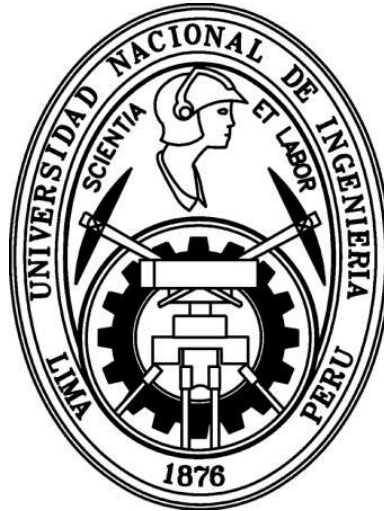


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**UNIDAD DE POSGRADO**



**“Nanoestructuras de ZnO-TiO<sub>2</sub> preparadas por  
Electrospinning: Influencia de los precursores en la morfología,  
estructura y actividad fotocatalítica”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
CON MENCION EN FÍSICA**

**PRESENTADO POR:**

**PIERRE GIOVANNY RAMOS APESTEGUI**

**ASESOR:**

**DR. JUAN RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**LIMA-PERÚ**

**2016**

Dedicado con mucho cariño a mis sobrinos:

Joaquin Esteban

Joshua Esteban

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero y sobre toda las cosas quiero agradecer a **Dios** por estar conmigo en cada paso que doy, porque me fortalece cada día y porque permitió en este camino contar con el apoyo de buenas personas.

Quiero agradecer a mi asesor de tesis y amigo el Dr. Juan Rodríguez por brindarme todo su apoyo incondicional en la finalización de este trabajo de investigación sobre las nanoestructuras elaboradas por electrospinning.

Agradecer también la cooperación desinteresada de los doctores Roberto Candal, Mirabbos Hojamberdiev, Walter Estrada, María Quintana, Luis Sánchez y Julieta Cabrera gracias por su gran apoyo, ánimo y colaboración en todo momento.

Gracias a mis compañeros del grupo de Laboratorio de Películas Delgadas y a los compañeros de la maestría, por su amistad y apoyo en todo momento para la realización de esta tesis.

Agradecer al CONCYTEC por la subvención brindada para realizar esta maestría.

Finalmente, quiero agradecer de manera especial a los miembros de mi familia, quienes me han brindado su apoyo moral y económico, a mi madre Antonia y a mi hermana Denissa, mi enorme gratitud hacia ustedes.

A todos ellos, muchas gracias de todo corazón. Bendiciones.

## RESUMEN

En el presente trabajo de tesis de maestría se realizó un estudio de las propiedades morfológicas, estructurales, fotoelectroquímicas y actividad fotocatalítica de nanoestructuras de ZnO y ZnO-TiO<sub>2</sub> comercial (P25-Degussa), preparadas por la técnica Electrospinning.

En una primera etapa, las nanoestructuras de ZnO fueran obtenidas a partir de fibras precursoras compuestas de acetato de zinc y el polímero alcohol polivinílico (PVA), con diferentes razones másicas, en la solución de hilado, entre acetato de zinc y PVA de 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2. Las fibras precursoras resultantes fueron sometidas a un proceso de calcinación a 600°C con el fin de obtener las nanoestructuras de ZnO deseadas, observándose por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) que la morfología de las nanoestructuras está relacionada con la razón másica acetato de zinc/PVA. Se encontró que con el aumento de la cantidad de acetato de zinc, el diámetro de las fibras precursoras hiladas por electrospinning se incrementó y su distribución se hizo más amplia. El diámetro medio de las nanopartículas de ZnO que forman las nanoestructuras osciló entre 45nm y 80nm con el aumento de la cantidad de acetato de zinc. El análisis de los patrones de difracción de rayos X (DRX) indican que las fibras precursoras de acetato de zinc/PVA se convirtieron en nanoestructuras de ZnO policristalino con estructura cristalina hexagonal wurtzita debido al proceso de calcinación. Los espectros de la eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica (IPCE) mostraron una mayor eficiencia (~31%) para la nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3, en torno a 350 nm, en comparación con las otras nanoestructuras de ZnO, debido a un mayor número de fibras que resulta en la mejora de la absorción de la luz y la velocidad de transferencia de electrones.

Para el caso de las nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> estas fueran obtenidas a partir de fibras precursoras compuestas de acetato de zinc, PVA y nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercial (P25-Degussa), con las mismas razones másicas entre acetato de zinc y PVA empleadas para las nanoestructuras de ZnO. La adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fue lograda *in-situ* mediante la atracción electrostática entre el colector de fibras y las nanopartículas debido al uso del campo eléctrico propio de la técnica electrospinning. Las fibras precursoras

resultantes fueron sometidas a un proceso de calcinación a 600°C con el fin de obtener las nanoestructuras deseadas de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>. Los resultados por Espectroscopia de Energía Dispersiva revelan que se logró la adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en la nanoestructura de ZnO. Por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se observó que la morfología de las nanoestructuras está relacionada nuevamente con la razón másica acetato de zinc/PVA, además se encontró que el aumento de la cantidad de acetato de zinc, incrementó el diámetro de las fibras precursoras hiladas por electrospinning, y su distribución se hizo más amplia, pero hubo una disminución de los diámetros en comparación con las fibras precursoras de ZnO, esto debido a la presencia de las nanopartículas de óxido de titanio P25. El diámetro medio de las nanopartículas de que forman las nanoestructuras de ZnO-TiO<sub>2</sub> osciló entre 31 nm y 52 nm con el aumento de la cantidad de acetato de zinc. El análisis de los patrones de difracción de rayos X (DRX) indican que se obtuvo nanoestructuras de ZnO policristalino con estructura cristalina hexagonal wurtzita, pero con un pequeño corrimiento y la presencia de un pequeño pico correspondiente a la fase anatasa del P25. Los espectros IPCE para las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> mostraron una mayor eficiencia en comparación con los IPCE de las nanoestructuras de ZnO, el mayor valor obtenido (~43%), en torno a 350 nm fue obtenido para la nanoestructura de ZnO/TiO<sub>2</sub> fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3.

