentes: una fuente, un dispositivo para contener la muestra, un analizador que tiene la misma función que un monocromador un detector, un procesador de señal y un dispositivo de lectura (ver Figura 4.6b). Generalmente requieren sistema de vacío elaborados para reducir la presión en todos los componentes entre 10^{-5} y 10^{-10} torr [155].

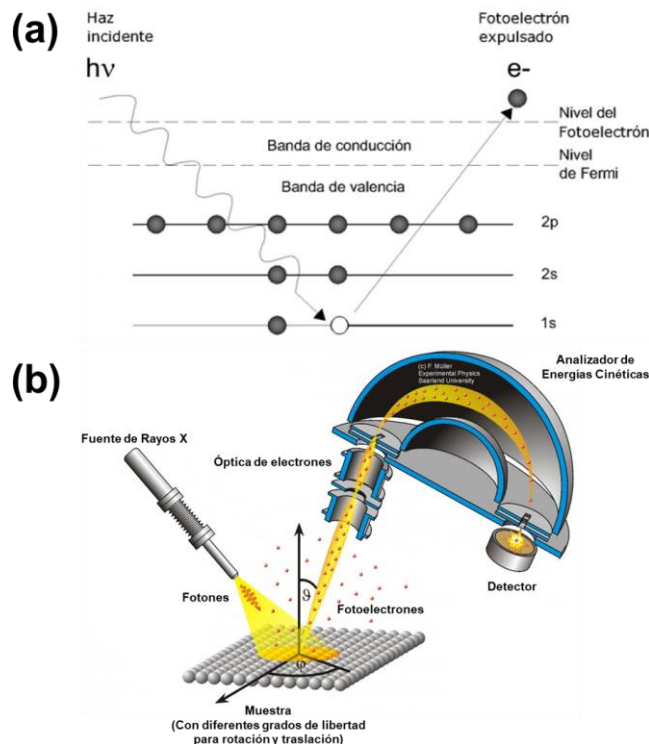


Figura 4.6. (a) Proceso de fotoemisión [155] y (b) Dibujo esquemático de una configuración XPS típica con fuente de rayos X [156].

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Parte Experimental

5.1.1. Nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂

Las nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂ son formadas a partir de sus respectivas fibras precursoras fabricadas por electrospinning. Las nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO), fueron obtenidas a partir del calcinamiento de fibras precursoras compuestas del polímero PVA y de acetato de zinc, obteniendo de esta manera el óxido de zinc después del calcinado. Asimismo, las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ fueron obtenidas a partir del calcinado de fibras precursoras, pero en este caso compuestas de acetato de zinc, el polímero PVA y nanopartículas de TiO₂ comercial (P25-Degussa), las cuales fueron adheridas *in-situ* durante la ejecución de la técnica de electrohilado. De este modo para la fabricación de las nanoestructuras tanto de ZnO y ZnO-TiO₂, los siguientes 3 pasos mostrados a continuación fueron ejecutados:

1. Fabricación de fibras precursoras compuestas de Acetato de zinc/PVA, depositadas sobre sustratos conductores FTO mediante la técnica de electrospinning.
2. Fabricación de fibras precursoras compuestas de Acetato de zinc/PVA/TiO₂ depositadas sobre sustratos conductores FTO, empleando la técnica de electrospinning.
3. Obtención de las nanoestructuras ZnO y ZnO-TiO₂ mediante el calcinado de sus respectivas fibras precursoras a una temperatura de 600°C.

La Figura 5.1 muestra una representación esquemática de la formación de las nanoestructuras de óxido de zinc, las cuales serán empleadas como nuestra nanoestructura original.

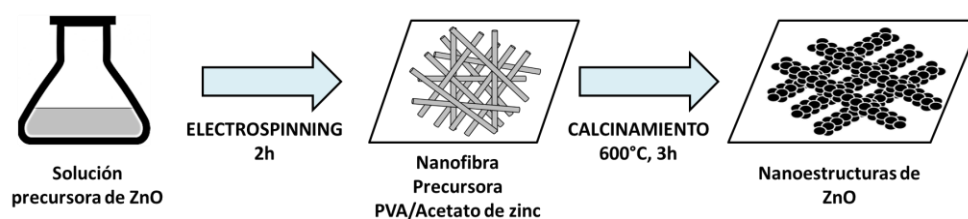


Figura 5.1. Representación gráfica para la obtención de nanoestructuras de ZnO empleando la técnica de electrospinning.

5.1.2. Nanoestructuras de ZnO-OGR

Las nanoestructuras de ZnO-OGR deseadas son formadas a partir de capas de semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning. Las capas de semillas proporcionan un gran número de sitios de nucleación que facilitan el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO-OGR. Por lo tanto, para obtener las nanoestructuras de ZnO-OGR se adoptó un procedimiento que consta de 3 pasos representados en la Figura 5.2, enumerados a continuación:

1. Síntesis de las fibras precursoras de PVP/Acetato de zinc/OGR, sobre los sustratos FTO mediante la técnica electrospinning utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR en la solución de hilado y voltaje de electrospinning aplicado).
2. Obtención de las capas de semillas a través de la calcinación a 400°C de las fibras precursoras obtenidas en el paso 1.
3. Crecimiento de las nanoestructuras de ZnO-OGR a partir de las capas de semillas obtenidas en el paso 2, mediante el tratamiento hidrotérmal empleando una solución de crecimiento sobresaturada.

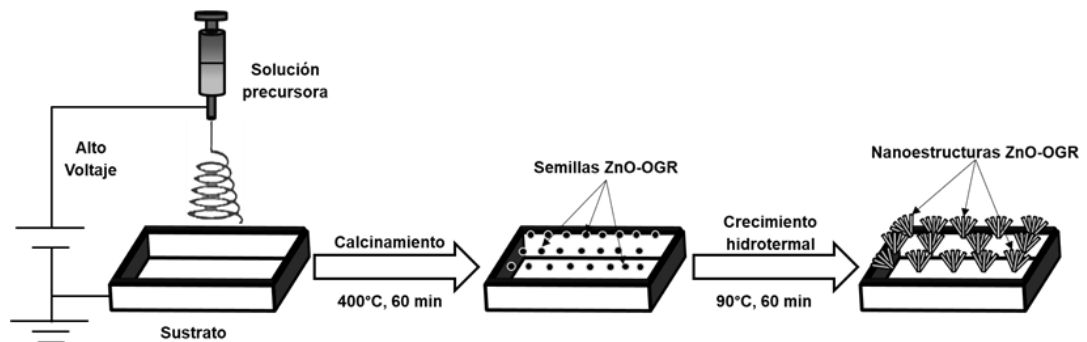


Figura 5.2. Representación esquemática para la fabricación de nanoestructuras de ZnO-OGR.

5.2. Materiales Utilizados

La fabricación de las fibras precursoras de ZnO fueron llevadas a cabo empleando los siguientes materiales: Acetato de zinc dihidratado, procedente de Merck ($M_w = 219,49$ g/mol) y Alcohol polivinílico (PVA) Mowiol, procedente de Sigma-Aldrich ($M_w = 61000$ Da $n=1400$, grado de hidrólisis 98,0-98,8%). Adicionalmente, para la

fabricación de las nanoestructuras de ZnO-TiO₂, nanopartículas comerciales de TiO₂-P25 procedentes de Degussa fueron empleadas.

Por otro lado, la síntesis de las diferentes fibras precursoras que posteriormente se convertirán en semillas de ZnO-OGR, fueron llevadas a cabo empleando los siguientes materiales: polivinilpirrolidona (PVP), proveniente de Sigma-Aldrich ($M_w = 1300000$), N, N-dimetilformamida (DMF), proveniente de Merck ($M_w = 73,09$ g/mol), acetato de zinc dihidratado, proveniente de Merck ($M_w = 219,49$ g/mol) y óxido de grafeno reducido (OGR), proveniente de Sigma-Aldrich (10 mg/ml).

Finalmente, los reactivos químicos empleados para la solución de crecimiento de las nanoestructuras de ZnO-OGR fueron: nitrato de zinc hexahidratado [Zn(NO₃)₂·6H₂O] de Sigma-Aldrich e hidróxido de sodio (NaOH) 98% de Merck.

5.3. Sustratos Utilizados

Una variedad de sustratos puede ser utilizados para el depósito de las fibras precursoras compuestas mediante la técnica de electrospinning. Aunque, debemos tener consideración en los parámetros empleados para conseguir una buena adhesión de las fibras sobre los sustratos empleados. En nuestro trabajo, como ya fue mencionado anteriormente el depósito de las fibras precursoras fue realizado sobre sustratos conductores FTO, con una resistencia superficial de $7 \Omega/\text{cm}^2$.

Las dimensiones de los sustratos de FTO empleados fueron de 2 cm de ancho por 3.5 cm de largo. Además, con el fin de evitar la presencia de partículas u otros contaminantes sobre los sustratos, los cuales podrían afectar la formación de las fibras, un proceso de limpieza de 3 pasos para los sustratos fue realizado. El primer paso consiste en lavarlos y sumergirlos en agua destilada, para luego someterlos a un baño ultrasónico por 20 minutos. En el segundo paso retiramos el agua destilada para reemplazarlo por etanol y realizar nuevamente el sonicado durante nuevamente por 20 minutos. Finalmente, los sustratos luego del sonicado fueron secados a una temperatura de 70°C empleando una estufa.

5.4. El sistema de Electrospinning

Un diagrama ilustrativo del sistema de electrospinning esbozado y efectuado para la fabricación de fibras compuestas de acetato de zinc y PVA, utilizando distintas cantidades de acetato de zinc, y para la fabricación de fibras compuestas de PVP/Acetato de zinc/OGR, utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR en la solución de hilado y voltaje de electrospinning aplicado) es mostrado en la Figura 5.3.

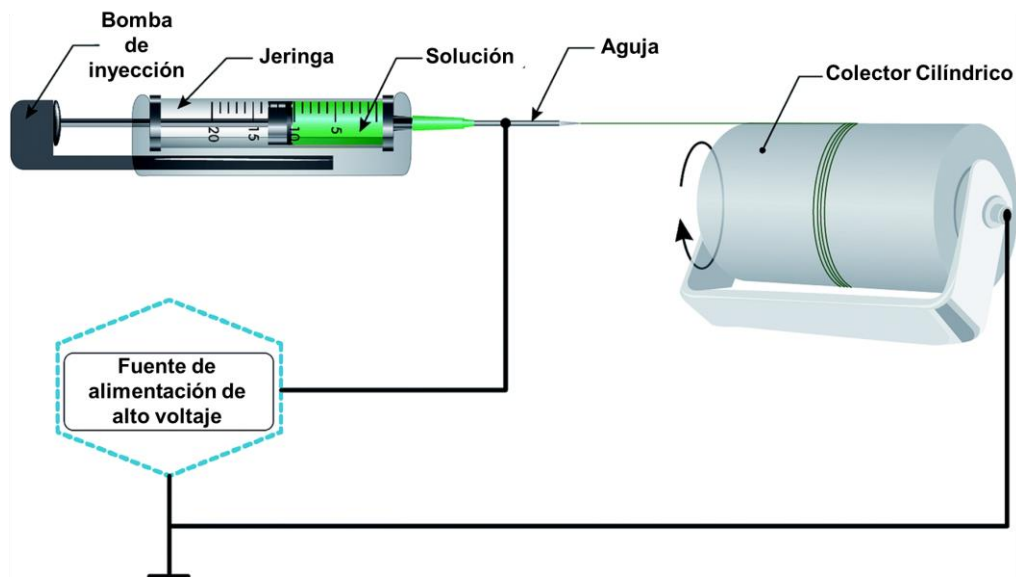


Figura 5.3. Diagrama ilustrativo de la técnica de electrospinning empleada para la fabricación de fibras compuestas de Acetato de zinc/PVA y PVP/acetato de zinc/OGR [157].

Una fuente de alta tensión con un reóstato incorporado para variar el voltaje aplicado fue empleada para la ejecución de esta técnica, los voltajes generados varían entre 5 kV a 100 kV. La aguja metálica de la jeringa fue conectada al electrodo positivo de la fuente de alto voltaje, mientras que un colector rotatorio de geometría cilíndrica y ubicada a una cierta distancia de la aguja fue conectada a tierra. Los sustratos conductores FTO donde se depositarán las fibras, fueron colocadas sobre este cilindro rotatorio. Un barómetro regulador fue empleado para controlar la presión utilizada sobre el inyector de polímero.

5.5. Fibras precursoras y Nanoestructuras de ZnO

Las fibras precursoras compuestas de acetato de zinc y PVA fueron fabricadas mediante el sistema de electrospinning visto en la Figura 5.3. Para este cometido se utilizaron diferentes soluciones de hilado, las cuales fueron preparadas mezclando diferentes cantidades de acetato de zinc con 10g de una solución de PVA al 14% peso. Las razones másicas entre el acetato de zinc y el PVA utilizadas fueron: 3:2, 1:1, 2:3 y 1:2. Los geles viscosos y transparentes de acetato de zinc/PVA fueron obtenidos mediante la agitación de la mezcla a 60°C durante un tiempo de 3 horas.

Jeringas de plástico provistas con una aguja metálica calibre 23 fueron cargadas con las diferentes soluciones de hilado obtenidas. El electrodo positivo y negativo del alto voltaje fueron conectados a la aguja de la jeringa y a un cilindro giratorio, respectivamente. En este último, el cual gira a una velocidad de 120 rpm, es donde se colocarán los sustratos colectores para nuestras nanofibras. Los diferentes parámetros operacionales empleados en la fabricación de las fibras precursoras fueron: voltaje entre los electrodos de ~62 kV, separación entre el colector y la aguja de 10 cm, tiempo de electrohilado de 2 horas y velocidad de flujo de la solución de hilado de 2ml/h.

5.6. Fibras de precursoras y Nanoestructuras de ZnO-TiO₂

Para la fabricación de las fibras compuestas de PVA, acetato de zinc y nanopartículas de TiO₂ las mismas soluciones obtenidas según la sección 5.5 fueron empleadas. El depósito de las nanopartículas de TiO₂ fue logrado mediante atracción electrostática entre los polvos de TiO₂ y las fibras de acetato de zinc/PVA *in-situ* durante el proceso de electrospinning debido al campo eléctrico propio de la técnica.

La adherencia de las nanopartículas de P25-TiO₂ fue lograda gracias al campo eléctrico generado debido a la diferencia de potencial entre el colector cilíndrico portador de muestras y la aguja metálica de la jeringa. Para el depósito *in-situ* durante el proceso de electrospinning una placa, del mismo ancho y largo del colector cilíndrico, fue colocada a una distancia de separación, d_0 , de los sustratos de 1.5 cm,

tal como se puede observar de la Figura 5.4. Es en esta placa donde se distribuirán los polvos de TiO_2 a depositar, agregando 25 mg del material sobre la placa cada media hora, colocando en total 100 mg de P25- TiO_2 . Los parámetros operacionales empleados en la fabricación de estas fibras compuestas son análogos a los vistos en la sección anterior 5.5.

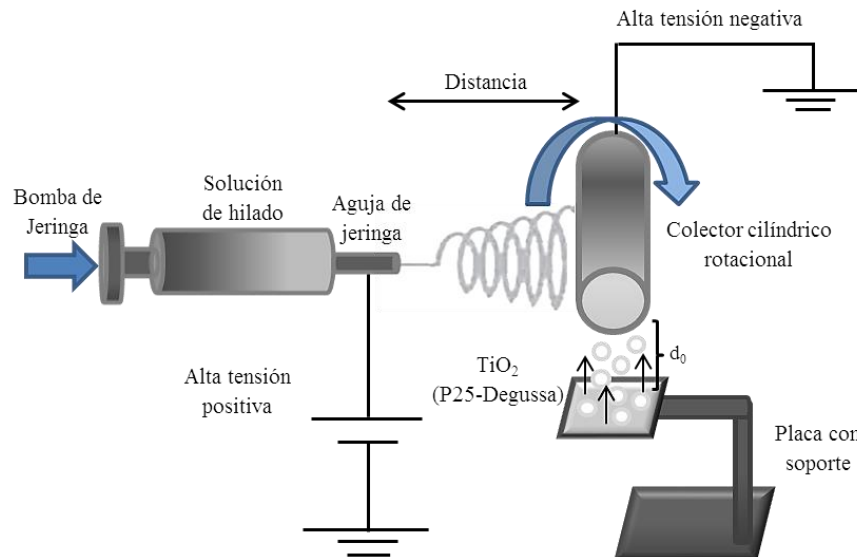


Figura 5.4. Esquema del sistema de electrospinning empleado para la producción de fibras precursoras compuestas de PVA, Acetato de Zinc y nanopartículas de TiO_2 .

5.7. Nanoestructuras de ZnO-OGR

5.7.1 Semillas de ZnO-OGR

Para la síntesis de las fibras precursoras compuestas de PVP/acetato de zinc/OGR, las cuales más adelante se convertirán, mediante tratamiento térmico, en las semillas de ZnO-OGR se empleó la técnica electrospinning (Figura 5.3). La solución precursora de las fibras se obtuvo disolviendo 1 g de acetato de zinc y 1g de PVP en 5 ml de N, N-dimetilformamida. Luego se agregaron distintas cantidades de OGR (1.5 ml, 1 ml y 0.5 ml). Las soluciones obtenidas fueron agregadas a jeringas de plástico provistas con una aguja hipodérmica calibre 23. El terminal positivo y negativo del alto voltaje fueron conectados a la aguja de la jeringa y a un cilindro giratorio, respectivamente. En este último, el cual gira a una velocidad de 120 rpm, es en donde se colocarán los sustratos colectores para el posterior depósito de las fibras precursoras. Los distintos parámetros operacionales empleados en la fabricación de las fibras precursoras fueron: el voltaje entre los electrodos cuyo valor

fue de 20 kV, separación entre el colector y la aguja de 15 cm, tiempo de electrohilado de 3 horas y un flujo de la salida de la solución polimérica de 2ml/h. Las semillas de ZnO-OGR preparadas con 0 ml, 0.5 ml, 1.0 ml y 1.5 ml de OGR en la solución de hilado se nombraron como SZG0, SZG05, SZG10 y SZG15, respectivamente. Mientras que las nanoestructuras cultivadas a partir de las semillas mencionadas se etiquetaron como ZG0, ZG05, ZG10 y ZG15, respectivamente.

Por otro lado, la preparación de un nuevo grupo de fibras precursoras y por ende de semillas de ZnO-OGR, fue realizado mediante el mismo procedimiento mencionado en el párrafo de arriba, pero en esta oportunidad manteniendo constante, en 1.0 ml, la cantidad de OGR empleado y variando el voltaje de hilado en 3 valores: 20 kV, 30 kV y 40 kV. Las semillas de ZnO preparadas con 20 kV se etiquetaron como SZ20 y las semillas de ZnO-OGR preparadas con 20 kV, 30 kV y 40 kV de voltaje aplicado se etiquetaron como SZG20, SZG30 y SZG40, respectivamente. Mientras que las nanoestructuras de ZnO cultivadas a partir de semillas de ZnO preparadas con 20 kV se etiquetaron como Z20 y las nanoestructuras de ZnO-OGR cultivadas a partir de semillas de ZnO-OGR preparadas con 20 kV, 30 kV y 40 kV de voltaje aplicado se etiquetaron como ZG20, ZG30 y ZG40, respectivamente.

La obtención de las semillas de ZnO-OGR fue realizada mediante el secado a 100°C por 1 hora, y posterior calcinamiento en aire a 400°C durante el mismo tiempo de las fibras precursoras obtenidas luego del proceso de electrospinning. El calcinado permite lograr la cristalización y formación del ZnO, removiendo la parte polimérica (PVP) de la fibra y a su vez logrando la adherencia del óxido de grafeno reducido.

5.7.2. Solución de Crecimiento

Una vez obtenida las distintas capas de semillas sobre los sustratos de FTO mediante la técnica de electrospinning, el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO-OGR a partir de estas capas de semillas será llevada a cabo empleando una solución de crecimiento. La solución de crecimiento fue preparada empleando volúmenes iguales de 100 ml cada uno de soluciones acuosas de NaOH 2.1 M y Zn(NO₃)₂ 0.15 M mezcladas en agitación. La mezcla final fue agitada a una temperatura de 23 °C,

aproximadamente por 3 horas. Luego, esta mezcla fue filtrada al vacío con el fin de obtener una solución clara la cual será nuestra solución de crecimiento a emplear. Las capas de semillas depositadas sobre los vidrios FTO, fueron colocadas en frascos vidrio con tapas de 100 ml (Normax), cubiertos con la solución de crecimiento (aproximadamente 40 ml) y colocados por una hora en una estufa a 90°C. Luego de este tiempo, las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas fueron retiradas de la solución y lavados con abundante agua y etanol. Finalmente, las muestras obtenidas fueron secadas a una temperatura de 60°C en una estufa.

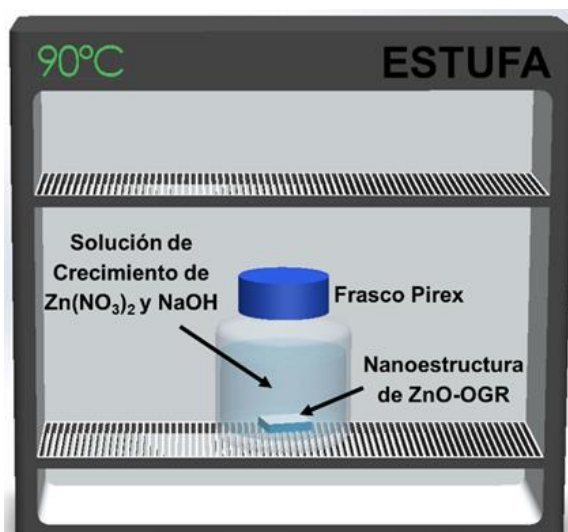


Figura 5.5 Crecimiento de las nanoestructuras de ZnO-OGR formadas a partir de capas de semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning.

5.8 Espectroscopía UV-Visible y degradación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras modificadas de ZnO fue evaluada en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo (AM); colocando cada muestra en 50 ml de soluciones de 3 mg/L de AM para las nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO₂) y 5 mg/L de AM para las nanoestructuras de ZnO-OGR. Colocando la muestra de manera que la luz incidente abarque la mayor superficie de la muestra sobre el sustrato, la muestra junto a la solución fue agitada en oscuridad por unos minutos con el fin de asegurar una buena dispersión y por ende el equilibrio de adsorción de las nanoestructuras obtenidas en la solución de AM. Luego, la muestra fue irradiada mediante una fuente de luz obtenida de una lámpara OSRAM-Ultravitalux de 300 W. La intensidad de radiación incidente medida con un

radiómetro UV modelo YK-34 UV y utilizada en este experimento fue de 70 W/m^2 en el rango UV-A. Luego, alícuotas de aproximadamente 3 ml fueron extraídas bajo iluminación cada una hora durante un periodo de 7 horas.

Empleando un espectrofotómetro UV-Visible Lambda 25 de Perkin Elmer determinamos la concentración del colorante anaranjado de metilo en solución, monitoreando el cambio de absorbancia a una longitud de onda de 462 nm. Realizando un gráfico entre $\ln(C_0/C)$ versus el tiempo de radiación y ajustando a una curva lineal se realizó el estudio cinético de la degradación fotocatalítica del AM, obteniéndose la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (5.1)$$

Dónde:

k : Es la constante de velocidad de la reacción en (h^{-1}).

C : Es la concentración de la solución de anaranjado de metilo a un tiempo de irradiación t , medido en horas.

C_0 : Es la concentración inicial de la solución de anaranjado de metilo.

La Figura 5.6 muestra un esquema del sistema de degradación fotocatalítica para el AM.

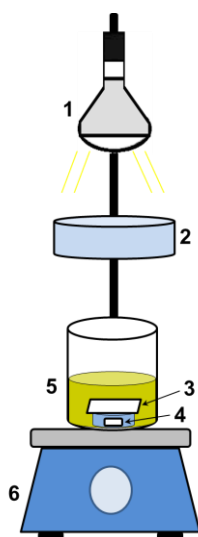


Figura 5.6. Representación ilustrativa del sistema de degradación fotocatalítica para el AM. 1: Lámpara OSRAM Ultra-vitalux, 2: Filtro de agua, 3: Nanoestructura utilizada, 4: Pastilla magnética, 5: Solución acuosa de AM y 6: Plancha de agitación.

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Nanoestructuras de ZnO fabricadas por Electrospinning

6.1.1. Caracterización Morfológica

La morfología de las fibras precursoras compuestas de PVA/acetato de zinc preparadas por electrospinning y sus respectivas nanoestructuras obtenidas, luego del tratamiento térmico mediante calcinamiento, fueron visualizadas mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de marca y modelo Zeiss Supra 40. Las principales características morfológicas de los materiales obtenidos serán mostradas a continuación.

a) Fibras precursoras compuestas de PVA/Acetato de Zinc preparadas por electrospinning

Imágenes MEB de las fibras precursoras compuestas de acetato de zinc/PVA obtenidas a partir de soluciones de hilado con diferentes razones de masa entre el acetato de zinc y PVA son mostradas en la Figura 6.1. En cada imagen se presenta un inserto en la esquina superior derecha, el cual representa la distribución del diámetro de fibra obtenida a partir de 100 mediciones. El símbolo $\langle D \rangle$ representa el valor promedio de tamaño para todas las distribuciones obtenidas, acompañado de su respectiva desviación estándar. De aquí en adelante, todos los análisis del tamaño de fibras precursoras y de las nanoestructuras obtenidas, fueron realizados mediante el software ImageJ [158]. Además, de la figura se observa la presencia de superficies lisas para todas las fibras precursoras obtenidas, y la existencia de una relación directa entre el tamaño de las fibras y la cantidad de acetato de zinc agregado en la solución de hilado, como fue reportado en nuestros trabajos [159,160]. El aumento de la cantidad de acetato de zinc agregado en la solución de hilado origina un incremento del diámetro de 94 a 270 nm para las fibras precursoras, a causa del aumento de la viscosidad de la solución de hilado debido a la gelificación del acetato de zinc. La viscosidad aumenta de la siguiente manera: 658 cP para 1:2 < 690 cP para 2:3 < 722 cP para 1:1 < 752cP para 3:2. Asimismo, el aumento de la viscosidad genera una amplia distribución para el diámetro de las fibras precursoras obtenidas a

partir de la solución de hilado con una alta cantidad de acetato de zinc agregada (relación masa entre acetato de zinc y PVA de 3:2), a causa de la expulsión no uniforme del hilo polimérico [161].

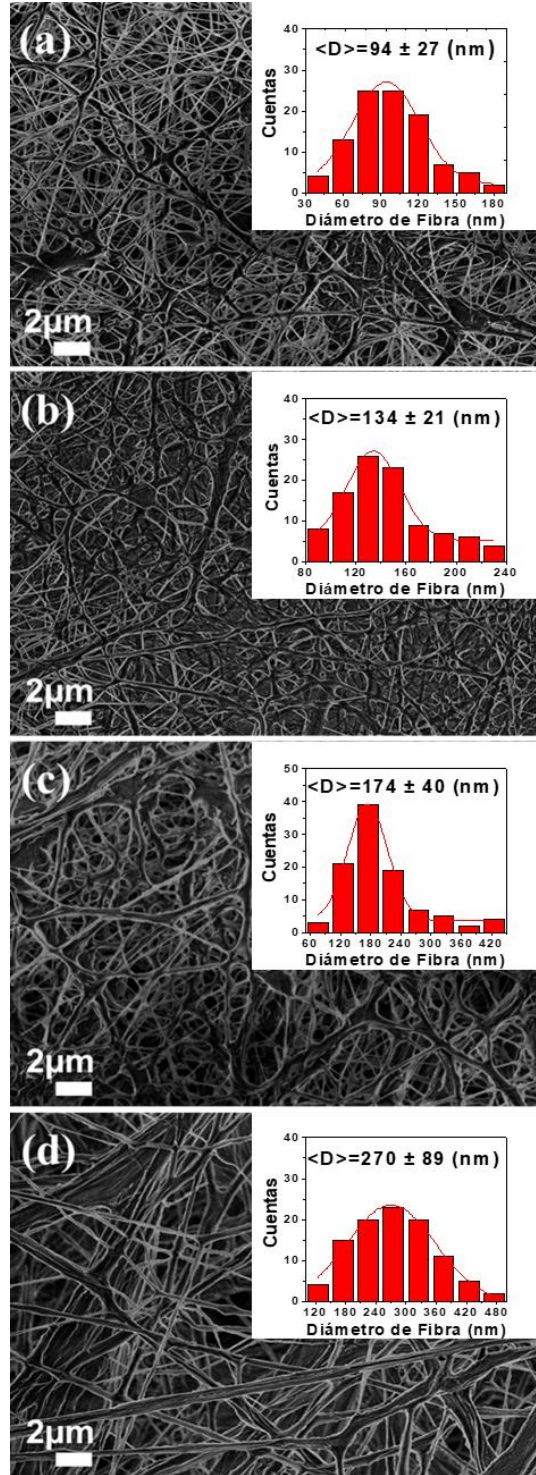


Figura 6.1. Fotografías MEB obtenidas para las fibras precursoras compuestas fabricadas con distintas razones de masa entre acetato de zinc y PVA de: (a) 1:2, (b) 2:3, (c) 1:1 y (d) 3:2. Los insertos muestran las distribuciones del tamaño de fibras respectivas.

b) Nanoestructuras de ZnO obtenidas por el calcinado de fibras precursoras por electrospinning

La Figura 6.2 muestra las imágenes MEB de las nanoestructuras de ZnO obtenidas después del secado y posterior calcinado de las fibras precursoras fabricadas con diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA a temperaturas de 120°C y 600°C, respectivamente.

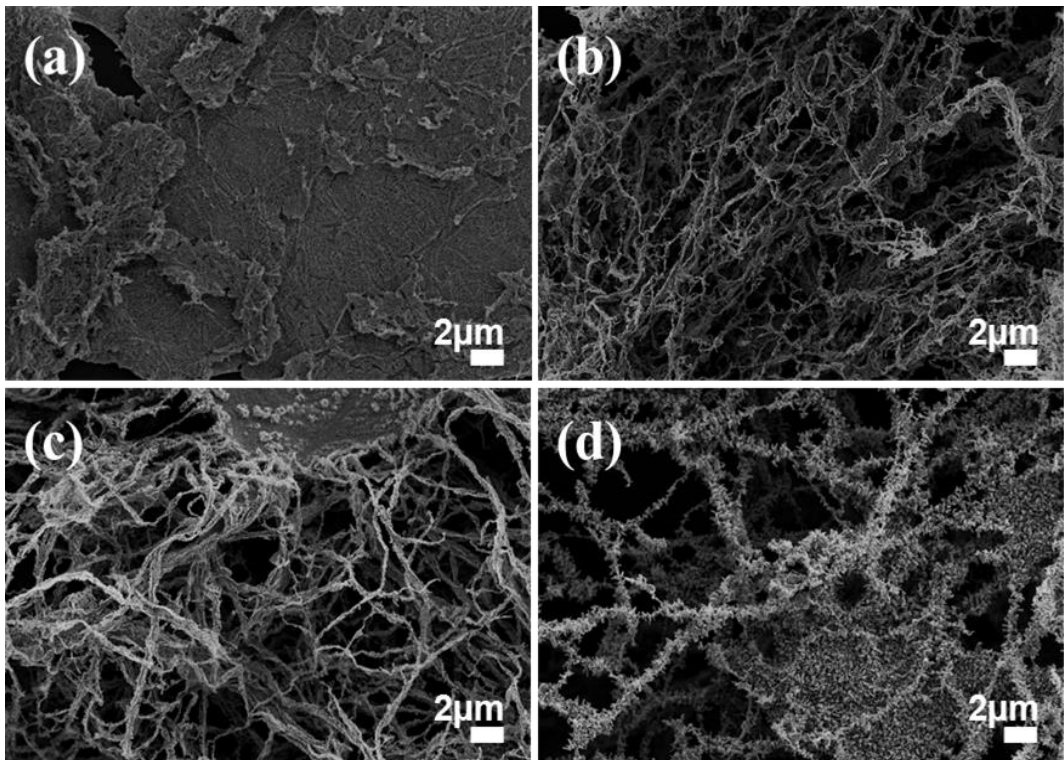


Figura 6.2. Fotografías MEB para las nanoestructuras de ZnO resultantes del calcinado a una temperatura de 600°C de fibras precursoras compuestas fabricadas con diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA de: (a) 1:2, (b) 2:3, (c) 1:1 y (d) 3:2.

Una disminución en los diámetros de las nanoestructuras de ZnO en comparación con la de sus respectivas fibras precursoras es evidenciado de la Figura 6.2. A causa del calcinado el cual origina la cristalización del óxido de zinc y descomposición del polímero PVA. El crecimiento de los cristales manteniendo el armazón de la fibra son mostradas en las Figuras 6.2b, 6.2c y 6.2d. Sin embargo, la nanoestructura de la Figura 6.2a, es decir, la nanoestructura fabricada con una razón másica de 1:2 entre acetato de zinc y PVA presenta una morfología tipo película. En la Figura 6.3 se muestran imágenes MEB magnificadas de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por el calcinado a una temperatura de 600°C de fibras precursoras compuestas fabricadas

por electrospinning con razones de masa entre acetato de zinc y PVA de (a) 1:2, (b) 2:3 y (c) 1:1. Asimismo, una fotografía MEB para la nanoestructura de ZnO obtenida por el calcinamiento a una temperatura de 600°C de una fibra precursora preparada por electrospinning con un valor de razón de masa entre acetato de zinc y PVA de 3:2. Los insertos muestran las distribuciones de tamaño de partícula.

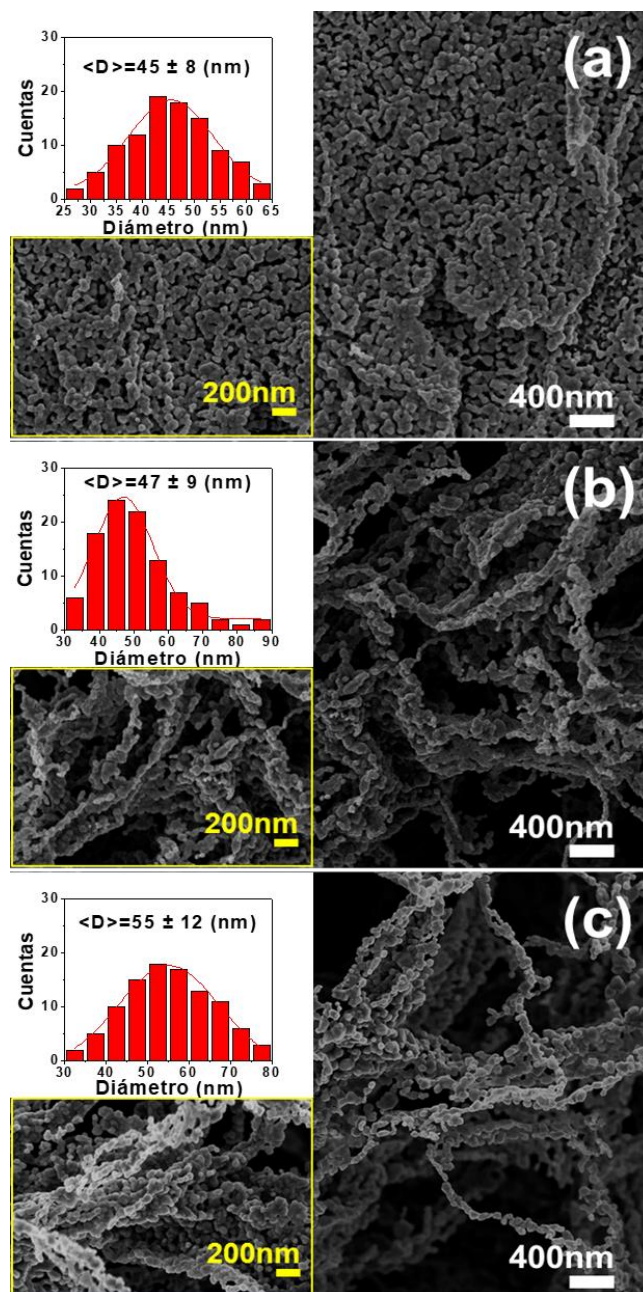


Figura 6.3. Fotografías MEB para las nanoestructuras de ZnO resultantes del calcinado a una temperatura de 600°C de fibras precursoras compuestas fabricadas con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA de: (a) 1:2, (b) 2:3, (c) 1:1 y (d) 3:2. Los insertos muestran una fotografía MEB a una mayor magnificación y las distribuciones del tamaño de fibras respectivas.

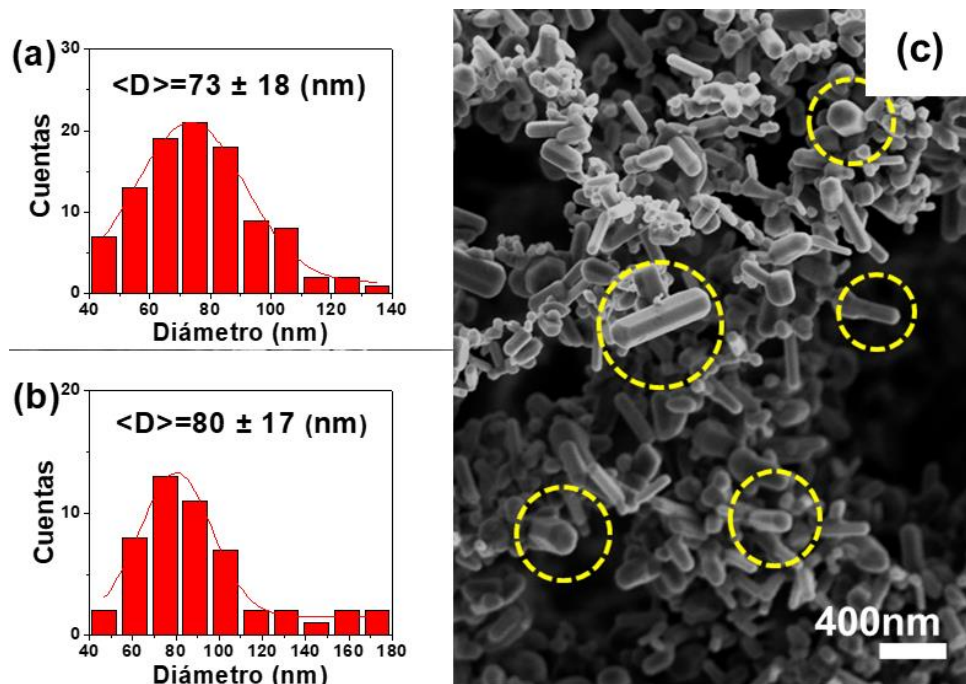


Figura 6.4. (a) Distribución del diámetro de partícula pertenecientes a la nanoestructura de ZnO, (b) Distribución del diámetro de rods pertenecientes a la nanoestructura y (c) Fotografía MEB de la nanoestructura de ZnO obtenida por el calcinado a una temperatura de 600°C de una fibra precursora compuesta preparada por electrospinning con razón másica de 2:3 entre el acetato de zinc y PVA.

Está claro que la cantidad de acetato de zinc agregado a la solución de hilado gobierna el tamaño de las nanoestructuras de ZnO obtenidas. En base a las Figuras 6.3 y 6.4 se demostró un incremento de los diámetros promedio de las nanopartículas que conforman las nanoestructuras de ZnO a causa del aumento de la cantidad de acetato de zinc. Los tamaños promedio aumentaron de la siguiente manera: 45 ± 8 nm para 1:2, 47 ± 9 nm para 2:3, 55 ± 12 nm para 1:1 y 80 ± 17 nm para 3:2. Manteniendo la relación directa que se determinó para sus respectivas fibras precursoras (ver Figura 6.1).

Por otro lado, para las nanoestructuras de ZnO fabricada por electrospinning a partir de una solución de hilado con una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 3:2, Figura 6.4c, se puede observar la formación de nanorods (regiones encerradas por líneas amarillas discontinuas) con aproximadamente 80 nm de diámetro y longitud en el rango de 300 a 500 nm. Estos nanorods se han obtenido conjuntamente con las nanopartículas de ZnO de aproximadamente 73 nm de diámetro, este hecho es peculiar ya que normalmente los rods son obtenidos mediante tratamientos

hidrotermales [162,163] empleando bajas temperaturas de síntesis. Sin embargo, en este trabajo de investigación, los rods fueron obtenidos simplemente a partir del tratamiento térmico de fibras precursoras obtenidas por electrospinning. Según *Archana y col.* [164], la obtención de nanorods en nuestra nanoestructura, se deben al crecimiento de fijación orientado causado por la alta temperatura de calcinación empleada. Adicionalmente, las distribuciones de los tamaños de partícula y rods que conforman la nanoestructura de ZnO son mostradas en la Figura 6.4a y 6.4b, respectivamente.

La composición elemental de la nanoestructura de ZnO obtenida por el calcinamiento a 600°C de una fibra precursora preparada por electrospinning de una solución de hilado con un valor de razón másica entre el acetato de zinc y PVA de 2:3 se determinó a través de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Un espectro EDS junto a una fotografía MEB para esta nanoestructura es mostrado en la Figuras 6.5a y 6.5b, respectivamente. Picos intensos correspondientes a los átomos de zinc (Zn) y oxígeno (O) son obtenidos del espectro EDS. Además, la presencia de picos de silicio (Si) y calcio (Ca) presentes en el espectro confirman la presencia del sustrato utilizado, demostrando así que efectivamente las nanoestructuras obtenidas son ZnO en una buena cantidad. Señales de otros átomos no son observados, indicado de esta manera que las concentraciones de impurezas son muy bajas o nulas.