Finalmente, la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras obtenidas de ZnO y ZnO-TiO<sub>2</sub> fue evaluada a partir de la degradación del colorante anaranjado de metilo (AM), y comparadas entre sí analizando la influencia de la razón másica acetato de zinc/PVA, en la solución de hilado, y la adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Los resultados muestran que las nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> tienen una mayor actividad fotocatalítica que las nanoestructuras de ZnO, debido a la introducción del P25 en su estructura. Las nanoestructuras que fueron preparadas a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 obtuvieron la mejor actividad fotocatalítica para AM, siendo entre ambos la nanoestructura de ZnO/TiO<sub>2</sub> (~6h) la que obtuvo una mayor actividad fotocatalítica.

# ÍNDICE GENERAL

|   |    |
|---|----|
| AGRADECIMIENTOS .....   | II |
| RESUMEN.....  | 12 |
| 1. INTRODUCCIÓN.....  | 7  |
| 1.1.OBJETIVOS.....  | 11 |
| 2. MARCO TEÓRICO .....  | 12 |
| 2.1.ÓXIDO DE ZINC .....   | 12 |
| 2.1.1.Estructura y propiedades .....  | 12 |
| 2.1.2.Aplicaciones.....   | 13 |
| 2.1.3.Estructura de bandas del ZnO hexagonal.....                             | 13 |
| 2.2.DIÓXIDO DE TITANIO .....  | 16 |
| 2.2.1.Estructura y Propiedades .....  | 16 |
| 2.2.2.Aplicaciones.....   | 18 |
| 2.2.3.Estructura de bandas del TiO <sub>2</sub> .....                         | 19 |
| 2.3.POLÍMEROS.....  | 20 |
| 2.3.1.Alcohol polivinílico .....  | 22 |
| 2.4.NANOFIBRAS.....   | 23 |
| 2.4.1.Mecanismos de obtención de Nanofibras.....                              | 23 |
| 2.5.LA TÉCNICA ELECTROSPINNING .....  | 27 |
| 2.5.1.Aspectos Fundamentales de Electrospinning .....                         | 28 |
| 2.5.2.Efecto de los parámetros de la técnica Electrospinning .....            | 29 |
| 2.5.3.Electrospinning de Nanofibras Cerámicas .....                           | 33 |
| 2.6.FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA .....   | 36 |
| 2.7.1.Fundamentos de la Fotocatálisis Heterogénea.....                        | 37 |
| 2.7.2.Requerimientos del Fotocatalizador .....                                | 39 |
| 2.7.3.Variables del proceso fotocatalítico .....                              | 43 |
| 2.7.4.Métodos para la modificación de la actividad fotoelectrocatalítica..... | 47 |
| 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....             | 51 |
| 3.1.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....  | 51 |
| 3.1.1.Difracción de rayos X.....  | 51 |
| 3.1.2.Microscopía Electrónica de Barrido.....                                 | 53 |
| 3.1.3.Espectroscopia de absorción electrónica UV-Visible .....                | 53 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 3.1.4. | <i>Caracterización Electroquímica</i>   | 57  |
| 3.2.   | <b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>   | 61  |
| 3.2.1. | <i>Materiales Utilizados</i>  | 62  |
| 3.2.2. | <i>Sustratos Utilizados</i>   | 62  |
| 3.2.3. | <i>Diseño y construcción del sistema de Electrospinning</i>   | 63  |
| 3.2.4. | <i>Preparación de soluciones precursoras</i>  | 64  |
| 3.2.5. | <i>Fibras de PVA, PVA/Acetato de Zinc y Nanoestructuras de ZnO</i>  | 65  |
| 3.2.6. | <i>Fibras de PVA/Acetato de Zinc/TiO<sub>2</sub> y Nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub></i> | 65  |
| 3.2.7. | <i>Espectroscopia UV-Visible y degradación fotocatalítica del anarajando de metilo</i>                      | 69  |
| 4.     | <b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>   | 72  |
| 4.1.   | <b>CARACTERIZACIÓN MÓRFOLOGICA</b>  | 72  |
| 4.1.1. | <i>Fibras de PVA al 14% elaboradas por Electrospinning</i>  | 72  |
| 4.1.2. | <i>Fibras precursoras de ZnO elaborados por Electrospinning</i>   | 74  |
| 4.1.3. | <i>Nanoestructuras de ZnO elaboradas por Electrospinning</i>  | 57  |
| 4.1.4. | <i>Fibras precursoras de ZnO con TiO<sub>2</sub> elaboradas por Electrospinning</i>                         | 84  |
| 4.1.5. | <i>Nanoestructuras de ZnO con TiO<sub>2</sub> elaboradas por Electrospinning</i>                            | 89  |
| 4.2.   | <b>CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL</b>  | 95  |
| 4.2.1. | <i>Nanoestructuras de ZnO preparadas por Electrospinning</i>  | 95  |
| 4.2.2. | <i>Nanoestructuras de ZnO con TiO<sub>2</sub> preparadas por Electrospinning</i>                            | 98  |
| 4.3.   | <b>CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA</b>   | 101 |
| 4.3.1. | <i>Nanoestructuras de ZnO preparadas por Electrospinning</i>  | 101 |
| 4.3.2. | <i>Nanoestructuras de ZnO con TiO<sub>2</sub> preparadas por Electrospinning</i>                            | 104 |
| 4.4.   | <b>ACTIVIDAD FOTOCATALITICA</b>   | 107 |
| 4.4.1. | <i>Nanoestructuras de ZnO preparadas por Electrospinning</i>  | 107 |
| 4.4.2. | <i>Nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> preparadas por Electrospinning</i>                  | 110 |
| 4.4.3. | <i>Estudio cinético de la degradación fotocatalítica de AM por las nanoestructuras obtenidas</i>            | 112 |
| 5.     | <b>CONCLUSIONES</b>   | 119 |
| 6.     | <b>RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS</b>  | 121 |
| 7.     | <b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>   | 122 |

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha producido una rápida evolución de la investigación encaminada a la protección del medio ambiente, debido a la contaminación producida por compuestos tóxicos provenientes de la actividad industrial principalmente, y por la aparición de nuevas exigencias sociales y políticas en la mayoría de países desarrollados, es por eso que se han buscado métodos eficientes que ayuden en la eliminación de los contaminantes medioambientales. En este aspecto las investigaciones se han orientado hacia métodos de destrucción química, que reciben el nombre de Procesos Avanzados de Oxidación (PAOS) [1,2]. Estos métodos hacen uso de diferentes sistemas reactivos, como la catálisis y la fotoquímica, que se basan en el diseño y construcción de sistemas para el aprovechamiento de la radiación UV o luz Visible, de reactores fotoquímicos y métodos de preparación de nuevos fotocatalizadores, trabajando usualmente a presión y temperatura ambiente [3].