Asimismo, en la Figura 6.5a son mostrados los porcentajes atómicos y en peso de los átomos que conforman la nanoestructura de ZnO (Figura 6.5b). Estos resultados nos permiten descartar la presencia de carbono proveniente del polímero, PVA, utilizado en la formación de la fibra precursora y así evidenciar la formación total de la nanoestructura de ZnO a partir de la completa evaporación del PVA.

La Tabla 6.1 muestra los tamaños promedios para las fibras precursoras (FPs) fabricadas por electrospinning y para las nanopartículas (NPs) que integran las nanoestructuras de ZnO conseguidas luego del calcinamiento de las FPs.

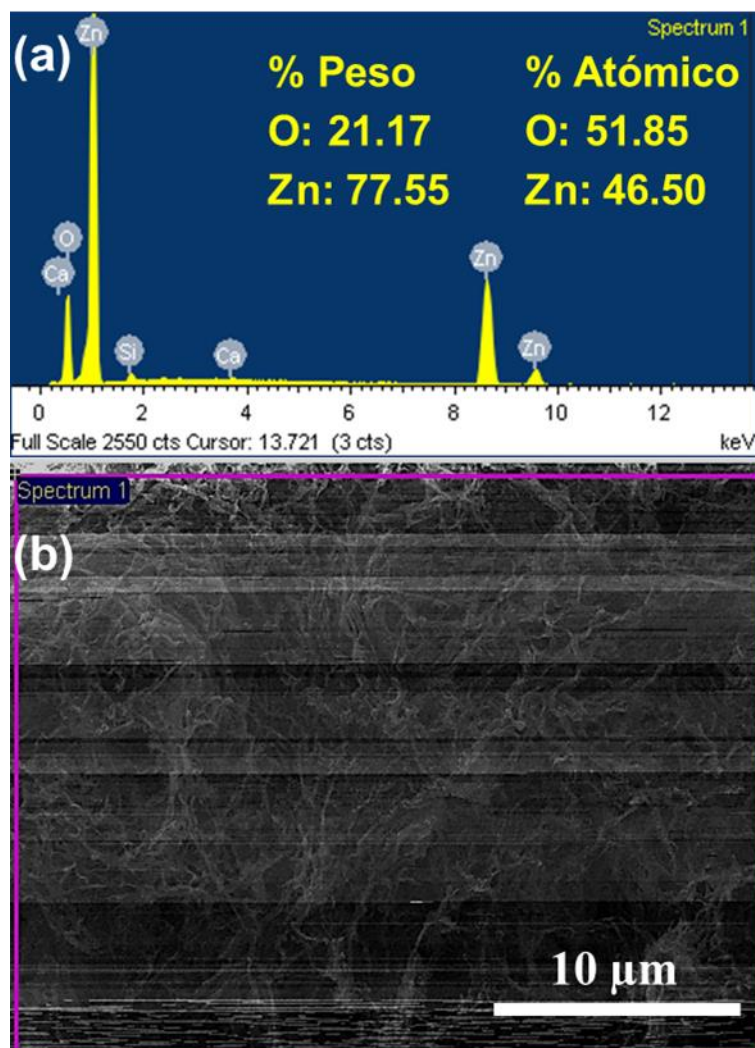


Figura 6.5. (a) Espectro EDS y (b) Fotografía MEB de la nanoestructura de ZnO obtenida a partir del calcinamiento a 600°C de fibras precursoras fabricadas por electrospinning de una solución de hilado con razón acetato de zinc/PVA de 2:3.

Tabla 6.1. Tamaño promedio de las FPs y NPs que conforman las nanoestructuras de ZnO obtenidas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA.

Razón Másica Acetato de zinc/PVA	Tamaño promedio de las FPs (nm)	Tamaño promedio de las NPs que forman la Nanoestructura (nm)
3:2	270 ± 89	73 ± 18 / 80 ± 17 (rods)
1:1	174 ± 40	55 ± 12
2:3	134 ± 21	47 ± 9
1:2	94 ± 30	45 ± 8

6.1.2. Caracterización Estructural

Mediante la difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro Phillips X'PERT MPD con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å), la estructura cristalina de las fibras precursoras y posteriores nanoestructuras de ZnO obtenidas luego del calcinamiento fueron estudiadas. El rango de exploración 2θ utilizado fue barrido desde 20 a 80° y La abreviación u.a. en los gráficos representa unidades arbitrarias.

a) Nanoestructuras de ZnO obtenidas por el calcinamiento de fibras precursoras por electrospinning

La Figura 6.6a, línea negra y la Figura 6.6b, línea azul, muestran los patrones de difracción de rayos X, respectivamente, para la fibra precursora y posterior nanoestructura de ZnO fabricada por electrospinning a partir de una solución de hilado con razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3.

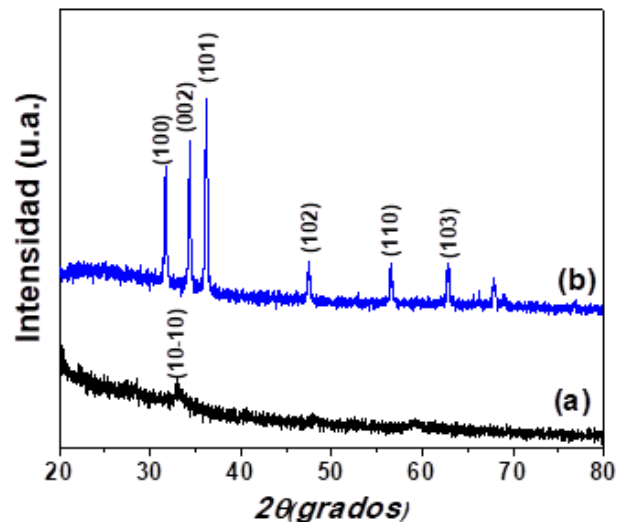


Figura 6.6. Diffractogramas de rayos X para (a) fibra precursora preparada por electrospinning con una razón másica de 2:3 entre acetato de zinc y PVA; y (b) Nanoestructura de ZnO obtenida a partir del calcinamiento a 600°C de la fibra en (a).

El patrón de difracción de la fibra precursora mostrado en la Figura 6.6a muestra una inclinación cercana al ángulo $2\theta=20^\circ$, asociado a la presencia del polímero PVA semicristalino [165]. Asimismo, muestra un pico ancho cercano a $2\theta=33^\circ$, el cual está asociada al plano (10-10) del hidroxacetato de zinc [166]. El hidroxacetato de zinc se origina debido a la interacción entre el acetato de zinc y las moléculas del PVA. Sin embargo, este pico no debe preocuparnos ya debido al calcinado este

compuesto se convierte fácilmente en ZnO cristalino [167] tal como se corrobora en la Figura 6.6b. Además, de la Figura 6.6b se observa seis picos principales de difracción correspondientes a los planos cristalográficos del ZnO los cuales son: (100), (002), (101), (102), (110) y (103) [168].

Los patrones de difracción de rayos X para las nanoestructuras de ZnO obtenidas del calcinamiento a 600°C de fibras precursoras preparadas con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA, son mostrados en la Figura 6.7. En comparación con el patrón de difracción del sustrato de vidrio, los patrones de difracción de todas las nanoestructuras de ZnO fabricadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA presentan seis picos característicos correspondientes a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) de la estructura hexagonal wurtzita de ZnO. El crecimiento preferencial de las nanoestructuras de ZnO fabricadas por electrospinning con razones másicas acetato de zinc/PVA de 1:1, 2:3 y 1:2 se da en el plano (101). Mientras que el plano cristalográfico preferencial para las nanoestructuras de ZnO fabricadas con razón másica entre acetato de zinc y PVA de 3:2 es el plano (002), posiblemente asociado a los rods obtenidos como fue mostrado en la Figura 6.4c.

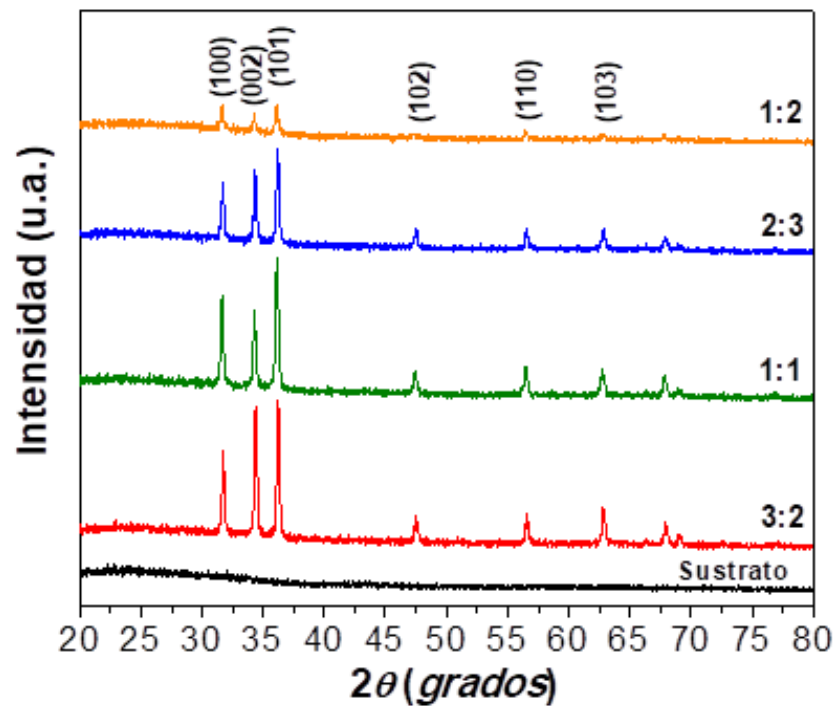


Figura 6.7. Difractogramas de rayos X para nanoestructuras de ZnO preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA de: 3:2, 1:1, 2:3 y 1:2

6.1.3. Actividad Fotocatalítica

Mediante la degradación fotocatalítica bajo radiación ultravioleta de una solución acuosa de anaranjado de metilo (AM), a una concentración de 3 ppm (mg/L), se evaluó la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO obtenidas a partir del calcinado a una temperatura de 600°C de fibras precursoras fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes razones de masa entre acetato de zinc y PVA.

Antes de empezar la evaluación fotocatalítica, una solución de 50 ml del colorante AM sin agregado de la nanoestructura de ZnO fue utilizado como blanco para corroborar que la degradación es impulsada netamente por procesos fotocatalíticos, donde efectivamente como es mostrado en la Figura 6.8 la irradiación del colorante con luz sin catalizadores revela que el AM apenas es degradado por la luz. Además, de la Figura 6.8 la mayor y menor actividad fotocatalítica fue obtenida para las nanoestructuras de ZnO fabricadas con razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 (línea azul) y de 3:2 (línea roja) respectivamente. Es sabido que la eficiencia de degradación fotocatalítica de colorantes empleando nanoestructuras 1D es dependiente de dos factores: el primero el área superficial, dependiente del tamaño de partícula [169, 170], donde menores tamaño de partícula originan mayores áreas superficiales y el segundo factor la cristalinidad del catalizador [169]. Por lo tanto, en base a lo visto se corrobora que el mayor rendimiento fotocatalítico fue obtenido para la nanoestructura de ZnO fabricada a partir de una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3, debido a su buena cristalinidad (ver Figura 6.7) y el menor tamaño de partícula obtenido, aproximadamente 47 nm, en comparación a las otras nanoestructuras de ZnO. Cabe resaltar que uno esperaría obtener la mayor eficiencia fotocatalítica para la nanoestructura de ZnO fabricada a partir de una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 1:2 debido a su tamaño de partícula de aproximadamente 45 nm, sin embargo, esto no se cumple debido a que esta nanoestructura presenta una baja cristalinidad tal como lo revela su patrón de difracción de rayos X visto en la Figura 6.7.

La nanoestructura de ZnO fabricada a partir de una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 después del proceso de degradación fotocatalítica y la degradación

del anaranjado de metilo en función del tiempo de irradiación empleando como catalizador esta misma nanoestructura de ZnO son mostradas en la Figura 6.9a y 6.9b, respectivamente. Ya que nuestras nanoestructuras de ZnO se encuentran depositadas sobre sustratos, los procesos de separación y recuperación de la misma fueron sencillos de realizar. Sin embargo, el uso de sustratos origina una reducción de la eficiencia fotocatalítica a causa de la menor área superficial expuesta [171].

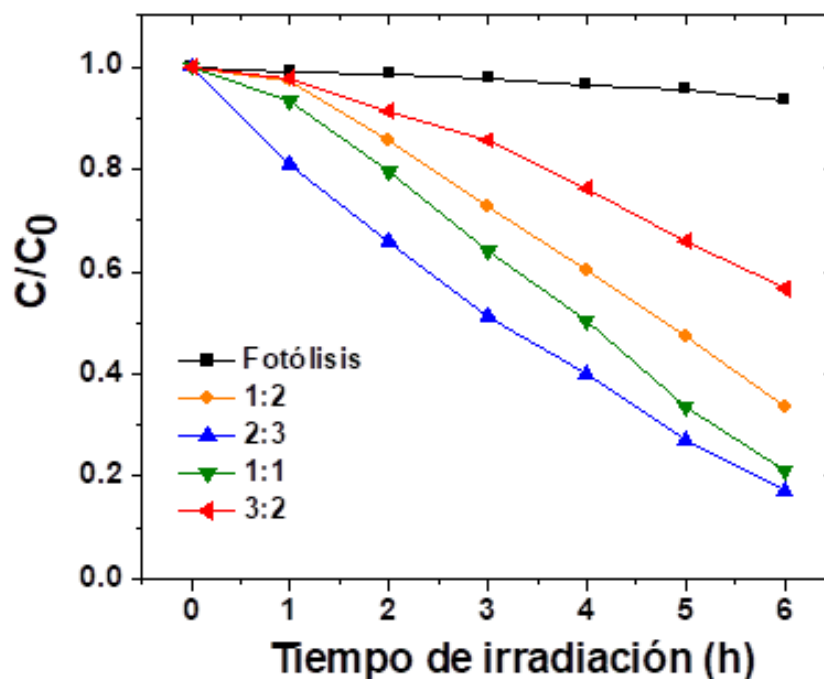


Figura 6.8. Curvas de degradación fotocatalítica de AM utilizando nanoestructuras de ZnO preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA: 1:2 (naranja), 2:3 (azul), 1:1 (verde) y 3:2 (rojo).

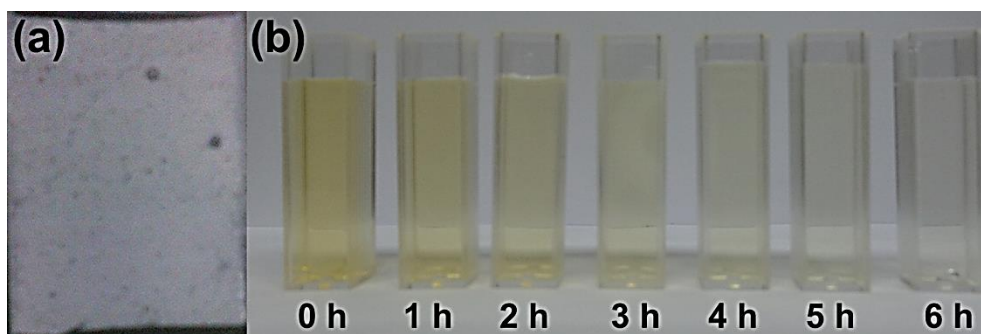


Figura 6.9. Imagen de: (a) Nanoestructura de ZnO, recuperada después del proceso fotocatalítico, fabricada con razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 y (b) Degradación del colorante anaranjado de metilo en función del tiempo, luego de emplear la nanoestructura de ZnO vista en (a) como fotocatalizador.

Puesto que el proceso fotocatalítico depende del tiempo, es significativo determinar la velocidad de fotocatalisis con el fin de evaluar los procesos fotocatalíticos en la degradación de anaranjado de metilo en agua, causada por las nanoestructuras de ZnO obtenidas. A una concentración significativamente baja, la cinética de fotodegradación del anaranjado de metilo se puede aproximar a la ecuación de primer orden de Langmuir-Hinshelwood [172], presentando los datos como logaritmos de la concentración de contaminantes dependientes del tiempo, obteniendo gráficos lineales. La ecuación viene dada por:

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (6.1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial, C_t es la concentración después de un tiempo t , y k , es la constante de velocidad de primer orden.

La gráfica de la cinética de degradación del colorante AM, en función del tiempo, utilizando diferentes nanoestructuras de ZnO como catalizadores es mostrada en la Figura 6.10. Los valores obtenidos para la velocidad de reacción, k , junto sus respectivos coeficientes de determinación (R^2) son mostrados en la tabla 6.2. Adicionalmente, los resultados revelan que las velocidades de reacción para las nanoestructuras de ZnO fabricadas a partir de fibras precursoras obtenidas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA son directamente proporcional a la concentración del colorante, en otras palabras, siguen una cinética de primer orden.

Tabla 6.2. Velocidades de fotodegradación del AM utilizando nanoestructuras de ZnO fabricadas por electrospinning a partir de diferentes razones másicas entre acetato de zinc y PVA.

Cinética de primer orden	Razón Másica Acetato de zinc/PVA	Constante de velocidad, k (h⁻¹)	Coefficiente de determinación (R²)
$\ln(C_0/C) = kt$	3:2	0.0954	0.93
	1:1	0.2569	0.92
	2:3	0.2836	0.97
	1:2	0.1809	0.93

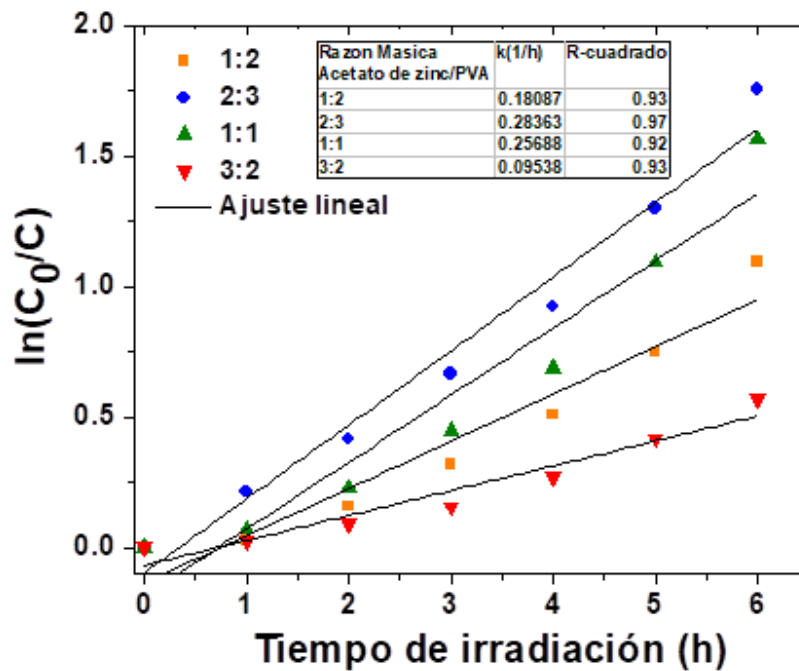


Figura 6.10. Gráficos cinéticos de primer orden para la fotodegradación del anaranjado de metilo empleando distintas nanoestructuras de ZnO fabricadas a partir de diferentes razones másicas entre acetato de zinc y PVA.

Los valores de las constantes de velocidad de fotodegradación (k), según lo reportado en la tabla 6.2, se incrementan en función a la razón másica entre acetato de zinc y PVA de la siguiente manera: 0.0954 h^{-1} para 3:2, 0.1809 h^{-1} para 1:2, 0.2569 h^{-1} para 1:1 y 0.2836 h^{-1} para 2:3. Estos resultados obtenidos corroboran que la nanoestructura de ZnO fabricada a partir de una solución de hilado con razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 presenta la mayor eficiencia fotocatalítica, tal como se vio en la Figura 6.8.

Para entender el proceso de fotodescomposición de las moléculas del colorante anaranjado de metilo empleando como catalizador una nanoestructura de ZnO fabricada por electrospinning, un mecanismo descrito en las posteriores ecuaciones [173, 174] es propuesto. De la ecuación 6.2, cuando el ZnO es sometido a radiación UV, los electrones (e^-) presentes en la banda de valencia del semiconductor son excitados hacia la banda de conducción del mismo, generando al mismo tiempo huecos (h^+). El O_2 absorbido en la superficie del catalizador o el oxígeno disuelto puede atrapar fácilmente los electrones fotogenerados, produciendo de esta manera radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$), los cuales mientras avanza la reacción pueden

transformarse en radicales hidropoxi (HO_2^\bullet) y radicales hidroxilos (OH^\bullet), donde estos últimos son un fuerte agente oxidante que logra descomponer el anaranjado de metilo (Ecuaciones 6.3-6.7) [174]. Para el caso de los huecos fotoinducidos, estos pueden generar más radicales hidroxilos (OH^\bullet) reaccionando con grupos hidroxilo (OH^-) o con el agua (H_2O). Asimismo, los huecos pueden ser capaces de formar radicales hidroxilos y descomponer el colorante orgánico hasta convertirlo en H_2O y CO_2 (Ecuaciones 6.8-6.10). La Figura 6.11 muestra esquemáticamente los procesos descritos.

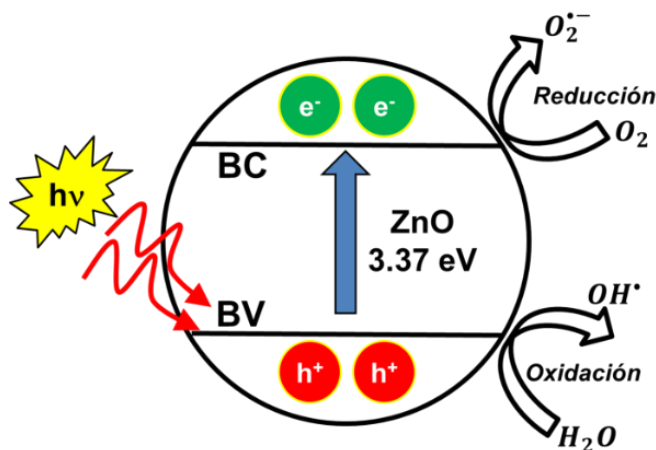
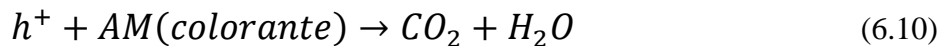
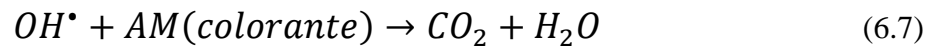
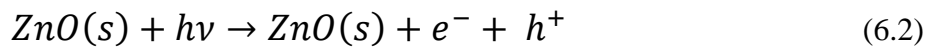


Figura 6.11. Ilustración esquemática propuesta del mecanismo fotocatalítico para la degradación del anaranjado de metilo empleando nanoestructuras de ZnO obtenidas por electrospinning.

6.2 Nanoestructuras de ZnO-TiO₂ fabricadas por Electrospinning

6.2.1. Caracterización Morfológica

La morfología de las fibras precursoras de compuestas de acetato de zinc, PVA y TiO₂ preparadas a partir de distintas razones másicas acetato de zinc/PVA y sus respectivas nanoestructuradas de ZnO-TiO₂ obtenidas luego del calcinado, fueron visualizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de marca y modelo Zeiss Supra 40. La adherencia del TiO₂ sobre las fibras precursoras fue lograda empleando el sistema modificado de electrospinning visto en la Figura 5.4. Las principales características morfológicas de los materiales obtenidos serán mostradas a continuación.

a) Fibras precursoras compuestas de PVA/Acetato de Zinc/TiO₂ preparadas por electrospinning

En primer lugar, fotografías MEB de las fibras compuestas de acetato de zinc, PVA y TiO₂ preparadas por electrospinning empleando diferentes soluciones de hilado con distintos valores de razones másicas acetato de zinc/PVA de: 1:2 (a), 2:3 (b), 1:1 (c) y 3:2 (d); son mostradas en la Figura 6.12. Los insertos en las esquinas inferior y superior derecha de las figuras, muestran una fotografía MEB magnificada a 100 KX de la fibra precursora y las correspondientes distribuciones de tamaño de las mismas, respectivamente.

La adherencia y presencia de las nanopartículas (NPs) de TiO₂ en las fibras precursoras fabricadas por electrospinning utilizando diferentes razones másicas entre acetato de zinc y PVA son observadas en la Figura 6.12, donde las NPs están indicadas por las líneas blancas discontinuas. Para las Figuras 6.12a y 6.12b, fotografías correspondientes a las fibras precursoras obtenidas a partir de soluciones con valores de razones másicas de 1:2 y 2:3, la adherencia de las NPs de TiO₂ no se visualiza claramente, sugiriendo que estas se encontrarían completamente recubiertas por el PVA o en medio de las fibras. Mientras que para las Figuras 6.12c y 6.12d, fotografías correspondientes a las fibras precursoras fabricadas a partir de soluciones de hilado con razones másicas de 1:1 y 3:2, la presencia de las nanopartículas de TiO₂ en forma de aglomerados fue sencilla de apreciar.

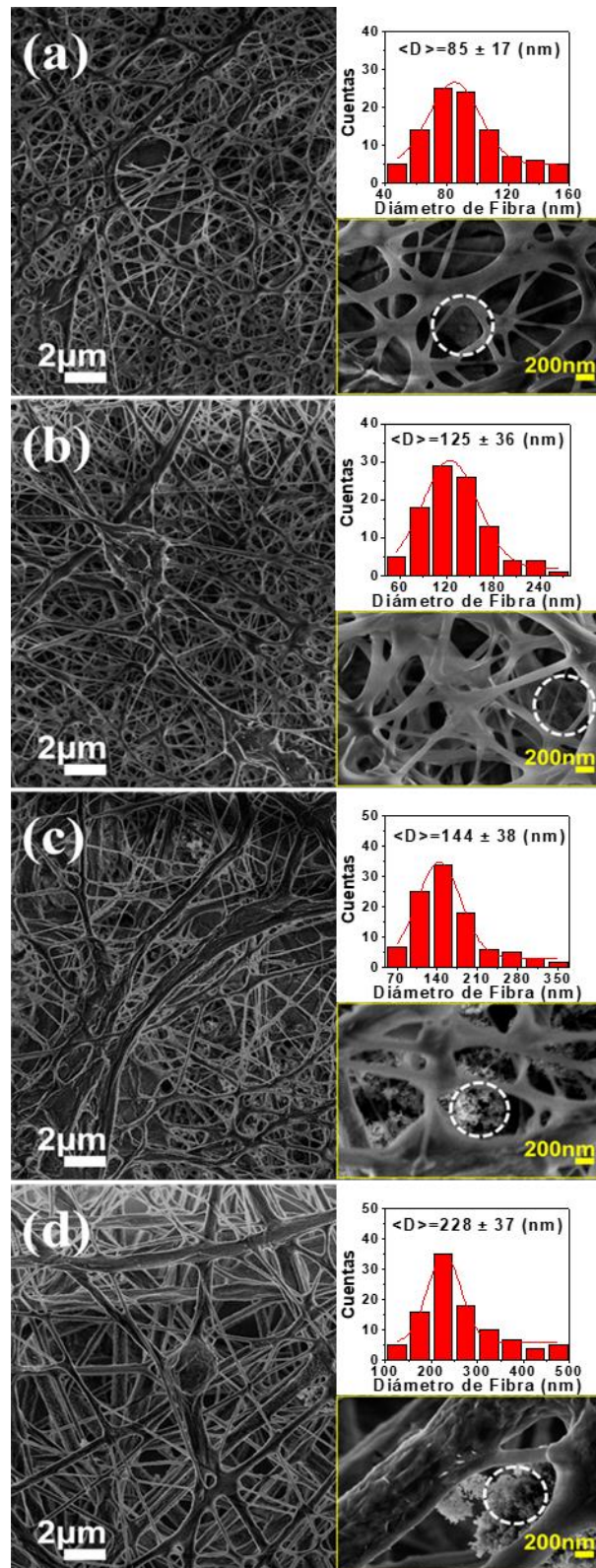


Figura 6.12. Fotografías MEB de las fibras precursoras compuestas de acetato de zinc, PVA y TiO_2 fabricadas empleando soluciones de hilado con valores de razones másicas entre acetato de Zinc y PVA de 1:2 (a), 2:3 (b), 1:1 (c) y 3:2 (d). Los insertos muestran una fotografía MEB a una mayor magnificación y las distribuciones del tamaño de fibras respectivas.

Las fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO₂ mantienen la relación directa, también obtenida en las fibras precursoras compuestas de acetato de zinc y PVA, donde la cantidad de acetato de zinc presente en la solución de hilado afecta al tamaño respectivo de sus fibras precursoras. El incremento de la viscosidad, a causa del aumento de la cantidad de acetato de zinc, es causante nuevamente de este incremento del diámetro promedio de las fibras [159,160]. Los valores obtenidos para los diámetros se incrementaron de la siguiente manera: 85 ± 17 nm para 1:2, 125 ± 36 nm para 2:3, 144 ± 38 nm para 1:1 y 228 ± 37 nm para 3:2.

Asimismo, los diámetros de las fibras obtenidas de PVA/acetato de zinc/TiO₂ (Figura 6.12) son menores en comparación con los diámetros de las fibras precursoras de ZnO (Figura 6.1), esta disminución es atribuida a la presencia del sistema colector/placa (ver Figura 5.4) el cual produce la distorsión de las líneas de campo eléctrico generado [175], ocasionando de este manera que el hilo polimérico se estire más de lo normal para lograr cubrir la placa soporte y los sustratos, logrando de esta manera fabricar fibras precursoras más delgadas.

b) Nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas por el calcinamiento de fibras precursoras por electrospinning

La morfología de las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas después del tratamiento térmico por secado y posterior calcinado a 600°C de las fibras precursoras compuestas de acetato de zinc, PVA y TiO₂; y fabricadas por electrospinning con diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA en la solución de hilado, son mostradas en esta sección. La Figura 6.13 muestra fotografías MEB de 10 KX de magnificación para las nanoestructuras de ZnO-TiO₂, donde se corrobora que el componente orgánico (PVA) fue evaporado completamente durante el proceso de formación de las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ a partir del calcinado de las fibras precursoras compuestas de acetato de zinc, PVA y TiO₂. Asimismo, la adherencia de las NPs de TiO₂ debido al campo eléctrico generado por la propia técnica de electrospinning y la formación del ZnO a partir del acetato de zinc fue demostrado.

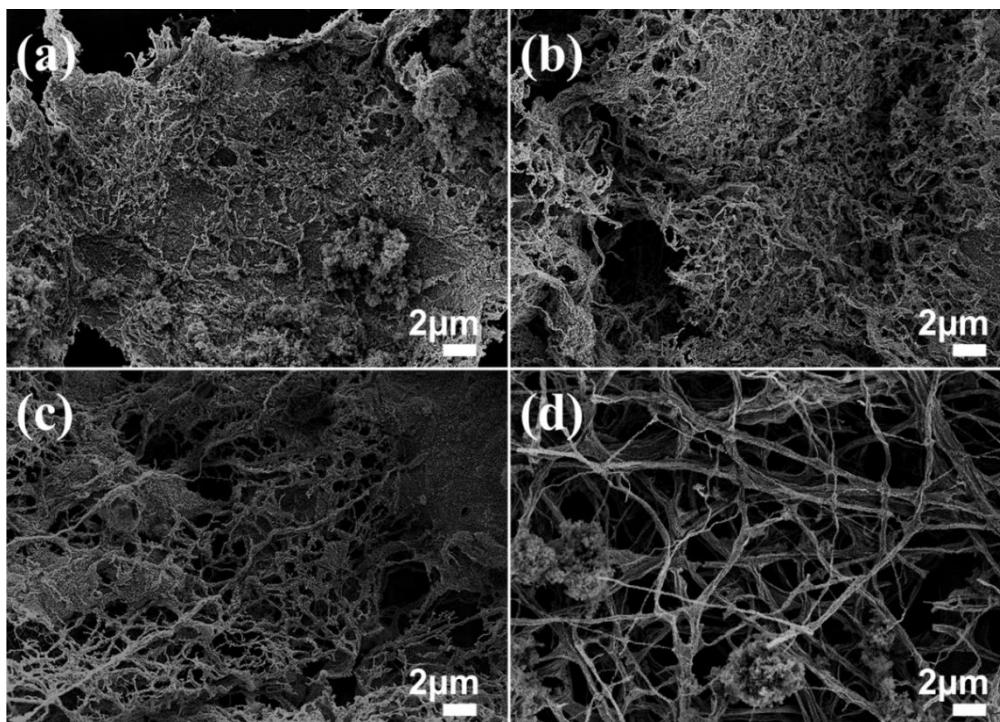


Figura 6.13. Fotografías MEB de 10 KX de magnificación para nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas a partir del calcinado de fibras precursoras fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes valores de razones másicas acetato de zinc/PVA de: 1:2 (a), 2:3 (b), 1:1 (c) y 3:2 (d).

Por otro lado, el lado izquierdo y lado derecho de la Figura 6.14 muestran respectivamente, las imágenes MEB (Magnificación de 50 KX) y sus respectivos espectros EDS para las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ conseguidas por el tratamiento térmico a 600°C de fibras compuestas de acetato de zinc, PVA y TiO₂ fabricadas empleando diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA de 1:2 (a), 2:3 (b), 1:1 (c) y 3:2 (d) en la solución de hilado. Las distribuciones de los tamaños de partícula para cada nanoestructura son mostradas en los insertos de la esquina superior derecha de las fotografías MEB. Adicionalmente, el análisis estadístico para los tamaños promedio de las nanopartículas que componen las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ revela una relación directa entre la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilado y el tamaño de nanopartícula obtenido, donde los tamaños de partícula se incrementan en el siguiente orden: 31 ± 4 nm para 1:2, 36 ± 10 nm para 2:3, 45 ± 8 nm para 1:1 y 52 ± 7 nm para 3:2. Las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ presentaron menores diámetros de partículas en comparación a los valores obtenidos para los diámetros de partículas de las nanoestructuras de ZnO. La reducción del tamaño de las fibras precursoras compuestas de acetato de zinc/PVA/TiO₂ debido al uso del

nuevo sistema de electrospinning modificado para la adherencia de NPs de TiO_2 *in-situ*, observada en la sección 6.2.1a, es la causante principal de la disminución del tamaño de partícula que conforman las nanoestructuras de ZnO-TiO_2 obtenidas.

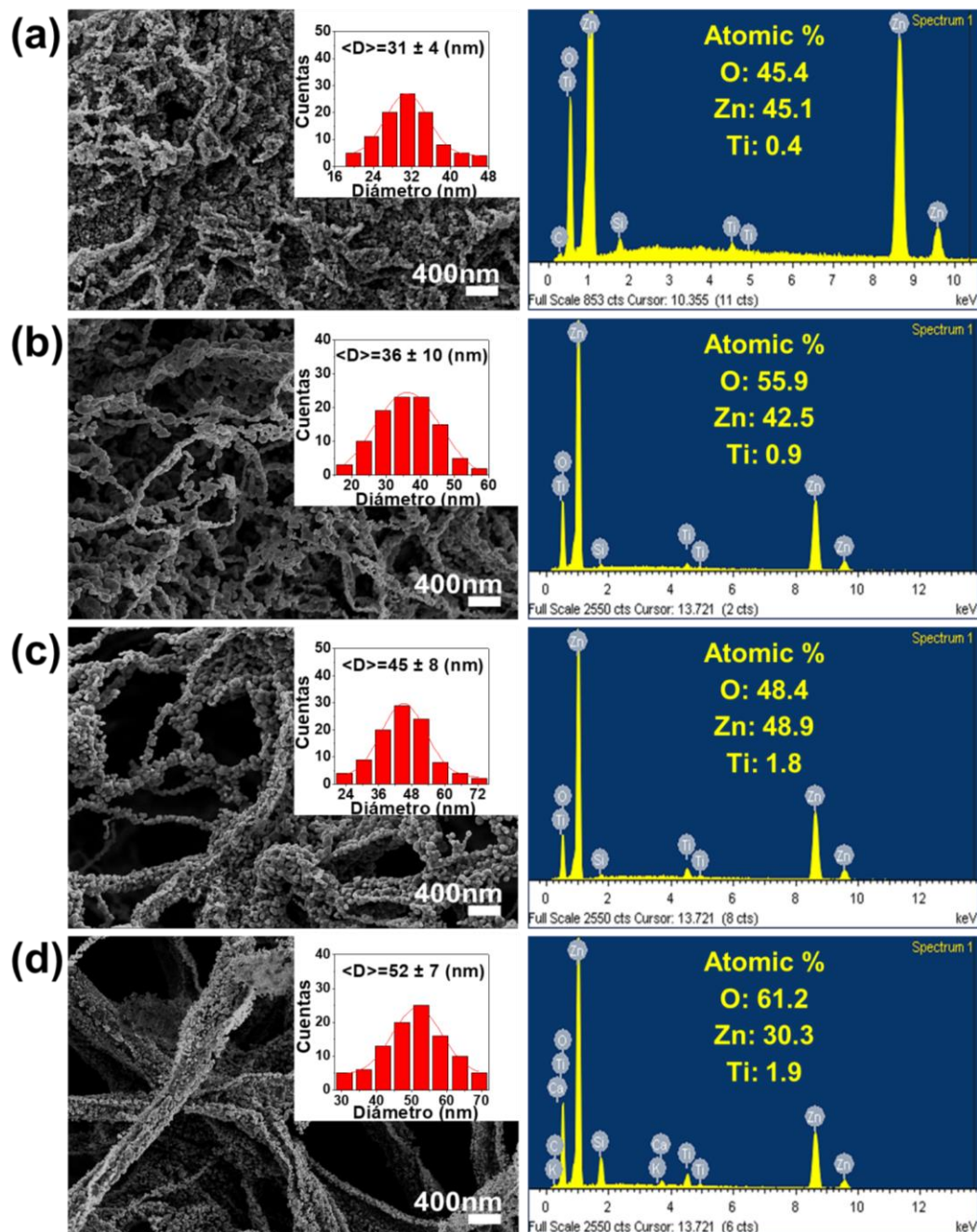


Figura 6.14. Imágenes MEB (lado izquierdo) y espectros EDS (lado derecho) de las nanoestructuras de ZnO-TiO_2 , obtenidas luego del calcinado a 600°C de fibras precursoras fabricadas por electrospinning con diferentes razones máxicas acetato de zinc/PVA de 1:2 (a), 2:3 (b), 1:1 (c) y 3:2 (d), en la solución de hilado. Las distribuciones de los tamaños de partícula se muestran como insertos.

Los espectros EDS para las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ revelan la presencia de picos asociados con los átomos de zinc (Zn), oxígeno (O) y titanio (Ti), mientras que los picos correspondientes a los elementos calcio (Ca), silicio (Si), carbono (C) y potasio (K) también presentes en los espectros son atribuidos al sustrato utilizado. Los resultados indican que las nanoestructuras obtenidas son en efecto nanoestructuras híbridas de ZnO con TiO₂ adherido, corroborando de esta manera la eficacia de nuestro método, aunque la adherencia del TiO₂, mostrada en los porcentajes en peso fue lograda en pequeñas cantidades en comparación a la cantidad de ZnO. En el área analizada por EDs, los porcentajes en peso y atómico para el Titanio (Ti) aumentaron con el incremento de la cantidad de acetato de zinc presente en la solución de hilado de la siguiente manera para el porcentaje atómico: 0.44% para 1:2, 0.86% para 2:3, 1.78% para 1:1 y 1.94% para 3:2 y para el porcentaje en peso de la siguiente manera: 0.55% para 1:2, 1.11% para 2:3, 2.09% para 1:1 y 2.85% para 3:2. Los resultados conseguidos demuestran que el campo eléctrico (generado entre el colector y la placa) atraen una mayor cantidad de nanopartículas de TiO₂ a la fibra de PVA/acetato de zinc, debido principalmente al aumento de la conductividad [176] de la solución precursora de hilado, causada principalmente por el incremento de la cantidad de acetato de zinc presente en estas soluciones de hilado utilizadas.

La Tabla 6.3 muestra los tamaños promedios para las fibras precursoras (FPs) fabricadas por electrospinning y para las nanopartículas (NPs) que integran las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ conseguidas luego del calcinamiento de las FPs.

Tabla 6.3. Tamaño promedio de las FPs y NPs que conforman las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA.

Razón Másica Acetato de zinc/PVA	Tamaño promedio de las FPs (nm)	Tamaño promedio de las NPs que forman la Nanoestructura (nm)
3:2	228 ± 37	52 ± 7
1:1	144 ± 38	45 ± 8
2:3	125 ± 36	36 ± 10
1:2	85 ± 17	31 ± 4

6.2.2 Caracterización Estructural

A través de la difracción de rayos X (DRX), utilizando el difractómetro Phillips X'PERT MPD con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å), la estructura cristalina de las fibras precursoras y posteriores nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas después del calcinamiento fueron estudiadas. El rango de exploración 2θ utilizado fue barrido desde 20 a 80° y la abreviación u.a. en los gráficos representa unidades arbitrarias.

a) Nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas por el calcinamiento de fibras precursoras por electrospinning

Para saber si las nanopartículas de TiO₂-P25 experimentan algún cambio en su estructura a causa del tratamiento térmico empleado para la formación de la nanoestructura de ZnO-TiO₂, patrones de difracción de rayos X para las nanopartículas de TiO₂-P25 antes (línea negra) y después del calcinamiento a 600°C (línea roja) fueron analizados, respectivamente. Los difractogramas son mostrados en la Figura 6.15a. Los principales picos del TiO₂ se observan para los planos cristalográficos (101) y (110) correspondiente a la fase anatasa [177] y a la fase rutilo [178], respectivamente. Además, se observa una disminución de la intensidad de la fase anatasa luego del calcinado, lo cual genera una reducción del porcentaje de esta fase, de aproximadamente 72% a 50% luego del tratamiento térmico. La Figura 6.15b muestra los difractogramas para la nanoestructura de ZnO-TiO₂ (línea roja) y su respectiva fibra precursora compuesta de acetato de zinc, PVA y TiO₂ (línea negra) fabricadas con una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 en la solución de hilado. Análogamente, a las fibras precursoras de ZnO (Figura 6.6), las fibras precursoras de ZnO-TiO₂ muestran la presencia del polímero PVA y del hidroxacetato de zinc. Asimismo, el patrón de difracción revela un pico atribuido a la fase anatasa del TiO₂ [177], correspondiente al plano (101). El difractograma para la nanoestructura de ZnO-TiO₂ muestra la presencia del pico (101) correspondiente a la fase anatasa junto a la estructura wurtzita para el ZnO. Sin embargo, los demás picos correspondientes al P25 no son observados, debido a la baja intensidad en comparación a los picos conseguidos para el ZnO.

La Figura 6.16 muestra los difractogramas para todas las nanoestructuras de ZnO-TiO₂, las cuales fueron preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas

razones másicas entre acetato de zinc y PVA. De los difractogramas, un pico correspondiente al plano (101) de la fase anatasa del TiO₂-P25 y seis picos principales, atribuidos a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) de la estructura wurtzita para el ZnO, son obtenidos. La intensidad del pico (101) para la fase anatasa del TiO₂ se incrementa con el aumento de la cantidad de TiO₂ adherido, a su vez relacionado con el aumento de la razón másica entre acetato de zinc y PVA. Resultados demostrados mediante la espectroscopia por EDS obtenida en la Figura 6.14.

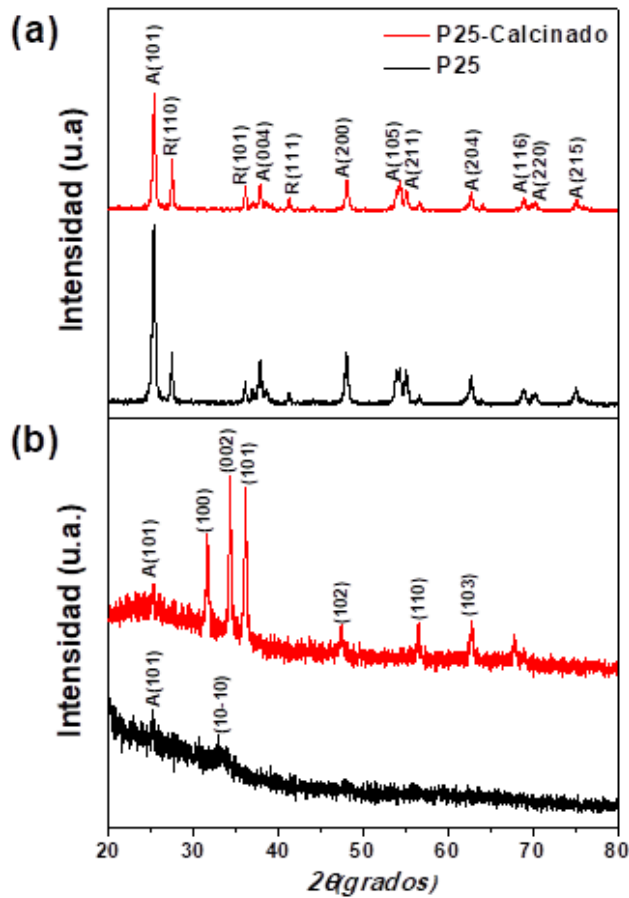


Figura 6.15. Difractogramas para: (a) P25 antes y después del calcinamiento, línea roja y negra, respectivamente; y para (b) Nanoestructura de ZnO-TiO₂ (línea roja) y fibra precursora de acetato de zinc, PVA y TiO₂ fabricada por electrospinning a partir de una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 presente en la solución de hilado (línea negra).

La comparación del pico (101) para las nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO₂ con el pico (101) obtenido para las nanoestructuras de ZnO (inserto en la Figura 6.16), revelan un corrimiento, ampliación y disminución de la intensidad. Lo cual se debe, principalmente, a la reducción en el tamaño de partícula que conforman las

nanoestructuras de ZnO-TiO₂ en comparación a los tamaños resultantes para las nanoestructuras de ZnO. No existe una dirección preferencial para el crecimiento de las partículas en las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas, evidenciado en la similar intensidad entre los picos de los difractogramas.

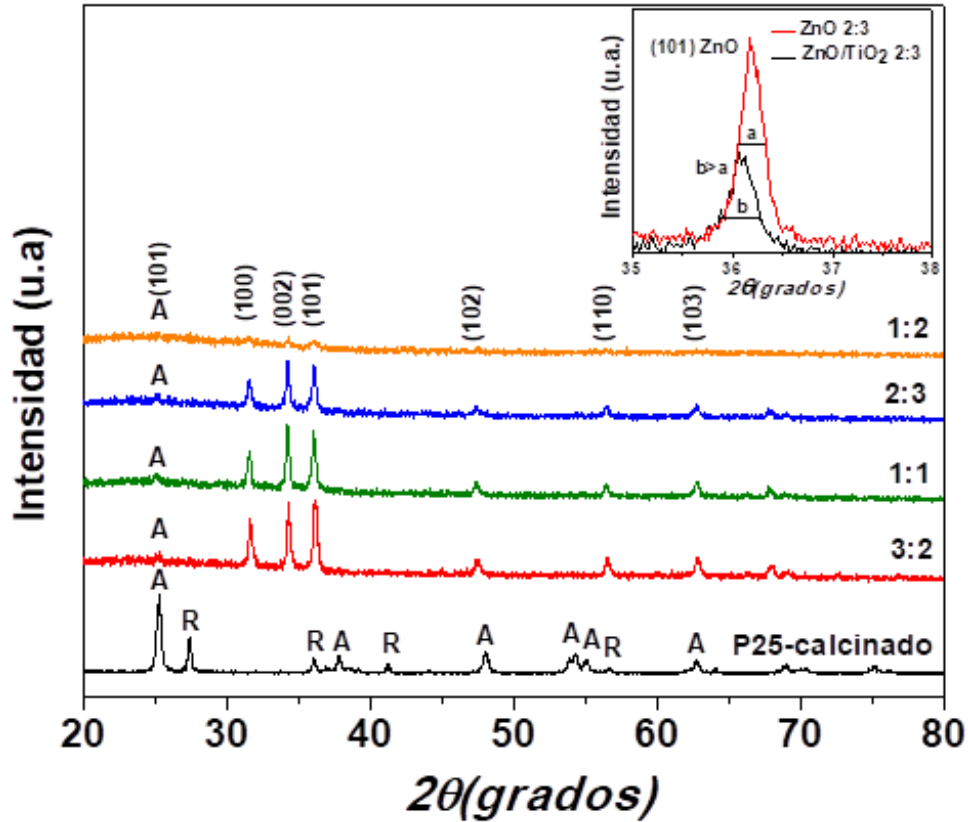


Figura 6.16. Difractogramas para las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ fabricadas por electrospinning con diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA en la solución de hilado. El inserto de la parte superior derecha muestra la comparación del pico (101) para el ZnO.

6.2.3 Actividad Fotocatalítica

Mediante la degradación fotocatalítica bajo radiación ultravioleta de una solución acuosa de anaranjado de metilo (AM), a una concentración de 3 ppm (mg/L), se evaluó la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas a partir del calcinado a una temperatura de 600°C de fibras precursoras fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes razones de masa entre acetato de zinc y PVA y con TiO₂ adherido *in-situ* durante la técnica de electrospinning. La Figura 6.17 muestra los resultados obtenidos, los cuales revelan que la degradación fue realmente impulsada por un proceso fotocatalítico ya que, bajo las condiciones

experimentales de control, solo la irradiación con luz sin presencia de los catalizadores de ZnO-TiO₂, el AM apenas se degradaba. Adicionalmente, los resultados muestran una mayor actividad fotocatalítica para la nanoestructura de ZnO-TiO₂ fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 (línea azul), mientras que la menor actividad fotocatalítica fue obtenida para la nanoestructura de ZnO-TiO₂ fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2 (línea roja).

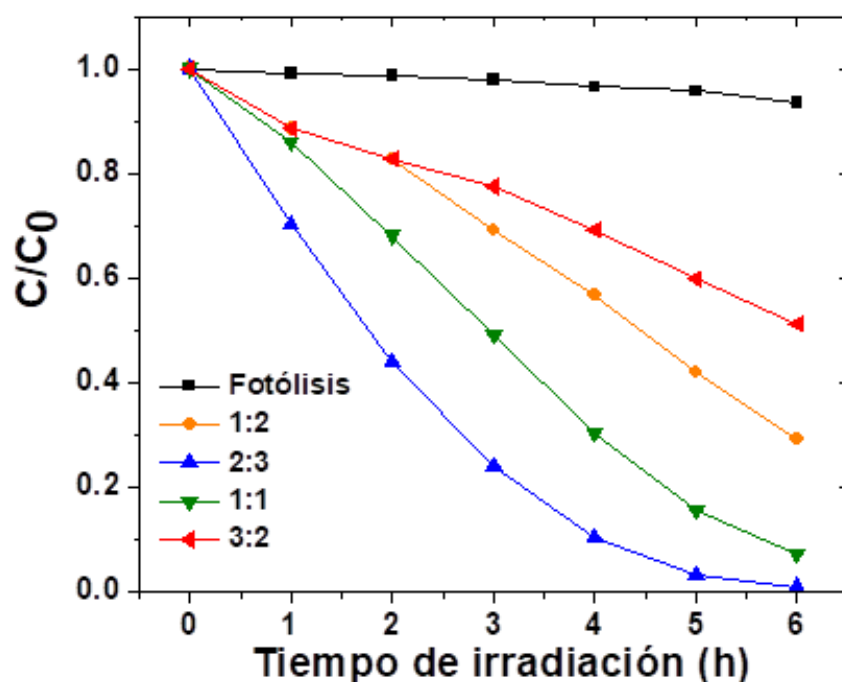


Figura 6.17. Curvas de degradación fotocatalítica del colorante AM empleando nanoestructuras de ZnO-TiO₂ fabricadas por electrospinning utilizando diferentes razones másicas entre acetato de zinc y PVA en la solución de hilado: 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2, líneas naranja, azul, verde y rojo, respectivamente.

La Figura 6.17 revela que las 4 nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO₂ incrementaron su rendimiento fotocatalítico en comparación con los rendimientos obtenidos para las nanoestructuras de óxido de zinc, reportados en la Figura 6.8. Estos resultados se deben principalmente a la reducción del tamaño de partículas que conforman las nanoestructuras de ZnO-TiO₂, causadas por la adhesión *in-situ* de las NPs de TiO₂ durante la ejecución de la técnica de electrospinning. Esta disminución de tamaños ocasiona un aumento en el área superficial y por lo tanto mejora la eficiencia de degradación fotocatalítica de las nanoestructuras compuestas. Específicamente, la nanoestructura de ZnO-TiO₂ fabricada por electrospinning a

partir de una razón másica de valor 2:3 entre acetato de zinc y PVA presento la mayor eficiencia de degradación del colorante en un tiempo aproximado de 6 horas, debido a su menor tamaño de partícula de aproximadamente 36 nm. Con respecto a la nanoestructura de ZnO-TiO₂ fabricada por electrospinning con razón másica entre acetato de zinc y PVA de 1:2, uno esperaría obtener el mayor rendimiento debido a sus aproximadamente 31 nm de tamaño de partícula, sin embargo, esto no se refleja a causa de su baja cristalinidad observada en el difractograma de rayos X para esta nanoestructura, mostrado en la Figura 6.16.

La nanoestructura de ZnO-TiO₂ fabricada a partir de una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 después del proceso de degradación fotocatalítica y la degradación del anaranjado de metilo en función del tiempo de irradiación empleando como catalizador esta misma nanoestructura de ZnO-TiO₂, son mostradas en la Figura 6.18a y 6.18b, respectivamente. Evidenciando una mejora en la eficiencia con respecto a las nanoestructuras de ZnO, reportadas en la Figura 6.9.

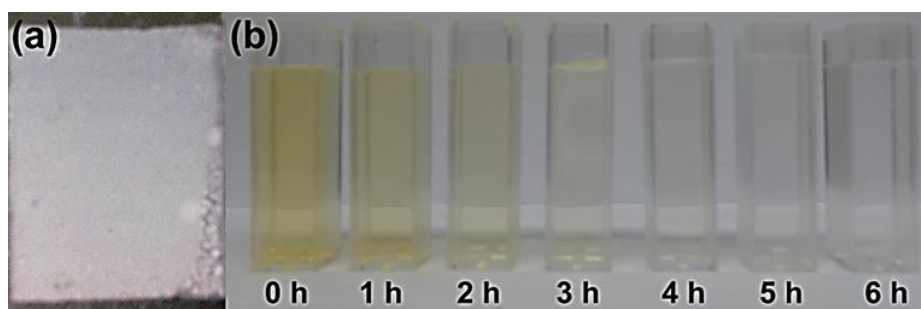


Figura 6.18. Imagen de: (a) Nanoestructura de ZnO-TiO₂, recuperada después del proceso fotocatalítico, fabricada con razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 y (b) Degradación del colorante anaranjado de metilo en función del tiempo, luego de emplear la nanoestructura de ZnO-TiO₂ vista en (a) como fotocatalizador.

Ahora, puesto que el proceso fotocatalítico depende del tiempo, es significativo determinar la velocidad de fotocatalisis con el fin de evaluar los procesos fotocatalíticos en la degradación de anaranjado de metilo en agua, causada por las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas. A una concentración significativamente baja, la cinética de fotodegradación del anaranjado de metilo se puede aproximar a la ecuación de primer orden de Langmuir-Hinshelwood [172], presentando los datos como logaritmos de la concentración de contaminantes dependientes del tiempo, obteniendo gráficos lineales. La ecuación viene dada por la ecuación (6.1).

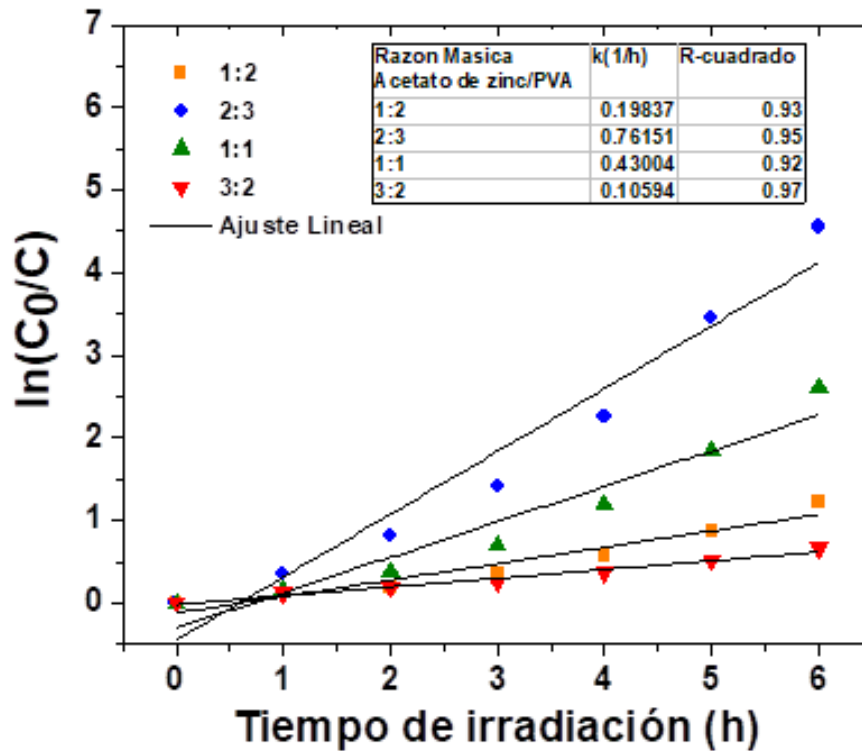


Figura 6.19. Gráficos cinéticos de primer orden para la fotodegradación del anaranjado de metilo empleando distintas nanoestructuras de ZnO-TiO₂ fabricadas a partir de diferentes razones másicas entre acetato de zinc y PVA.

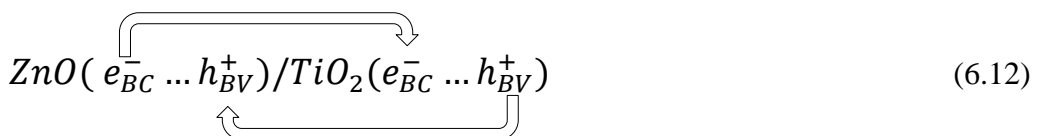
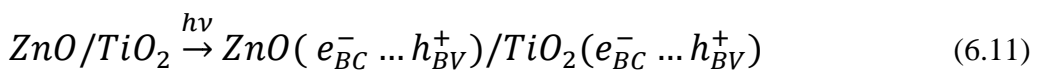
La gráfica de la cinética de degradación de primer orden para el colorante AM, en función del tiempo, utilizando diferentes nanoestructuras de ZnO-TiO₂ como catalizadores es mostrada en la Figura 6.19. Los valores obtenidos para la velocidad de reacción, k , junto sus respectivos coeficientes de determinación (R^2) son mostrados en la tabla 6.4. Los valores de las constantes de velocidad de fotodegradación (k), según lo reportado en la tabla 6.4, se incrementan en función a la razón másica entre acetato de zinc y PVA de la siguiente manera: 0.10594 h⁻¹ para 3:2, 0.19837 h⁻¹ para 1:2, 0.43004 h⁻¹ para 1:1 y 0.76151 h⁻¹ para 2:3. Estos resultados reportados revalidan la mejora de la eficiencia de degradación fotocatalítica para las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ en comparación con las nanoestructuras de ZnO, causada principalmente por la adherencia de las nanopartículas de TiO₂. Asimismo, se obtiene que la nanoestructura de ZnO-TiO₂ fabricada a partir de una solución de hilado con razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 presenta la mayor eficiencia fotocatalítica, tal como fue reportado en la Figura 6.17. Para el caso de la nanoestructura de ZnO-TiO₂ fabricada con razón másica entre acetato de zinc y PVA

de 3:2, aunque presenta la mayor cantidad de TiO₂ adherido esta nanoestructura presenta un ligero aumento en el valor de la velocidad k de fotodegradación, sugiriendo de esta manera que debe existir una cantidad óptima de TiO₂ adherido para así poder lograr una influencia significativa en la eficiencia de degradación fotocatalítica para las nanoestructuras de ZnO-TiO₂.

Tabla 6.4. Velocidades de fotodegradación del AM utilizando nanoestructuras de ZnO-TiO₂ fabricadas por electrospinning a partir de diferentes razones másicas entre acetato de zinc y PVA.

Cinética de primer orden	Razón Másica Acetato de zinc/PVA	Constante de velocidad, k (h⁻¹)	Coefficiente de determinación (R²)
$\ln(C_0/C) = kt$	3:2	0.10594	0.97
	1:1	0.43004	0.92
	2:3	0.76151	0.95
	1:2	0.19837	0.93

Un mecanismo propuesto para la reacción fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ y para la separación de las cargas fotogeneradas es mostrado en la Figura 6.20. Como se ilustra en el esquema, cuando la nanoestructura de ZnO-TiO₂ es irradiada con luz UV igual o mayor a los band gap del TiO₂ y del ZnO, los electrones (e⁻) presentes en la banda de valencia del semiconductor son excitados hacia la banda de conducción del mismo, generando al mismo tiempo huecos (h⁺) en la banda de valencia [179], tal como se presenta en la ecuación 6.11. Asimismo, la ecuación 6.11 muestra una transferencia de los electrones fotogenerados, la cual se da a lugar desde la banda de conducción del ZnO a la banda de conducción del TiO₂, a causa de una diferencia energética de bandas. El caso contrario ocurre para los huecos, donde estos son transferidos desde la banda de valencia del TiO₂ a la banda de valencia del ZnO [179,180]. Ocasionado de esta manera un aumento de la vida útil de los pares electrón-hueco fotogenerados, a causa de su separación eficaz.



El O_2 absorbido en la superficie del catalizador puede atrapar fácilmente los electrones fotogenerados, produciendo de esta manera radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$), los cuales al reaccionar con e^- pueden producir radicales hidroxilos (OH^{\bullet}). A su vez, los huecos fotoinducidos pueden generar OH^{\bullet} reaccionando con grupos hidroxilo (OH^-) o con el agua (H_2O). Asimismo, los huecos pueden ser capaces de formar radicales hidroxilos y descomponer el colorante orgánico hasta convertirlo en H_2O y CO_2 (Ecuaciones 6.15-6.19). Gracias a la separación de e^- y h^+ fotogenerados, una mayor cantidad de $O_2^{\bullet-}$ y agujeros fueron producidos, los cuales a su vez generan mayor cantidad de OH^{\bullet} , mejorando de esta manera la actividad fotocatalítica. El radical hidroxilo es un fuerte oxidante que logra descomponer de manera eficaz las moléculas de los colorantes [180]. La Figura 6.20 muestra esquemáticamente los procesos descritos. Mientras que las siguientes reacciones fotocatalíticas ocurren durante este proceso:

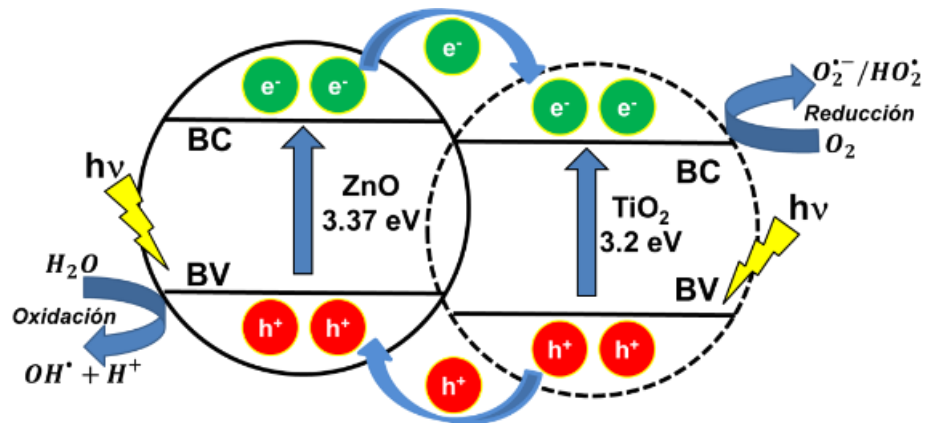
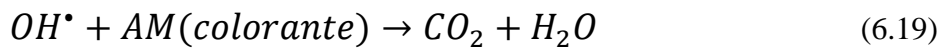
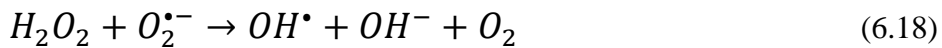
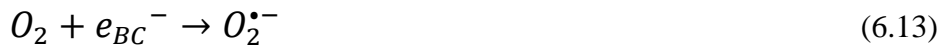


Figura 6.20. Ilustración esquemática propuesta del mecanismo fotocatalítico para la degradación del anaranjado de metilo empleando nanoestructuras de ZnO-TiO₂ obtenidas por electrospinning.

6.3 Nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas mediante el método hidrotérmal asistido por electrospinning

6.3.1 Caracterización Morfológica

La morfología de las semillas de óxido de zinc-óxido de grafeno reducido (ZnO-OGR) preparadas por electrospinning utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado) y de las respectivas nanoestructuras formadas luego del tratamiento hidrotérmico, fueron estudiadas usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca Hitachi, modelo Regulus 8230. A continuación, se describe las principales características morfológicas de las muestras obtenidas.

a) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning: Variación de la cantidad de OGR

La figura 6.21 muestra la imagen MEB de las hojas de óxido de grafeno reducido (OGR) comercial depositadas, mediante *drop-casting*, sobre un sustrato de vidrio FTO para su análisis por microscopía electrónica de barrido. Adicionalmente, de la figura se puede observar un recubrimiento total de la superficie del vidrio por parte de las hojas de OGR, demostrando de esta manera su buena adherencia sobre el sustrato.

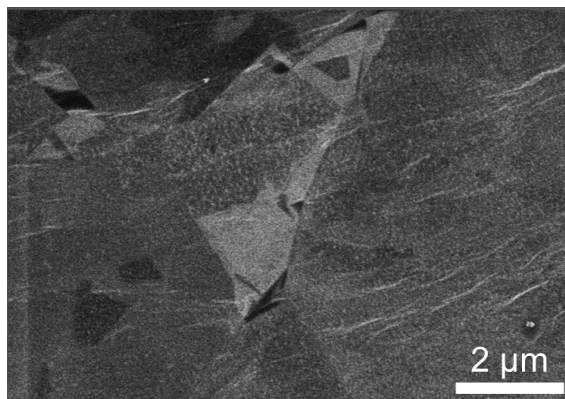


Figura 6.21 Imagen MEB de las hojas de óxido de grafeno reducido

La figura 6.22 muestra las imágenes MEB de las semillas de ZnO-OGR fabricadas por electrospinning con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido (OGR) presentes en la solución de hilado. Las respectivas distribuciones del tamaño de

partícula obtenidas a partir de 100 mediciones son mostradas en los insertos de la esquina superior derecha en cada imagen. El análisis del tamaño de partícula para las capas de semillas y las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas en este trabajo doctoral fue realizado utilizando el software ImageJ [158]. El símbolo <D> representa el valor promedio de tamaño para todas las distribuciones obtenidas, acompañado de su respectiva desviación estándar. La presencia del OGR dentro de las semillas de ZnO-OGR fabricadas se puede evidenciar visualizando las regiones encerradas por líneas amarillas discontinuas, Figura 6.22(b-d), en las cuales se observa el anclaje y crecimiento del óxido de zinc en la superficie de las hojas de OGR, donde el material carbonoso se encuentra decorado con partículas de óxido de zinc relativamente bien distribuidas en lugar de fases separadas de los dos materiales [181], existiendo de este manera una fuerte interacción entre ambos materiales [182], ya que los grupos funcionales de superficie sobre el grafeno modificado como por ejemplo: grupos carboxilos (-COOH), grupos hidroxilos (-OH) y grupos carbonilos (-C=O), pueden actuar como sitios para la agregación y nucleación de materiales huéspedes [183].

Adicionalmente, la Figura 6.22 evidencia una reducción en el tamaño de partícula para las semillas de ZnO-OGR preparadas mediante electrospinning de soluciones de hilado con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido, en comparación con el tamaño obtenido para la semilla de ZnO sin presencia del OGR (Figura 6.22a). El diámetro medio de las nanopartículas de ZnO que forman las semillas de ZnO-OGR disminuye al aumentar la cantidad de OGR en la solución de hilado, en el siguiente orden: 20 ± 3 nm para SZG0 > 16 ± 2 nm para SZG05 > 14 ± 3 nm para SZG15 > 13 ± 2 nm para SZG10. Este fenómeno está asociado al incremento en la conductividad eléctrica de la solución de hilado debido a la incorporación del OGR [184,185]. De hecho, en nuestros trabajos reportados [159,160,186] se demostró que el aumento de la conductividad de la solución de hilado produce una disminución del diámetro de la fibra precursora de ZnO, así como del tamaño de las partículas que conforman la nanoestructura obtenidas luego del tratamiento térmico por calcinación de esta fibra precursora. Sin embargo, la tendencia reportada no aplica para el caso específico de la semilla de ZnO-OGR preparada a partir de una solución de hilado con 1.5 ml de OGR (Figura 6.22d).

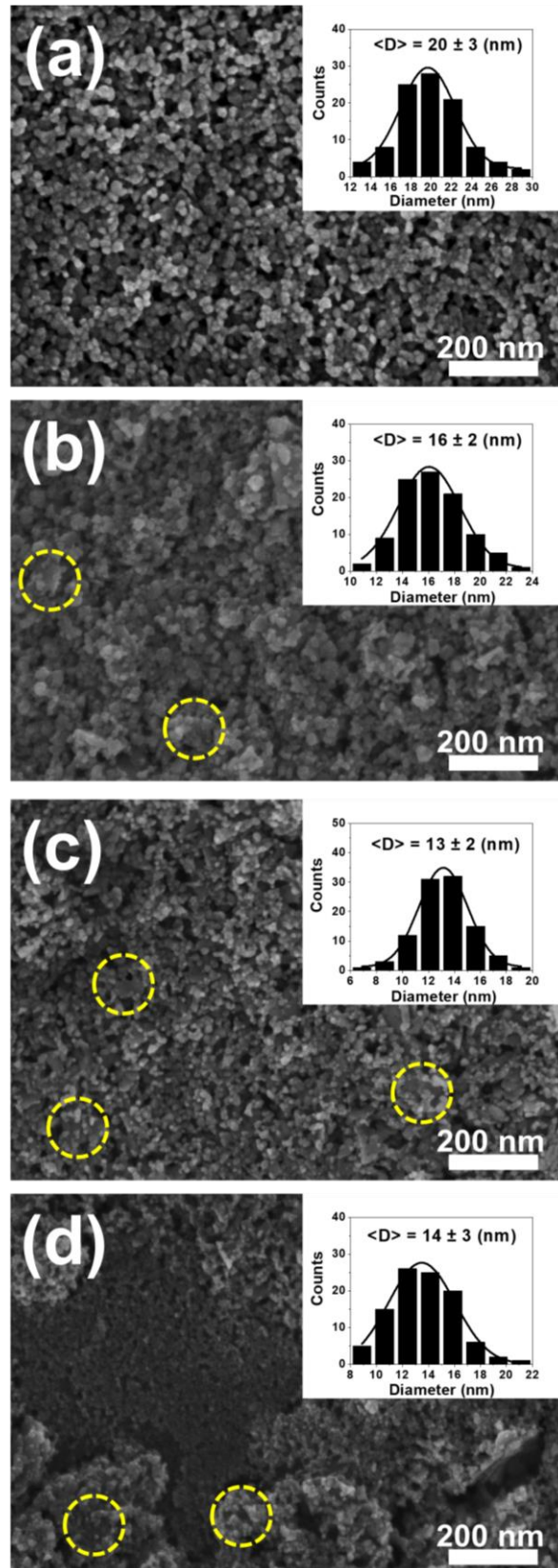


Figura 6.22. Imágenes MEB de las semillas de ZnO-OGP preparadas por electrospinning con distintas cantidades de OGP presentes en la solución de hilado: (a) 0 ml, (b) 0.5 ml, (c) 1.0 ml y (d) 1.5 ml. Las distribuciones de los diámetros de partículas son mostradas en los insertos.

En efecto, el valor conseguido (14 ± 3 nm) es semejante al obtenido para la semilla de ZnO-OGR preparada a partir de una solución de hilado con 1.0 ml de OGR, Figura 6.22c. Para este caso, la conductividad nuevamente juega un papel importante en este hecho, ya que valores de conductividad por encima del valor crítico (valor necesario para una buena formación de la nanofibra) afectarán el tamaño de ella y por ende la de su posterior semilla formada [187].

Las imágenes MEB para las nanoestructuras ZnO-OGR crecidas mediante el tratamiento hidrotérmico de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con diferentes cantidades de OGR se muestran en la Figura 6.23. Los resultados obtenidos indican que el acoplamiento de OGR origina un crecimiento de nanorods en orientación aleatoria con puntas afiladas y defectuosas [186], específicamente para las nanoestructuras preparadas a partir de soluciones de hilado con 0.5 ml y 1.0 ml de OGR. Las imágenes MEB de mayor aumento en la Figura 6.23 indican que los nanorods se juntan en una arquitectura similar a una flor. El diámetro medio de las nanoestructuras de ZnO-OGR disminuye al aumentar la cantidad de OGR en la solución de hilado, de la siguiente manera: 50 ± 8 nm para ZG0 > 49 ± 9 nm para ZG15 > 37 ± 5 nm para ZG05 > 34 ± 6 nm para ZG10, manteniendo la disminución reportada para las capas de semillas (Figura 6.22). Los valores resultantes para los tamaños promedios de las nanopartículas (NPs) que conforman las capas de semillas de ZnO-OGR y las posteriores nanoestructuras de ZnO-OGR formadas son mostradas en la tabla 6.5.

Tabla 6.5. Diámetro promedio de las NPs que conforman las semillas de ZnO-OGR y las posteriores nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR.

Cantidad de OGR	Diámetro promedio de las NPs que forman la semilla de ZnO-OGR (nm)	Diámetro promedio de las Nanoestructura de ZnO-OGR (nm)
0.0 ml	20 ± 3	50 ± 8
0.5 ml	16 ± 2	37 ± 5
1.0 ml	13 ± 2	34 ± 6
1.5 ml	14 ± 3	49 ± 9

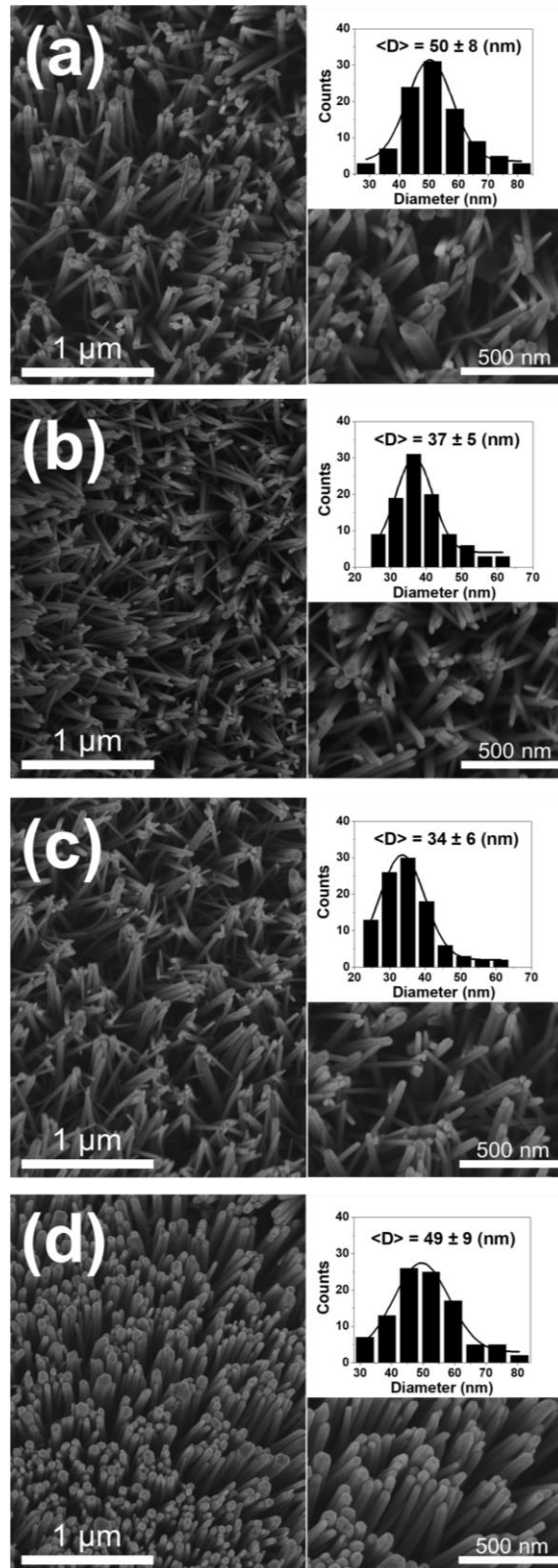


Figura 6.23. Imágenes MEB de nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: (a) 0 ml, (b) 0.5 ml, (c) 1.0 ml y (d) 1.5 ml. Las distribuciones de los diámetros son mostradas en los insertos.

b) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning: Variación de Voltaje de Hilado

La figura 6.24 muestra las imágenes MEB de las semillas de ZnO-OGR fabricadas por electrospinning a partir de una solución de hilado preparada según lo presentado en la sección experimental 5.7, pero en esta ocasión manteniendo constante la cantidad de OGR empleado en 1.0 ml y variando el voltaje de hilado en 3 valores: 20 kV; 30 kV y 40 kV. Los insertos (esquina superior derecha) en cada imagen, muestran las respectivas distribuciones del tamaño de partícula obtenidas a partir de 100 mediciones.

Las imágenes MEB para las semillas de ZnO-OGR confirman nuevamente el anclaje y el crecimiento del ZnO en la superficie de las hojas del OGR (regiones encerradas por líneas amarillas discontinuas), debido a la fuerte interacción entre las nanopartículas de ZnO y las hojas del OGR [185], ya que los grupos funcionales de superficie sobre el grafeno modificado (-COOH, -OH, -C=O), mencionados anteriormente, desempeñan un papel vital en la formación de las semillas de ZnO-OGR proporcionando sitios activos para la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de ZnO [183]. La interacción entre el ZnO y el OGR puede explicarse por el acoplamiento covalente/fisorción con grupos funcionales epoxi y ácido carboxílico [188].

Además, la Figura 6.24 revela la reducción en el tamaño de partícula para las semillas de ZnO-OGR preparadas mediante electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR empleando diferentes voltajes, en comparación con el tamaño obtenido para la semilla de ZnO (Figura 6.24a). El diámetro medio de las nanopartículas de ZnO que forman las semillas de ZnO-OGR disminuye, en comparación con el tamaño obtenido para las semillas de ZnO puros (20 ± 3 nm para SZ20), al aumentar el voltaje aplicado durante la técnica de electrospinning en el siguiente orden: 13 ± 2 nm para SZG20 > 11 ± 1 nm para SZG30 > 10 ± 1 nm para SZG40. El resultado obtenido se puede asociar a dos razones: (i) el incremento en la conductividad eléctrica de la solución de hilado debido a la incorporación del OGR [184] y (ii) el aumento del voltaje aplicado en la técnica electrospinning [187].

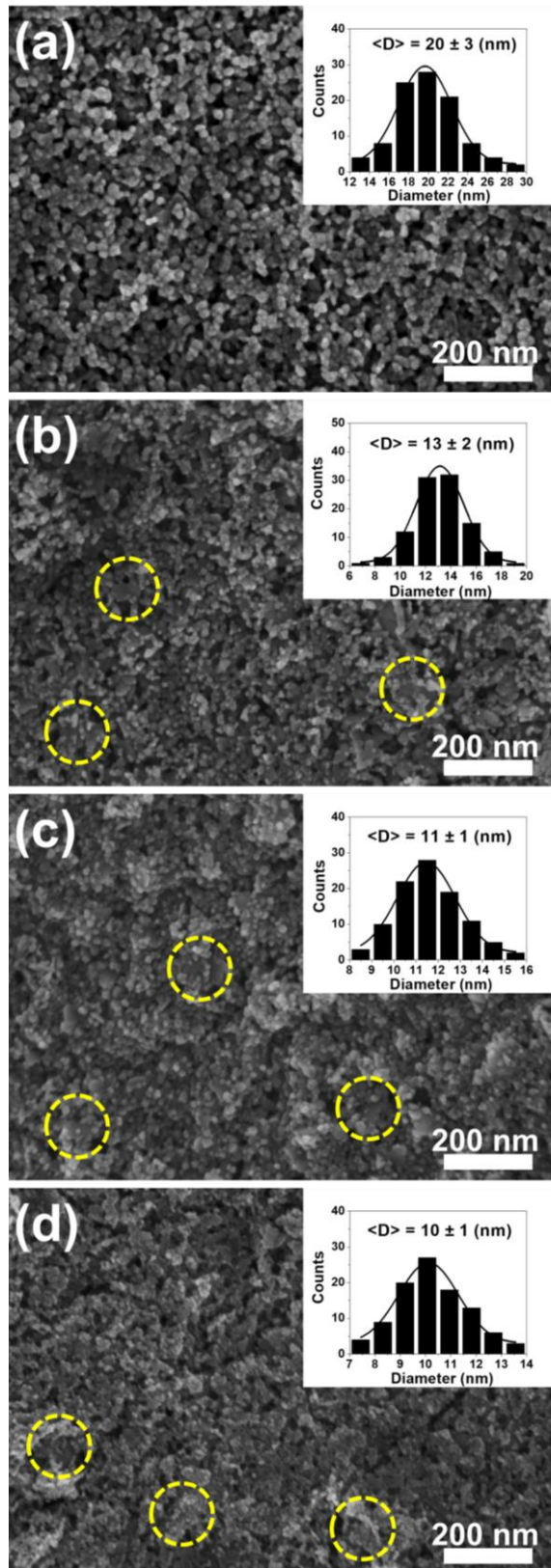


Figura 6.24. Imágenes MEB de las semillas de ZnO (a) y ZnO-OGR preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (b), 30 KV (c) y 40 KV (d). Las distribuciones de los diámetros de partículas son mostradas en los insertos.

Efectivamente, en trabajos anteriores [160,189] se observa que un aumento tanto de la conductividad de la solución de hilado, causada por el agregado de materiales externos, así como el aumento del voltaje de hilado produce una disminución en el diámetro de la nanofibra precursora de ZnO. Por lo tanto, también reduciría el tamaño de las partículas que conforman la nanoestructura, formadas después del tratamiento térmico por calcinamiento.

Las imágenes MEB para las nanoestructuras ZnO-OGR crecidas mediante el tratamiento hidrotermal de semillas preparadas por electrospinning empleando diferentes voltajes se muestran en la Figura 6.25. Está claro que el acoplamiento del OGR en las capas de semillas origina un crecimiento en orientación aleatoria de nanorods de formas similares a hexágonos con puntas afiladas y defectuosas. Las imágenes MEB de mayor aumento en la Figura 6.25 indican que los nanorods se juntan en una arquitectura similar a una flor [186]. El diámetro medio de las nanoestructuras de ZnO-OGR disminuye, en comparación con el tamaño de los nanorods de ZnO puros (50 ± 8 nm para Z20), al aumentar el voltaje aplicado en la técnica de electrospinning en el siguiente orden: 34 ± 6 nm para ZG20 > 32 ± 3 nm para ZG30 > 29 ± 3 nm para ZG40, manteniendo la reducción reportada para las capas de semillas (Figura 6.24).