Entre las PAOS, la fotocatálisis heterogénea ha recibido considerable atención como un método prometedor para la degradación de sustancias orgánicas bajo radiación con presencia de un fotocatalizador. Es considerado como un proceso de limpieza, que puede ser utilizado para muchas aplicaciones incluyendo la purificación del agua y el aire [4]. La degradación de contaminantes orgánicos como detergentes, colorantes y pesticidas en el agua por fotocatálisis utilizando semiconductores como el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), ha sido objeto de gran interés en la investigación debido a sus propiedades fisicoquímicas de tamaño ajustable, actividades secundarias y menores precios [5,6].

El óxido de zinc es un importante semiconductor tipo n con un bandgap de 3.37 eV y una gran energía de enlace de excitones (60 meV) [7,8], el cual ha recibido una atención considerable debido a sus propiedades ópticas, magnéticas y piezoeléctricas [9]. ZnO también se considera como un catalizador barato, eficaz, no tóxico y apropiado para diferentes reacciones fotocatalíticas [10]. Entre las aplicaciones potenciales, están usados en electrodos para celdas solares, sensores de gas y dispositivos piezoeléctricos [11-13]. El óxido de zinc es fácil de sintetizar en una gran variedad de nanoestructuras [14], en particular en nanoestructuras 1D tales como



nanotubos [15], nanocables [16], nanorods [17] y nanofibras [18], los cuales presentan una mayor relación superficie-volumen y diferentes propiedades de transporte de carga que las nanopartículas esféricas, lo que permitirá obtener una mejor eficiencia fotocatalítica [19].

Otro semiconductor de tipo n es el  $\text{TiO}_2$ , que se puede encontrar en cualquiera de sus tres polimorfos: anatasa, brookita, y rutilo [20]. El  $\text{TiO}_2$  es ampliamente utilizado en diversos campos científicos y tecnológicos debido a sus propiedades tales como la no toxicidad, estabilidad química, bajo costo y propiedades ópticas. Las cuales se pueden aplicar en diferentes áreas de investigación, tales como: el desarrollo de las celdas solares, la producción de sensores, películas delgadas, la producción de hidrógeno y fotocatalisis [21-23], pero por encima de todas estas características resalta su papel crucial en la catálisis para la eliminación de contaminantes para la purificación de agua y aire.

Sin embargo, ambos semiconductores sólo pueden ser excitados bajo luz ultravioleta (UV) ya que tienen un bandgap relativamente alto (3,37 eV para el ZnO y 3,2 eV para el  $\text{TiO}_2$ ) [24]. Este inconveniente les impide la recolección eficiente de la energía solar ya que solo el 4% de la luz solar contiene radiación UV. Por tal motivo, la mejora de la actividad fotocatalítica mediante la modificación del catalizador ha sido un área de investigación activa en la última década, muchos investigadores han explorado diversos métodos, tales como dopaje con metales de transición y no metales, además de la formación de compuestos fotocatalizadores de diferentes semiconductores para mejorar la actividad fotocatalítica y la utilización de la luz visible [25]. Los resultados revelan que casi todos los fotocatalizadores formados por semiconductores compuestos tienen una mayor actividad fotocatalítica de los que están formados solo por un semiconductor [26-28]. Por lo tanto, sabiendo esto sería de gran interés aumentar la actividad fotocatalítica de un catalizador de óxido de zinc agregando otros tipos de semiconductores y/o materiales, para posteriormente estudiar su rendimiento fotocatalítico y el papel que cumplen los agregados en este rendimiento. Entre los agregados que pueden utilizarse para disminuir el proceso de recombinación par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ), encontramos a las partículas de  $\text{TiO}_2$  de tamaño nanométrico, en nuestro trabajo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  comercial (P25-Degussa), las cuales son muy

eficientes en fotocatalisis como fue demostrado por J. Cabrera y col [29]. En principio, el acoplamiento del TiO<sub>2</sub> con ZnO parece útil con el fin de lograr una mayor efectiva separación par e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> bajo radiación y en consecuencia, una mayor velocidad de fotodegradación. El aumento de la vida útil de los pares fotoproducidos debido a la transferencia del electrón y el hueco entre el TiO<sub>2</sub> y ZnO, es invocado en muchos casos como el factor clave para la mejora de la actividad fotocatalítica [30,31].

Dentro de los requisitos que debe cumplir un eficiente fotocatalizador, encontramos que debe tener una elevada área activa [32]. Es en este aspecto que dentro de las nanoestructuras 1D existentes encontramos a las nanofibras, las cuales en los últimos años han atraído considerable atención debido a sus notables propiedades tales como una alta relación área de superficie a volumen [33], longitud extremadamente larga, diámetro de fibras pequeñas, del tamaño de un poro, así como sus aplicaciones potenciales en muchas áreas, incluyendo las celdas solares, filtración, campos biomédicos, entre otros [34]. Existen diferentes métodos que se han reportado para la síntesis de nanofibras por ejemplo: el auto-ensamblaje, drawing, el crecimiento basado en plantillas y electrospinning [35]. De estas técnicas, Electrospinning es una técnica ampliamente usada para la obtención de fibras mediante el empleo de un potencial eléctrico entre el extremo de una aguja inyectora y un colector donde se depositan y recolectan las fibras resultantes [36], esta técnica mediante el uso del campo eléctrico puede producir, a partir de soluciones poliméricas, nanofibras electrohiladas las cuales casi pueden duplicar el área superficial de las películas delgadas tradicionales [37]. Entre los polímeros más utilizados tenemos al alcohol polivinílico (PVA), el cual es un polímero soluble en agua y ampliamente utilizado para la síntesis de nanofibras debido a su biocompatibilidad, no toxicidad, resistencia química y biocompatibilidad [38]. Desde el primer resultado reportado en 1934, la técnica electrospinning se ha aplicado para fabricar nanofibras, nanofibras híbridas [39] (mediante la incorporación de materiales nanoestructurados en la nanofibra) y nanofibras cerámicas [40] a partir de sales metálicas usando un polímero como plantilla. Estas nanofibras cerámicas, formadas por granos de óxidos nanométricos, surgen de la combinación de las técnicas electrospinning y sol-gel [41], las cuales debido a sus grandes relaciones superficie-volumen tienen un alto potencial de uso en diversas aplicaciones tales como

fotocatalizadores, agentes antimicrobianos, dispositivos electrónicos, dispositivos optoelectrónicos, sensores y dispositivos de almacenamiento de energía [42,43].