Finalmente, los valores resultantes para los tamaños promedios de las nanopartículas (NPs) que conforman las capas de semillas de ZnO-OGR y las posteriores nanoestructuras de ZnO-OGR formadas son mostradas en la tabla 6.6.

Tabla 6.6. Diámetro promedio de las NPs que conforman las semillas de ZnO-OGR y las posteriores nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas utilizando diferentes voltajes de hilado.

Muestra	Diámetro promedio de las NPs que forman la semilla de ZnO-OGR (nm)	Diámetro promedio de las Nanoestructura de ZnO-OGR (nm)
Z20	20 ± 3	50 ± 8
ZG20	13 ± 2	34 ± 6
ZG30	11 ± 1	32 ± 3
ZG40	10 ± 1	29 ± 3

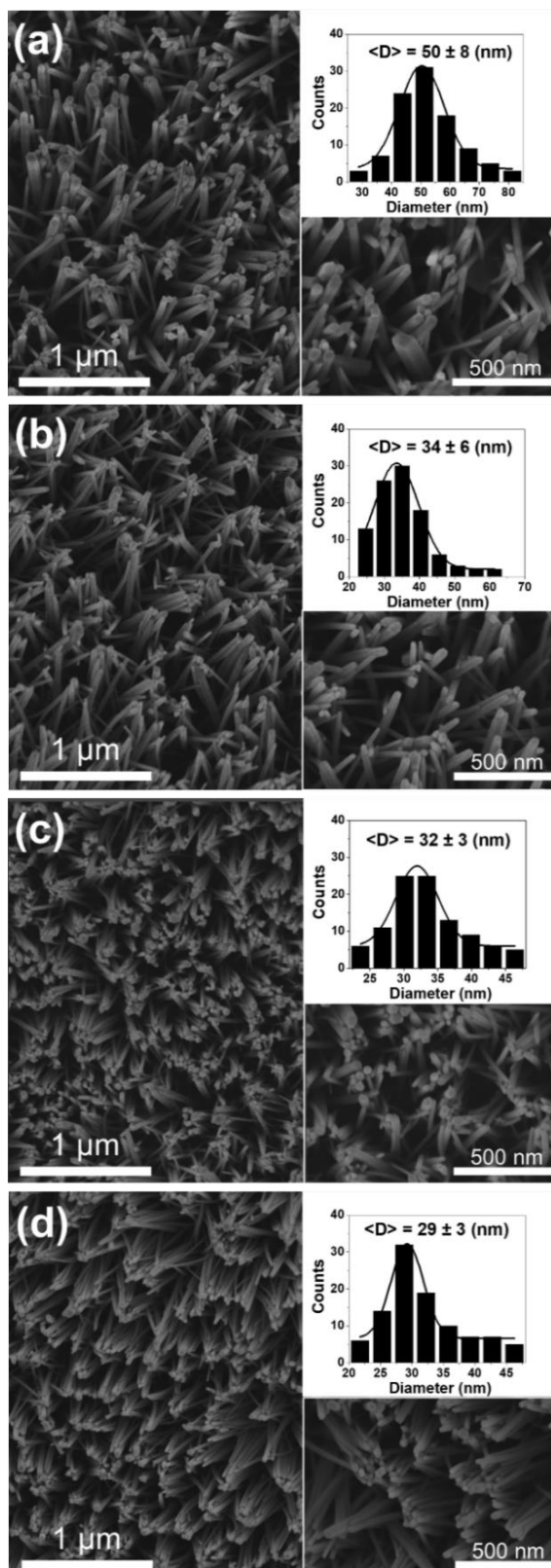


Figura 6.25. Imágenes MEB de las nanoestructuras de ZnO (a) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (b), 30 KV (c) y 40 KV (d). Las distribuciones de los diámetros son mostradas en los insertos.

A partir de los estudios sobre el comportamiento de la nucleación y el crecimiento de los nanorods de ZnO en hojas de OGR, analizaremos el mecanismo de crecimiento de los nanorods de ZnO en los sustratos de FTO recubiertos con semillas de ZnO-OGR. Durante el proceso de crecimiento, los Zn^{2+} y OH^- proporcionados por la hidratación del $Zn(NO_3)_2$ y NaOH, reaccionan fácilmente con los OH^- formando complejos solubles de $Zn(OH)_2$, que actúan como unidades de crecimiento de las nanoestructuras de ZnO [190]. Además, como revelaron muchos estudios, los enlaces colgantes de la superficie, por ejemplo, los grupos funcionales que contienen oxígeno [191,192] existentes en la superficie de las hojas del OGR, así como los bordes escalonados en los límites del OGR [193] pueden servir como sitios de nucleación del crecimiento. La presencia de grupos que contienen oxígeno como los enlaces colgantes C–OH y O–C–O proporcionan sitios de reacción activa. Estos enlaces colgantes son críticos para la nucleación de ZnO adjuntando y uniendo las especies de Zn y O a la superficie del OGR, lo que finalmente lleva al crecimiento de los nanorods de ZnO-OGR [194].

6.3.2 Caracterización Estructural

La caracterización estructural de las semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning empleando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado); y la de sus posteriores nanoestructuras formadas luego del crecimiento hidrotérmico, se realizaron mediante difracción de rayos X (DRX). El equipo empleado fue un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y la medición se realizó entre los ángulos 2θ de 10 a 70°. La abreviación u.a. en los gráficos representa unidades arbitrarias.

a) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning: Variación de la cantidad de OGR.

En primer lugar, analizaremos el difractograma correspondiente a la muestra de óxido de grafeno reducido (OGR) utilizado en la elaboración de las semillas y las posteriores nanoestructuras de ZnO-OGR. La figura 6.26 muestra el patrón de difracción del OGR. El difractograma exhibe dos picos característicos para el OGR: el primero centrado a $2\theta = 24.8^\circ$, correspondiente al plano (002) [195,196], con una

distancia interplanar (d) calculada de 0.36 nm, a partir de la ley de Bragg (ecuación 4.4), empleando el valor para la longitud de onda (λ) de los rayos X de 1.5418 Å y donde θ es el ángulo de difracción. Mientras que el segundo pico observado a $2\theta = 43.0^\circ$, corresponde al plano (100) y con una distancia interplanar calculada de 0.21 nm, sugiere la existencia de la estructura grafítica [197]. Adicionalmente, el análisis por DRX muestra un pico de baja intensidad a $2\theta = 12,9^\circ$, posiblemente correspondiente al óxido de grafeno (OG) [198], utilizado en la formación del OGR.

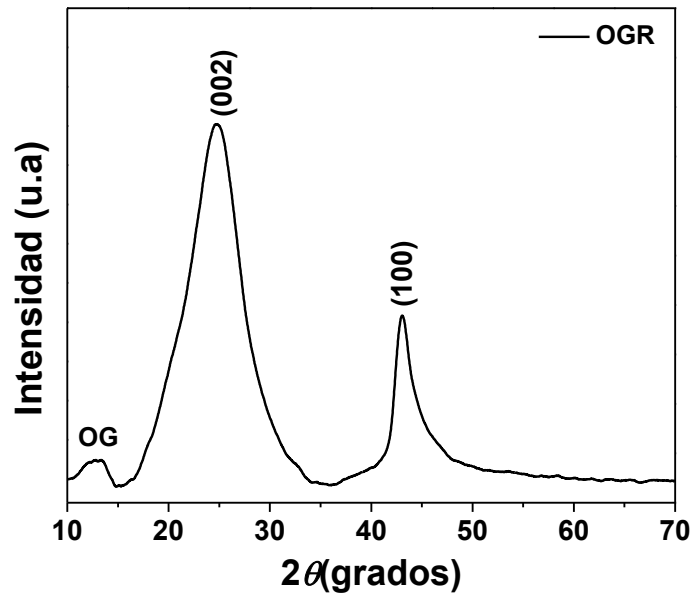


Figura 6.26. Patrón de Difracción del óxido de grafeno reducido (OGR), utilizado en la elaboración de las nanoestructuras de ZnO-OGR.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para las semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con diferentes cantidades de OGR son mostrados en la Figura 6.27. Los puntos (“•”) en la figura indican los picos de difracción correspondientes al sustrato de vidrio FTO. Los patrones de difracción para las nanoestructuras de la Figura 6.27 evidencian la presencia de ZnO, debido a la existencia de sólo tres picos de difracción característicos de la estructura hexagonal wurtzita de ZnO (ICDD PDF# 36-1451) [168] y correspondientes a los planos cristalográficos (100), (002) y (101). Sin embargo, los picos antes mencionados son menos intensos en comparación con la intensidad de los picos correspondientes al vidrio conductor FTO, debido a la baja temperatura de calcinación empleada, 400°C, la cual es la temperatura aproximada donde comienza la formación de la fase cristalina para el ZnO [199].

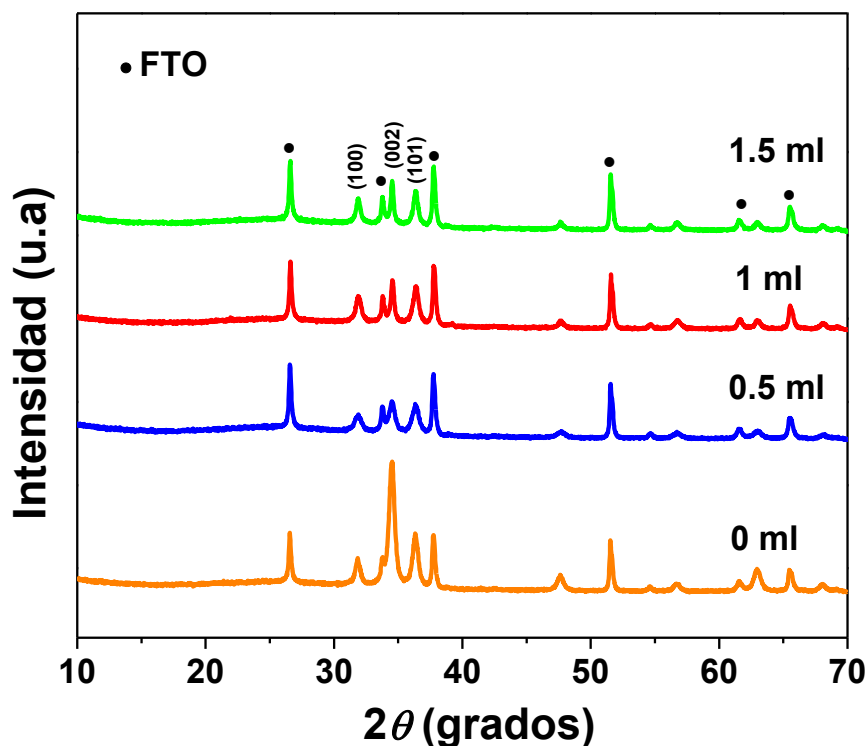


Figura 6.27. Patrones de difracción de rayos X para las semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: 0 mL (naranja), 0.5 mL (azul), 1.0 mL (rojo) y 1.5 mL (verde). Los puntos indican los picos de difracción correspondientes para el vidrio conductor FTO

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning, mencionadas en el párrafo anterior son mostrados en la Figura 6.28. Los picos de difracción correspondientes al sustrato FTO son identificados nuevamente con los puntos “•” en la Figura 6.28. En comparación con el patrón de difracción del sustrato FTO, los difractogramas de las nanoestructuras de ZnO-OGR presentan seis principales picos de difracción característicos de la estructura hexagonal wurtzita de ZnO con el grupo espacial de $P6_3mc$ (186) (ICDD PDF# 36-1451) [168] y correspondientes a los siguientes planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110) y (103), donde el eje c de la estructura wurtzita, indicado por el plano (002), es la dirección de crecimiento preferencial para las nanoestructuras de ZnO-OGR, cultivadas en sustratos de FTO con semillas de ZnO-OGR obtenidas mediante electrospinning de soluciones de hilado con diferentes cantidades de OGR. Esta orientación es observada por lo general también para los nanorods de ZnO [200,201]. La alta

intensidad de los picos de difracción para las nanoestructuras de ZnO-OGR, en comparación con los picos obtenidos para las capas de semillas (Figura 6.27) se debe al proceso hidrotérmico empleado en la síntesis, ya que los Zn^{2+} presentes en la solución de crecimiento [202,203] permiten el crecimiento de los nanorods de ZnO-OGR a partir de las semillas de ZnO-OGR fabricadas [202,203], mejorando su estructura, cantidad y cristalinidad.

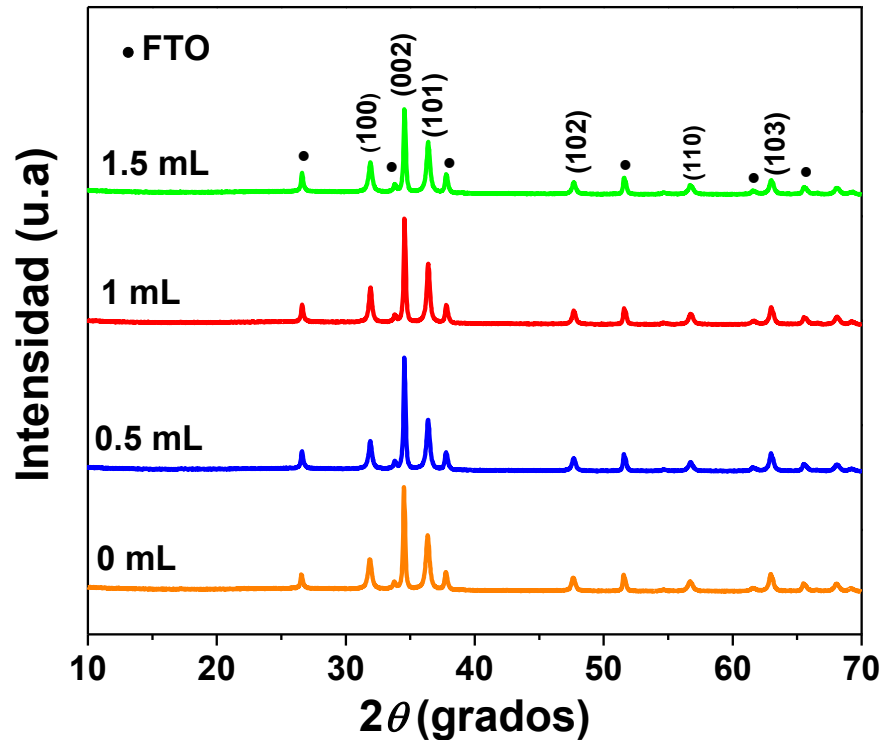


Figura 6.28. Patrones de difracción de rayos X para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: 0 mL (naranja), 0.5 mL (azul), 1.0 mL (rojo) y 1.5 mL (verde). Los puntos indican los picos de difracción correspondientes para el vidrio conductor FTO.

Por otro lado, los picos obtenidos en el difractograma del óxido de grafeno reducido (Figura 6.26) no se observan en los difractogramas de las semillas de ZnO-OGR (Figura 6.27), así como en las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas posteriormente (Figura 6.28). Esto podría atribuirse a dos posibles situaciones: (i) la cantidad relativamente baja de OGR presente [204] y (ii) la destrucción regular de las pilas de OGR en el material compuesto [205,206]. No se observaron otros patrones de difracción en los materiales compuestos indicando así la formación de fase pura de nanoestructuras de ZnO-OGR.

Entonces, a fin de corroborar la presencia e influencia del OGR en nuestras nanoestructuras, se realizó un análisis estructural a partir de los difractogramas obtenidos en la Figura 6.28, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$a = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (6.20)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (6.21)$$

Donde a y c son las constantes de red de la estructura hexagonal wurtzita de ZnO. Los valores calculados de a y c disminuyeron para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas con diferentes cantidades de OGR, en comparación con los valores obtenidos para la nanoestructura de ZnO original. Los resultados se muestran en la Tabla 6.7. Estos resultados indican que el mezclado de ZnO con OGR ha alterado las estructuras principales de ZnO para acomodar la existencia del compuesto de carbono [206]. Los compuestos de carbono han aumentado la cantidad de defectos en las películas delgadas y han modificado las estructuras superficiales. La longitud (L) de enlace entre Zn-O-C puede calcularse de la siguiente manera [207,208]:

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - \mu\right)^2 c^2\right)} \quad (6.22)$$

Donde el parámetro μ en la estructura wurtzita está dado por [207,208]:

$$\mu = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (6.23)$$

Las longitudes de enlace (L) Zn-O-C para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes cantidades de OGR, están dadas en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Parámetros estructurales de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning con diferentes cantidades de OGR en la solución de hilado.

Nanoestructura	<i>hkl</i>	2θ (°)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volumen (Å ³)	<i>L</i> (Å)
ZG0		34.522	3.0000	5.1961	40.4991	1.8763
ZG05	(002)	34.552	2.9974	5.1917	40.3964	1.8747
ZG10		34.564	2.9964	5.1899	40.3537	1.8741
ZG15		34.562	2.9966	5.1903	40.3626	1.8742

Adicionalmente la influencia del OGR en nuestras nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas es reflejado en el cambio de posición del pico (002), lo cual se debe a la tensión de las muestras [190,209]. El cambio en la posición del pico (002) implica un cambio en la cantidad de estrés residual en las nanoestructuras de ZnO-OGR en comparación con las nanoestructuras de ZnO libre de tensión, el cual se genera debido a las diferencias en la constante de red y al coeficiente de expansión térmica entre el ZnO y el sustrato [210]. El estrés residual (σ) de los nanorods de ZnO-OGR comprende mejor el efecto de la capa de semilla en la inducción del estrés en las nanorods y se puede calcular de la siguiente manera [190,211]:

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \chi \frac{c - c_0}{c_0} \quad (6.24)$$

Donde C_{ij} son las constantes de rigidez para el ZnO ($C_{11} = 207.0$, $C_{33} = 209.5$, $C_{12} = 117.7$, y $C_{13} = 106.1$ GPa), y c y c_0 son los parámetros de red de las muestras de ZnO-OGR y de ZnO libre de estrés (= 0.5205 nm) [190], respectivamente. Si el estrés es positivo, el estrés biaxial será de tracción; mientras que, si el estrés es negativo, el estrés biaxial será compresivo [210]. Los estreses residuales calculados utilizando las constantes de rigidez y los parámetros de red obtenidos de la Tabla 4.3 son 0.3667, 0.5480, 0.6222 y 0.6057 GPa en las muestras ZG0, ZG05, ZG10 y ZG15, respectivamente. Por lo tanto, los nanorods de ZnO-OGR mostraron una tensión de tracción y la cantidad de estrés aumento con la cantidad de OGR agregado en la solución de hilado.

b) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning: Variación de Voltaje de Hilado.

En esta sección analizaremos, mediante difracción de rayos X, la influencia de la variación del voltaje aplicado durante la técnica de electrospinning en las estructuras tanto de las capas de semillas preparadas por esta técnica como en las posteriores nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas luego del tratamiento hidrotérmal.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para las semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning a partir de una solución de hilado con 1.0 ml de OGR y utilizando diferentes voltajes durante su preparación (20 kV, 30 kV y 40 kV) son mostrados en la Figura 6.29. Los puntos (“•”) en la figura indican los picos de difracción correspondientes al sustrato de vidrio FTO. En comparación con el patrón de difracción del sustrato FTO, los patrones de difracción de las semillas de ZnO-OGR evidencian la presencia de ZnO, ya que contienen tres picos de difracción característicos para la estructura hexagonal wurtzita de ZnO (ICDD PDF # 36-1451) [168] y correspondientes a siguientes planos cristalográficos (100), (002) y (101). Al igual que en la Figura 6.27, la baja temperatura empleada, 400°C, temperatura aproximada para iniciar la formación de la fase cristalina del ZnO [199], es causante de la baja intensidad de los picos de difracción en comparación con los picos correspondientes del vidrio conductor FTO.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning empleando diferentes voltajes de preparación, mencionadas en el párrafo anterior (Figura 6.29) son mostrados en la Figura 6.30. Los picos de difracción correspondientes al sustrato FTO son identificados nuevamente con los puntos “•” en la Figura 6.30. En comparación con el patrón de difracción del sustrato FTO, los patrones DRX de las nanoestructuras de ZnO-OGR contienen seis picos de difracción característicos para la estructura hexagonal wurtzita de ZnO con el grupo espacial de $P6_3 mc$ (186) (ICDD PDF # 36-1451) [168] y correspondientes a los siguientes planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110) y (103), donde el eje c de la estructura wurtzita, indicado por el plano (002), es la dirección de crecimiento

preferencial para las nanoestructuras de ZnO-OGR, cultivadas en sustratos de FTO con semillas de ZnO-OGR obtenidas mediante electrospinning utilizando diferentes voltajes de preparación. Esta orientación es observada por lo general también para los nanorods de ZnO [200,201]. Análogamente a lo visto para las nanoestructuras de ZnO-OGR formadas en la sección anterior (Sección 6.3.2a), el tratamiento hidrotérmico empleado para el crecimiento de los nanorods de ZnO-OGR ocasiona un incremento en la intensidad de los picos de difracción para las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas, en comparación con los picos de difracción de las capas de semillas de ZnO-OGR fabricadas (Figura 6.29).

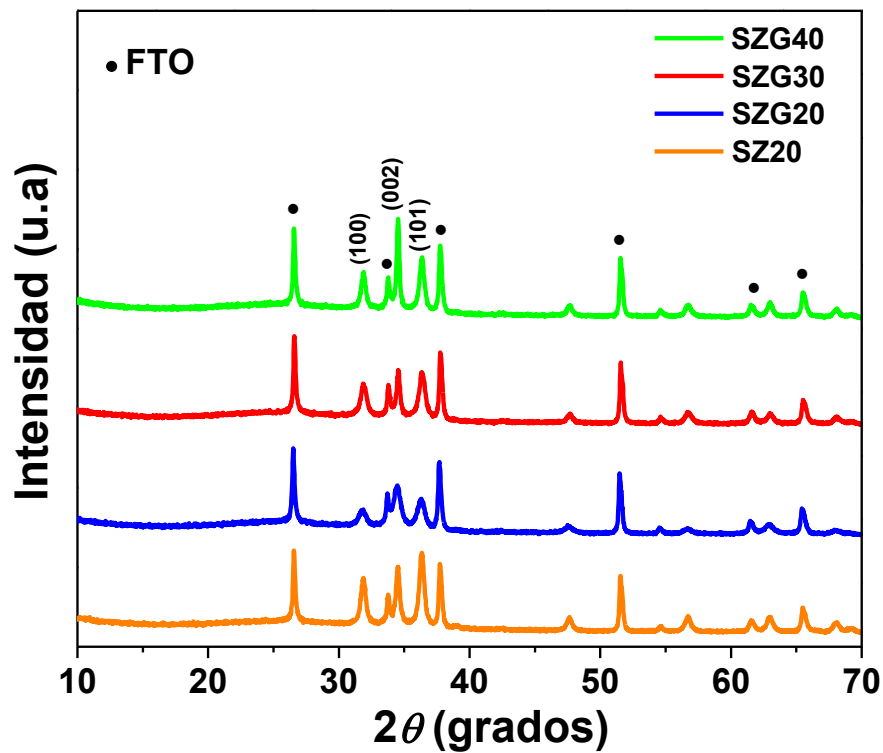


Figura 6.29. Patrones de difracción de rayos X para las semillas de ZnO (naranja) y ZnO-OGR preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (azul), 30 KV (rojo) y 40 KV (verde). Los puntos indican los picos de difracción correspondientes para el vidrio conductor FTO

Nuevamente la presencia de los picos de difracción del óxido de grafeno reducido (Figura 6.26) no es apreciada en los difractogramas de las semillas de ZnO-OGR (Figura 6.29), así como en sus posteriores nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas luego del tratamiento hidrotérmico (Figura 6.30). Al igual que lo visto en la sección anterior (sección 6.3.2a), este fenómeno se atribuye a la cantidad relativamente baja de OGR presente [204] y a la destrucción regular de las pilas de OGR en el material

compuesto [205,206]. No se observaron otros patrones de difracción en los materiales compuestos indicando así la formación de fase pura de nanoestructuras de ZnO-OGR.

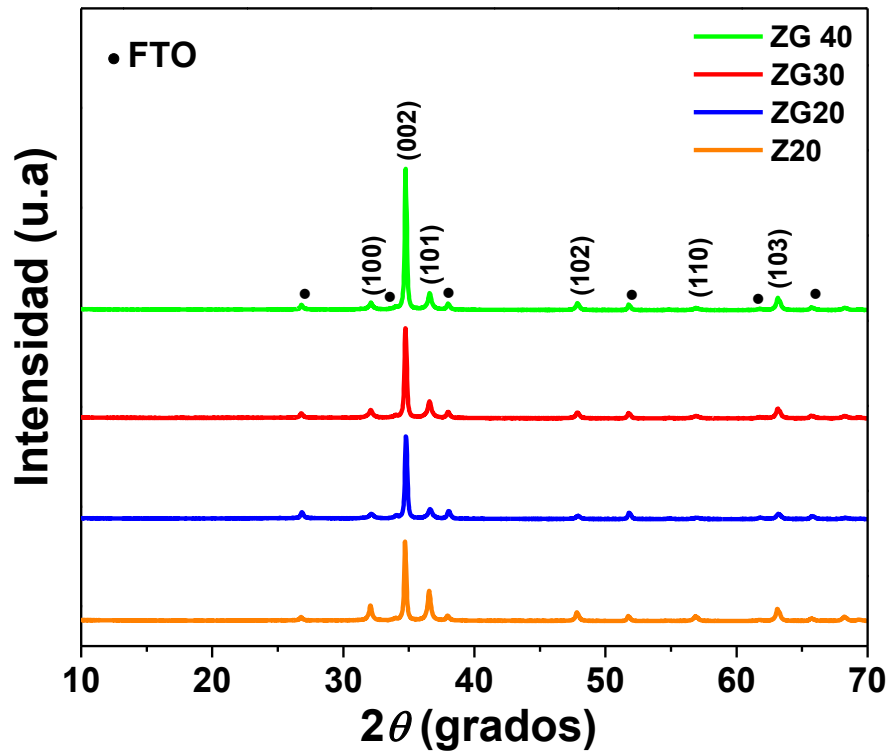


Figura 6.30. Patrones de difracción de rayos X para las nanoestructuras de ZnO (naranja) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (azul), 30 KV (rojo) y 40 KV (verde). Los puntos indican los picos de difracción correspondientes para el vidrio conductor FTO.

Con el fin de estudiar la influencia del OGR y principalmente el efecto de los diferentes voltajes aplicados en la formación y estructura cristalina de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas, un análisis estructural fue realizado, empleando para este cometido las ecuaciones (6.20), (6.21), (6.22) y (6.23) vistas en la sección anterior (sección 6.3.2a). Entonces a partir de los difractogramas obtenidos en la Figura 6.30 y las ecuaciones mencionadas se obtuvieron resultados de los parámetros estructurales, mostrados en la Tabla 6.8, los cuales indican la alteración de la estructura de ZnO debido a la presencia del OGR [206] y a los distintos voltajes aplicados durante la síntesis de las capas de semillas mediante la técnica de electrospinning.

Tabla 6.8. Parámetros estructurales de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning utilizando diferentes voltajes durante su preparación.

Nanoestructura	<i>hkl</i>	2θ (°)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volumen (Å ³)	<i>L</i> (Å)
Z20		34.522	3.0000	5.1961	40.4991	1.8763
ZG20	(002)	34.564	2.9964	5.1899	40.3537	1.8741
ZG30		34.751	2.9808	5.1628	39.7259	1.8643
ZG40		34.762	2.9799	5.1613	39.6898	1.8637

Adicionalmente la influencia del uso de diferentes voltajes en nuestras nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas origina un cambio de posición del pico (002), debido a la tensión de las muestras [190,209]. El cambio en la posición del pico (002) implica un cambio en la cantidad de estrés residual en las nanoestructuras de ZnO-OGR en comparación con las nanoestructuras de ZnO libre de tensión, el cual se genera debido a las diferencias en la constante de red y al coeficiente de expansión térmica entre el ZnO y el sustrato [210]. El estrés residual (σ) de los nanorods de ZnO-OGR se puede calcular empleando la ecuación 6.5, vista en la sección anterior (sección 6.3.2a). Entonces, utilizando los valores de las constantes de rigidez para el ZnO (sección 6.3.2a) y los valores obtenidos de los parámetros de red (*c*) de la Tabla 6.8, los estreses residuales calculados fueron 0.3667, 0.6222, 1.7388 y 1.8006 GPa para las muestras Z20, ZG20, ZG30 y ZG40, respectivamente. Si el estrés es positivo, el estrés biaxial será de tracción [210]. Por lo tanto, los nanorods de ZnO-OGR fabricados por electrospinning de una solución de hilado con 1.0 ml de OGR y utilizando diferentes voltajes de preparación mostraron una tensión de tracción y la cantidad de estrés se incrementa con el aumento del voltaje aplicado de preparación durante la técnica de electrospinning.

6.3.3 Espectroscopía Raman

En esta sección, mediante espectroscopía Raman se analizará la estructura, calidad y defectos de las nanoestructuras de óxido de zinc-óxido de grafeno (ZnO-OGR) sintetizadas utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado). Además, corroboraremos la presencia del compuesto carbonoso (OGR) en todas las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas luego del tratamiento hidrotérmico. Los espectros Raman se recolectaron en el rango

de 100-3200 cm^{-1} empleando un microscopio Raman, Renishaw inVia, excitado por un láser de Argón (Ar) de 514 nm. La abreviación u.a. en los gráficos representa unidades arbitrarias.

a) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning: Variación de la cantidad de OGR.

En primer lugar, analizaremos el espectro Raman para la nanoestructura de ZnO, sin presencia de OGR, la cual fue obtenida mediante el crecimiento por tratamiento hidrotermal de una capa de semilla de ZnO sintetizada por electrospinning. Es conocido que el ZnO con estructura hexagonal wurtzita pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ o C^4_{6v} [212], y según la teoría de grupos, predice los fonones ópticos $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ [213], donde los modos B_1 son silenciosos [214]. Debido a que la estructura wurtzita del ZnO es no-centrosimétrica, los modos polares A_1 y E_1 se pueden dividir en $E_1(OL)$ y $A_1(OT)$ (OL: óptico longitudinal; OT: óptico transversal), que son activos a la luz infrarroja y Raman [215]. Los dos modos no polares $E_2(bajo)$ y $E_2(alto)$ inactivos en IR son activos en Raman [214].

Entonces, la Figura 6.31 muestra el espectro Raman para la nanoestructura de ZnO sin presencia de óxido de grafeno reducido en su estructura. De la figura se observa la presencia de los siguientes picos Raman a 331, 382, 438, 576, 632, 1104 y 1142 cm^{-1} . Donde el pico a 331 cm^{-1} corresponde al modo vibracional $E_2(alto) - E_2(bajo)$, lo cual significa que los nanorods de ZnO obtenidos eran cristales simples [215,216]. El pico a 382 cm^{-1} es atribuido al modo $A_1(OT)$ [216]. Un pico intenso se observa en torno a 438 cm^{-1} el cual corresponde al modo $E_2(alto)$ [216,217] e indica una alta calidad cristalina de la nanoestructura confirmando aún más la formación del ZnO en fase wurtzita. De acuerdo a la regla de selección de Raman, el modo $A_1(OL)$ alrededor a 576 cm^{-1} está asociado con defectos, como vacantes de oxígeno y zinc intersticiales, y a oscilaciones relacionadas paralelas al eje c de la estructura wurtzita [218]. El pico a 632 cm^{-1} corresponde a vibraciones adicionales asociadas con defectos [219]. Finalmente, los picos a 1104 y 1142 cm^{-1} corresponden a los modos $A_1(2OL)$ y $2E_1(OL)$, que están relacionados a los modos de fonones múltiples de segundo orden para el ZnO [217,220].

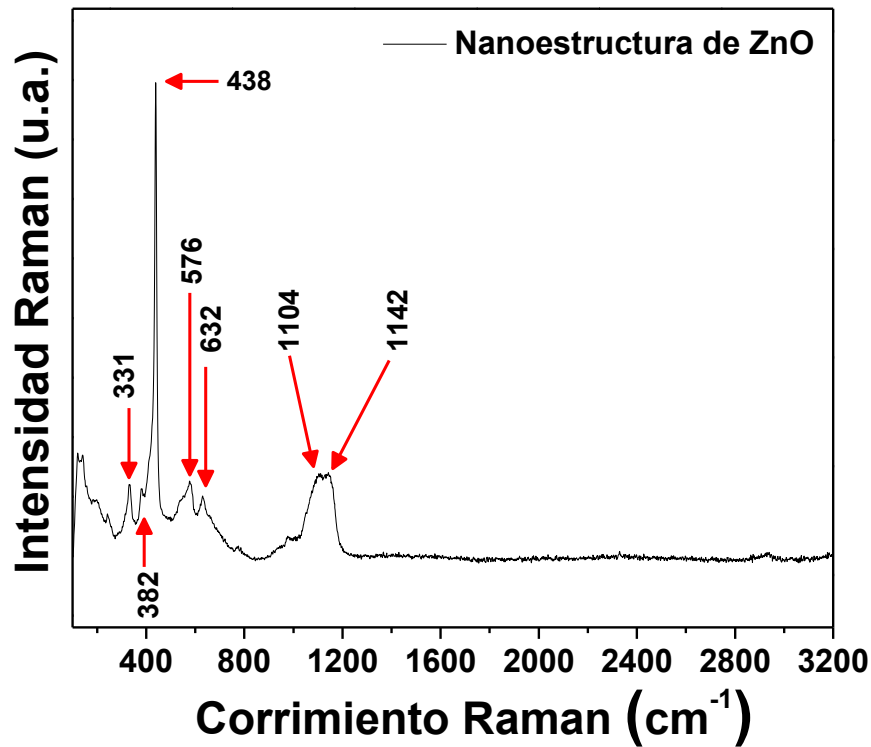


Figura 6.31. Espectro Raman de la nanoestructura de ZnO crecida a partir de una capa de semilla de ZnO preparada por electrospinning.

Los espectros Raman para el óxido de grafeno reducido (OGR) y para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas obtenidas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes cantidades de OGR, son mostradas en la Figura 6.32. El espectro para el OGR (línea negra) muestra dos picos prominentes a 1348 cm^{-1} , bandas D, y a 1587 cm^{-1} , bandas G. La banda D se atribuye a defectos como los bordes y al enlace carbono sp^3 desordenado [221], mientras que la banda G corresponde al estiramiento en el plano del enlace carbono sp^2 ordenado [222]. Otras dos bandas son observadas para el espectro Raman del OGR. La primera alrededor de 2714 cm^{-1} (2D), relacionada con el segundo orden de los fonones de límite de zona [223], y la segunda banda en aproximadamente 2909 cm^{-1} asociada a la vibración de la banda D+G, que representa una estimación del trastorno debido a la dispersión de combinación [224].

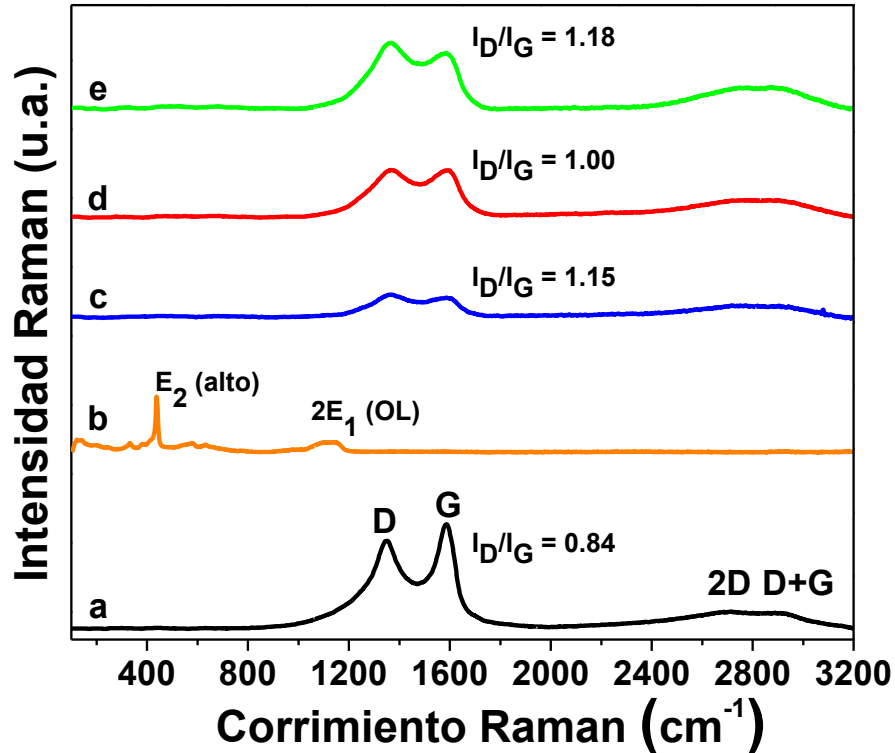


Figura 6.32. Espectros Raman del OGR (negro) y de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: 0 mL (naranja), 0.5 mL (azul), 1.0 mL (rojo) y 1.5 mL (verde).

Por otro lado, las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas con diferentes cantidades de OGR en su capa de semilla, muestran una banda D ($\sim 1369 \text{ cm}^{-1}$) y una banda G ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$), lo que sugiere que la estructura de OGR se mantiene en las nanoestructuras de ZnO-OGR luego del tratamiento hidrotérmal. Se puede observar claramente que las bandas D y G de las nanoestructuras presentan un corrimiento al azul (*blue-shift*) en comparación con las bandas obtenidas para el óxido de grafeno reducido de 21 y 3 cm^{-1} , respectivamente. Estos corrimientos se deben a la interacción entre el OGR y el ZnO, lo cual es un requisito previo para la transferencia de carga entre el ZnO y el OGR [225].

Se sabe que la relación de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G) indica la extensión de los defectos estructurales en los materiales de grafeno [221,222] y además nos permite comparar el grado de cristalinidad del OGR en cada nanoestructura de ZnO-OGR obtenida [226]. Los valores de las relaciones (I_D/I_G) en los espectros Raman para las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas a partir de semillas preparadas por electrospinning con diferentes cantidades de OGR fueron

mayores que el valor obtenido para el OGR (0.84), en el siguiente orden: 1.00 para ZG10, 1.15 para ZG05 y 1.18 para ZG15. El incremento de I_D/I_G de las nanoestructuras de ZnO-OGR preparadas con diferentes cantidades de OGR, indica el aumento del desorden (o defectos) debido a la presencia del ZnO en las nanoestructuras y al tratamiento hidrotérmico empleado en la síntesis [227,228].

b) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning: Variación de Voltaje de Hilado.

En esta sección analizaremos, mediante microscopía Raman, la influencia de la variación del voltaje de hilado durante la técnica de electrospinning en las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas luego del crecimiento por tratamiento hidrotérmico de capas de semillas de ZnO-OGR obtenidas por electrospinning. La Figura 6.33 muestra los espectros Raman del OGR, ZnO y de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR, utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 kV, 30 kV y 40 kV.

Análogamente a lo obtenido para la figura 6.32, el espectro Raman del ZnO (línea naranja) muestra el pico intenso característico de su estructura wurtzita aproximadamente a 438 cm^{-1} , correspondiente al modo $E_2(\text{alto})$. El espectro Raman para el OGR (línea negra) muestra dos picos prominentes a 1348 cm^{-1} (bandas D) y a 1587 cm^{-1} (bandas G). La banda D se atribuye a defectos como los bordes y al enlace carbono sp^3 desordenado [221], mientras que la banda G corresponde al estiramiento en el plano del enlace carbono sp^2 ordenado [260]. Otras dos bandas son observadas para el espectro Raman del OGR. La primera alrededor de 2714 cm^{-1} (2D), relacionada con el segundo orden de los fonones de límite de zona [223], y la segunda banda en aproximadamente 2909 cm^{-1} asociada a la vibración de la banda D+G, que representa una estimación del trastorno debido a la dispersión de combinación [224]. Las nanoestructuras ZnO-OGR obtenidas luego del tratamiento hidrotérmico de semillas de ZnO-OGR fabricadas por electrospinning con distintos voltajes de hilado muestran una banda D ($\sim 1366\text{ cm}^{-1}$) y una banda G ($\sim 1593\text{ cm}^{-1}$), lo que sugiere que la estructura de OGR se mantiene en las nanoestructuras de ZnO-

OGR luego del tratamiento hidrotermal. Se puede observar claramente que las bandas D y G de las nanoestructuras presentan un corrimiento al azul en comparación con las bandas obtenidas para el óxido de grafeno reducido de 18 y 6 cm^{-1} , respectivamente. Estos corrimientos al azul indican una fuerte interacción química entre el átomo de Zn y el átomo de O en el grupo hidroxilo o grupo epoxi de la superficie del OGR [227].

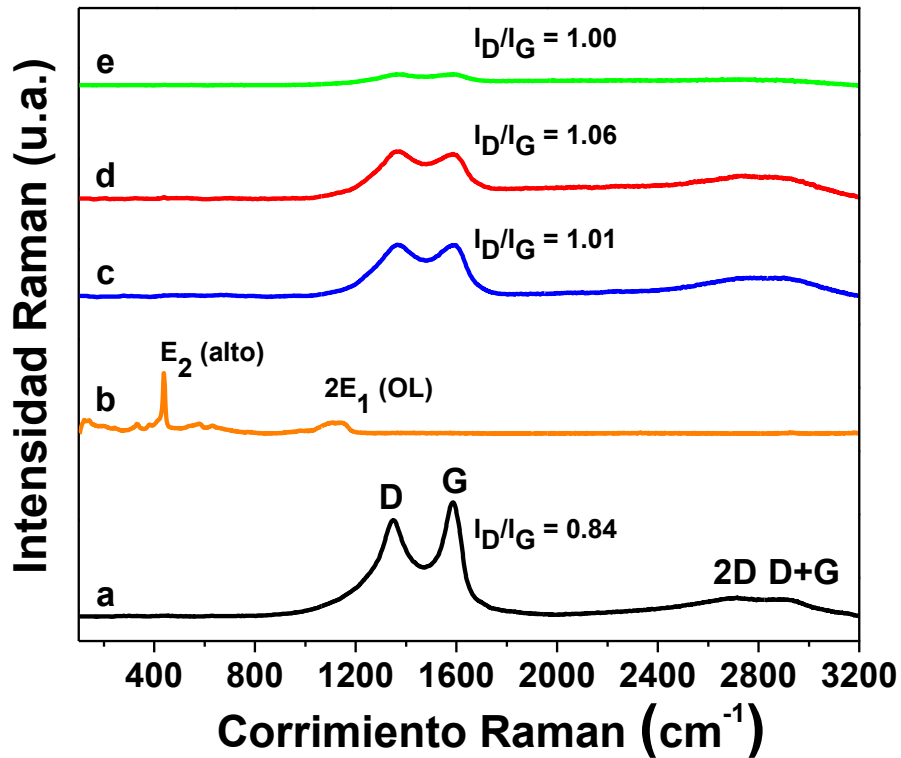


Figura 6.33. Espectros Raman del OGR (negro), ZnO (naranja) y de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (azul), 30 KV (rojo) y 40 KV (verde).

Conociendo que la relación de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G) indica la extensión de los defectos estructurales en los materiales de grafeno [221,222] y además nos permite comparar el grado de cristalinidad del OGR en cada nanoestructura de ZnO-OGR obtenida [226]. Los valores de las relaciones (I_D/I_G) en los espectros Raman para las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas a partir de semillas preparadas por electrospinnig con diferentes voltajes de hilado fueron mayores que el valor obtenido para el OGR (0.84). Los valores encontrados de I_D/I_G fueron 1.01, 1.06 and 1.00 para las muestras ZG20, ZG30 and ZG40,

respectivamente. El incremento de I_D/I_G de las nanoestructuras de ZnO-OGR preparadas con diferentes cantidades de OGR, indica el aumento del desorden (o defectos) en la estructura del OGR debido a la presencia del ZnO en las nanoestructuras y al tratamiento hidrotérmal empleado en la síntesis [227,228].

Tanto los espectros Raman de las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas a partir de semillas de ZnO-OGR obtenidas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes cantidades de OGR (Figura 6.32) así como de las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas a partir de semillas de ZnO-OGR obtenidas por electrospinning utilizando distintos voltajes de hilado (Figura 6.33), muestran un desplazamiento al azul (*blue-shift*), que evidencia la formación del enlace C-O-Zn [227]. La formación de este enlace fue determinada para cada nanoestructura de ZnO-OGR a partir de sus respectivos difractogramas y discutida en la sección 6.3.2. Por lo tanto, los resultados de los espectros de Raman combinados con los resultados por DRX verifican la existencia del OGR y ZnO en todas las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas mediante el tratamiento hidrotérmico de semillas fabricadas por electrospinning, utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de hilado aplicado).

6.3.4 Caracterización Óptica.

En esta sección, mediante espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) fueron analizadas las propiedades fotofísicas de las nanoestructuras ZnO-OGR fabricadas utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado). Además, la técnica de fotoluminiscencia permitirá investigar el proceso de separación de pares electrón-hueco (e^-/h^+) y obtener información sobre los defectos de la superficie, las vacantes de oxígeno, etc., de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas. Los espectros de fotoluminiscencia fueron recolectados en el rango de 350-950 nm. empleando un microscopio Raman, Renishaw inVia, excitado por un láser Helio-Cadmio (He-Cd) de 325 nm. La abreviación u.a. en los gráficos representa unidades arbitrarias.

a) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning: Variación de la cantidad de OGR.

En general, el espectro de fotoluminiscencia del ZnO se divide en dos partes, específicamente una banda de emisión UV o borde de banda cercano y una banda de emisión visible o banda de emisión de nivel profundo [229]. La emisión UV resulta de la recombinación de los electrones-huecos, mientras que la emisión visible surge debido a defectos como el oxígeno o las vacantes de zinc [229]. La Figura 6.34a muestra los espectros de fotoluminiscencia para el ZnO puro y para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de capas de semillas fabricadas por electrospinning con diferentes cantidades de OGR en la solución de hilado. Mientras que la Figura 6.34b muestra los espectros de fotoluminiscencia ampliados de las nanoestructuras de ZnO-OGR en el rango de 370-400 nm. De la Figura 6.34a se encontró que todas las muestras presentan la misma forma de emisión, con tres principales picos característicos a aproximadamente 385, 600 y 760 nm. La banda de emisión UV alrededor de 385 nm, Figura 6.34b, se atribuye a la emisión del *band-gap* del ZnO [230]. Además, de la figura mencionada se observa que los espectros obtenidos para las nanoestructuras de ZnO-OGR presentan corrimientos al azul (disminución de la longitud de onda) en comparación con el espectro para el ZnO. Estos corrimientos según lo demostrado por *Jayalakshmi y col.* [231] se deben a la presencia del óxido de grafeno reducido en las nanoestructuras fabricadas. El pico de emisión amplio centrado en ~600 nm (Figura 6.34a), se produce debido a los defectos estructurales/intrínsecos e impurezas en las nanoestructuras de ZnO-OGR [232,233]. Es bien sabido que estos estados de defecto y los defectos de superficie en las nanoestructuras de ZnO actúan como centros de captura de electrones, afectando la eficiencia de luminiscencia de las nanoestructuras fabricadas [231]. Finalmente, la emisión en la región del infrarrojo cercano a ~760 nm (Figura 6.34a) es atribuido al segundo orden del pico de *band-gap* [234].

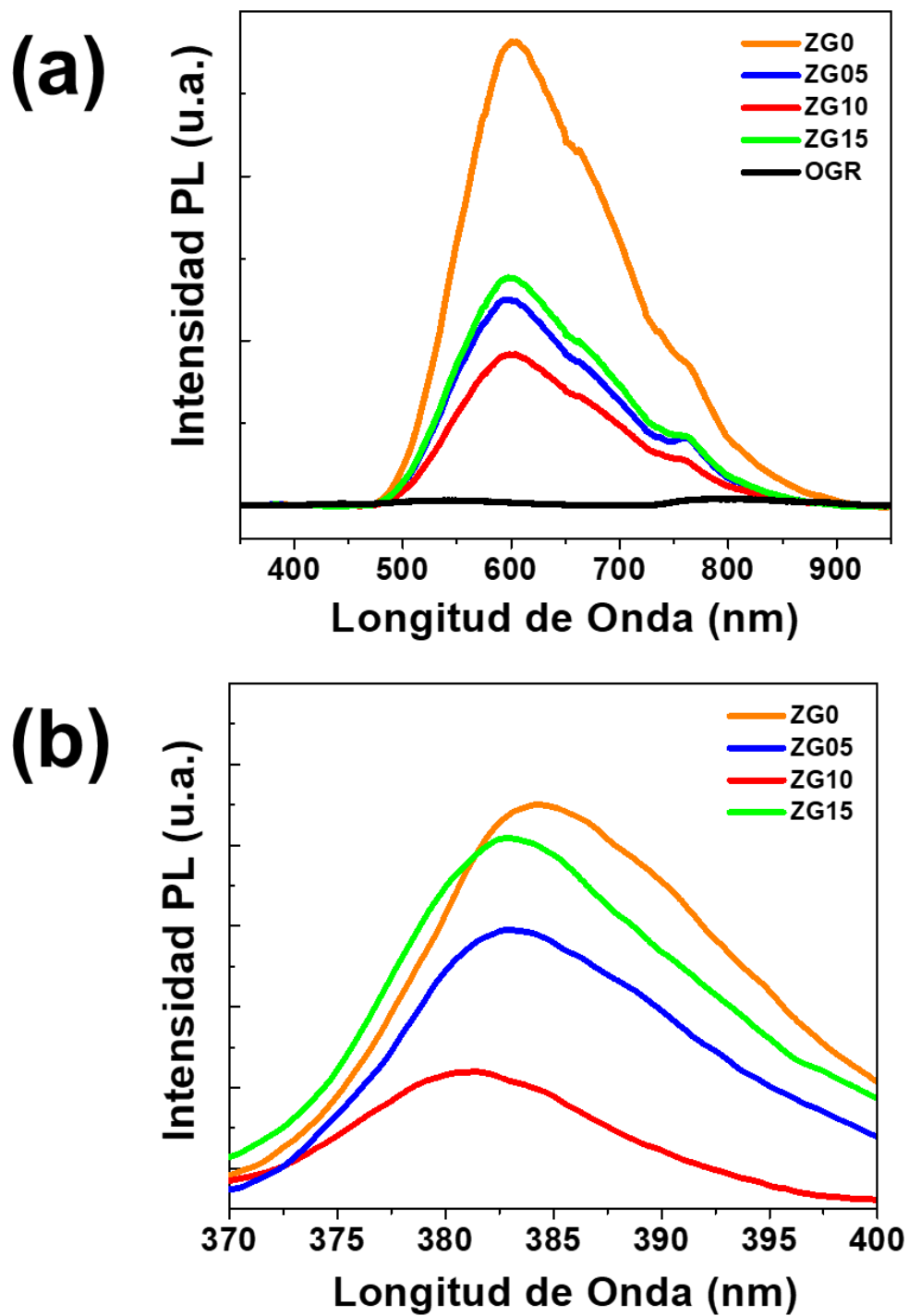


Figura 6.34. (a) Espectros de Fotoluminiscencia y (b) comparación del pico a 380 nm para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: 0 mL (naranja), 0.5 mL (azul), 1.0 mL (rojo) y 1.5 mL (verde).

La presencia del OGR en las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas a partir de capas de semillas fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con

diferentes cantidades de OGR modifica significativamente la emisión del espectro de fotoluminiscencia para el ZnO, tal como se puede observar en la Figura 6.34. Adicionalmente, las intensidades de los picos de emisión para las nanoestructuras de ZnO-OGR disminuyen en el siguiente orden $I_{ZG0} > I_{ZG15} > I_{ZG05} > I_{ZG10}$. Este cambio se atribuye a dos razones: (i) La disminución de los diámetros de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas (ver Figura 6.22), causada por la presencia del OGR en ellas [235-237] y (ii) la mejora de la transferencia de carga en la interfaz, la cual genera una reducción de la recombinación de pares de electrones-huecos en las nanoestructuras de ZnO-OGR [230,232,234]. El grafeno es un buen receptor de electrones, y el ZnO un buen donante de electrones [238]. Por lo tanto, el grafeno aceptará el electrón fotogenerado promoviendo la transferencia electrónica interfacial desde el ZnO, debilitando de esta manera los picos de emisión [238]. Los picos de emisión más débiles indican que las nanoestructuras de ZnO-OGR pueden retardar efectivamente la tasa de recombinación de pares de electrón-hueco fotogenerados. Sin embargo, de la Figura 6.34b, un alto contenido de OGR (1.5 ml) puede actuar como centro de recombinación en lugar de proporcionar una vía de electrones a la superficie [239], lo cual queda en evidencia en la ligera disminución en la intensidad de fotoluminiscencia de la muestra ZG15, la cual es menor comparada con la obtenida para ZG0. pero mayor en comparación con las otras dos nanoestructuras de ZnO-OGR, ZG05 y ZG10 (Figura 6.34b).

Una mayor intensidad de PL indica una mayor tasa de recombinación de pares de electrones-huecos fotoinducidos y viceversa. *Pronin y col.* informaron una fuerte relación entre la intensidad de PL y la eficiencia fotocatalítica [151]. Por lo general, el fotocatalizador con menor intensidad de PL muestra una mayor eficacia fotocatalítica. Con esta afirmación se espera que las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes cantidades de OGR, sean fotocatalíticamente más eficientes en comparación con la nanoestructura de ZnO fabricada sin presencia de OGR. Siendo la más eficiente la nanoestructura de ZnO-OGR, ZG10. Esto se discutirá más adelante en la sección de la actividad fotocatalítica (sección 6.3.6).

b) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning: Variación de Voltaje de Hilado.

En esta sección, discutiremos la influencia de la variación del voltaje de hilado durante la técnica de electrospinning en los espectros de fotoluminiscencia de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas luego del crecimiento por tratamiento hidrotérmico de capas de semillas de ZnO-OGR obtenidas por electrospinning. La Figura 6.35a muestra los espectros de fotoluminiscencia para el ZnO y las nanoestructuras de ZnO-OGR, crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR, empleando diferentes voltajes de hilado: 20 kV, 30 kV y 40 kV. Mientras que, la Figura 6.35b muestra una ampliación de los espectros PL de las nanoestructuras de ZnO-OGR, en el rango comprendido entre 370-400 nm.

De la Figura 6.35a se encontró que al igual que las nanoestructuras de ZnO-OGR reportadas en la sección 6.3.4a (ver Figura 6.34) las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning empleando diferentes voltajes de hilado presentan la misma silueta en sus espectros de emisión PL. No se pueden observar bandas emisoras significativas en el OGR puro, mientras que tres bandas emisoras a aproximadamente 385, 600 y 760 nm aparecen en las nanoestructuras de ZnO-OGR. La banda de emisión UV alrededor de 385 nm, Figura 6.35b, se atribuye a la recombinación excitónica de un agujero en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción [230,238]. Además, un corrimiento al azul (disminución de la longitud de onda) en la posición de emisión PL para las nanoestructuras de ZnO-OGR es observada en comparación con el espectro para el ZnO. Este fenómeno se debe a la presencia de grafeno reducido, el cual afecta a la estructura del ZnO [231,240]. El pico de emisión amplio centrado en ~600 nm (Figura 6.35a), implica varios estados de defectos, como vacancias de oxígeno y zinc, oxígenos intersticiales, zinc intersticiales y anti-sitios de oxígeno en el ZnO [233,241]. Es bien sabido que estos estados de defecto y los defectos de superficie en las nanoestructuras de ZnO actúan como centros de captura de electrones, afectando la eficiencia de luminiscencia de las nanoestructuras fabricadas [231].

Finalmente, la emisión en la región del infrarrojo cercano a ~760 nm (Figura 6.35a) se atribuye al segundo orden del pico de UV a ~385 nm [234,242].

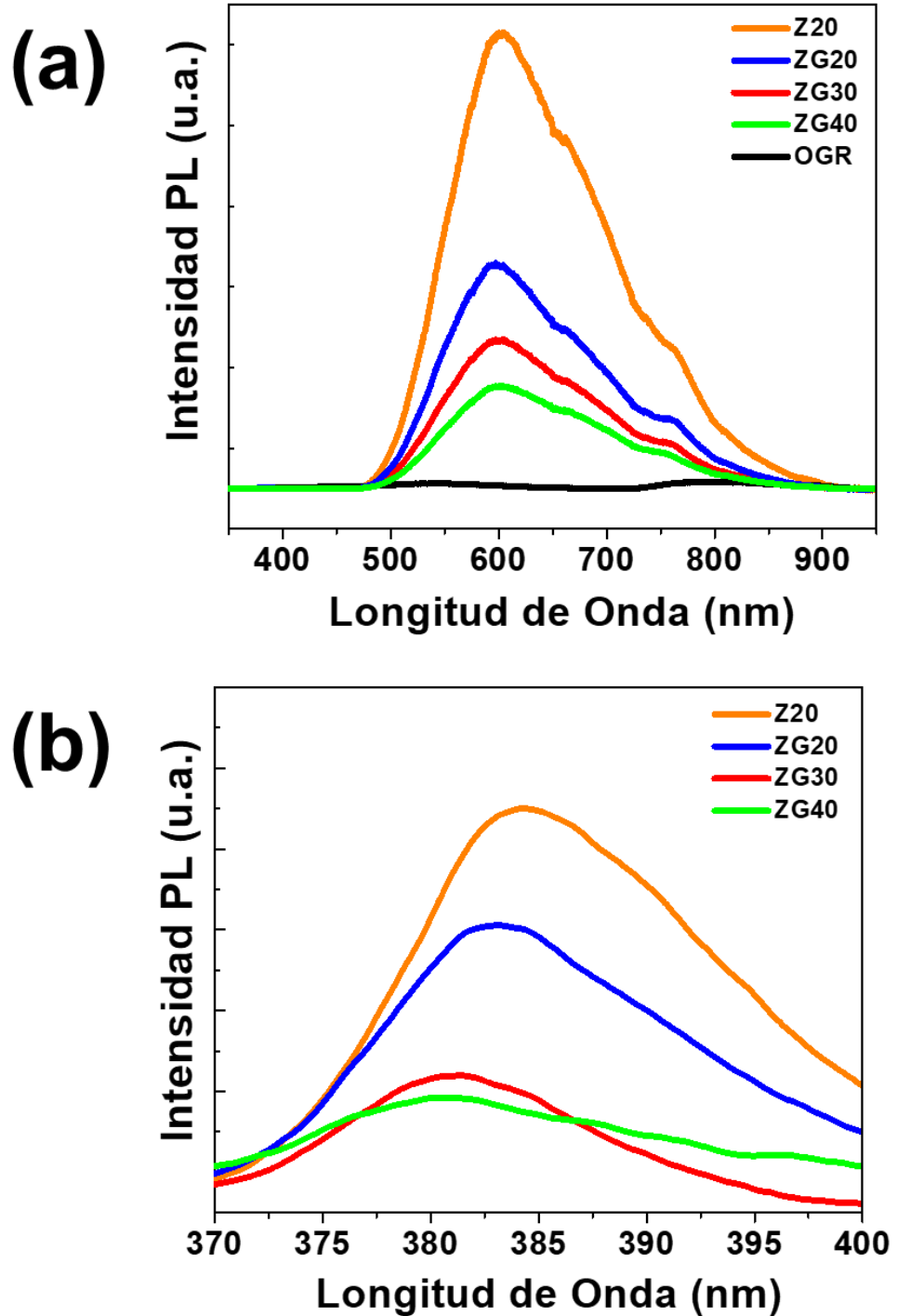


Figura 6.35. (a) Espectros de Fotoluminiscencia y (b) comparación del pico a 380 nm para las nanoestructuras de ZnO (naranja) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (azul), 30 KV (rojo) y 40 KV (verde).

La presencia del OGR y principalmente el uso de distintos voltajes de hilado en la formación de las nanoestructuras de ZnO-OGR modifican significativamente la emisión del espectro de fotoluminiscencia para el ZnO, tal como se puede observar en la Figura 6.35. Adicionalmente, las intensidades de los picos de emisión para las nanoestructuras de ZnO-OGR disminuyen en el siguiente orden $I_{Z20} > I_{ZG20} > I_{ZG30} > I_{ZG40}$. Este cambio se atribuye a dos razones: (i) La disminución de los diámetros de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas (ver Figura 6.25), causada especialmente por la presencia del OGR y la variación del voltaje de hilado [235-237,241] y (ii) la mejora de la transferencia de carga en la interfaz, la cual genera una reducción de la recombinación de pares de electrones-huecos en las nanoestructuras de ZnO-OGR [230,232,234]. El grafeno es un buen receptor de electrones, y el ZnO un buen donante de electrones [238]. Por lo tanto, el grafeno aceptará el electrón fotogenerado promoviendo la transferencia electrónica interfacial desde el ZnO, debilitando de esta manera los picos de emisión [238]. Los picos de emisión más débiles indican que las nanoestructuras de ZnO-OGR pueden retardar efectivamente la tasa de recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados.

Cuando el voltaje de preparación de las nanoestructuras de ZnO-OGR aumenta, la intensidad del espectro de fotoluminiscencia se reduce significativamente bajo la luz ultravioleta o visible, lo que indica una disminución en la tasa de recombinación de electrones y huecos. La baja tasa de recombinación significa un alto rendimiento de separación de electrones, lo que puede mejorar la capacidad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO-OGR [243]. En base a esta afirmación se espera que las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas fabricadas por electrospinning empleando diferentes voltajes de hilado, sean fotocatalíticamente más eficientes en comparación con la nanoestructura de ZnO. Siendo la más eficiente la nanoestructura de ZnO-OGR, ZG40, preparada con un voltaje de 40kV. Esto se discutirá más adelante en la sección de la actividad fotocatalítica (sección 6.3.6).

6.3.5 Caracterización Superficial

La composición química superficial para las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas por el crecimiento hidrotérmico de semillas de ZnO-OGR fabricadas por electrospinning utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado), se realizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos (XPS). Los experimentos por XPS se realizaron mediante un instrumento Physical Electronics VersaProbe II equipado con una fuente de rayos X monocromática Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.7$ eV) y un analizador hemisférico concéntrico. La neutralización de carga se realizó utilizando electrones de baja energía (<5 eV) e iones de argón. El eje de energía de ligadura se calibró utilizando cobre (Cu) limpiado por pulverización (Cu $2p_{3/2} = 932.62$ eV, Cu $3p_{3/2} = 75.1$ eV) y láminas de oro (Au, Au $4f_{7/2} = 83.96$ eV). Los picos se cargaron con referencia a la banda CH_x en el espectro de carbono 1s a 284.8 eV. La abreviación u.a. en los gráficos representa unidades arbitrarias.

a) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning: Variación de la cantidad de OGR

En un principio, con el fin de investigar la composición química superficial del óxido de grafeno reducido (OGR) comercial empleado para la fabricación de las nanoestructuras de ZnO-OGR, un análisis mediante XPS fue realizado. La Figura 6.36 muestra el espectro general obtenido por XPS para el OGR, donde se identificaron los picos característicos de los elementos que constituyen el material. Es así que los elementos encontrados fueron: carbono (C1s, pico a 284.5 eV), oxígeno (O1s, pico a 531.7 eV), azufre (S2p, pico a 167.7 eV y S2s, pico a 231.7 eV) y sodio (Na2s, pico a 63.7 eV y Na1s pico a 1071.7 eV). Adicionalmente se encontraron picos correspondientes a las transiciones de Auger KLL para el sodio, carbono y oxígeno en 497.3 eV, 977.3 eV y 1226.9 eV, respectivamente. La presencia de los elementos azufre y sodio se debe a que el OGR utilizado en este estudio fue estabilizado con poli (4-estireno sulfonato de sodio) durante su producción [244], asimismo la diferencia de intensidades entre los picos de S2p y Na2s y los picos de C1s y O1s representan una baja concentración de estos dos elementos en la muestra de OGR.

Tabla 6.9. Posiciones máximas generales y contribuciones porcentuales de varias emisiones para C1s y O1s correspondientes al OGR.

Elementos	Componente	Posición (eV)	Porcentaje (%)
C1s	Defectos	283.2	0.42
	C=C	284.7	57.63
	C-O/C-S/C-OH	285.1	26.22
	C=O	285.7	11.77
	O-C=OH	290.0	1.74
	$\pi-\pi^*$	291.3	2.21
O1s	C=O	529.9	1.14
	C-OH y/o C-O-C	531.7	69.41
	O=(C-OH) y/o SO _x	533.0	14.91
	Na KLL	536.3	14.53

Por otro lado, los espectros de alta resolución para los niveles de núcleo en C1s y O1s son mostrados en la Figura 6.36b y Figura 6.36c, respectivamente. En el espectro para C1s (Figura 6.36b), el cual fue deconvolucionado utilizando funciones Gaussianas, 6 picos pudieron ser discernidos. El pico a 283.2 eV se atribuye a los carbonos que son los vecinos más cercanos de los defectos de vacantes de grafeno [245]. El pico a 284.7 eV indica principalmente la presencia del enlace C=C con hibridación sp^2 [246,247]. Además, el pico centrado a 285.1 eV corresponden a grupos hidroxilo (C-OH), epóxido (C-O) y al enlace C-S [247,248]. Otros dos picos centrados en 285.7 eV y 290.0 eV corresponden a grupos carbonilo (C=O) y grupos carboxilo (O-C=OH), respectivamente [249,250]. Finalmente, el pico ($\pi-\pi^*$) a 291.3 eV debido al satélite *shake-up*, característico de la estructura aromática del carbono, aparece debió a el calentamiento a altas temperaturas mayores o iguales a 400°C del OGR [251]. Asimismo, el espectro para O1s (Figura 6.36c), ajustado a funciones gaussianas, produce 4 picos principales alrededor de 529.9, 531.7, 533.0 y 536.3 eV asignados, respectivamente, a los grupos C=O [252], a los grupos del plano basal (C-O-C) y/o fenólicos (C-OH) [245,253], a los grupos carboxílicos (COOH) y/o SO_x [245,253] y a la contribución de la transición de Auger para el sodio [254], ya que como fue mencionado anteriormente, el OGR empleado en este trabajo cuenta con la presencia de los elementos sodio y azufre, debido a su estabilización con poli (4-

estireno sulfonato de sodio). Las posiciones máximas generales obtenidas de los ajustes y las contribuciones porcentuales de varias emisiones para C1s y O1s son tabuladas en la Tabla 6.9.

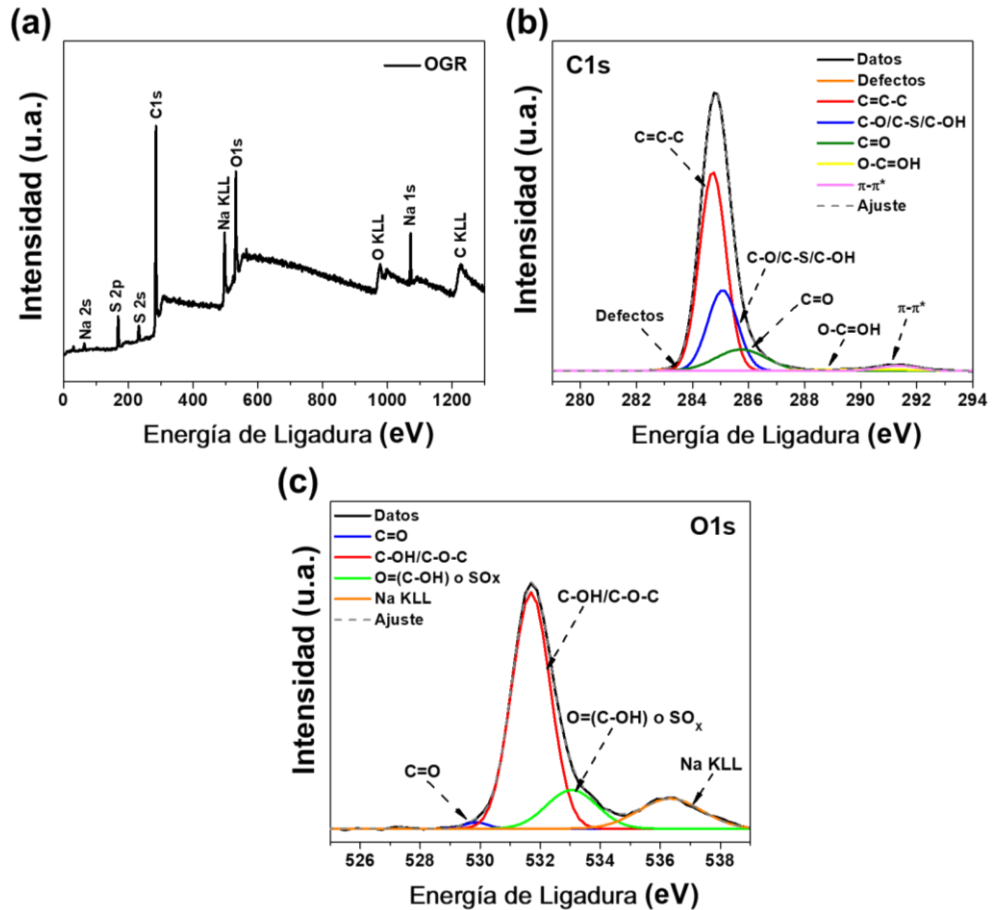


Figura 6.36. Espectros XPS para el óxido de grafeno reducido: (a) Espectro general, (b) C1s y (c) O1s. Las líneas de trazos indican el ajuste para cada espectro.

Ahora, conociendo la composición química superficial del OGR utilizado en este trabajo, realizaremos análogamente el análisis mediante XPS de las nanoestructuras de zinc-óxido de grafeno reducido (ZnO-OGR) crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR. La Figura 6.37 muestra los espectros generales obtenidos por XPS para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de capas de semillas fabricadas por electrospinning con diferentes cantidades de OGR en la solución de hilado. Basados en la Figura 6.37, se puede observar la presencia de los elementos Zinc (Zn), Oxígeno (O) y Carbono (C). Esto sugiere la presencia del OGR en la superficie de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas, mientras que en el espectro del ZnO, solo

proviene de la contaminación del entorno de prueba. Las posiciones de los picos principales (C1s, O1s y Zn2p) encontrados en los espectros generales para las diferentes nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas son mostradas en la Tabla 6.10. Los resultados obtenidos de la Tabla 6.10 muestran corrimientos para los picos obtenidos (C1s, O1s y Zn2p) de las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas en comparación con la nanoestructura de ZnO sin presencia de OGR (ZG0). Un corrimiento hacia mayores energías para los picos C1s y Zn2p es observado, mientras que un desplazamiento a menores energías es obtenido para el pico O1s, estos corrimientos son atribuidos a la presencia del óxido de grafeno reducido en las nanoestructuras de ZnO-OGR [255].

Tabla 6.10. Posiciones de los picos C1s, O1s y Zn2p para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR

Muestras	Posiciones de los Picos (eV)		
	C 1s	O 1s	Zn 2p
ZG0	284.63	530.23	1020.63
ZG05	284.76	529.56	1020.76
ZG10	284.73	529.53	1020.73
ZG15	284.82	529.62	1020.82

Por otro lado, los espectros de alta resolución para los niveles de núcleo de Zn2p, C1s y O1s de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR son mostradas en las Figuras 6.38, 6.39 y 6.40, respectivamente. Los espectros para Zn2p (Figura 6.38), revelan picos correspondientes al estado Zn2p_{3/2} para todas las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas, demostrando claramente que las especies de zinc están en su estado de oxidación normal de Zn²⁺ en el ZnO [256]. Adicionalmente, los picos Zn2p_{3/2} luego del ajuste a una función gaussiana (línea negra de trazos en la Figura 6.38) para las nanoestructuras ZG0, ZG05, ZG10 y ZG15, se encuentran centrados en 1021.23, 1021.22, 1021.39 y 1021.34 eV respectivamente. Demostrando que la presencia del OGR en las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR generan un desplazamiento en la región

Zn2p en comparación con el ZnO puro, reflejando así una fuerte interacción entre el ZnO y el óxido de grafeno reducido [255,256].

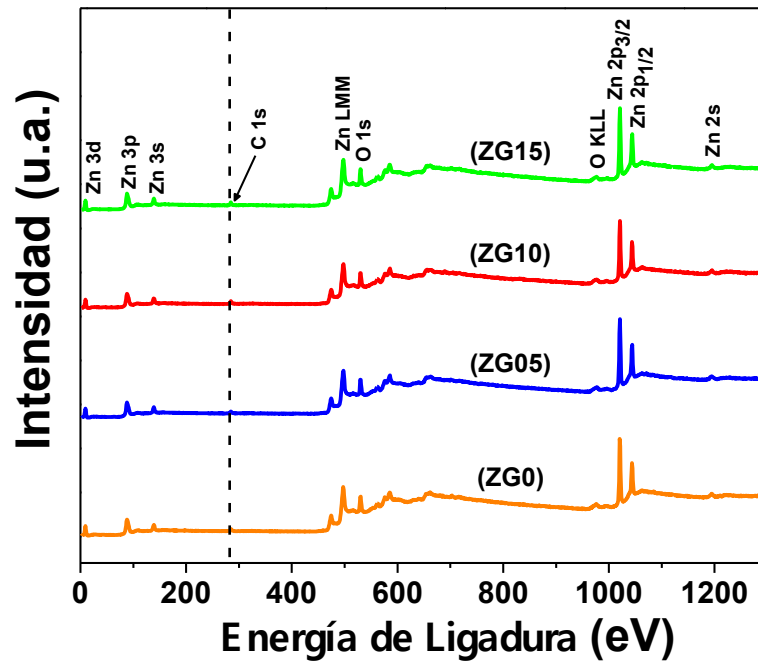


Figura 6.37. Espectros XPS generales para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: 0 mL (naranja), 0.5 mL (azul), 1.0 mL (rojo) y 1.5 mL (verde).

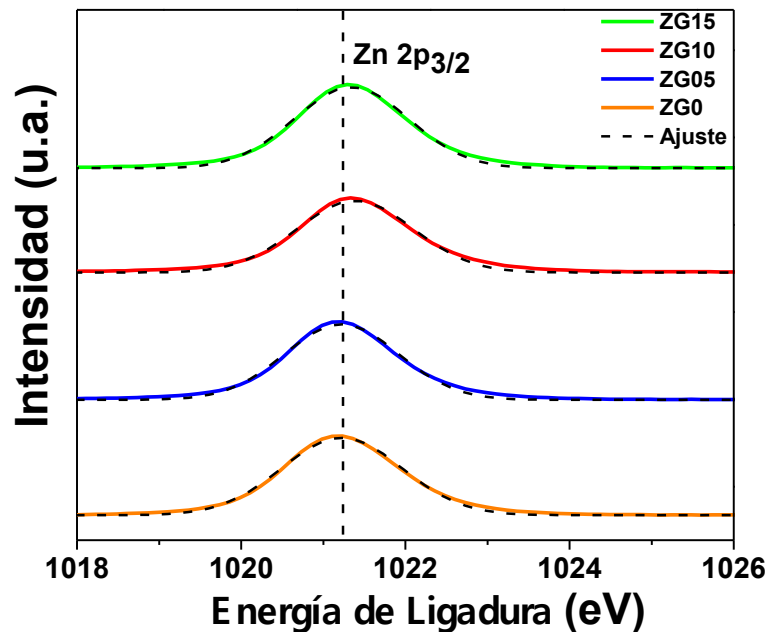


Figura 6.38. Espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución correspondientes a los niveles de núcleo de Zn2p para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR. Las líneas de trazos indican el ajuste para cada espectro.

Los espectros para C1s de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR fueron deconvolucionados utilizando funciones Gaussianas (Figura 6.39). La Figura 6.39 revela la presencia de 6 picos principales, los cuales corresponden respectivamente: al enlace entre C-O-Zn (línea naranja) [255], al enlace C=C con hibridación sp^2 (línea roja), a los grupos funcionales hidroxilo y epóxido (C-OH y C-O, línea azul), a los grupos funcionales carbonilo (C=O, línea verde), a los grupos funcionales carboxilo (O-C=OH, línea amarilla) [257-259] y al pico satélite *shake-up* debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ en anillos aromáticos (línea fucsia) [260]. La presencia de los picos debido a los grupos funcionales nos permite afirmar la presencia de OGR en nuestras nanoestructuras obtenidas, mientras que el enlace C-O-Zn formado en la interfaz de ZnO y OGR, son beneficiosos para la formación de una unión estable y un contacto cercano entre estos dos materiales. Por otro lado, los picos correspondientes a los grupos funcionales carboxilo y a las transiciones $\pi-\pi^*$ no son observados en el espectro para C1s de la nanoestructura ZGO (Figura 6.39a), es decir, la nanoestructura sin OGR en la solución de hilado.

Las posiciones máximas y contribuciones porcentuales de los diferentes picos obtenidos luego de la deconvolución del C1s para las diferentes nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR son mostradas en la Tabla 6.11. Donde de la tabla se puede observar que todos los centros de los picos obtenidos para las nanoestructuras de ZnO-OGR presentan ligeros cambios de posición a mayores o menores energías de ligadura en comparación con la nanoestructura de ZnO, debido a la presencia del OGR en las nanoestructuras de ZnO-OGR, como fue mencionado anteriormente.

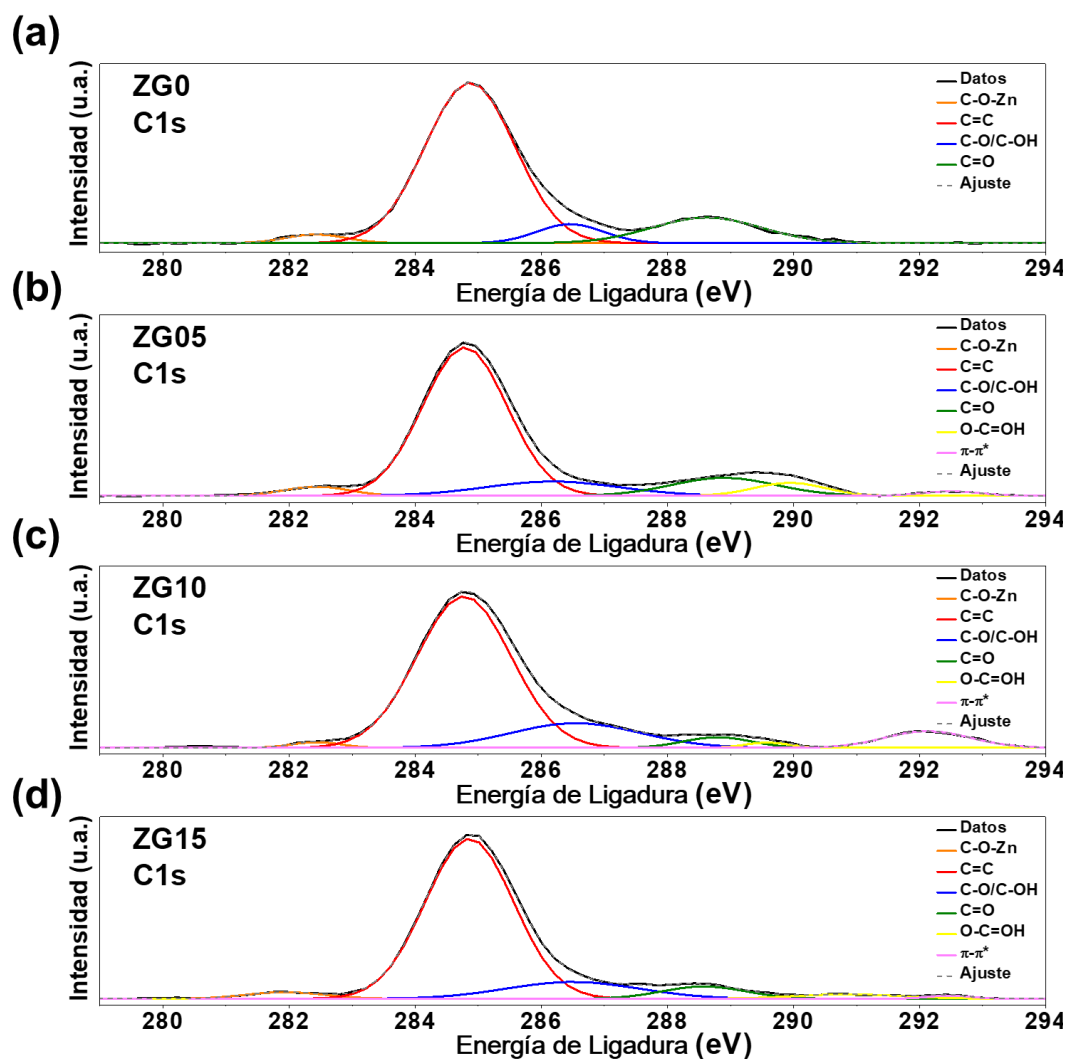


Figura 6.39. Espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución para los niveles de núcleo de C1s correspondientes a las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: (a) 0 mL, (b) 0.5 mL, (c) 1.0 mL y (d) 1.5 mL. Las líneas de trazos indican el ajuste para cada espectro.

Tabla 6.11. Posiciones máximas generales y contribuciones porcentuales de las emisiones para C1s de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR

Muestras	C1s					
	Posición (eV)/Porcentaje (%)					
	C-O-Zn	C=C	C-O/C-OH	C=O	O-C=OH	$\pi-\pi^*$
ZG0	282.42/2.72	284.87/75.96	286.46/6.60	288.62/14.72	---	---
ZG05	282.44/3.25	284.79/69.57	286.18/10.48	288.89/10.31	289.94/5.02	292.50/1.37
ZG10	282.43/1.39	284.77/70.91	286.55/15.85	288.79/3.58	289.59/1.18	292.13/7.09
ZG15	281.94/2.81	284.86/76.36	286.50/11.99	288.58/5.55	290.86/2.57	292.47/0.72

Los espectros para O1s de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR (Figura 6.40), ajustados a funciones gaussianas, producen 4 picos centrados aproximadamente a las siguientes energías de ligadura 530.0, 531.0, 534.0 y 537.0 eV, etiquetados como O₁, O₂, O₃ y O₄, respectivamente. Estas energías están asociadas respectivamente con la especie O²⁻ en la estructura hexagonal wurtzita del ZnO (línea roja) [261], los oxígenos vacantes o defectos (línea azul) [262], los oxígenos quimiadsorbidos (línea verde) [263] y la presencia del enlace O-C=O (línea amarilla) [264] en las nanoestructuras de ZnO-OGR. Las posiciones máximas y contribuciones porcentuales de los diferentes picos obtenidos luego de la deconvolución del O1s para las diferentes nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR son mostradas en la Tabla 6.12. De la tabla se puede observar que los centros de los picos obtenidos para las nanoestructuras de ZnO-OGR presentan ligeros corrimientos a mayores o menores energías de ligadura en comparación con la nanoestructura base de ZnO, debido a la presencia del OGR en las nanoestructuras como fue mencionado anteriormente. Además, la presencia del OGR con el ZnO, genera una reducción de los O₂ debido a la oxidación de ZnO por el OGR electronegativo con el aumento de la funcionalidad de especies de oxígeno quimiadsorbidos [265].