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis, por la técnica de electrospinning, de nanoestructuras tipo nanofibras de ZnO y estas mismas nanoestructuras decoradas con nanopartículas (NPs) de TiO<sub>2</sub> comercial (P25-Degussa). Ambas nanoestructuras fueron obtenidas sobre sustratos de vidrio común. Las nanoestructuras de ZnO se sintetizaron a partir de la calcinación de fibras compuestas de acetato de zinc/PVA, en distintas razones másicas entre la sal precursora y el polímero. Mientras que las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> se obtuvieron nuevamente por calcinación, pero esta vez de fibras precursoras compuestas por acetato de zinc/PVA/TiO<sub>2</sub>, utilizando las mismas razones másicas entre la sal precursora y el polímero empleadas para las nanoestructuras de ZnO. El depósito de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dentro de las fibras de acetato de zinc/PVA, se llevó a cabo *in-situ* debido a las fuerzas electrostáticas propias de la técnica electrospinning, las cuales se originan entre los sustratos colectores de fibra y una placa soporte introducida, donde fueron distribuidos los polvos de P25 a utilizar. Este procedimiento fue ejecutado con el fin de lograr una distribución de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25), tanto en su interior como en la superficie de la nanoestructura de ZnO, tipo nanofibra, y así mejorar como veremos sus propiedades fotocatalíticas.

Las características morfológicas y estructurales de las nanoestructuras obtenidas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) respectivamente. La eficiencia cuántica externa (IPCE) se utilizó para comparar las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras obtenidas y finalmente se evaluó la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras mediante la degradación del colorante orgánico anaranjado de metilo.

## **1.1.OBJETIVOS**

### **1.1.1. Objetivo general**

Sintetizar, por electrospinning, nanoestructuras de ZnO y nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, y evaluar la influencia de la cantidad de acetato de zinc y TiO<sub>2</sub> en la morfología, estructura y actividad fotocatalítica mediante la degradación del colorante anaranjado de metilo.

### **1.1.2. Objetivos específicos**

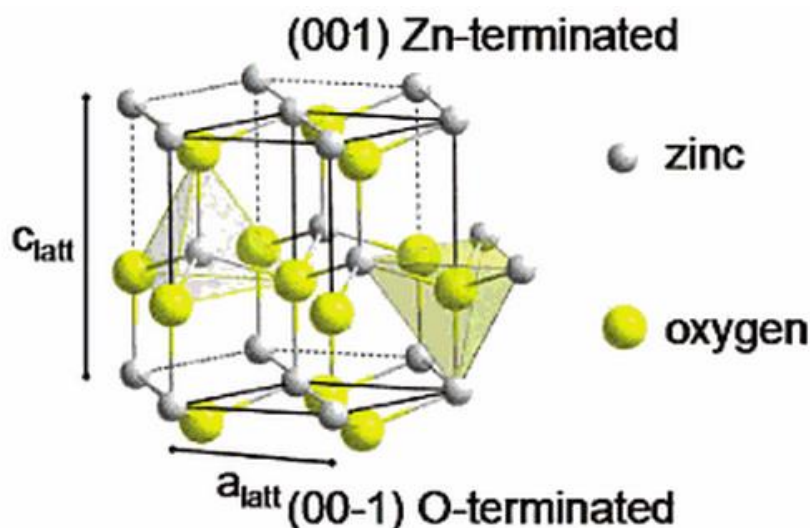
- Sintetizar nanoestructuras con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA en la solución precursora.
- Realizar el depósito de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercial *in-situ* durante el proceso de electrospinning.
- Evaluar las propiedades morfológicas, estructurales y fotoelectroquímicas de las nanoestructuras obtenidas.
- Obtener los dos tipos de estructuras sobre sustratos de vidrio común.
- Analizar el rendimiento fotocatalítico de las nanoestructuras obtenidas.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Óxido de Zinc

#### 2.1.1. Estructura y propiedades

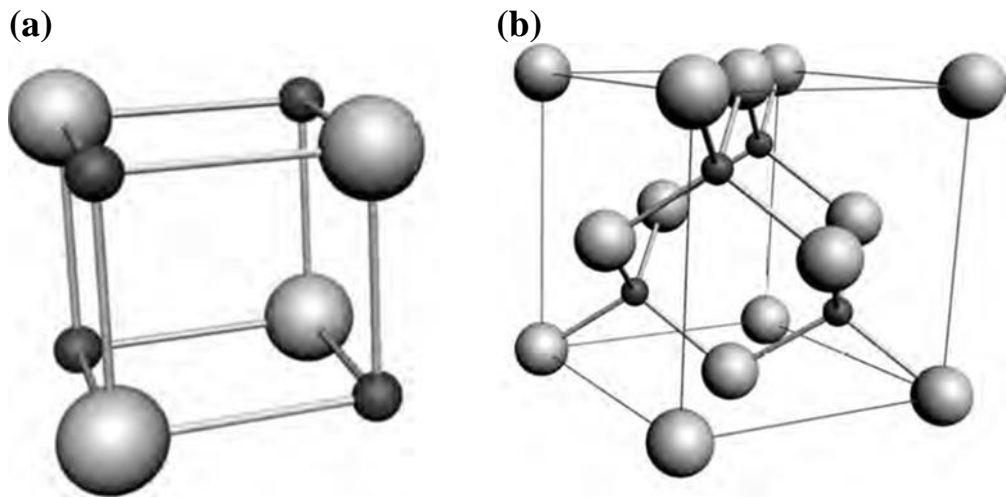
El Óxido de Zinc (ZnO) es un importante semiconductor que a temperatura ambiente tiene un ancho de banda prohibida de 3.37 eV y una gran energía de enlace de excitones (60 meV) [44]. Una de sus estructuras cristalina, la wurtzita, como se muestra en la Figura 2.1., es una red hexagonal que pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$ , donde los planos hexagonales de Zn y O están apilados alternativamente a lo largo del eje c, cada ión de Zn es rodeado por un tetraedro de iones de O y viceversa.



**Figura 2.1.** Estructura cristalina de Wurtzita. La celda unitaria contiene dos de cada átomo indicado por las líneas negras sólidas. Átomos de zinc y oxígeno están unidos tetraédricamente a los cuatro átomos cercanos de oxígeno y zinc, respectivamente [45].

Esta coordinación tetraédrica da lugar a la simetría polar a lo largo del eje hexagonal. Esta polaridad es responsable de varias propiedades de ZnO tales como la piezoelectricidad y su polarización espontánea, y es un factor clave en la dirección preferencial de crecimiento, el grabado y la generación de defectos. Las 4 caras terminadas más comunes de wurtzita ZnO son las caras polar Zn terminado y O terminado (orientados en el eje  $c$ ) y las caras no polares, las cuales contienen un número igual de átomos de Zn y O [44]. Generalmente el ZnO cristaliza en una estructura cristalina wurtzita (Figura 2.1.), aunque pueden crecer con una estructura

zinc blenda (Figura 2.2(b)), cuando se produce en otra red cúbica como por ejemplo arseniuro de galio (GaAs), o crecer con una estructura rocksalt (Figura 2.2(a)), cuando es sometido a altas presiones o cuando es fuertemente aleado con otro material tal como el óxido de magnesio (MgO) [45]. Las propiedades de Wurtzita ZnO se muestran en la tabla 2.1. [46].



**Figura 2.2.** Estructuras del ZnO (a) Rocksalt y (b) zincblenda. Esferas grises representan los átomos de O y las esferas negras representan los átomos de Zn [44].

### 2.1.2. Aplicaciones

El óxido de zinc (ZnO) tiene un gran potencial de aplicación debido a las diversas propiedades físicas y el ajuste fino en el proceso de preparación. Históricamente, ZnO se ha utilizado durante mucho tiempo como pigmento y revestimiento protector de superficies metálicas. Por su ancho de banda prohibido de 3.37 eV, a temperatura ambiente, se le ha dado el uso como aditivo protector absorbente de UV, desde crema para la piel hasta compuestos avanzados de plástico y caucho. Su alta energía de enlace de excitones (60 meV), le permite obtener una eficiente emisión excitónica a temperatura ambiente a bajas energías de excitación. Como consecuencia el ZnO es un material reconocido como un material fotónico prometedor en la región azul y ultravioleta cercano [47].

En la nueva era de la nanotecnología, ZnO ha demostrado aplicaciones que abarcan enormes campos de la nanoelectrónica, la óptica y la fotónica. Por ejemplo, nanoestructuras de ZnO se han utilizado como cristales fotónicos, fotodetectores,

diodos emisores de luz, sensores de gas, guías de ondas ópticas, celdas solares y varistores [48]. Aunque en menor medida, los materiales nanoestructurados de ZnO también han recibido considerable interés para aplicaciones fotocatalíticas [49].

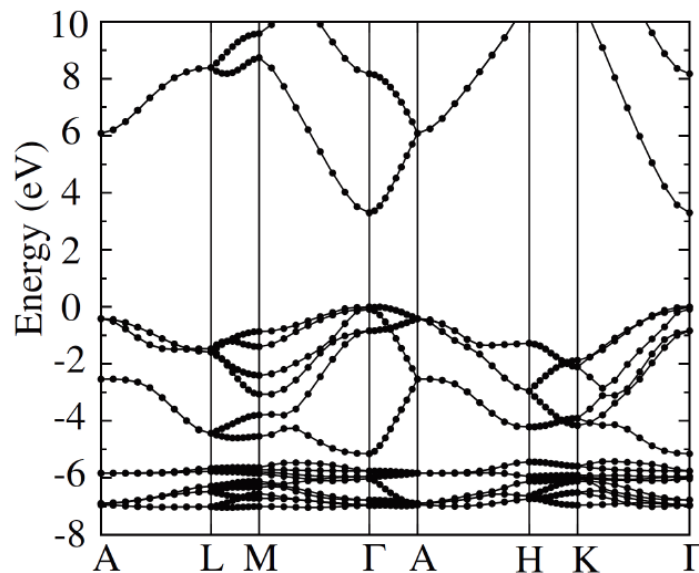
**Tabla 2.1.** Propiedades de ZnO Wurtzita [46].

| <b>Propiedades</b>   | <b>Valor</b>                                       |
|--|--|
| 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 <sup>3</sup>                            |
| Fase estable a 300 K   | Wurtzita   |
| Punto de fusión  | 1975°C   |
| Conductividad térmica  | 0.6, 1-1.2   |
| Coefficiente de expansión lineal<br>(/°C)                                      | $a_0: 6.5 \times 10^{-6}, c_0: 3.0 \times 10^{-6}$ |
| Constante dieléctrica estática   | 8.656  |
| Índice de refracción   | 2.008, 2.029                                       |
| Brecha de Energía  | 3.4 eV (directa)                                   |
| Concentración de portadores<br>intrínsecos                                     | $< 10^6/cm^3$                                      |
| Energía de enlace del excitón  | 60 meV   |
| Masa efectiva del electrón   | 0.24   |
| Movilidad Hall de los electrones<br>para una baja conductividad de<br>tipo $n$ | 200 cm <sup>2</sup> / V.s                          |
| Masa efectiva huecos   | 0.59   |
| Movilidad Hall de los huecos para<br>una baja conductividad tipo $p$           | 5 – 50 cm <sup>2</sup> / V.s                       |

### 2.1.3. Estructura de bandas del ZnO hexagonal

Para poder estudiar la utilidad del ZnO en distintas aplicaciones e incluso mejorar su rendimiento, es necesario tener un conocimiento preciso acerca de la estructura de bandas de nuestro semiconductor, ya que estas están íntimamente relacionadas con las propiedades del semiconductor. El estudio de la estructura de bandas de un semiconductor se realiza a través de mediciones espectroscópicas y cálculos teóricos, de hecho ambos son complementarios e interdependientes [50].