Tabla 6.12. Posiciones máximas generales y contribuciones porcentuales de las emisiones para O1s de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR

Muestras	O1s			
	Posición (eV)/Porcentaje (%)			
	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
ZG0	529.81/47.39	530.98/50.41	534.27/1.06	537.21/1.14
ZG05	529.87/52.34	531.25/44.02	533.65/2.04	536.55/1.61
ZG10	530.00/48.20	531.14/49.04	534.04/1.99	537.54/0.77
ZG15	529.96/58.15	531.24/38.94	533.46/1.27	535.41/1.64

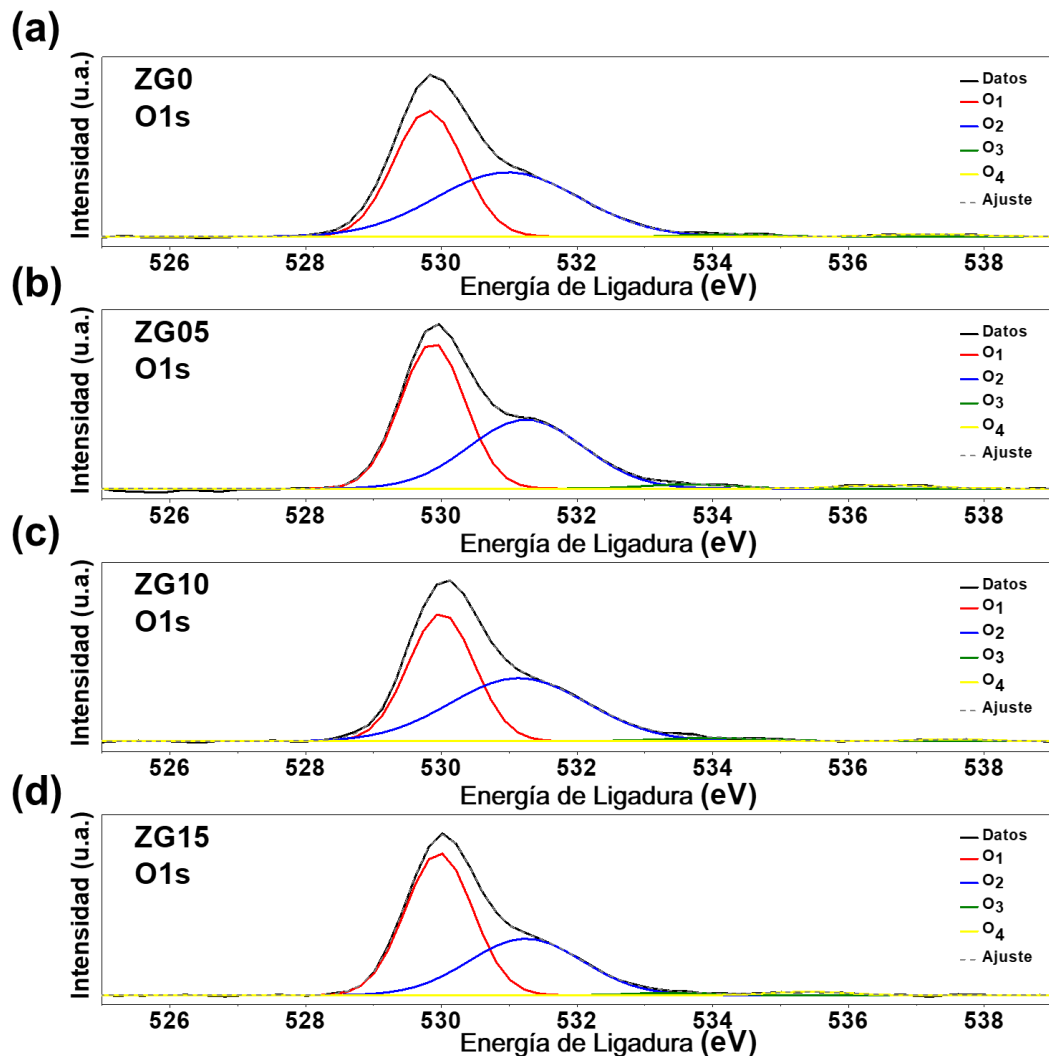


Figura 6.40. Espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución para los niveles de núcleo de O1s correspondientes a las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: (a) 0 mL, (b) 0.5 mL, (c) 1.0 mL y (d) 1.5 mL. Las líneas de trazos indican el ajuste para cada espectro.

b) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning: Variación de Voltaje de Hilado.

En esta sección, analizaremos mediante XPS la influencia de la variación del voltaje de hilado durante la técnica de electrospinning en las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas luego del crecimiento hidrotérmico de capas de semillas de ZnO-OGR obtenidas por electrospinning. La Figura 6.41 muestra los espectros generales obtenidos por XPS para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas preparadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR, utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 kV, 30 kV y 40 kV.

Apoyados en la Figura 6.41, se puede observar la presencia de los elementos Zinc (Zn), Oxígeno (O) y Carbono (C), indicando así la presencia del OGR en la superficie de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas, mientras que en el espectro del ZnO, solo proviene de la contaminación del entorno de prueba. Las posiciones de los picos principales (C1s, O1s y Zn2p) encontrados en los espectros generales para las diferentes nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas utilizando diferentes voltajes de hilado son mostradas en la Tabla 6.13. Los resultados obtenidos revelan desplazamientos a menores energías de ligadura para los picos C1s, O1s y Zn2p de las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas en comparación con la nanoestructura de ZnO sin presencia de OGR (Z20). Estos desplazamientos son atribuidos al aumento del voltaje de hilado empleado y a la interacción entre el óxido de grafeno reducido y el ZnO en las nanoestructuras de ZnO-OGR [266]. Sin embargo, no se observa un desplazamiento perceptible entre los centros de los picos obtenidos para las nanoestructuras ZG20, ZG30 y ZG40.

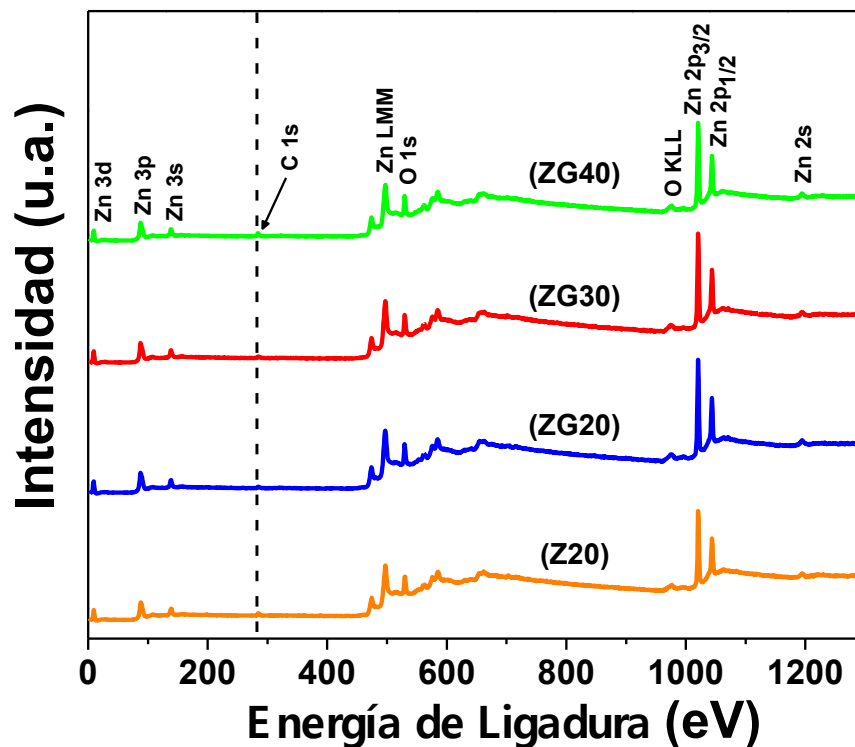


Figura 6.41. Espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución para los niveles de núcleo de Zn2p correspondientes a las nanoestructuras de ZnO (naranja) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (azul), 30 KV (rojo) y 40 KV (verde).

Tabla 6.13. Posiciones de los picos C1s, O1s y Zn2p para las nanoestructuras de ZnO y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado.

Muestras	Posiciones de los Picos (eV)		
	C 1s	O 1s	Zn 2p
Z20	284.63	530.23	1020.63
ZG20	284.53	529.33	1020.53
ZG30	284.53	529.33	1020.53
ZG40	284.53	529.33	1020.53

Por otro lado, los espectros de alta resolución para los niveles de núcleo de Zn2p, C1s y O1s de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR, utilizando diferentes voltajes de hilado son mostradas en las Figuras 6.22, 6.23, 6.24, respectivamente.

Los espectros para Zn2p (Figura 6.42), revelan picos correspondientes al estado Zn2p_{3/2} para todas las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas, demostrando claramente que las especies de zinc están en su estado de oxidación normal de Zn²⁺ en el ZnO [267]. Adicionalmente, los centros de los picos Zn2p_{3/2} obtenidos luego del ajuste a una función gaussiana (línea negra de trazos en la Figura 6.42) se encuentran en 1021.226, 1021.014, 1021.046 y 1021.053 eV para las nanoestructuras Z20, ZG20, ZG30 y ZG40, respectivamente. Desplazamientos hacia menores energías de ligadura son observados para las nanoestructuras de ZnO-OGR en comparación con la nanoestructura de ZnO, donde este desplazamiento disminuye a medida que aumentos el voltaje de hilado. Esto confirma que el estado químico de los iones Zn²⁺ en las nanoestructuras de ZnO-OGR se ve influenciada tanto por la presencia de las hojas de OGR y por el voltaje de hilado durante la técnica de electrospinning.

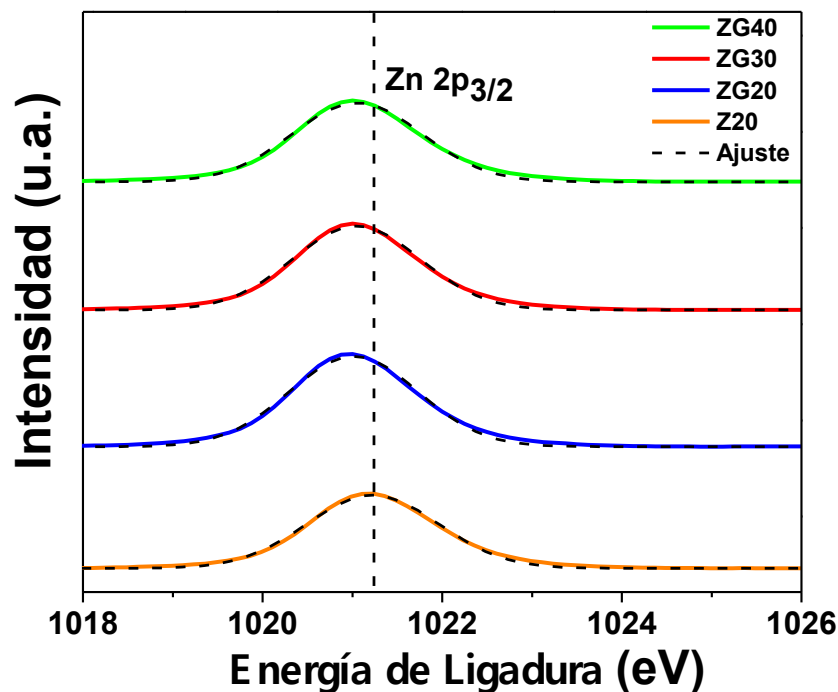


Figura 6.42. Espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución para los niveles de núcleo de Zn2p correspondientes a las nanoestructuras de ZnO (naranja) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (azul), 30 KV (rojo) y 40 KV (verde). Las líneas de trazos indican el ajuste para cada espectro.

Los espectros para C1s de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR, utilizando diferentes voltajes de hilado, fueron deconvolucionados en 5 picos gaussianos (Figura 6.43), los cuales corresponden respectivamente: al enlace entre C-O-Zn (línea naranja) [255], a los átomos de carbono sp^2 no oxigenados (C=C, línea roja), a los grupos funcionales hidroxilo y epóxido (C-OH y C-O, línea azul), a los grupos funcionales carbonilo (C=O, línea verde) y a los grupos funcionales carboxilo (O-C=OH, línea amarilla) [257-259]. La presencia de los picos debido a los grupos funcionales nos permite afirmar la presencia de OGR en nuestras nanoestructuras obtenidas, mientras que el enlace C-O-Zn formado en la interfaz de ZnO y OGR, son beneficiosos para la formación de una unión estable y un contacto cercano entre estos dos materiales. Las posiciones máximas y contribuciones porcentuales de los diferentes picos obtenidos luego de la deconvolución del C1s para las diferentes nanoestructuras de ZnO y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando

diferentes voltajes de hilado son mostradas en la Tabla 6.14. Por otro lado, los picos correspondientes a los grupos funcionales carboxilo no son observados en el espectro para C1s de la nanoestructura Z20 (Figura 6.43a), es decir, la nanoestructura de ZnO. Además, de la tabla se puede observar que todos los centros de los picos obtenidos para las nanoestructuras de ZnO-OGR presentan ligeros desplazamientos a mayores o menores energía de ligadura, en comparación con la nanoestructura de ZnO, debido a la presencia del OGR y a los diferentes voltajes aplicados en las nanoestructuras de ZnO-OGR, como fue mencionado anteriormente.

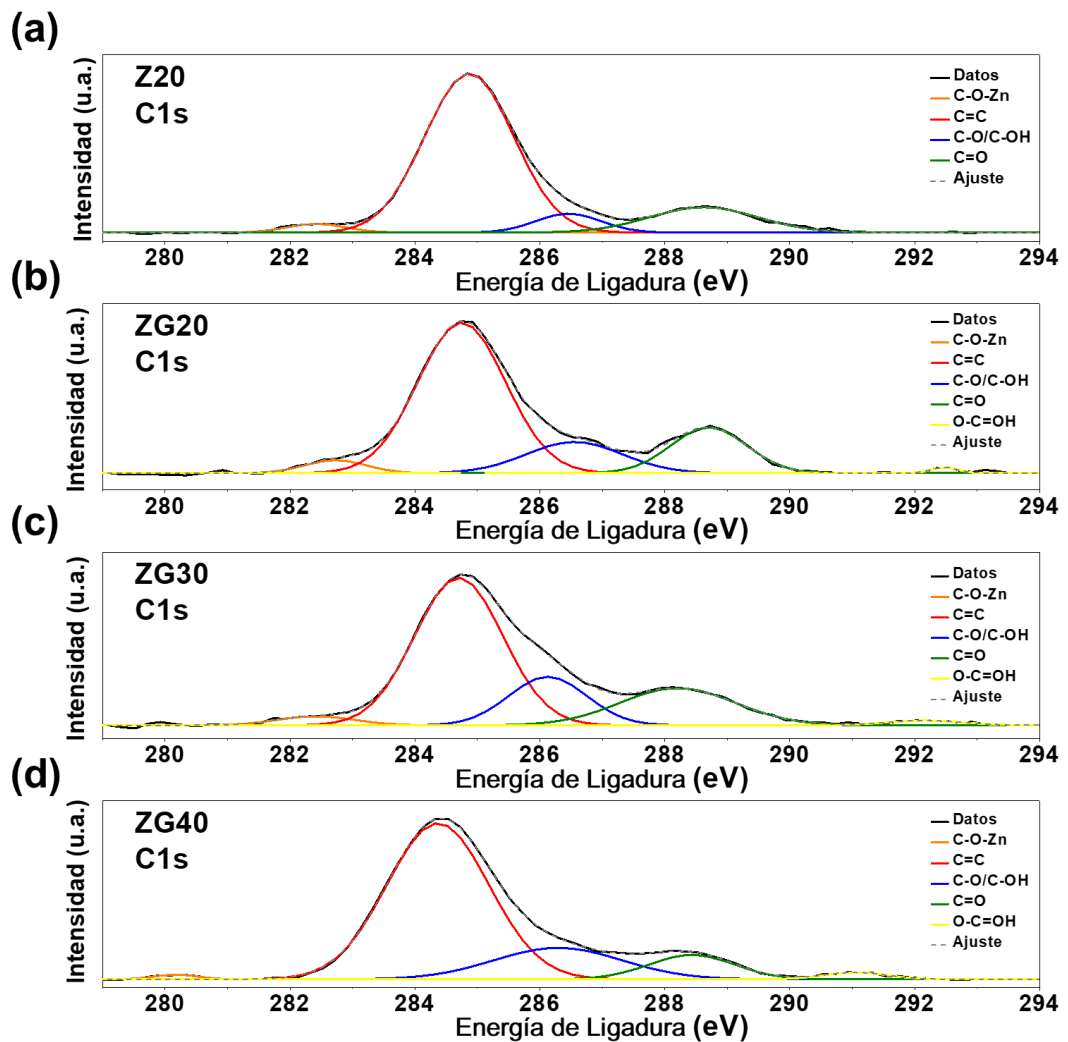


Figura 6.43. Espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución para los niveles de núcleo de C1s correspondientes a las nanoestructuras de ZnO (a) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (b), 30 KV (c) y 40 KV (d). Las líneas de trazos indican el ajuste para cada espectro.

Tabla 6.14. Posiciones máximas generales y contribuciones porcentuales de las emisiones para C1s de las nanoestructuras de ZnO y ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado.

Muestras	C1s					
	Posición (eV)/Porcentaje (%)					
	C-O-Zn	C=C	C-O/C-OH	C=O	O-C=OH	$\pi-\pi^*$
Z20	282.42/2.72	284.87/75.96	286.46/6.60	288.62/14.72	---	---
ZG20	282.73/3.77	284.75/64.24	286.55/14.49	288.70/16.79	292.48/0.71	---
ZG30	282.41/3.13	284.70/58.79	286.13/17.09	288.21/19.35	292.16/1.63	---
ZG40	280.17/0.87	284.37/70.28	286.29/17.75	288.43/9.20	291.05/1.88	---

Los espectros para O1s de las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR, utilizando diferentes voltajes de hilado, fueron deconvolucionados en 4 picos gaussianos (Figura 6.44), centrados aproximadamente a las siguientes energías de ligadura 530.0, 531.0, 534.0 y 537.0 eV, etiquetados como O₁, O₂, O₃ y O₄, respectivamente. Estas energías están asociadas respectivamente con la especie O²⁻ en la estructura hexagonal wurtzita del ZnO (línea roja) [261], los oxígenos vacantes o defectos (línea azul) [229], los oxígenos quimiadsorbidos (línea verde) [263] y la presencia del enlace O-C=O (línea amarilla) [264,268] en las nanoestructuras de ZnO-OGR. Las posiciones máximas y contribuciones porcentuales de los diferentes picos obtenidos luego de la deconvolución del O1s para las diferentes nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR, utilizando diferentes voltajes de hilado son mostradas en la Tabla 6.15. De la tabla se puede observar que todos los picos obtenidos para las nanoestructuras de ZnO-OGR presentan ligeros desplazamientos a mayores o menores energía de ligadura, en comparación con la nanoestructura de ZnO, debido a la presencia del OGR y a los diferentes voltajes aplicados en las nanoestructuras de ZnO-OGR como fue mencionado anteriormente.

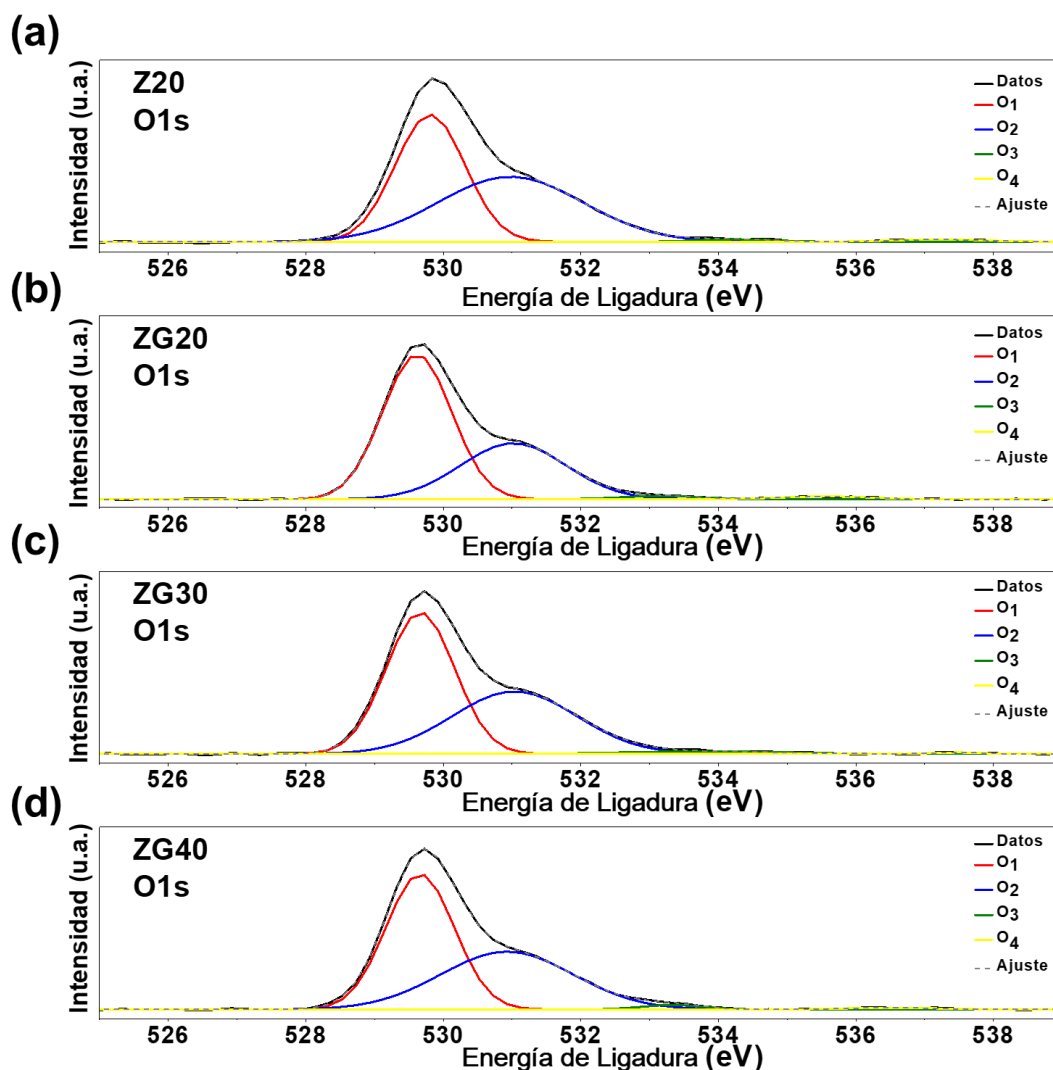


Figura 6.44. Espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución para los niveles de núcleo de O1s correspondientes a las nanoestructuras de ZnO (a) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (b), 30 KV (c) y 40 KV (d). Las líneas de trazos indican el ajuste para cada espectro.

Tabla 6.15. Posiciones máximas generales y contribuciones porcentuales de las emisiones para O1s para las nanoestructuras de ZnO y ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado.

Muestras	O1s			
	Posición (eV)/Porcentaje (%)			
	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
Z20	529.81/47.39	530.98/50.41	534.27/1.06	537.21/1.14
ZG20	529.62/60.92	531.02/35.93	533.16/1.58	535.55/1.57
ZG30	529.67/54.08	531.04/43.31	533.81/2.23	537.47/0.38
ZG40	529.66/53.43	530.93/44.13	533.34/1.56	536.53/0.88

Según el análisis por XPS obtenido en esta sección, se puede determinar que los fotocatalizadores ZG10 y ZG40 presentan un mayor porcentaje de grupos hidroxilo en la superficie, 15.85% y 17.75% respectivamente, en comparación con las diferentes muestras de sus respectivos grupos. Los grupos hidroxilo pueden actuar como centros de adsorción, en los cuales tiene lugar la degradación de los contaminantes y por ende pueden mejorar la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO-OGR [269,270]. Asimismo, se encontró una gran cantidad de vacantes de oxígeno y defectos en la superficie para ambas muestras, 49.04% para ZG10 y 44.13% para ZG40. Como es sabido de la literatura [269-271], la presencia de centros con deficiencia de oxígeno en la superficie y defectos en la superficie, puede reducir la tasa de recombinación de pares electrón-hueco. Es así que basados en estos dos factores podremos afirmar que las nanoestructuras ZG10 y ZG40 tendrán una mayor eficiencia fotocatalítica en comparación con las demás muestras de sus respectivos grupos, lo cual será verificado a continuación en la sección de la actividad fotocatalítica (sección 6.3.6).

6.3.6 Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras obtenidas de ZnO-OGR fabricadas utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado) fueron evaluadas mediante la degradación fotocatalítica bajo radiación ultravioleta de una solución acuosa de anaranjado de metilo (AM) a una concentración de 5 ppm (mg/L) y empleando un volumen de 50 ml. En primer lugar, estudiaremos la actividad fotocatalítica para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir del tratamiento hidrotérmico de semillas de ZnO-OGR fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido. Analizando la influencia del OGR en la eficiencia fotocatalítica.

Seguidamente analizaremos la actividad fotocatalítica para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir del tratamiento hidrotérmico de semillas de ZnO-OGR preparadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR, pero en esta ocasión variando los voltajes de hilado durante la técnica de electrospinning.

Finalmente, un estudio cinético de las reacciones de degradación para el AM utilizando las diferentes nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas fue realizado, esto con el fin de encontrar las constantes de velocidad para las distintas reacciones.

a) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning: Variación de la cantidad de OGR.

La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de óxido de zinc-óxido de grafeno reducido (ZnO-OGR) crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR se muestran en la Figura 6.45a. Como blanco se usó una solución de 50 ml de anaranjado de metilo sin presencia de cualquier nanoestructura de ZnO-OGR obtenida. El experimento en blanco (es decir, solo la irradiación con luz sin catalizadores) mostró que el AM apenas se degradaba bajo las condiciones experimentales de control, corroborando que la degradación fue realmente impulsada por un proceso fotocatalítico.

Los resultados indican una mejora en la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO-OGR en comparación con la nanoestructura prístina de ZnO (ZG0). La nanoestructura fabricada con 1.0 ml de OGR en la solución de hilado (ZG10) presenta la mayor actividad fotocatalítica en comparación con las otras nanoestructuras de ZnO-OGR empleadas como catalizadores, ZG05 y ZG15. Adicionalmente, la actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO-OGR obtenidas fueron evaluadas midiendo la eficacia de decoloración de la solución de AM, calculada mediante la siguiente fórmula [272]:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (6.25)$$

Donde D es la eficiencia de decoloración (%), C_0 , A_0 y C, A son la concentración y la capacidad de absorbencia de la solución de AM en el equilibrio adsorción-desorción antes y después de la iluminación, respectivamente. Los resultados obtenidos, mostrados en la Figura 6.45b, revelan que la eficiencia de degradación fotocatalítica para el anaranjado de metilo basado en la nanoestructura ZG10 presenta una degradación máxima de ~99% a las 7h de tiempo de irradiación. Mientras que la eficiencia de degradación para las nanoestructuras ZG0, ZG05 y ZG15 fueron aproximadamente 77%, 95% y 92% a las 7h de tiempo de irradiación,

respectivamente. La mejora de la eficiencia fotocatalítica se atribuye a las siguientes razones:

- i. La disminución en el tamaño de partícula para las nanoestructuras de ZnO-OGR (ver, Figura 6.23); por lo tanto, un área de superficie específica más grande en comparación con la nanoestructura de ZnO [273,274]. Donde la nanoestructura de ZnO-OGR crecida a partir de una capa de semilla fabricada con 1.0 ml de OGR (ZG10), tiene el mayor rendimiento fotocatalítico debido a su menor tamaño de partícula (~34 nm) en comparación con los tamaños obtenidos para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas con 0.5 ml (~37 nm) y 1.5 ml (~49 nm) de OGR. Tal cambio estructural en el ZnO aumentó la absorción de luz y la adsorción de AM en la superficie del catalizador, generando así un incremento de la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores [275].

- ii. La función del OGR como un aceptor de electrones, atrayéndolos provenientes del ZnO estimulado por la iluminación y evitando así de una manera eficaz la recombinación de pares electrón-hueco [276]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que no existe una dependencia directa de la cantidad de agregado de OGR con la eficiencia fotocatalítica, ya que un alto contenido de OGR (1.5 ml) condujo a una disminución en la actividad fotocatalítica. *Fang y col.* [277] han informado que, un contenido excesivo de OGR, puede actuar como un tipo de centro de recombinación de portadores de carga y promover la recombinación de pares electrón-hueco en el OGR, reduciendo en consecuencia la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores. Los resultados indican que un agregado de OGR moderadamente es beneficioso para lograr una mayor eficiencia de degradación [181]. Además, con el aumento del contenido de OGR, la competencia de recolección de luz entre ZnO y OGR se intensifica, lo que conduce a la disminución del rendimiento fotocatalítico [278].

Los resultados obtenidos en esta sección están en buena concordancia con los resultados obtenidos por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (Sección 6.3.5a) y fotoluminiscencia (Sección 6.3.4a). Corroborando la mayor eficiencia

fotocatalítica para la nanoestructura ZG10, es decir, la nanoestructura fabricada con 1.0 ml de OGR en la solución de hilado.

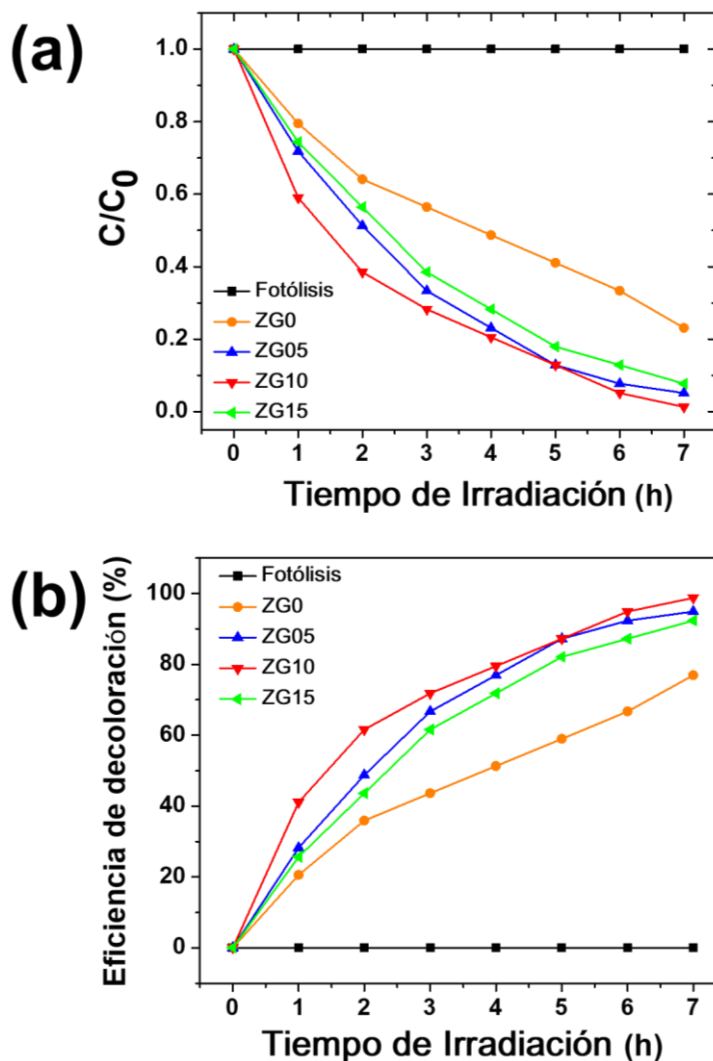


Figura 6.45. (a) Curvas de degradación fotocatalítica y (b) eficiencia de decoloración de AM utilizando nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: 0 mL (naranja), 0.5 mL (azul), 1.0 mL (rojo) y 1.5 mL (verde).

La Figura 6.46 muestra una fotografía de la degradación del anaranjado de metilo con el paso del tiempo de irradiación utilizando como catalizador la nanoestructura de ZnO-OGR, ZG10, la cual es obtenida por el tratamiento hidrotérmico de una capa de semilla de ZnO-OGR fabricada por electrospinning de una solución de hilado con 1.0 ml de OGR. La mejora de la decoloración con el paso del tiempo queda en evidencia, debido a los factores discutidos anteriormente.

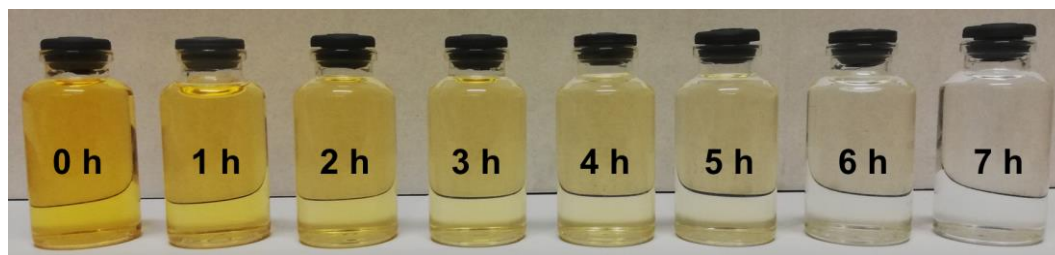


Figura 6.46. Degradación fotocatalítica del colorante anaranjado de metilo en función del tiempo de irradiación, luego de emplear una nanoestructura de ZnO-OGR (ZG10) como catalizador.

b) Nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de las semillas preparadas por electrospinning: Variación de Voltaje de Hilado.

En esta sección, estudiaremos la influencia sobre la actividad fotocatalítica, de los diferentes voltajes de hilado empleados, durante la técnica de electrospinning, en la formación de semillas de ZnO-OGR, utilizadas posteriormente para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO-OGR mediante tratamiento hidrotérmico. La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de óxido de zinc-óxido de grafeno reducido (ZnO-OGR) crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning empleando diferentes voltajes de hilado se muestran en la Figura 6.47a. Análogamente a lo visto en la sección anterior (6.3.6a) se empleó como blanco una solución de 50 ml de anaranjado de metilo sin presencia de cualquier nanoestructura de ZnO-OGR obtenida, corroborando que la degradación fue realmente impulsada por un proceso fotocatalítico.

Los resultados revelan una mejora en la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO-OGR en comparación con la nanoestructura prístina de ZnO (Z20). La nanoestructura fabricada con 1.0 ml de OGR en la solución de hilado y utilizando 40kV de voltaje de hilado (ZG40) presenta la mayor actividad fotocatalítica en comparación con las otras nanoestructuras de ZnO-OGR empleadas como catalizadores, ZG20 y ZG30. Adicionalmente, la actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO-OGR obtenidas fueron evaluadas midiendo la eficacia de decoloración de la solución de AM, calculada mediante la ecuación 6.25 vista en la sección anterior (6.3.6a). Los resultados obtenidos, mostrados en la Figura 6.47b, revelan que la eficiencia de degradación fotocatalítica para el anaranjado de metilo basado en la nanoestructura ZG40 presenta una degradación máxima de ~99% a las

6h de tiempo de irradiación. Mientras que la eficiencia de degradación para las nanoestructuras Z20, ZG20 y ZG30 fueron aproximadamente 77%, 95% y 97% a las 7h de tiempo de irradiación, respectivamente. La mejora de la eficiencia fotocatalítica se atribuye a las siguientes razones:

- i. La disminución en el tamaño de partícula para las nanoestructuras de ZnO-OGR (ver, Figura 6.25); causada principalmente por el aumento de los voltajes aplicados en la técnica de electrospinning, resultando en un área de superficie específica más grande en comparación con la de la nanoestructura de ZnO (Z20) [273,274,279]. La nanoestructura de ZnO-OGR crecida a partir de una capa de semilla fabricada con 1.0 ml de OGR y utilizando un voltaje de 40kV (ZG40), tiene el mayor rendimiento fotocatalítico debido a su menor tamaño de partícula (~29 nm) en comparación con los tamaños obtenidos para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas fabricadas con 30kV (~32 nm) y 20 kV (~34 nm) de voltaje de hilado. Tal cambio estructural en el ZnO aumentó la absorción de luz y la adsorción de AM en la superficie del catalizador, generando así un incremento de la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores [275].
- ii. La función del OGR como un separador de electrones-huecos y proporcionando una vía de transporte del electrón en las nanoestructuras de ZnO-OGR compuestas [280]. Todo esto empleando una cantidad adecuada de OGR (1.0 ml) en la solución de hilado, demostrada en la sección anterior, 6.3.6a.

Reiteradamente los resultados obtenidos en esta sección están en buena concordancia con los resultados obtenidos por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (Sección 6.3.5b) y fotoluminiscencia (Sección 6.3.4b). Corroborando la mayor eficiencia fotocatalítica para la nanoestructura ZG40, es decir, la nanoestructura fabricada con 1.0 ml de OGR en la solución de hilado y empleando 40 KV de voltaje de hilado.

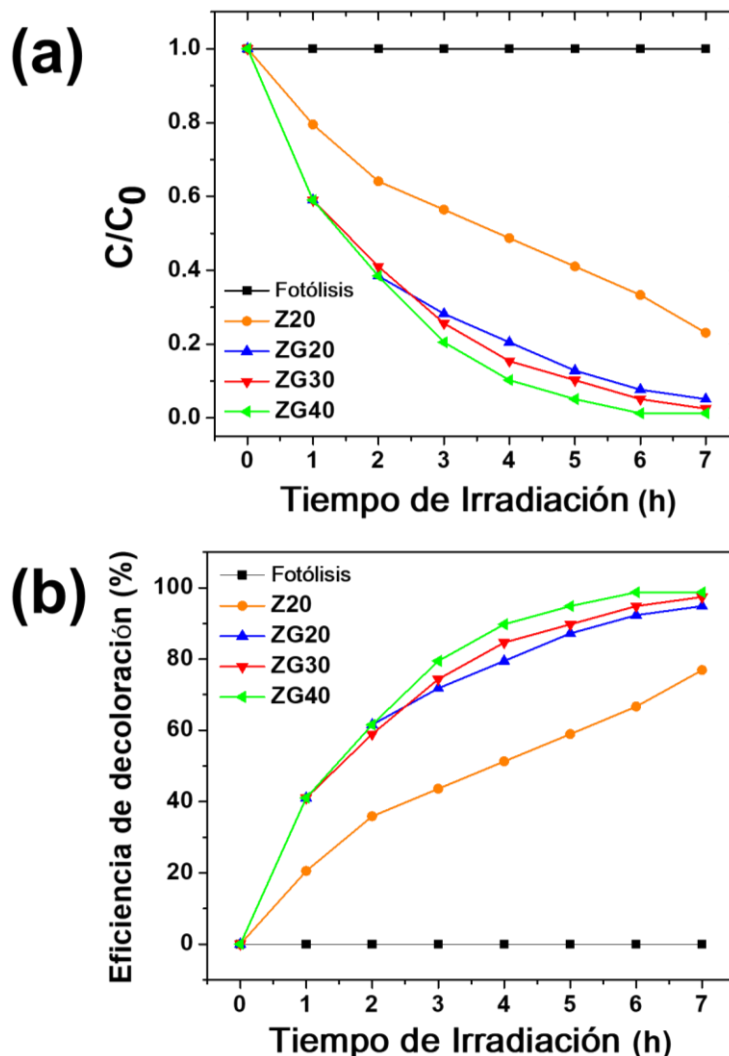


Figura 6.47. (a) Curvas de degradación fotocatalítica y (b) eficiencia de decoloración de AM empleando nanoestructuras de ZnO (naranja) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV mL (azul), 30 KV (rojo) y 40 KV (verde).

La Figura 6.48 muestra una fotografía de la degradación del anaranjado de metilo con el paso del tiempo de irradiación utilizando como catalizador la nanoestructura de ZnO-OGR, ZG40, la cual es obtenida por el tratamiento hidrotérmico de una capa de semilla de ZnO-OGR fabricada por electrospinning de una solución de hilado con 1.0 ml de OGR utilizando 40kV de voltaje de hilado. La mejora de la decoloración con el paso del tiempo queda en evidencia, debido a los factores discutidos anteriormente. Además, se observa que la muestra ZG40 logra la fotodegradación en menos de 7h, siendo así la muestra más eficiente dentro de todas las muestras de ZnO-OGR preparadas por electrospinning utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado).

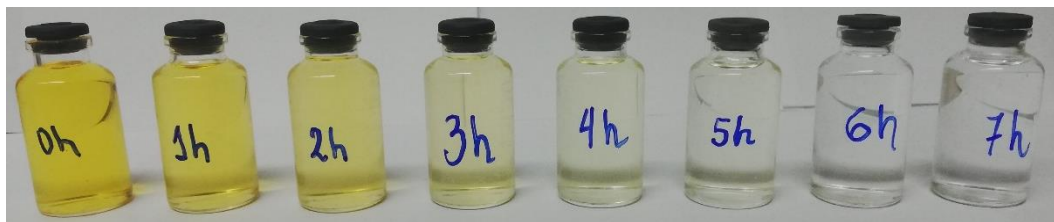


Figura 6.48. Degradación fotocatalítica del colorante anaranjado de metilo en función del tiempo de irradiación, luego de emplear una nanoestructura de ZnO-OGR (ZG40) como catalizador.

6.3.7 Estudio cinético de la degradación fotocatalítica de AM por las nanoestructuras de ZnO-OGR: Variación de OGR y Voltaje de Hilado.

Ya que el proceso fotocatalítico es dependiente del tiempo, determinar la velocidad de reacción es un paso importante para de este modo evaluar la eficiencia en la degradación del colorante anaranjado de metilo en agua, causada por las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas. A una concentración significativamente baja, la cinética de fotodegradación del anaranjado de metilo se puede aproximar a la ecuación de primer orden de Langmuir-Hinshelwood [172], presentando los datos como logaritmos de la concentración de contaminantes dependientes del tiempo, obteniendo gráficos lineales. La ecuación viene dada por:

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (6.26)$$

Donde C_0 es la concentración inicial, C_t es la concentración después de un tiempo t , y k , es la constante de velocidad de primer orden.

La Figura 6.49 muestra un gráfico lineal de $\ln(C_0/C)$ versus el tiempo de irradiación (t) para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning de soluciones hilado con diferentes cantidades de OGR. Los valores obtenidos para la velocidad de reacción, k , junto sus respectivos coeficientes de determinación (R^2) son mostrados en la tabla 6.16. Los resultados reportados revelan que nuestras nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas a partir del tratamiento hidrotérmico de semillas fabricadas por electrospinning con distintas cantidades de OGR en la solución de hilado siguen una cinética de primer orden, en otras palabras, la concentración del colorante y la velocidad de reacción son directamente proporcionales [281].

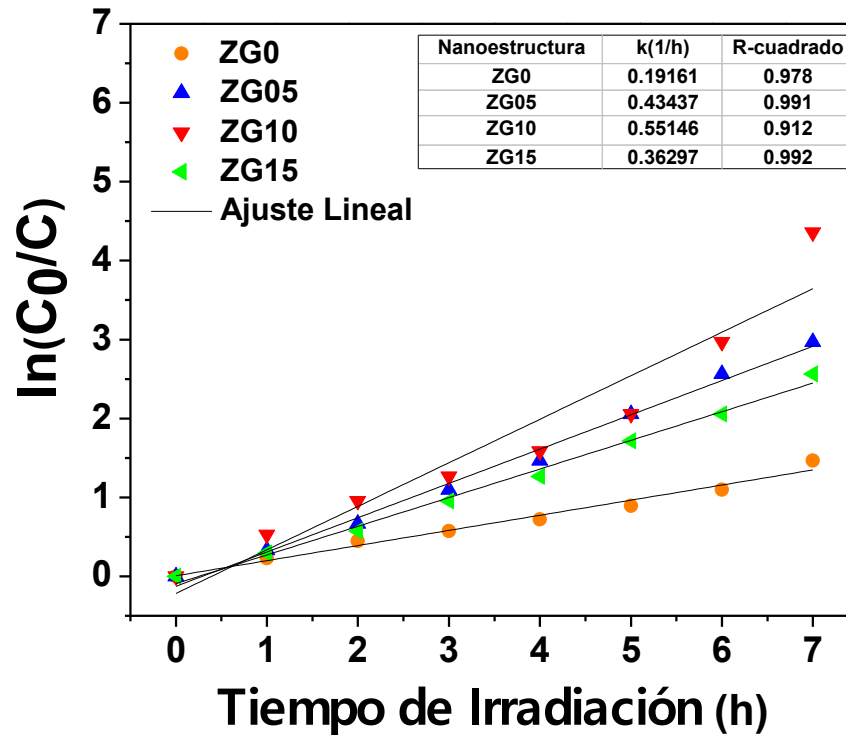


Figura 6.49. Gráficas de la cinética de degradación fotocatalítica de AM utilizando nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR: 0 mL (naranja), 0.5 mL (azul), 1.0 mL (rojo) y 1.5 mL (verde).

Tabla 6.16. Velocidades de la degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo utilizando nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con distintas cantidades de OGR.

Cinética de primer orden	Muestras	Constante de velocidad, k (h ⁻¹)	Coefficiente de determinación (R ²)
$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$	ZG0	0.19161	0.978
	ZG05	0.43437	0.991
	ZG10	0.55146	0.912
	ZG15	0.36297	0.992

De la Tabla 6.16 se obtiene que la adición de distintas cantidades de OGR generan un incremento en el valor calculado de las constantes de velocidad (k) para las nanoestructuras de ZnO-OGR en comparación con el valor obtenido para la nanoestructura de ZnO. Dependiendo de la cantidad de OGR en la solución de hilado,

la constante de velocidad de degradación del anaranjado de metilo para las nanoestructuras de ZnO-OGR aumenta de la siguiente manera: 0.19161 h^{-1} ZG0 < 0.36297 h^{-1} para ZG15 < 0.43437 h^{-1} para ZG05 < 0.55146 h^{-1} para ZG10. Los resultados logrados están en buena concordancia con los resultados reportados de los espectros de fotoluminiscencia (ver Figura 6.34), donde la nanoestructura de ZnO-OGR, ZG10, crecida a partir de una capa de semilla preparada por electrospinning de una solución de hilado con 1.0 ml de OGR presenta la mayor eficiencia fotocatalítica. Además, los resultados revalidan la idea de un agregado de OGR adecuado para lograr una mejora apropiada de la eficiencia de degradación.

Empleando nuevamente la ecuación 6.26, una gráfica lineal entre $\ln(C_0/C)$ versus el tiempo de irradiación (t) para las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de semillas depositadas por electrospinning utilizando diferentes voltajes de hilado es mostrada en la Figura 6.50. Los valores obtenidos para la velocidad de reacción, k , junto sus respectivos coeficientes de determinación (R^2) son mostrados en la tabla 6.17. Los resultados reportados demuestran que nuestras nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas a partir del tratamiento hidrotérmico de semillas fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado con 1.0 ml de OGR y utilizando diferentes voltajes de hilado siguen una cinética de primer orden, en otras palabras, la concentración del colorante y la velocidad de reacción son directamente proporcionales [281,282].

Adicionalmente de la Tabla 6.17 se obtiene que el aumento del voltaje de hilado durante la técnica de electrospinning origina un incremento en el valor calculado de las constantes de velocidad (k) para la nanoestructura de ZnO-OGR. Dependiendo del voltaje de hilado empleado, la constante de velocidad de degradación del anaranjado de metilo para las nanoestructuras de ZnO-OGR aumenta de la siguiente manera: 0.19161 h^{-1} para Z20 < 0.41181 h^{-1} para ZG20 < 0.50627 h^{-1} para ZG30 < 0.68846 h^{-1} para ZG40. Los resultados logrados revalidan los resultados obtenidos por fotoluminiscencia (ver Figura 6.35), donde la nanoestructura de ZnO-OGR crecida de la capa de semilla preparada por electrospinning de una solución de hilado con 1.0 mL de OGR y utilizando un voltaje de hilado de 40kV, ZG40 presenta el mayor rendimiento fotocatalítico. Además, podemos indicar que las nanoestructuras

de ZnO-OGR fabricadas variando el voltaje de hilado y manteniendo constante la cantidad de OGR (1.0ml) en la solución de hilado, tienen una mayor eficiencia fotocatalítica y por lo tanto una mayor velocidad de reacción (k) en comparación con las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas variando la cantidad de OGR en la solución de hilado.

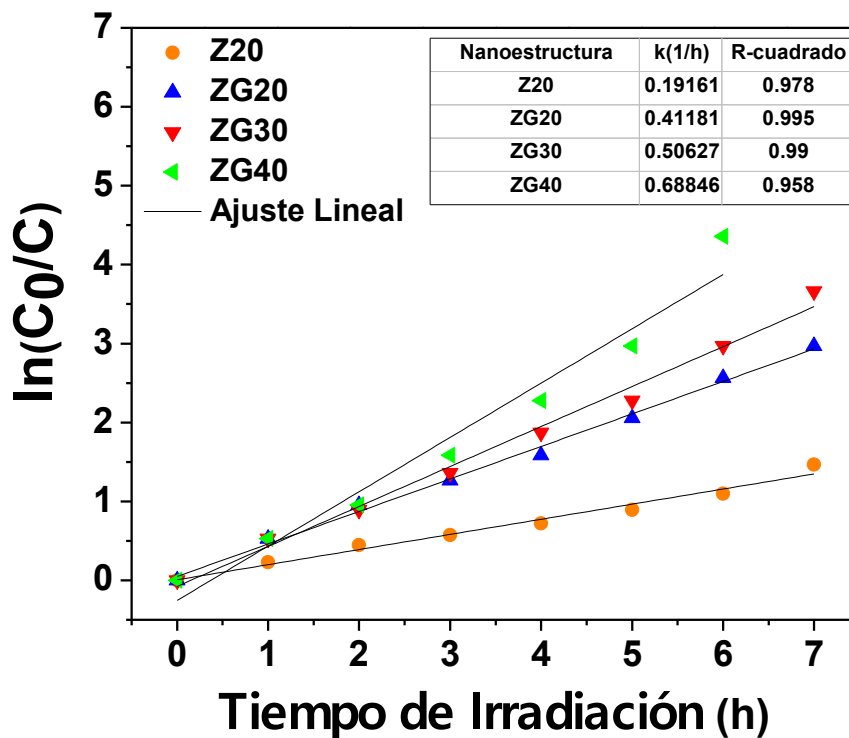


Figura 6.50. Gráficas de la cinética de degradación fotocatalítica de AM utilizando nanoestructuras de ZnO (naranja) y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado: 20 KV (azul), 30 KV (rojo), 40 KV (verde).

Tabla 6.17. Velocidades de la degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo utilizando nanoestructuras de ZnO y ZnO-OGR crecidas de semillas preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con 1.0 mL de OGR utilizando diferentes voltajes de hilado.

Cinética de primer orden	Muestras	Constante de velocidad, k (h ⁻¹)	Coefficiente de determinación (R ²)
$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$	Z20	0.19161	0.978
	ZG20	0.41181	0.995
	ZG30	0.50627	0.990
	ZG40	0.68846	0.958

6.3.8 Mecanismo de Fotodegradación para las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas: Variación de OGR y Voltaje de Hilado.

El proceso de descomposición fotocatalítico de las moléculas de anaranjado de metilo empleando como fotocatalizadores las nanoestructuras de ZnO-OGR, crecidas mediante el tratamiento hidrotérmico de semillas preparadas por electrospinning utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado), puede ser entendido por el bien desarrollado mecanismo de fotocátalisis, descrito a continuación.

Cuando la luz incide sobre la nanoestructura de ZnO, los electrones se fotoexcitan desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generando simultáneamente huecos, de carga positiva, en la banda de valencia. Sin la presencia de otros materiales, los electrones experimentarán una transición rápida a la BV debido a la inestabilidad de los estados excitados, dando como resultado la emisión de fluorescencia y, por lo tanto, una eficiencia fotocatalítica deficiente [211]. Sin embargo, para el caso de todas las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas por electrospinning utilizando diferentes parámetros operacionales (cantidad de OGR y voltaje de electrospinning aplicado), las hojas de OGR actúan como transportadores de electrones suprimiendo la recombinación del par electrón-hueco de manera efectiva [41,256,283], gracias a que el valor de la función trabajo para el OGR, reportada en la literatura (-4.42 eV) [211,284], es inferior a la reportada para la banda de conducción del ZnO (-4.05 eV) [281,285]. Luego, los electrones fotogenerados del ZnO reaccionan con las moléculas de oxígeno para formar radicales superóxidos $O_2^{\bullet -}$ ($O_2 + e \rightarrow O_2^{\bullet -}$) [286], mientras que los huecos oxidan el H_2O molecular para generar radicales hidroxilos $\bullet OH$ ($h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$) [286]. Debido a la separación de los electrones y huecos fotogenerados, gracias a la incorporación del OGR, más especies de oxígeno activo ($O_2^{\bullet -}$ y $\bullet OH$) pueden producirse mejorando la actividad fotocatalítica. El radical hidroxilo ($\bullet OH$) es un fuerte agente oxidante capaz de descomponer los colorantes orgánicos empleados [287]. Esta separación de carga eficiente reduce la recombinación de los pares electrón-hueco en las nanoestructuras de ZnO-OGR, gracias al aumento de la vida útil de los portadores de carga fotogenerados. Por lo tanto, aumenta la actividad fotocatalítica de las

nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas en esta investigación. La Figura 6.51 muestra esquemáticamente los procesos descritos y adicionalmente, estos procesos se resumen en las siguientes reacciones químicas para las nanoestructuras de ZnO-OGR como materiales fotocatalíticos [280,288]:

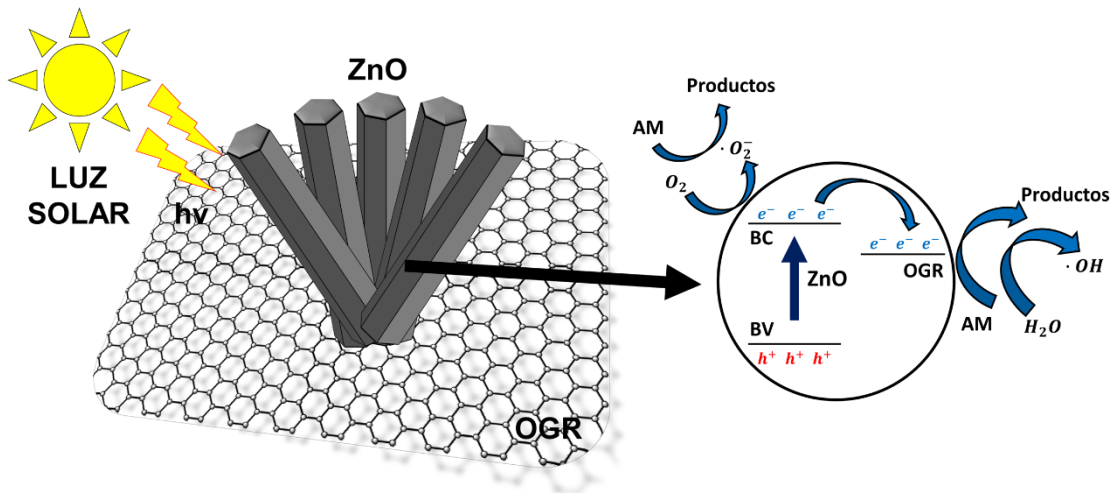
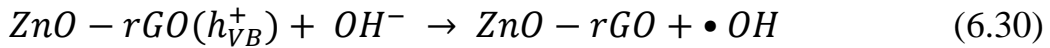
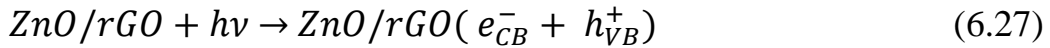


Figura 6.51 Ilustración esquemática propuesta del mecanismo de transferencia de electrones para las nanoestructuras de ZnO-OGR utilizadas como fotocatalizadores bajo irradiación.

Entre las estrategias que se vienen realizando en busca de la mejora de la eficiencia de degradación fotocatalítica del ZnO, varios grupos de investigación logran su cometido mediante la modificación de la morfología del óxido de zinc [169,289,290].

Las nanoestructuras de ZnO de morfología tipo nanorods y/o nanofibras con aplicaciones en fotocatalisis, han sido empleados en diferentes estudios de degradación de distintos componentes orgánicos como por ejemplo azul de metileno, rodamina B e incluso efluentes lácteos [291-293]; reportándose diversos resultados de la mejora de eficiencia de fotodegradación de estos materiales orgánicos. Por lo tanto, realizar una comparación de la mejora de la eficiencia en la degradación reportada en distintos trabajos, es complejo, ya que los experimentos fotocatalíticos fueron realizados en diferentes condiciones como, por ejemplo: cantidad de catalizador, tipo de colorante, concentración inicial, intensidad de irradiación, entre otros.

Asimismo, la mejora de la actividad fotocatalítica mediante la combinación del ZnO con otros semiconductores y/o materiales basados en carbono, también viene siendo objeto de importante estudio [294-297]. Aunque, como lo mencionamos anteriormente utilizando diferentes parámetros como tiempo, colorante, cantidad de catalizador, etc. Las nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO₂ y ZnO-OGR mostradas en este trabajo revelan mejoras en la actividad fotocatalítica en comparación a las nanoestructuras de ZnO sin componentes adicionales en su estructura. Adicionalmente, las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas presentan una mayor actividad fotocatalítica entre las nanoestructuras fabricadas en este trabajo, ya que logran degradar una mayor concentración del colorante AM (5 ppm) en un tiempo de aproximadamente 6 horas. Mientras que las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ degradan solamente 3 ppm durante el mismo tiempo.

7 CONCLUSIONES

En conclusión, a través de este trabajo de investigación se demuestra que nanoestructuras 1D de ZnO del tipo nanofibras pueden ser fabricadas de manera reproducible y sencilla mediante el uso de la técnica de electrospinning. Las nanofibras de ZnO del tipo wurtzita fueron obtenidas a partir del calcinamiento a una temperatura de 600°C de fibras precursoras fabricadas por electrospinning y compuestas de acetato de zinc y PVA, con diferentes razones másicas entre las mismas. La morfología, tamaño de partículas, adherencia sobre el sustrato y la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO están influenciados por la razón másica acetato de zinc/PVA. El estudio de la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO obtenidas, demuestran que nuestro material es prometedor para aplicaciones en descontaminación del agua, donde el mejor resultado fue obtenido para la nanoestructura de ZnO fabricada por electrospinning a partir de una razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 en la solución de hilado.

Para el caso de las nanoestructuras de ZnO-TiO₂, estas se obtuvieron exitosamente a partir del calcinado a una temperatura de 600°C de fibras precursoras fabricadas por electrospinning de soluciones de hilado compuestas de acetato de zinc, el polímero PVA y nanopartículas de TiO₂, empleando para la fabricación de estas fibras soluciones de hilado con diferentes razones másicas entre acetato de zinc y PVA. Las nanopartículas de TiO₂ fueron adheridas a las fibras precursoras de manera *in-situ*, gracias a fuerzas electrostáticas generadas durante la ejecución de la técnica de electrospinning. Las caracterizaciones utilizadas revelan la adherencia del TiO₂ en las nanoestructuras de ZnO, la cual causa una reducción en el diámetro de las fibras precursoras y asimismo en los diámetros de las partículas que forman las nanoestructuras de ZnO-TiO₂. La combinación de estos dos semiconductores (ZnO y TiO₂) mejora el rendimiento fotocatalítico de las nanoestructuras de ZnO, debido a la inhibición de los procesos recombinatorios, la mejora de la separación de cargas y al aumento en la capacidad de absorción de luz. Finalmente, la mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación del anaranjado de metilo fue obtenido para la nanoestructura de ZnO-TiO₂ fabricada por electrospinning a partir de una razón másica de 2:3 entre el acetato de zinc y el polímero PVA dentro de la solución de hilado.

Nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc con óxido de grafeno reducido (ZnO-OGR) fueron obtenidas sobre sustratos de vidrio de óxido de estaño fluorado, a partir del crecimiento hidrotérmico de semillas de ZnO-OGR, las cuales fueron preparadas mediante la técnica electrospinning variando dos parámetros operacionales: la cantidad de OGR en la solución de hilado y el voltaje de electrohilado durante la técnica de electrospinning. Demostramos mediante esta investigación la facilidad y reproducibilidad en la fabricación de capas de semillas de nanoestructuras de ZnO y ZnO-OGR utilizando la técnica de electrospinning, formadas a partir del tratamiento térmico de su respectiva nanofibra precursora.

El primer grupo de capas de semillas de ZnO-OGR, fue obtenido mediante el calcinado a 400°C de fibras precursoras compuestas de PVP, acetato de zinc y diferentes cantidades de OGR. Mientras que una segunda serie de capas de semillas fueron obtenidas, nuevamente, mediante el calcinado a 400°C de fibras precursoras, pero en esta oportunidad compuestas de PVP, acetato de zinc y 1.0 ml de OGR. Este nuevo grupo de capas de semillas fueron elaboradas variando el voltaje de hilado durante la técnica de electrospinning. Todas semillas obtenidas para cada grupo fueron utilizadas posteriormente en la formación de nanoestructuras de ZnO-OGR mediante tratamiento hidrotérmico. La morfología y el tamaño de las partículas que forman las capas de semillas de ZnO-OGR y el tamaño de los nanorods de ZnO-OGR obtenidos luego del crecimiento hidrotérmico, están influenciadas por el OGR añadido y los diferentes voltajes de hilado empleados. La presencia de las bandas D y G características para el grafeno, obtenidas de los espectros Raman, nos permite identificar la presencia del OGR dentro de las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas. Adicionalmente, los espectros de fotoelectrónica de rayos X también manifiestan la adherencia del OGR debido a la presencia de los elementos, carbono, oxígeno y zinc en la superficie de las nanoestructuras de ZnO-OGR. Los espectros de fotoluminiscencia disminuyen con la variación de los voltajes de hilado y con la cantidad de OGR adherido, indicando de esta manera la inhibición de la recombinación de los pares electrón-hueco en las nanoestructuras de ZnO-OGR fabricadas. Es así que, el estudio de la actividad fotocatalítica para las nanoestructuras de ZnO-OGR, revelan que nuestro material obtenido podría ser aplicado en el campo del tratamiento de aguas, tal como lo demuestran los resultados reportados, donde la eficiencia de fotodegradación para el

anaranjado de metilo empleando estas nanoestructuras de ZnO-OGR está relacionado con la cantidad de OGR presente en la muestra y también con la variación de tamaños debido a los diferentes voltajes de hilado aplicados durante la técnica de electrospinning. La mejora de la eficiencia fotocatalítica se debe principalmente a la incorporación del OGR y a los diferentes voltajes de hilado empleados, los cuales generan un incremento en la habilidad de absorción de luz y aumentan la eficiencia de separación de cargas electrón-hueco, que a su vez ocasiona una disminución en los procesos recombinatorios para el ZnO. La mayor eficiencia de degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo fue obtenida utilizando las nanoestructuras compuestas de ZnO-OGR crecidas a partir de capas de semillas fabricadas a partir de una solución de hilado con 1.0 ml de OGR y empleando un voltaje de hilado de 40 kV.

De esta forma, en este trabajo de investigación nanofibras de ZnO fabricadas por electrospinning fueron obtenidas, las cuales mostraron buena actividad fotocatalítica en la decoloración del colorante anaranjado de metilo. Luego, al agregar nanopartículas de TiO₂ en la superficie e interior de las nanoestructuras de ZnO se mejoró, notablemente, la eficiencia de degradación del colorante. Finalmente, en base a los resultados obtenidos para las nanoestructuras de ZnO, estas fueron funcionalizadas con OGR para su posterior uso como capas de semillas en la formación de nanoestructuras de ZnO-OGR. Estas nanoestructuras obtenidas presentan una mayor actividad fotocatalítica en la degradación del anaranjado de metilo, ya que logran degradar una mayor concentración del colorante, 5 ppm en un tiempo de aproximadamente 6 horas. Mientras que las nanoestructuras de ZnO-TiO₂ degradan solamente 3 ppm durante el mismo tiempo.

8 RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Si bien en este trabajo de investigación centramos nuestro estudio en el ZnO, pensamos que la técnica de electrospinning utilizada puede ser aplicada en la fabricación de otros óxidos semiconductores con morfología del tipo nanofibra, como por ejemplo CuO, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃ y SnO₂. Asimismo, podríamos obtener nanoestructuras del tipo nanofibras compuestas, realizando combinaciones de los óxidos semiconductores ya mencionados.

Con respecto a las nanoestructuras de ZnO-OGR obtenidas a partir del crecimiento hidrotérmico de semillas de ZnO-OGR, las cuales fueron obtenidas por electrospinning, sería interesante fabricar las nanoestructuras de ZnO-OGR, pero en esta oportunidad variando otros parámetros, por ejemplo, la concentración, el tipo de polímero, el tiempo de hilado, la distancia de separación entre los colectores y la aguja, entre otros. Además, podríamos realizar el calcinado de las fibras precursoras en atmósfera inerte para evitar muchas pérdidas del OGR. Todas estas variaciones ayudarían a realizar un estudio completo de las nanoestructuras de ZnO-OGR y entender como la variación de cada parámetro influye en sus propiedades.

Adicionalmente, podríamos comparar, para un trabajo a futuro, la eficiencia fotocatalítica y la eficiencia fotoelectroquímica entre las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de capas de semillas depositadas por electrospinning con las nanoestructuras de ZnO-OGR crecidas a partir de capas de semillas depositadas por otros métodos como “Spray Pyrolysis”, “Spin-Coating”, “dip-coating”, entre otros.

Finalmente, podríamos mejorar las propiedades ópticas y aumentar el rango de absorción de luz al visible, mediante el dopado de las nanoestructuras de ZnO, ZnO-TiO₂ y ZnO-OGR con metales, tales como el Ag, Mn, Au, Cd, entre otros.

9 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Geise, G. M., Lee, H. S., Miller, D. J., Freeman, B. D., McGrath, J. E., & Paul, D. R. (2010). Water purification by membranes: the role of polymer science. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(15), 1685-1718.
- [2] Hassaan, M. A., & El Nembr, A. (2017). Health and environmental impacts of dyes: mini review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1(3), 64-67.
- [3] Benkli, Y. E., Can, M. F., Turan, M., & Celik, M. S. (2005). Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research*, 39(2), 487-493.
- [4] Xia, L., Ni, J., Wu, P., Ma, J., Bao, L., Shi, Y., & Wang, J. (2018). Photoactive metal-organic framework as a bifunctional material for 4-hydroxy-4'-nitrobiphenyl detection and photodegradation of methylene blue. *Dalton Transactions*, 47(46), 16551-16557.
- [5] Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*, 13(5), 361-377.
- [6] Ahmad, A., & Azam, T. (2019). Water Purification Technologies. En A.M. Grumezescu & A.M. Holban (Ed.), *Bottled and Packaged Water* (pp. 83-120). Reino Unido: Woodhead Publishing.
- [7] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- [8] Augugliaro, V., Palmisano, G., Palmisano, L., & Soria, J. (2019). Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. En G. Marcì & L. Palmisano (Ed.), *Heterogeneous Photocatalysis* (pp. 1-24). Países Bajos: Elsevier.
- [9] Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 462-464.
- [10] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [11] Higashimoto, S. (2019). Titanium-dioxide-based visible-light-sensitive photocatalysis: Mechanistic insight and applications. *Catalysts*, 9(2), 201.
- [12] Chen, X., Zhai, Y., Li, J., Fang, X., Fang, F., Chu, X., & Wang, X. (2014). Increased photocatalytic activity of tube-brush-like ZnO nanostructures fabricated by using PVP nanofibers as templates. *Applied Surface Science*, 319, 216-220.
- [13] Yu, H., Fan, H., Wang, X., & Wang, J. (2014). Synthesis and optical properties of Co-doped ZnO nanofibers prepared by electrospinning. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 125(10), 2361-2364.
- [14] Chu, S., Wang, G., Zhou, W., Lin, Y., Chernyak, L., Zhao, J., & Liu, J. (2011). Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires *Nature nanotechnology*, 6(8), 506-510.

- [15] Kanjwal, M. A., Sheikh, F. A., Barakat, N. A., Chronakis, I. S., & Kim, H. Y. (2011). Co_3O_4 -ZnO hierarchical nanostructures by electrospinning and hydrothermal methods. *Applied Surface Science*, 257(18), 7975-7981.
- [16] Choi, K. C., Lee, E. J., Baek, Y. K., Lim, D. C., Kang, Y. C., Kim, Y. D., & Kim, Y. K. (2015). Morphologically controlled ZnO nanostructures as electron transport materials in polymer-based organic solar cells. *Electrochimica Acta*, 180, 435-441.
- [17] Wei, S., Wang, S., Zhang, Y., & Zhou, M. (2014). Different morphologies of ZnO and their ethanol sensing property. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 480-487.
- [18] Park, J. Y., Kim, J. J., & Kim, S. S. (2013). Electrical transport properties of ZnO nanofibers. *Microelectronic Engineering*, 101, 8-11.
- [19] Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials today*, 7(6), 26-33.
- [20] Luo, L., Lv, G., Li, B., Hu, X., Jin, L., Wang, J., & Tang, Y. (2010). Formation of aligned ZnO nanotube arrays by chemical etching and coupling with CdSe for photovoltaic application. *Thin Solid Films*, 518(18), 5146-5152.
- [21] Elias, J., Tena-Zaera, R., & Lévy-Clément, C. (2008). Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(2), 171-177.
- [22] Sanchez, L., Guz, L., García, P., Ponce, S., Goyanes, S., Marchi, M. C., & Rodriguez, J. (2015). Synthesis and Characterization of ZnO Nanorod Films on PET for Photocatalytic Disinfection of Water. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 18(2), 246-252.
- [23] Di Mauro, A., Zimbone, M., Fragalà, M. E., & Impellizzeri, G. (2016). Synthesis of ZnO nanofibers by the electrospinning process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 98-101.
- [24] Lee, H. U., Park, S. Y., Lee, S. C., Seo, J. H., Son, B., Kim, H., & Lee, J. W. (2014). Highly photocatalytic performance of flexible 3 dimensional (3D) ZnO nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 83-89.
- [25] Fischer, K., Gawel, A., Rosen, D., Krause, M., Abdul Latif, A., Griebel, J., Prager, A., & Schulze, A. (2017). Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO_2 nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. *Catalysts*, 7(7), 209.
- [26] Vahtrus, M., Šutka, A., Vlassov, S., Šutka, A., Polyakov, B., Saar, R., Dorogin, L., & Lõhmus, R. (2015). Mechanical characterization of TiO_2 nanofibers produced by different electrospinning techniques. *Materials Characterization*, 100, 98-103.
- [27] Haider, A. J., AL-Anbari, R. H., Kadhim, G. R., & Salame, C. T. (2017). Exploring potential environmental applications of TiO_2 nanoparticles. *Energy Procedia*, 119, 332-345.
- [28] Niu, B., Wang, X., Wu, K., He, X., & Zhang, R. (2018). Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology. *Materials*, 11(10), 1910.

- [29] Pant, B., Pant, H. R., Barakat, N. A., Park, M., Jeon, K., Choi, Y., & Kim, H. Y. (2013). Carbon nanofibers decorated with binary semiconductor (TiO₂/ZnO) nanocomposites for the effective removal of organic pollutants and the enhancement of antibacterial activities. *Ceramics International*, 39(6), 7029-7035.
- [30] Li, H., Zhang, W., & Pan, W. (2011). Enhanced photocatalytic activity of electrospun TiO₂ nanofibers with optimal anatase/rutile ratio. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(10), 3184-3187.
- [31] Yang, C., Cao, X., Wang, S., Zhang, L., Xiao, F., Su, X., & Wang, J. (2015). Complex-directed hybridization of CuO/ZnO nanostructures and their gas sensing and photocatalytic properties. *Ceramics International*, 41(1), 1749-1756.
- [32] An, S., Joshi, B. N., Lee, M. W., Kim, N. Y., & Yoon, S. S. (2014). Electrospun graphene-ZnO nanofiber mats for photocatalysis applications. *Applied Surface Science*, 294, 24-28.
- [33] Samadi, M., Pourjavadi, A., & Moshfegh, A. Z. (2014). Role of CdO addition on the growth and photocatalytic activity of electrospun ZnO nanofibers: UV vs. visible light. *Applied Surface Science*, 298, 147-154.
- [34] Cabrera, J., Alarcón, H., López, A., Candal, R., Acosta, D., & Rodriguez, J. (2014). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of 1D TiO₂ nanostructures. *Water Science and Technology*, 70(6), 972-979.
- [35] Sethi, D., & Sakthivel, R. (2017). ZnO/TiO₂ composites for photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 168, 117-123.
- [36] Lachom, V., Poolcharuansin, P., & Laokul, P. (2017). Preparation, characterizations and photocatalytic activity of a ZnO/TiO₂ nanocomposite. *Materials Research Express*, 4(3), 035006.
- [37] Qi, K., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 727, 792-820.
- [38] Rabieh, S., Nassimi, K., & Bagheri, M. (2016). Synthesis of hierarchical ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced adsorption-photocatalytic performance. *Materials Letters*, 162, 28-31.
- [39] Anoop, G., Panwar, V., Kim, T. Y., & Jo, J. Y. (2017). Resistive switching in ZnO nanorods/graphene oxide hybrid multilayer structures. *Advanced Electronic Materials*, 3(5), 1600418.
- [40] Khurshid, F., Jeyavelan, M., Hudson, M. S. L., & Nagarajan, S. (2019). Ag-doped ZnO nanorods embedded reduced graphene oxide nanocomposite for photo-electrochemical applications. *Royal Society open science*, 6(2), 181764.
- [41] Kumar, S., Pandit, V., Bhattacharyya, K., & Krishnan, V. (2018). Sunlight driven photocatalytic reduction of 4-nitrophenol on Pt decorated ZnO-RGO nanoheterostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 214, 364-376.

- [42] Zhao, Y., Li, W., Pan, L., Zhai, D., Wang, Y., Li, L., Cheng, W., Yin, W., Wang, X., Xu J.B., & Shi, Y. (2016). ZnO-nanorods/graphene heterostructure: a direct electron transfer glucose biosensor. *Scientific reports*, 6, 32327.
- [43] Suave, J., Amorim, S. M., Ângelo, J., Andrade, L., Mendes, A., & Moreira, R. F. (2017). TiO₂/reduced graphene oxide composites for photocatalytic degradation in aqueous and gaseous medium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 326-336.
- [44] Vessalli, B. A., Zito, C. A., Perfecto, T. M., Volanti, D. P., & Mazon, T. (2017). ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 996-1003.
- [45] Alver, U., Zhou, W., Belay, A. B., Krueger, R., Davis, K. O., & Hickman, N. S. (2012). Optical and structural properties of ZnO nanorods grown on graphene oxide and reduced graphene oxide film by hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 258(7), 3109-3114.
- [46] Baskoutas, S. (2018). Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Characterization. *Materials*, 11(6), 873.
- [47] Saha, R., Karthik, S., Balu, K. S., Suriyaprabha, R., Siva, P., & Rajendran, V. (2018). Influence of the various synthesis methods on the ZnO nanoparticles property made using the bark extract of Terminalia arjuna. *Materials Chemistry and Physics*, 209, 208-216.
- [48] Dien, N. D. (2019). Preparation of various morphologies of ZnO nanostructure through wet chemical methods. *Advanced Materials Science*, 4, 1-5.
- [49] Byrne, D., McGlynn, E., Henry, M. O., Kumar, K., & Hughes, G. (2010). A novel, substrate independent three-step process for the growth of uniform ZnO nanorod arrays. *Thin Solid Films*, 518(16), 4489-4492.
- [50] Patil, N. B., Nimbalkar, A. R., & Patil, M. G. (2018). ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO₂ detection. *Materials Science and Engineering: B*, 227, 53-60.
- [51] Bose, S., & Sanyal, D. (2018). Synthesis and Characterization of ZnO Microfiber By Electrospinning Technique. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9860-9865.
- [52] Zhang, C., Feng, F., & Zhang, H. (2018). Emulsion electrospinning: Fundamentals, food applications and prospects. *Trends in Food Science & Technology*, 80, 175-186.
- [53] Jagadish, C., & Pearson, S. J. (Eds.). (2011). Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications. Países Baixos: Elsevier.
- [54] Owen, J. I. (2011). Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO: Al for Thin-Film Silicon Solar Cells (Tesis Doctoral). Forschungszentrum Jülich, Alemania.
- [55] Koyama, Y., Yamada, Y., Tanaka, I., Nishitani, S. R., Adachi, H., Murayama, M., & Kanno, R. (2002). Evaluation of migration energy of lithium ions in chalcogenides and halides by first principles calculation. *Materials Transactions*, 43(7), 1460-1463.

- [56] Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M. F., & Steiner, T. (2004). ZnO: growth, doping & processing. *Materials today*, 7(6), 34-40.
- [57] Soga, T. (Ed.). (2006). *Nanostructured materials for solar energy conversion*. Países Bajos: Elsevier.
- [58] Xiaowei, S., & Yang, Y. (Eds.). (2011). *ZnO Nanostructures and Their Applications*. Estados Unidos: CRC Press.
- [59] Suib, S. L. (Ed.). (2013). *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis by Nanoparticles*. Países Bajos: Elsevier.
- [60] Powell, R. A., Spicer, W. E., & McMnamin, J. C. (1971). Location of the Zn 3 d States in ZnO. *Physical Review Letters*, 27(2), 97.
- [61] Vogel, D., Krüger, P., & Pollmann, J. (1995). Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*, 52(20), R14316.
- [62] Ley, L., Pollak, R. A., McFeely, F. R., Kowalczyk, S. P., & Shirley, D. A. (1974). Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 9(2), 600.
- [63] Dong, C. L., Persson, C., Vayssieres, L., Augustsson, A., Schmitt, T., Mattesini, M., & Guo, J. H. (2004). Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation. *Physical Review B*, 70(19), 195325.
- [64] Yamauchi, S., Goto, Y., & Hariu, T. (2004). Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 260(1-2), 1-6.
- [65] Zhong, J., Kitai, A. H., Mascher, P., & Puff, W. (1993). The influence of processing conditions on point defects and luminescence centers in ZnO. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(12), 3644-3649.
- [66] Johnston, K., Henry, M. O., Cabe, D. M., Agne, T., & Wichert, T. (2004). *Proceedings of the Second Workshop on "SOXESS European Network on ZnO"*. Caernarfon, Gales, Reino Unido.
- [67] Yang, X., Du, G., Wang, X., Wang, J., Liu, B., Zhang, Y., Liu, D., Liu, D., Ong, H. C., & Yang, S. (2003). Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of crystal growth*, 252(1-3), 275-278.
- [68] Dingle, R. (1969). Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. *Physical Review Letters*, 23(11), 579.
- [69] Monai, M., Montini, T., & Fornasiero, P. (2017). Brookite: nothing new under the sun?. *Catalysts*, 7(10), 304.

- [70] Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B., & Causa, M. (1993). Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. *Physical Review B*, 47(18), 11717.
- [71] Jia, J., Yamamoto, H., Okajima, T., & Shigesato, Y. (2016). On the crystal structural control of sputtered TiO₂ thin films. *Nanoscale research letters*, 11(1), 324.
- [72] Han, S., Choi, S. H., Kim, S. S., Cho, M., Jang, B., Kim, D. Y., Yoon, J., & Hyeon, T. (2005). Low-Temperature Synthesis of Highly Crystalline TiO₂ Nanocrystals and their Application to Photocatalysis. *Small*, 1(8-9), 812-816.
- [73] Noman, M. T., Ashraf, M. A., & Ali, A. (2019). Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(4), 3262-3291.
- [74] Son, Y. J., Kang, J. S., Yoon, J., Kim, J., Jeong, J., Kang, J., Lee, M. J., Park, H. S., & Sung, Y. E. (2018). Influence of TiO₂ particle size on dye-sensitized solar cells employing an organic sensitizer and a cobalt (III/II) redox electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(13), 7051-7060.
- [75] McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120(3-4), 223-253.
- [76] Rayner-Canham, G., & Escalona García, R. L. (2000). *Química inorgánica descriptiva*. México: Pearson Educación.
- [77] Pierson, H. O. (1993). *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. Estados Unidos: Noyes Publications.
- [78] Chang, R. (2010). *Química Décima Edición*. México: Ed. McGraw-Hill.
- [79] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1996). *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Estados Unidos: Academic press.
- [80] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [81] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
- [82] Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Schedin, F., Elias, D. C., Jaszczak, J. A., & Geim, A. K. (2008). Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters*, 100(1), 016602.
- [83] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 6(9), 652-655.
- [84] Zhang, Y., Fan, Y., Wang, S., Tan, Y., Shen, X., & Shi, Z. (2012). Facile Fabrication of a Graphene-based Electrochemical Biosensor for Glucose Detection. *Chinese Journal of Chemistry*, 30(5), 1163-1167.

- [85] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907.
- [86] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., & Geim, A. K. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308.
- [87] Mohan, V. B., Lau, K. T., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: a review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200-220.
- [88] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388.
- [89] Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S., & Lee, J. H. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in polymer science*, 35(11), 1350-1375.
- [90] Eigler, S., & Hirsch, A. (2014). Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7720-7738.
- [91] Chabot, V., Higgins, D., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z., & Zhang, J. (2014). A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy & Environmental Science*, 7(5), 1564-1596.
- [92] Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. (2009). Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, 110(1), 132-145.
- [93] Yusoff, A. R. M. (Ed.). (2014). *Graphene Optoelectronics: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications*. Estados Unidos: John Wiley & Sons.
- [94] Mas-Balleste, R., Gomez-Navarro, C., Gomez-Herrero, J., & Zamora, F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1), 20-30.
- [95] Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6(2), 65-83.
- [96] Wang, X., & Shi, Y. (2014). Fabrication techniques of graphene nanostructures. In G. Zhang & N. Manjooran (Eds.), *Nanofabrication and its Application in Renewable Energy*. Reino Unido: Royal Society of Chemistry.
- [97] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [98] Pei, S., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228.
- [99] Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.

- [100] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- [101] C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern, (2007). Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Letters*, 7 (11), 3499–3503.
- [102] L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang and Y. Chen, (2009). Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation, *Carbon*, 47, 3365–3380.
- [103] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
- [104] Priyadarsini, S., Mohanty, S., Mukherjee, S., Basu, S., & Mishra, M. (2018). Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(2), 123-137.
- [105] Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*, 18(11), 2740-2749.
- [106] Fernandez-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernandez, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426-6432.
- [107] Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., & Aksay, I. A. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535-8539.
- [108] Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., & Ma, Z. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Singapore: World Scientific.
- [109] Ma, J., Zhang, Q., Zhang, Y., Zhou, L., Yang, J., & Ni, Z. (2016). A rapid and simple method to draw polyethylene nanofibers with enhanced thermal conductivity. *Applied Physics Letters*, 109(3), 033101.
- [110] Liao, H. S., Lin, J., Liu, Y., Huang, P., Jin, A., & Chen, X. (2016). Self-assembly mechanisms of nanofibers from peptide amphiphiles in solution and on substrate surfaces. *Nanoscale*, 8(31), 14814-14820.
- [111] Tucker, N., Stanger, J. J., Staiger, M. P., Razzaq, H., & Hofman, K. (2012). The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7(2_suppl), 155892501200702S10.
- [112] Andradý, A. L. (2008). *Science and technology of polymer nanofibers*. Estados Unidos: John Wiley & Sons.
- [113] Rim, N. G., Shin, C. S., & Shin, H. (2013). Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering. *Biomedical materials*, 8(1), 014102.