En la Figura 2.3, se muestra la estructura de bandas teórico del ZnO a lo largo de las líneas de alta simetría en la zona de Brillouin hexagonal, obtenidas por D. Vogel et al [51]. Tanto el máximo de la banda de valencia como el mínimo de la banda de conducción se producen en el punto  $\Gamma$   $k = 0$  indicando que el ZnO es un semiconductor de banda prohibida directa. El ancho de banda prohibida determinado a partir de este cálculo es 3.77 eV, que se correlaciona suficientemente bien con el valor experimental de 3.4 eV.



**Figura 2.3.** Diagrama de bandas teórico del ZnO con estructura wurtzita [51]

Por el lado experimental, en 1974, L. Ley et al [52] presentaron los espectros de fotoemisión de rayos x de la banda de valencia de 14 semiconductores entre los cuales se encuentra el ZnO hexagonal [52]. Los resultados demostraron claramente que los cálculos teóricos de las estructuras de bandas en combinación con los



espectros de fotoemisión de rayos X [53] proporcionaron un enfoque poderoso para establecer la estructura de bandas de los semiconductores. A la fecha, se ha alcanzado la coherencia entre el cálculo teórico y experimental para la estructura de bandas de energía de un gran número de semiconductores, entre ellos por supuesto el ZnO, esto debido a la existencia, en muchos casos, de excelentes y detallados datos ópticos. En la Figura 2.4. se muestra la banda de valencia y banda de conducción para el ZnO.

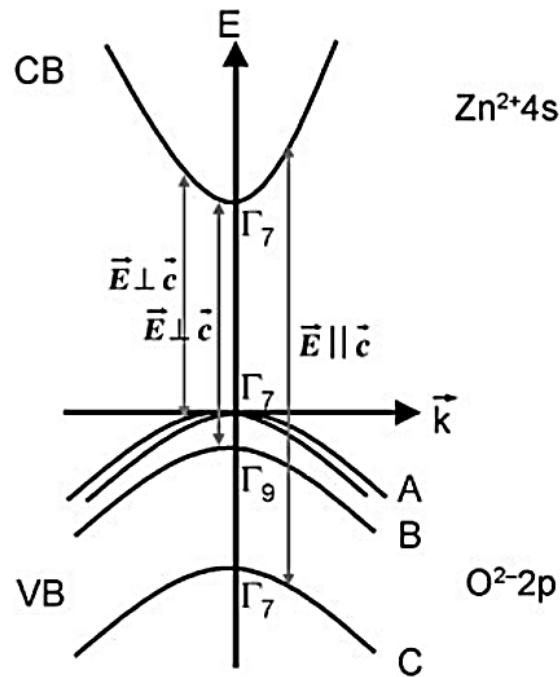


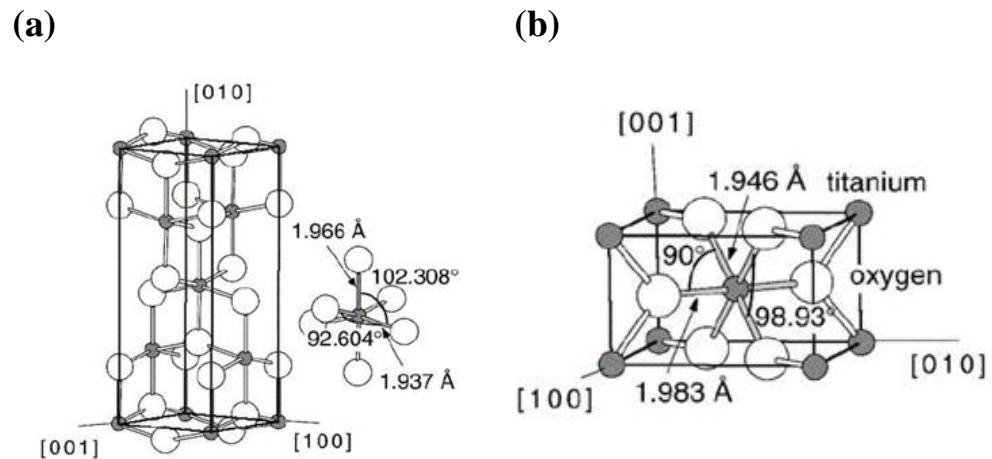
Figura 2.4. Banda de valencia y banda de conducción en el ZnO [54].

## 2.2. Dióxido de Titanio

### 2.2.1. Estructura y Propiedades

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es el sistema monocristalino más investigado en la ciencia de superficie de óxidos metálicos, puede encontrarse en tres formas cristalinas diferentes que son anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ ), rutilo (tetragonal simple,  $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ ) y brookita (ortorrómbico,  $a = 5.436 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1819 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.135 \text{ \AA}$ ) [55,56]. De las tres fases, las dos primeras son las más comunes ambas presentan densidades similares (anatasa  $3.89 \text{ g/cm}^3$  y rutilo  $4.26 \text{ g/cm}^3$ ) además son transparentes en el

rango visible e infrarrojo cercano. El rutilo es termodinámicamente el más estable bajo condiciones normales [57] y su transformación a anatasa se observa generalmente a temperaturas superiores a los 700°C.



**Figura 2.5.** Estructura de la celda unidad del cristal de  $\text{TiO}_2$  en fase (a) anatasa ( $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,502 \text{ \AA}$ ) y (b) rutilo ( $a = b = 4,584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,953 \text{ \AA}$ ) [58].

Tanto el rutilo como la anatasa presentan grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, la forma en la que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas. La Figura 2.5(a) muestra la estructura de la anatasa  $\text{TiO}_2$  tetragonal, en donde se detalla la celda unidad de cristalización y la disposición electrónica de los átomos de Titanio y Oxígeno que adoptan en esta forma cristalográfica. Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti. La estructura cristalográfica del rutilo (Figura 2.5(b)) presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su estructura es diferente a la de la anatasa, ambos (anatasa y rutilo) son dos polimorfismos del  $\text{TiO}_2$  tetragonal.