- [114] Li, Z., & Wang, C. (2013). One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers. New York, Estados Unidos: Springer.
- [115] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347.
- [116] Sánchez, L. M. D., Rodríguez, L., & López, M. (2013). Electrospinning: la era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(1), 10-27.
- [117] Ribeiro, C., Sencadas, V., Ribelles, J. L. G., & Lanceros-Méndez, S. (2010). Influence of processing conditions on polymorphism and nanofiber morphology of electroactive poly (vinylidene fluoride) electrospun membranes. *Soft Materials*, 8(3), 274-287.
- [118] Kang, H., Zhu, Y., Jing, Y., Yang, X., & Li, C. (2010). Fabrication and electrochemical property of Ag-doped SiO₂ nanostructured ribbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 356(1), 120-125.
- [119] Wu, H., Pan, W., Lin, D., & Li, H. (2012). Electrospinning of ceramic nanofibers: fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(1), 2-23.
- [120] Ramaseshan, R., Sundarrajan, S., Jose, R., & Ramakrishna, S. (2007). Nanostructured ceramics by electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 102(11), 111101.
- [121] Wu, H., Sun, Y., Lin, D., Zhang, R., Zhang, C., & Pan, W. (2009). GaN nanofibers based on electrospinning: facile synthesis, controlled assembly, precise doping, and application as high performance UV photodetector. *Advanced Materials*, 21(2), 227-231.
- [122] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [123] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [124] Garcés Giraldo, L. F., Franco, M., Alejandro, E., & Santamaría Arango, J. J. (2012). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Colombia: Corporación Universitaria Lasallista.
- [125] Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T. (1999). TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications. Japón: BKC, Inc.
- [126] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [127] Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515-582.
- [128] Islam, A., Sugihara, H., Hara, K., Singh, L. P., Katoh, R., Yanagida, M., & Fujihashi, G. (2001). Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with square

planar platinum (II) diimine dithiolate complexes. *Inorganic chemistry*, 40(21), 5371-5380.

[129] Rajeshwar, K., de Tacconi, N. R., & Chenthamarakshan, C. R. (2001). Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance. *Chemistry of Materials*, 13(9), 2765-2782.

[130] Xu, S., & Wang, Z. L. (2011). One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Research*, 4(11), 1013-1098.

[131] Wang, X., Ahmad, M., & Sun, H. (2017). Three-dimensional ZnO hierarchical nanostructures: Solution phase synthesis and applications. *Materials*, 10(11), 1304.

[132] Gibbs, J. W. (1928). On the equilibrium of heterogeneous substances, *Collected Works*. Estados Unidos: Longmanns, Green and Co.

[133] Kim, H., & Suslick, K. (2018). The effects of ultrasound on crystals: Sonocrystallization and sonofragmentation. *Crystals*, 8(7), 280.

[134] Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V. V., & Dudley, M. (2010). Crystal growth techniques and characterization: an overview. En G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, & M. Dudley, *Springer Handbook of Crystal Growth* (pp. 3-16). Berlin, Alemania: Springer.

[135] Guozhong, C. (2004). *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Reino Unido: Imperial College Press.

[136] Sounart, T. L., Liu, J., Voigt, J. A., Hsu, J. W., Spoerke, E. D., Tian, Z. H. E. N. G., & Jiang, Y. B. (2006). Sequential nucleation and growth of complex nanostructured films. *Advanced Functional Materials*, 16(3), 335-344.

[137] Zang, J., Li, C. M., Cui, X., Wang, J., Sun, X., Dong, H., & Sun, C. Q. (2007). Tailoring zinc oxide nanowires for high performance amperometric glucose sensor. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 19(9), 1008-1014.

[138] Degen, A., & Kosec, M. (2000). Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(6), 667-673.

[139] Mora-Fonz, D., Lazauskas, T., Farrow, M. R., Catlow, C. R. A., Woodley, S. M., & Sokol, A. A. (2017). Why are polar surfaces of ZnO stable? *Chemistry of Materials*, 29(12), 5306-5320.

[140] Govender, K., Boyle, D. S., Kenway, P. B., & O'Brien, P. (2004). Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 14(16), 2575-2591.

[141] Demianets, L. N., & Kostomarov, D. V. (2001). Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions. In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26(1), 193-198.

- [142] Dem'Yanets, L. N., Kostomarov, D. V., & Kuz'Mina, I. P. (2002). Chemistry and kinetics of ZnO growth from alkaline hydrothermal solutions. *Inorganic Materials*, 38(2), 124-131.
- [143] Kawska, A., Duchstein, P., Hochrein, O., & Zahn, D. (2008). Atomistic mechanisms of ZnO aggregation from ethanolic solution: Ion association, proton transfer, and self-organization. *Nano letters*, 8(8), 2336-2340.
- [144] Zhang, J., Sun, L., Yin, J., Su, H., Liao, C., & Yan, C. (2002). Control of ZnO morphology via a simple solution route. *Chemistry of Materials*, 14(10), 4172-4177.
- [145] Tang, Q., Zhou, W., Shen, J., Zhang, W., Kong, L., & Qian, Y. (2004). A template-free aqueous route to ZnO nanorod arrays with high optical property. *Chemical communications*, (6), 712-713.
- [146] Hernandez, H. F. C., Yepes, P. N. M., & Sanchez, H. A. V (2006). *Fundamentos de Cristalografía*. Colombia: Ediciones Elizcom.
- [147] Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., & Yakuphanoglu, F. (2006). Electrical conductivity, optical and structural properties of indium-doped ZnO nanofiber thin film deposited by spray pyrolysis method. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 35(1), 131-138.
- [148] Fages, E. (2013). *Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil (Tesis Doctoral)*. Universitat Politècnica de València, España.
- [149] Montenegro, D. N. (2014). *Crecimiento cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD (Tesis Doctoral)*. Universitat de València, España.
- [150] Zhang, J. Z. (2009). *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. Estados Unidos: World Scientific.
- [151] Pronin, I. A., Donkova, B. V., Dimitrov, D. T., Averin, I. A., Pencheva, J. A., & Moshnikov, V. A. (2014). Relationship between the photocatalytic and photoluminescence properties of zinc oxide doped with copper and manganese. *Semiconductors*, 48(7), 842-847.
- [152] Gutiérrez, A. L. G. (2010). *Instrumento portátil para medición de compuestos fenólicos en vino tinto usando espectroscopía Raman (Tesis Doctoral)*. Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile.
- [153] Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Estados Unidos: John Wiley & Sons.
- [154] Smith, R., Wright, K. L., & Ashton, L. (2016). Raman spectroscopy: an evolving technique for live cell studies. *Analyst*, 141(12), 3590-3600.
- [155] Cristina, L. J. (2010). *Reacciones químicas inducidas por bombardeo iónico: N_2^+ en Cu (001) (Tesis Doctoral)*. Universidad Nacional del Litoral, Argentina.

- [156] Müller, F. (2016). Schematic drawing of a typical XPS setup with photon source. [Figura]. Recuperado de <https://jacobs.physik.uni-saarland.de/home/index.php?page=forschung/UHV-Lab-1>.
- [157] Nikmaram, N., Roohinejad, S., Hashemi, S., Koubaa, M., Barba, F. J., Abbaspourrad, A., & Greiner, R. (2017). Emulsion-based systems for fabrication of electrospun nanofibers: Food, pharmaceutical and biomedical applications. *RSC advances*, 7(46), 28951-28964.
- [158] Schneider, C.A., Rasband, W.S., & Eliceiri, K.W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671-675.
- [159] Ramos, P. G., Morales, N. J., Candal, R. J., Hojamberdiev, M., & Rodriguez, J. (2016). Influence of zinc acetate content on the photoelectrochemical performance of zinc oxide nanostructures fabricated by electrospinning technique. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 1847980416663679.
- [160] Ramos, P. G., Flores, E., Sánchez, L. A., Candal, R. J., Hojamberdiev, M., Estrada, W., & Rodriguez, J. (2017). Enhanced photoelectrochemical performance and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂ nanostructures fabricated by an electrostatically modified electrospinning. *Applied Surface Science*, 426, 844-851.
- [161] Petras, D., Slobodian, P., Pavlínek, V., Sába, P., & Kimmer, D. (2011). The effect of pvac solution viscosity on diameter of pvac nanofibres prepared by technology of electrospinning. *AIP Conference Proceedings*, 1375, 312-319.
- [162] Dong, X., Yang, P., & Shi, R. (2014). Fabrication of ZnO nanorod arrays via electrospinning assisted hydrothermal method. *Materials Letters*, 135, 96-98.
- [163] Worasawat, S., Masuzawa, T., Hatanaka, Y., Neo, Y., Mimura, H., & Pecharapa, W. (2018). Synthesis and characterization of ZnO nanorods by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 5(5), 10964-10969.
- [164] Archana, J., Navaneethan, M., & Hayakawa, Y. (2016). Morphological transformation of ZnO nanoparticle to nanorods via solid–solid interaction at high temperature annealing and functional properties. *Scripta Materialia*, 113, 163-166.
- [165] Gonzalez, J. S., Martínez, Y. N., Castro, G. R., & Alvarez, V. A. (2016). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–pectin cryogels containing enrofloxacin and keratinase as potential transdermal delivery device. *Adv Mater Lett*, 7(8), 640-645.
- [166] Yang, X., Shao, C., Guan, H., Li, X., & Gong, J. (2004). Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. *Inorganic Chemistry Communications*, 7(2), 176-178.
- [167] Biswick, T., Jones, W., Pacuła, A., Serwicka, E., & Podobinski, J. (2009). Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, Zn₅(OH)₈(CH₃CO₂)₂·4H₂O to ZnO. *Solid State Sciences*, 11(2), 330-335.
- [168] Valério, L. R., Mamani, N. C., De Zevallos, A. O., Mesquita, A., Bernardi, M. I. B., Doriguetto, A. C., & De Carvalho, H. B. (2017). Preparation and structural-optical

characterization of dip-coated nanostructured Co-doped ZnO dilute magnetic oxide thin films. *RSC advances*, 7(33), 20611-20619.

[169] Dong, X., Yang, P., Liu, Y., Jia, C., Wang, D., Wang, J., & Che, Q. (2016). Morphology evolution of one-dimensional ZnO nanostructures towards enhanced photocatalysis performance. *Ceramics International*, 42(1), 518-526.

[170] Dodd, A. C., McKinley, A. J., Saunders, M., & Tsuzuki, T. (2006). Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of nanoparticle research*, 8(1), 43-51.

[171] Rodriguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 9, 135-152.

[172] Labhane, P. K., Patle, L. B., Huse, V. R., Sonawane, G. H., & Sonawane, S. H. (2016). Synthesis of reduced graphene oxide sheets decorated by zinc oxide nanoparticles: crystallographic, optical, morphological and photocatalytic study. *Chemical Physics Letters*, 661, 13-19.

[173] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.

[174] Chen, X., Wu, Z., Liu, D., & Gao, Z. (2017). Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale research letters*, 12(1), 143.

[175] Ramos, P. G., Morales, N. J., Goyanes, S., Candal, R. J., & Rodríguez, J. (2016). Moisture-sensitive properties of multi-walled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol nanofibers prepared by electrospinning electrostatically modified method. *Materials Letters*, 185, 278-281.

[176] Rogina, A. (2014). Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. *Applied surface science*, 296, 221-230.

[177] Bakri, A. S., Sahdan, M. Z., Adriyanto, F., Raship, N. A., Said, N. D. M., Abdullah, S. A., & Rahim, M. S. (2017). Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties. *AIP conference proceedings* 1788(1), 030030).

[178] Bellardita, M., Di Paola, A., Megna, B., & Palmisano, L. (2018). Determination of the crystallinity of TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367, 312-320.

[179] Zheng, X., Li, D., Li, X., Chen, J., Cao, C., Fang, J., & Zheng, Y. (2015). Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 408-415.

[180] Kwiatkowski, M., Chassagnon, R., Heintz, O., Geoffroy, N., Skompska, M., & Bezverkhyy, I. (2017). Improvement of photocatalytic and photoelectrochemical activity of ZnO/TiO₂ core/shell system through additional calcination: Insight into the mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 200-208.

- [181] Wu, H., Lin, S., Chen, C., Liang, W., Liu, X., & Yang, H. (2016). A new ZnO/rGO/polyaniline ternary nanocomposite as photocatalyst with improved photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 83, 434-441.
- [182] Su, B., Dong, Y., Jin, Z., Wang, Q., & Lei, Z. (2016). Enhanced photocatalytic performance of ZnO/rGO composite materials prepared via an improved two-steps method. *Ceramics International*, 42(6), 7632-7638.
- [183] Khojasteh, H., Salavati-Niasari, M., & Sangsefidi, F. S. (2018). Photocatalytic evaluation of RGO/TiO₂NWs/Pd-Ag nanocomposite as an improved catalyst for efficient dye degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, 746, 611-618.
- [184] Theophile, N., & Jeong, H. K. (2017). Electrochemical properties of poly (vinyl alcohol) and graphene oxide composite for supercapacitor applications. *Chemical Physics Letters*, 669, 125-129.
- [185] Sun, B., Long, Y. Z., Zhang, H. D., Li, M. M., Duvail, J. L., Jiang, X. Y., & Yin, H. L. (2014). Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. *Progress in Polymer Science*, 39(5), 862-890.
- [186] Ramos, P. G., Flores, E., Luyo, C., Sánchez, L. A., & Rodriguez, J. (2019). Fabrication of ZnO-RGO nanorods by electrospinning assisted hydrothermal method with enhanced photocatalytic activity. *Materials Today Communications*, 19, 407-412.
- [187] Haider, A., Haider, S., & Kang, I. K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165-1188.
- [188] Ong, C. B., Mohammad, A. W., Ng, L. Y., Mahmoudi, E., Azizkhani, S., & Hairom, N. H. H. (2017). Solar photocatalytic and surface enhancement of ZnO/rGO nanocomposite: degradation of perfluorooctanoic acid and dye. *Process Safety and Environmental Protection*, 112, 298-307.
- [189] Someswararao, M. V., Dubey, R. S., Subbarao, P. S. V., & Singh, S. (2018). Electrospinning process parameters dependent investigation of TiO₂ nanofibers. *Results in Physics*, 11, 223-231.
- [190] Khayatian, A., Asgari, V., Ramazani, A., Akhtarianfar, S. F., Kashi, M. A., & Safa, S. (2017). Diameter-controlled synthesis of ZnO nanorods on Fe-doped ZnO seed layer and enhanced photodetection performance. *Materials Research Bulletin*, 94, 77-84.
- [191] Li, M., Cheng, J. P., Wang, J., Liu, F., & Zhang, X. B. (2016). The growth of nickel-manganese and cobalt-manganese layered double hydroxides on reduced graphene oxide for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 206, 108-115.
- [192] Wang, X., Zhao, S. X., Dong, L., Lu, Q. L., Zhu, J., & Nan, C. W. (2017). One-step synthesis of surface-enriched nickel cobalt sulfide nanoparticles on graphene for high-performance supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 6, 180-187.
- [193] Yang, H., Li, J., Jia, R., Yang, L., & Li, L. (2016). Catalyst-free and selective growth of hierarchical GaN nanostructure on the graphene nanosheet. *RSC Advances*, 6(50), 43874-43880.

- [194] Yang, H., Li, J., Yu, D., & Li, L. (2016). Seed/catalyst free growth and self-powered photoresponse of vertically aligned ZnO nanorods on reduced graphene oxide nanosheets. *Crystal Growth & Design*, 16(9), 4831-4838.
- [195] Yu, L., Wang, L., Sun, X., & Ye, D. (2018). Enhanced photocatalytic activity of rGO/TiO₂ for the decomposition of formaldehyde under visible light irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, 73, 138-146.
- [196] Singh, A., Ahmed, B., Singh, A., & Ojha, A. K. (2018). Photodegradation of phenanthrene catalyzed by rGO sheets and disk like structures synthesized using sugar cane juice as a reducing agent. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 603-610.
- [197] Adamu, H., Dubey, P., & Anderson, J. A. (2016). Probing the role of thermally reduced graphene oxide in enhancing performance of TiO₂ in photocatalytic phenol removal from aqueous environments. *Chemical Engineering Journal*, 284, 380-388.
- [198] Sun, J., Bai, S., Tian, Y., Zhao, Y., Han, N., Luo, R., Li, D., & Chen, A. (2018). Hybridization of ZnSnO₃ and rGO for improvement of formaldehyde sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257, 29-36.
- [199] Alibe, I. M., Matori, K. A., Saion, E., Ali, A. M., & Zaid, M. H. M. (2017). The influence of calcination temperature on structural and optical properties of ZnO nanoparticles via simple polymer synthesis route. *Science of Sintering*, 49(3).
- [200] Alarabi, A., Zeng, Z., Gao, Y., Gao, S., Jiao, S., Wang, D., & Wang, J. (2018). Influence of different substrates on ZnO nanorod arrays properties. *Solid State Sciences*, 85, 21-25.
- [201] Khan, W., Khan, F., Ajmal, H., Huda, N., Kim, J., & Kim, S. D. (2018). Evolution of structural and optical properties of ZnO nanorods grown on vacuum annealed seed crystallites. *Nanomaterials*, 8(2), 68.
- [202] Mohd Fudzi, L., Zainal, Z., Lim, H., Chang, S. K., & Holi, A. (2018). Effect of Temperature and Growth Time on Vertically Aligned ZnO Nanorods by Simplified Hydrothermal Technique for Photoelectrochemical Cells. *Materials*, 11(5), 704.
- [203] Rodríguez, J., Onna, D., Sánchez, L., Marchi, M. C., Candal, R., Ponce, S., & Bilmes, S. A. (2013). The role of seeding in the morphology and wettability of ZnO nanorods films on different substrates. *Applied Surface Science*, 279, 197-203.
- [204] Ma, D., Zhang, Y., Gao, M., Xin, Y., Wu, J., & Bao, N. (2015). RGO/InVO₄ hollowed-out nanofibers: Electrospinning synthesis and its application in photocatalysis. *Applied Surface Science*, 353, 118-126.
- [205] Rabieh, S., Nassimi, K., & Bagheri, M. (2016). Synthesis of hierarchical ZnO–reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced adsorption–photocatalytic performance. *Materials Letters*, 162, 28-31.
- [206] Azmy, N. A. N., Bakar, A. A. A., Arsad, N., Idris, S., Mohmad, A. R., & Hamid, A. A. (2017). Enhancement of ZnO-rGO nanocomposite thin films by gamma radiation for E. coli sensor. *Applied Surface Science*, 392, 1134-1143.

- [207] Omar, A., Abdullah, H., Shaari, S., & Taha, M. R. (2013). Characterization of zinc oxide dye-sensitized solar cell incorporation with single-walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Research*, 28(13), 1753-1760.
- [208] Ilican, S., Caglar, Y., & Caglar, M. (2008). Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 10(10), 2578-2583.
- [209] Omar, F. S., Nay Ming, H., Hafiz, S. M., & Ngee, L. H. (2014). Microwave synthesis of zinc oxide/reduced graphene oxide hybrid for adsorption-photocatalysis application. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 176835.
- [210] Shakernejad, R., Khayatian, A., Ramazani, A., Akhtarianfar, S. F., & Kashi, M. A. (2018). The role of different initial rest times on synthesized buffer layer and UV sensing of ZnO nanorods grown on rotational substrate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8303-8312.
- [211] Ghorbani, M., Abdizadeh, H., Taheri, M., & Golobostanfard, M. R. (2018). Enhanced photoelectrochemical water splitting in hierarchical porous ZnO/Reduced graphene oxide nanocomposite synthesized by sol-gel method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7754-7763.
- [212] Arif, M., Monga, S., Sanger, A., Vilarinho, P. M., & Singh, A. (2018). Investigation of structural, optical and vibrational properties of highly oriented ZnO thin film. *Vacuum*, 155, 662-666.
- [213] Wu, H., Hu, Z., Li, B., Wang, H., Zhou, D., & Zhang, X. (2018). ZnO films grown on ZnO-buffered a-plane sapphire substrates by hydrothermal method. *Materials Letters*, 232, 206-208.
- [214] Kolomys, O. F., Strelchuk, V. V., Rarata, S. V., Hayn, R., Savoyant, A., Giovannelli, F., Delorme, F., & Tkach, V. (2018). Optical and structural properties of individual Co-doped ZnO microwires. *Superlattices and Microstructures*, 118, 7-15.
- [215] Jaramillo, A. F., Baez-Cruz, R., Montoya, L. F., Medinam, C., Pérez-Tijerina, E., Salazar, F., Rojas, D., & Melendrez, M. F. (2017). Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy. *Ceramics International*, 43(15), 11838-11847.
- [216] Mwankemwa, B. S., Nambala, F. J., Kyeyune, F., Hlatshwayo, T. T., Nel, J. M., & Diale, M. (2017). Influence of ammonia concentration on the microstructure, electrical and raman properties of low temperature chemical bath deposited ZnO nanorods. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 209-216.
- [217] Kumar, P., Som, S., Pandey, M. K., Das, S., Chanda, A., & Singh, J. (2018). Investigations on optical properties of ZnO decorated graphene oxide (ZnO@ GO) and reduced graphene oxide (ZnO@ r-GO). *Journal of Alloys and Compounds*, 744, 64-74.
- [218] Lin, L., Liu, J., Lv, J., Shen, S., Wu, X., Wu, D., Qu, Y., Zheng, W., & Lai, F. (2017). Correlation between native defects and morphological, structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1523-1527.

- [219] da Trindade, L. G., Minervino, G. B., Trench, A. B., Carvalho, M. H., Assis, M., Li, M. S., de Oliveira, A. J. A., Pereira, E. C., Mazzo, T. M., & Longo, E. (2018). Influence of ionic liquid on the photoelectrochemical properties of ZnO particles. *Ceramics International*, 44(9), 10393-10401.
- [220] Khranovskyy, V., Sendova, M., Hosterman, B., McGinnis, N., Shteplyuk, I., & Yakimova, R. (2017). Temperature dependent study of basal plane stacking faults in Ag: ZnO nanorods by Raman and photoluminescence spectroscopy. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69, 62-67.
- [221] Xue, B., & Zou, Y. (2018). High photocatalytic activity of ZnO-graphene composite. *Journal of colloid and interface science*, 529, 306-313.
- [222] Pandey, A., & Qureshi, A. (2017). Surface modified graphene oxide nanosheets by gold ion implantation as a substrate for surface enhanced Raman scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 703, 500-507.
- [223] Romeiro, F. C., Rodrigues, M. A., Silva, L. A., Catto, A. C., da Silva, L. F., Longo, E., Nossol, E., & Lima, R. C. (2017). rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 423, 743-751.
- [224] Iskandar, F., Abdillah, O. B., Stavila, E., & Aimon, A. H. (2018). The influence of copper addition on the electrical conductivity and charge transfer resistance of reduced graphene oxide (rGO). *New Journal of Chemistry*, 42(19), 16362-16371.
- [225] Sharma, R., Alam, F., Sharma, A. K., Dutta, V., & Dhawan, S. K. (2014). ZnO anchored graphene hydrophobic nanocomposite-based bulk heterojunction solar cells showing enhanced short-circuit current. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(38), 8142-8151.
- [226] Teh, S. J., Lai, C. W., & Hamid, S. B. A. (2016). Novel layer-by-layer assembly of rGO-hybridised ZnO sandwich thin films for the improvement of photo-catalysed hydrogen production. *Journal of Energy Chemistry*, 25(2), 336-344.
- [227] Nguyen, V. Q., Baynosa, M. L., Tuma, D., Lee, Y. R., & Shim, J. J. (2019). Solvent-driven morphology-controlled synthesis of highly efficient long-life ZnO/graphene nanocomposite photocatalysts for the practical degradation of organic wastewater under solar light. *Applied Surface Science*, 486, 37-51.
- [228] Wu, X., Zhang, X., Zhao, C., & Qian, X. (2018). One-pot hydrothermal synthesis of ZnO/RGO/ZnO@ Zn sensor for sunset yellow in soft drinks. *Talanta*, 179, 836-844.
- [229] Chakraborty, A., Pizzoferrato, R., Agresti, A., De Matteis, F., Orsini, A., & Medaglia, P. G. (2018). Wet-Chemical Synthesis of ZnO Nanowires on Low-Temperature Photo-Activated ZnO-rGO Composite Thin Film with Enhanced Photoconduction. *Journal of Electronic Materials*, 47(10), 5863-5869.
- [230] Lv, J., & Fang, M. (2018). Photoluminescence study of interstitial oxygen defects in ZnO nanostructures. *Materials Letters*, 218, 18-21.

- [231] Jayalakshmi, G., Saravanan, K., Pradhan, J., Magudapathy, P., & Panigrahi, B. K. (2018). Facile synthesis and enhanced luminescence behavior of ZnO: Reduced graphene oxide (rGO) hybrid nanostructures. *Journal of Luminescence*, 203, 1-6.
- [232] Panigrahy, B., & Sarma, D. D. (2015). Enhanced photocatalytic efficiency of AuPd nanoalloy decorated ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites. *RSC Advances*, 5(12), 8918-8928.
- [233] Pascariu, P., & Homocianu, M. (2019). ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications. *Ceramics International*, 45(9), 11158-11173.
- [234] Khoa, N. T., Kim, S. W., Yoo, D. H., Cho, S., Kim, E. J., & Hahn, S. H. (2015). Fabrication of Au/graphene-wrapped ZnO-nanoparticle-assembled hollow spheres with effective photoinduced charge transfer for photocatalysis. *ACS applied materials & interfaces*, 7(6), 3524-3531.
- [235] Othman, A. A., Osman, M. A., & Abd-Elrahim, A. G. (2018). The effect of milling time on structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanocrystals. *Optik*, 156, 161-168.
- [236] Kim, Y., & Kang, S. (2011). Effect of particle size on photoluminescence emission intensity in ZnO. *Acta Materialia*, 59(8), 3024-3031.
- [237] Bolaghi, Z. K., Masoudpanah, S. M., & Hasheminasari, M. (2019). Photocatalytic activity of ZnO/RGO composite synthesized by one-pot solution combustion method. *Materials Research Bulletin*, 115, 191-195.
- [238] Zhao, Y., Liu, L., Cui, T., Tong, G., & Wu, W. (2017). Enhanced photocatalytic properties of ZnO/reduced graphene oxide sheets (rGO) composites with controllable morphology and composition. *Applied Surface Science*, 412, 58-68.
- [239] Suave, J., Amorim, S. M., Ângelo, J., Andrade, L., Mendes, A., & Moreira, R. F. (2017). TiO₂/reduced graphene oxide composites for photocatalytic degradation in aqueous and gaseous medium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 326-336.
- [240] Salem, M., Akir, S., Massoudi, I., Litaïem, Y., Gaidi, M., & Khirouni, K. (2018). Photoelectrochemical and optical properties tuning of graphene-ZnO nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 982-987.
- [241] Khayatian, S. A., Kompany, A., Shahtahmassebi, N., & Zak, A. K. (2018). Enhanced Photocatalytic Performance of Al-Doped ZnO NPs-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Removing of Methyl Orange Dye from Water Under Visible-Light Irradiation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(6), 2677-2688.
- [242] Zanatta, A. R. (2018). Whitish light-emitting ZnO micro-flakes: their production and optical properties. *Optical Materials Express*, 8(2), 270-275.
- [243] Liu, L., Liu, Z., Yang, Y., Geng, M., Zou, Y., Shahzad, M. B., Dai, Y., & Qi, Y. (2018). Photocatalytic properties of Fe-doped ZnO electrospun nanofibers. *Ceramics International*, 44(16), 19998-20005.

- [244] Miyazaki, C. M., Maria, M. A. E., Borges, D. D., Woellner, C. F., Brunetto, G., Fonseca, A. F., Constantino, C. J. L., Pereira-da-Silva, M. A., de Siervo, A., Galvao, D. S. & Riul, A. (2018). Experimental and computational investigation of reduced graphene oxide nanoplatelets stabilized in poly (styrene sulfonate) sodium salt. *Journal of materials science*, 53(14), 10049-10058.
- [245] Rabchinskii, M. K., Dideikin, A. T., Kirilenko, D. A., Baidakova, M. V., Shnitov, V. V., Roth, F., Konyakhin, S. V., Besedina, N. A., Pavlov, S. I., Kuricyn, R. A., Lebedeva, N. M., Brunkov, P. N., & Vul', A. Ya. (2018). Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers. *Scientific reports*, 8(1), 14154.
- [246] Sonia, F. J., Kalita, H., Aslam, M., & Mukhopadhyay, A. (2017). Correlations between preparation methods, structural features and electrochemical Li-storage behavior of reduced graphene oxide. *Nanoscale*, 9(31), 11303-11317.
- [247] Razzaq, A. A., Yao, Y., Shah, R., Qi, P., Miao, L., Chen, M., Zhao, X., Peng, Y., & Deng, Z. (2019). High-performance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes. *Energy Storage Materials*, 16, 194-202.
- [248] Liu, H., Xu, P., Yao, H., Chen, W., Zhao, J., Kang, C., Bian, Z., Gao, L., & Guo, H. (2017). Controllable reduction of graphene oxide and its application during the fabrication of high dielectric constant composites. *Applied Surface Science*, 420, 390-398.
- [249] Deetuum, C., Samthong, C., Thongyai, S., Praserttham, P., & Somwangthanaroj, A. (2014). Synthesis of well dispersed graphene in conjugated poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate via click chemistry. *Composites Science and Technology*, 93, 1-8.
- [250] Johra, F. T., & Jung, W. G. (2015). Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor. *Applied Surface Science*, 357, 1911-1914.
- [251] Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., & Hamilton, J. (2011). Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(34), 17009-17019.
- [252] Ge, P., Hou, H., Banks, C. E., Foster, C. W., Li, S., Zhang, Y., He, J., Zhang, C., & Ji, X. (2018). Binding MoSe₂ with carbon constrained in carbonous nanosphere towards high-capacity and ultrafast Li/Na-ion storage. *Energy Storage Materials*, 12, 310-323.
- [253] Deng, W., Zhang, Y., Yang, L., Tan, Y., Ma, M., & Xie, Q. (2015). Sulfur-doped porous carbon nanosheets as an advanced electrode material for supercapacitors. *RSC Advances*, 5(17), 13046-13051.
- [254] Moreira, G. F., Peçanha, E. R., Monte, M. B., Leal Filho, L. S., & Stavale, F. (2017). XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. *Minerals Engineering*, 110, 96-103.
- [255] Neena, D., Kondamareddy, K. K., Humayun, M., Mohan, V. B., Lu, D., Fu, D., & Gao, W. (2019). Fabrication of ZnO/N-rGO composite as highly efficient visible-light

photocatalyst for 2, 4-DCP degradation and H₂ evolution. *Applied Surface Science*, 488, 611-619.

[256] Shanmugasundaram, A., Boppella, R., Jeong, Y. J., Park, J., Kim, Y. B., Choi, B., Park, S. H., Jung, S., & Lee, D. W. (2018). Facile in-situ formation of rGO/ZnO nanocomposite: Photocatalytic remediation of organic pollutants under solar illumination. *Materials Chemistry and Physics*, 218, 218-228.

[257] Liu, X., Wang, L. S., Ma, Y., Qiu, Y., Xie, Q., Chen, Y., & Peng, D. L. (2018). Facile synthesis and microwave absorption properties of yolk-shell ZnO-Ni-C/RGO composite materials. *Chemical Engineering Journal*, 333, 92-100.

[258] Jiang, H., Zhang, X., Gu, W., Feng, X., Zhang, L., & Weng, Y. (2018). Synthesis of ZnO particles with multi-layer and biomorphic porous microstructures and ZnO/rGO composites and their applications for photocatalysis. *Chemical Physics Letters*, 711, 100-106.

[259] Yusoff, F., Khing, N. T., Hao, C. C., Sang, L. P., Muhamad, N. A. B., & Saleh, N. M. (2018). The electrochemical behavior of Zinc oxide/reduced graphene oxide composite electrode in dopamine. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 22(2), 227-237.

[260] Malas, A., Bharati, A., Verkinderen, O., Goderis, B., Moldenaers, P., & Cardinaels, R. (2017). Effect of the GO reduction method on the dielectric properties, electrical conductivity and crystalline behavior of PEO/rGO nanocomposites. *Polymers*, 9(11), 613.

[261] Kumbhakar, P., Pramanik, A., Biswas, S., Kole, A. K., Sarkar, R., & Kumbhakar, P. (2018). In-situ synthesis of rGO-ZnO nanocomposite for demonstration of sunlight driven enhanced photocatalytic and self-cleaning of organic dyes and tea stains of cotton fabrics. *Journal of hazardous materials*, 360, 193-203.

[262] Sharma, S., Bayikadi, R., & Swaminathan, P. (2016). Spark plasma sintering route to synthesize aluminium doped zinc oxide. *RSC Advances*, 6(89), 86586-86596.

[263] Qu, G., Fan, G., Zhou, M., Rong, X., Li, T., Zhang, R., Sun, J., & Chen, D. (2019). Graphene-Modified ZnO Nanostructures for Low-Temperature NO₂ Sensing. *ACS Omega*, 4(2), 4221-4232.

[264] Wu, Y., Zhang, L., Zhou, Y., Li, Y., Liu, Q., Hu, J., & Yang, J. (2019). Light-induced ZnO/Ag/rGO bactericidal photocatalyst with synergistic effect of sustained release of silver ions and enhanced reactive oxygen species. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(5), 691-702.

[265] Ranjith, K. S., Manivel, P., Rajendrakumar, R. T., & Uyar, T. (2017). Multifunctional ZnO nanorod-reduced graphene oxide hybrids nanocomposites for effective water remediation: effective sunlight driven degradation of organic dyes and rapid heavy metal adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 325, 588-600.

[266] Kim, M. Y., Naveen, M. H., Gurudatt, N. G., & Shim, Y. B. (2017). Detection of nitric oxide from living cells using polymeric zinc organic framework-derived zinc oxide composite with conducting polymer. *small*, 13(26), 1700502.

- [267] Zhou, Y., Li, D., Yang, L., Li, C., Liu, Y., Lu, J., & Wang, Y. (2017). Preparation of 3D urchin-like RGO/ZnO and its photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(11), 7935-7942.
- [268] Luo, J., Yan, Z., Liu, R., Xu, J., & Wang, X. (2017). Synthesis and excellent visible light photocatalysis performance of magnetic reduced graphene oxide/ZnO/ZnFe₂O₄ composites. *RSC Advances*, 7(38), 23246-23254.
- [269] Parnicka, P., Mazierski, P., Grzyb, T., Lisowski, W., Kowalska, E., Ohtani, B., Zaleska-Medynska, A., & Nadolna, J. (2018). Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), 447-459.
- [270] Yu, J., Huang, T., Jiang, Z., Sun, M., & Tang, C. (2018). Synthesis and Characterizations of Zinc Oxide on Reduced Graphene Oxide for High Performance Electrocatalytic Reduction of Oxygen. *Molecules*, 23(12), 3227.
- [271] Harish, S., Murugesan, G., Archana, J., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Shimomura, M., & Hayakawa, Y. (2019). Effect of organic ligand on ZnO nanostructures and to investigate the photocatalytic activity under visible light illumination. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 103, 104608.
- [272] Priyadharsan, A., Shanavas, S., Vasanthakumar, V., Balamuralikrishnan, B., & Anbarasan, P. M. (2018). Synthesis and investigation on synergetic effect of rGO-ZnO decorated MoS₂ microflowers with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 559, 43-53.
- [273] Dong, X., Yang, P., Liu, Y., Jia, C., Wang, D., Wang, J., & Che, Q. (2016). Morphology evolution of one-dimensional ZnO nanostructures towards enhanced photocatalysis performance. *Ceramics International*, 42(1), 518-526.
- [274] Dodd, A. C., McKinley, A. J., Saunders, M., & Tsuzuki, T. (2006). Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of nanoparticle research*, 8(1), 43-51.
- [275] Sudrajat, H., & Sujaridworakun, P. (2017). Correlation between particle size of Bi₂O₃ nanoparticles and their photocatalytic activity for degradation and mineralization of atrazine. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 433-440.
- [276] Yang, T., Sun, B., Ni, L., Wei, X., Guo, T., Shi, Z., Han, F., & Duan, L. (2018). The mechanism of photocurrent enhancement of ZnO ultraviolet photodetector by reduced graphene oxide. *Current Applied Physics*, 18(8), 859-863.
- [277] Fang, D., Li, X., Liu, H., Xu, W., Jiang, M., Li, W., & Fan, X. (2017). BiVO₄-rGO with a novel structure on steel fabric used as high-performance photocatalysts. *Scientific reports*, 7(1), 7979.
- [278] Ai, Z., Ho, W., & Lee, S. (2011). Efficient visible light photocatalytic removal of NO with BiOBr-graphene nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(51), 25330-25337.
- [279] Abbas, K. N., & Bidin, N. (2017). Morphological driven photocatalytic activity of ZnO nanostructures. *Applied Surface Science*, 394, 498-508.

- [280] Prabhu, S., Megala, S., Harish, S., Navaneethan, M., Maadeswaran, P., Sohila, S., & Ramesh, R. (2019). Enhanced photocatalytic activities of ZnO dumbbell/reduced graphene oxide nanocomposites for degradation of organic pollutants via efficient charge separation pathway. *Applied Surface Science*, 487, 1279-1288.
- [281] Meti, S., Rahman, M. R., Ahmad, M. I., & Bhat, K. U. (2018). Chemical free synthesis of graphene oxide in the preparation of reduced graphene oxide-zinc oxide nanocomposite with improved photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 451, 67-75.
- [282] Kumaresan, N., Ramamurthi, K., Babu, R. R., Sethuraman, K., & Babu, S. M. (2017). Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 418, 138-146.
- [283] Yang, T., Sun, B., Ni, L., Wei, X., Guo, T., Shi, Z., & Duan, L. (2018). The mechanism of photocurrent enhancement of ZnO ultraviolet photodetector by reduced graphene oxide. *Current Applied Physics*, 18(8), 859-863.
- [284] Kang, W., Jimeng, X., & Xitao, W. (2016). The effects of ZnO morphology on photocatalytic efficiency of ZnO/RGO nanocomposites. *Applied Surface Science*, 360, 270-275.
- [285] Li, B., & Cao, H. (2011). ZnO@ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3346-3349.
- [286] György, E., Logofatu, C., del Pino, Á. P., Datcu, A., Pascu, O., & Ivan, R. (2018). Enhanced UV-and visible-light driven photocatalytic performances and recycling properties of graphene oxide/ZnO hybrid layers. *Ceramics International*, 44(2), 1826-1835.
- [287] Mohamed, H. H. (2018). Sonochemical synthesis of ZnO hollow microstructure/reduced graphene oxide for enhanced sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353, 401-408.
- [288] Yousefi, R., Azimi, H. R., Mahmoudian, M. R., & Basirun, W. J. (2018). The effect of defect emissions on enhancement photocatalytic performance of ZnSe QDs and ZnSe/rGO nanocomposites. *Applied Surface Science*, 435, 886-893.
- [289] Peter, I. J., Praveen, E., Vignesh, G., & Nithiananthi, P. (2017). ZnO nanostructures with different morphology for enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 4(12), 124003.
- [290] Hu, C., Lu, L., Zhu, Y., Li, R., & Xing, Y. (2018). Morphological controlled preparation and photocatalytic activity of zinc oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 217, 182-191.
- [291] Kayaci, F., Vempati, S., Ozgit-Akgun, C., Donmez, I., Biyikli, N., & Uyar, T. (2015). Transformation of polymer-ZnO core-shell nanofibers into ZnO hollow nanofibers: Intrinsic defect reorganization in ZnO and its influence on the photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 646-653.

- [292] Di Mauro, A., Zimbone, M., Fragalà, M. E., & Impellizzeri, G. (2016). Synthesis of ZnO nanofibers by the electrospinning process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 98-101.
- [293] Kanjwal, M. A., Chronakis, I. S., & Barakat, N. A. (2015). Electrospun NiO, ZnO and composite NiO–ZnO nanofibers/photocatalytic degradation of dairy effluent. *Ceramics International*, 41(9), 12229-12236.
- [294] Pei, C. C., & Leung, W. W. F. (2015). Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide and o-xylene by TiO₂/ZnO/Bi₂O₃ nanofibers: Optimization, kinetic modeling and mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 515-525.
- [295] Nasrollahzadeh, M. S., Hadavifar, M., Ghasemi, S. S., & Chamjangali, M. A. (2018). Synthesis of ZnO nanostructure using activated carbon for photocatalytic degradation of methyl orange from aqueous solutions. *Applied Water Science*, 8(4), 104.
- [296] Kumar, S., Sharma, R., Sharma, V., Harith, G., Sivakumar, V., & Krishnan, V. (2016). Role of RGO support and irradiation source on the photocatalytic activity of CdS–ZnO semiconductor nanostructures. *Beilstein journal of nanotechnology*, 7(1), 1684-1697.
- [297] Huang, Y., Li, R., Chen, D., Hu, X., Chen, P., Chen, Z., & Li, D. (2018). Synthesis and characterization of CNT/TiO₂/ZnO composites with high photocatalytic performance. *Catalysts*, 8(4), 151.