La tabla 2.2. muestra algunas de las características más importantes de las fases anatasa y rutilo [59]

**Tabla 2.2.** Propiedades del TiO<sub>2</sub> [59]

| <b>Radio atómico (nm)</b>   |                   |                |                |       |
|---|-------------------|----------------|----------------|-------|
| O   | 0.066 (covalente) |                |                |       |
| Ti  | 0.146 (metálico)  |                |                |       |
| <b>Radio iónico (nm)</b>  |                   |                |                |       |
| O (-2)  | 0.14              |                |                |       |
| Ti (+4)   | 0.064             |                |                |       |
| <b>Constantes de red (nm)</b>   |                   |                |                |       |
|   | a                 | b              | c              | c/a   |
| Rutilo  | 0.4584            | -              | 0.2953         | 0.644 |
| Anatasa   | 0.3733            | -              | 0.937          | 2.51  |
| <b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>                                      |                   |                |                |       |
| Rutilo  | 4240              |                |                |       |
| Anatasa   | 3830              |                |                |       |
| <b>Capacidad calorífica (C<sup>o</sup>p, 298.15 J/mol<sup>o</sup>C)</b> |                   |                |                |       |
| Rutilo  | 55.06             |                |                |       |
| Anatasa   | 55.52             |                |                |       |
| <b>Brecha entre bandas (eV)</b>   |                   |                |                |       |
| Rutilo  | 3.0 (indirecta)   |                |                |       |
| Anatasa   | 3.2 (indirecta)   |                |                |       |
| <b>Índice de Refracción</b>   |                   |                |                |       |
|   | n <sub>g</sub>    | n <sub>m</sub> | n <sub>p</sub> |       |
| <b>TiO<sub>2</sub> (rutilo)</b>   | 2.9467            | -              | 2.6506         |       |
| <b>TiO<sub>2</sub> (anatasa)</b>  | 2.5688            | -              | 2.6584         |       |

### 2.2.2. Aplicaciones

El dióxido de titanio es comúnmente usado para aplicaciones industriales debido a sus interesantes propiedades, tales como su alto índice de refracción (industria de la pintura) y no toxicidad (productos para el cuidado de la salud y cosméticos) [60]. Es también un atractivo candidato para otras aplicaciones industriales debido a su dureza y resistencia química. Adicionalmente, la producción de películas delgadas de dióxido de titanio es de especial interés para recubrimientos anti reflectantes, materiales dieléctricos y sensores [58].

Actualmente el dióxido de titanio es de gran interés para aplicaciones fotoelectroquímicas. Ellas incluyen la destrucción fotocatalítica de organismos

contaminantes en aguas residuales [61] y la fotogeneración de electricidad usando celdas solares sensibilizadas con colorante [62].

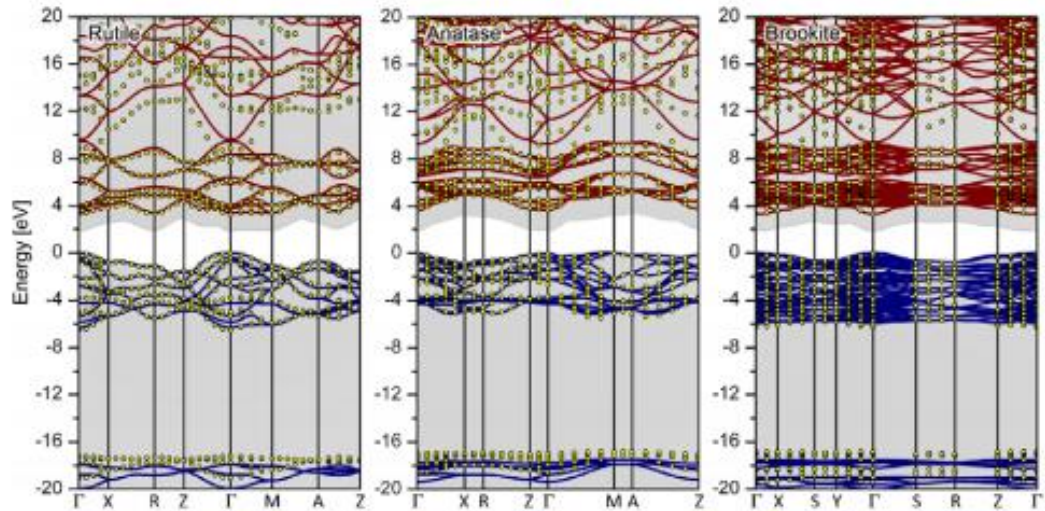
### **2.2.3. Estructura de bandas del TiO<sub>2</sub>**

Debido a la presencia de una pequeña cantidad de defectos de vacancias de oxígeno, los cuales se compensan por la presencia de centros de Ti<sup>+3</sup>, el TiO<sub>2</sub> es un semiconductor tipo n.

En general, los electrones en un átomo se distribuyen sobre el mismo en regiones denominadas orbitales, cuyas energías y distribución espacial se describen con la denominada mecánica cuántica. Según esto, los electrones ocupan sucesivas capas del átomo, siguiendo el principio de exclusión de Pauling. El solapamiento de los orbitales atómicos, que se extiende por toda la red, genera una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí formando bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados permitidos, cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida o band gap (E<sub>g</sub>). Las bandas que limitan la banda de energía prohibida son la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), las cuales surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (siglas en inglés: HOMO y LUMO, respectivamente) [63].

El ancho de banda de energía prohibida (band gap) es uno de los parámetros más importantes en un material semiconductor, dado que la respuesta que este pueda brindar ante la presencia de radiación depende fuertemente de su valor numérico. Experimentalmente, diversos autores han reportado diferentes valores de E<sub>g</sub> para los tres polimorfos más comunes del TiO<sub>2</sub>, pero en general estos están alrededor de 3,2 eV para la anatasa y 3,0 eV para el rutilo (Tabla 2.2). Así también las propiedades ópticas y electrónicas del TiO<sub>2</sub> se pueden estudiar a partir de cálculos teóricos aplicando diversos métodos como la Teoría del funcional de la densidad (DFT) a partir del cual Landmann et al. [64] obtuvo el diagrama de bandas mostrado en la Figura 2.6, y reportó que la respuesta óptica se ha atribuido a

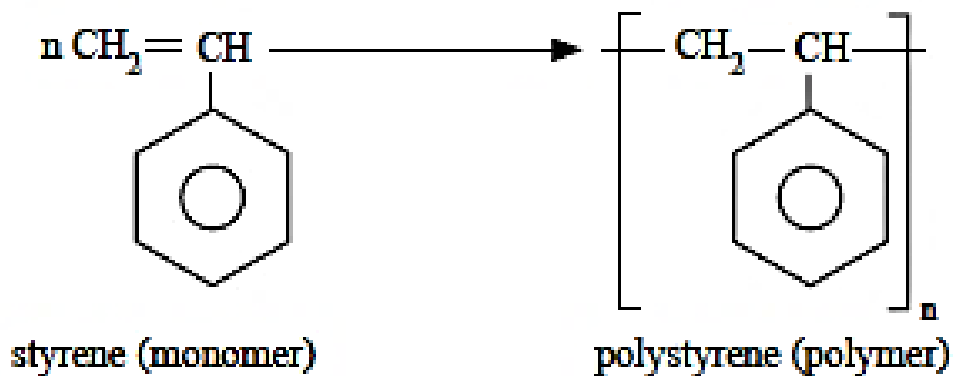
transiciones directas para el rutilo y la brookita e indirectas para la anatasa (es decir, empleando tanto niveles electrónicos como fonones de red).



**Figura 2.6.** Estructura de bandas de los tres polimorfos más comunes de TiO<sub>2</sub>, rutilo (izquierda), anatasa (medio) y brookita (derecha), obtenidas a partir de cálculos teóricos aplicando la teoría del funcional de densidad (DFT, siglas en inglés) [64]

## 2.3. Polímeros

La palabra polímero se deriva del griego clásico donde poli significa “mucho” y mero significa "partes". Así, un polímero es una gran molécula (macromolécula) construido por la repetición de unidades químicas pequeñas. Para ilustrar esto, la Figura 2.7. muestra la formación del polímero poliestireno.



**Figura 2.7.** Formación del polímero poliestireno [65].

De la Figura 2.7, el estireno se conoce como monómero que se define como cualquier molécula que se puede convertir en un polímero mediante la combinación con otras moléculas del mismo o diferente tipo. La unidad entre corchetes se llama la unidad de repetición. Observe que la estructura de la unidad de repetición no es exactamente la misma que la del monómero a pesar de que ambos poseen átomos idénticos que ocupan posiciones relativas similares. La designación del subíndice  $n$ , indica el número de unidades de repetición unidas entre sí en la cadena polimérica (molécula). Esto se conoce como el grado de polimerización (DP). El grado de polimerización representa una forma de cuantificar la longitud molecular o el tamaño de un polímero. Esto también se puede hacer mediante el uso de la expresión peso molecular (MW). Por definición,  $MW(\text{polímero}) = DP \times MW(\text{Unidad de repetición})$ . Para ilustrar esto volvamos al poliestireno (Figura 2.7.). Hay ocho átomos de carbono y ocho átomos de hidrógeno en la unidad de repetición. Así, el peso molecular de la unidad de repetición es 104, considerando el poliestireno de calidad comercial, vamos a estar tratando con un DP de 1000. En consecuencia, el peso molecular de este tipo de poliestireno es 104000. En conclusión, el peso molecular tiene un profundo efecto en las propiedades de un polímero [65].

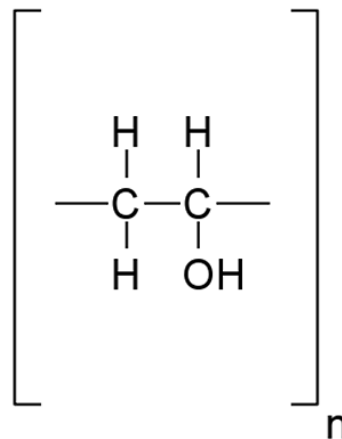
Los polímeros presentan diversas propiedades que lo convierten en materiales ideales para múltiples aplicaciones. La mayoría de los polímeros son de bajo costo y ya que contienen elementos simples y son relativamente fáciles de sintetizar, además la mayoría de los polímeros no están formados de moléculas idénticas y la longitud de sus cadenas carbonadas puede variar por miles de unidades monoméricas dando lugar a una variedad de polímeros con distintas densidades y pesos moleculares. Los polímeros han encontrado aplicaciones en muchas áreas, tales como ropa, envases de alimentos, productos sanitarios y aeronaves. Polímeros naturales como sedas, colágeno y agarosa han encontrado uso en muchas aplicaciones de ingeniería de tejidos.

### 2.3.1. Alcohol polivinílico

#### 2.3.1.1. Estructura y propiedades del alcohol polivinílico

El alcohol polivinílico o polivinílico de alcohol (PVA) (Figura 2.8.) es uno de los primeros polímeros investigados, comúnmente utilizados para la formación de nanofibras poliméricas debido a sus propiedades tales como la no toxicidad, no carcinogenicidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad, hidrofiliidad, propiedades mecánicas y excelente capacidad para electrohilado [66].

El PVA es un polímero polihidroxi que tiene una estructura química relativamente simple con un grupo hidroxilo colgante. Es obtenido por la polimerización del acetato de vinilo a acetato de polivinilo, seguido por hidrólisis ácida o básica del acetato de polivinilo, a pesar de su origen sintético es un polímero biodegradable y biocompatible [65]. Sus propiedades dependen de su peso molecular y de su grado de hidrólisis, los grados de PVA comerciales están disponibles con altos grados de hidrólisis (por encima de 98,5%). El grado de hidrólisis, o el contenido de grupos acetato en el polímero tienen un efecto sobre sus propiedades químicas, solubilidad y la capacidad de cristalización del PVA. Los grados de hidrólisis y polimerización afectan a la solubilidad del PVA en agua, se ha demostrado que PVA con altos grados de hidrólisis tienen una baja solubilidad en agua además de ser más difíciles de cristalizar [67].



**Figura 2.8.** Estructura molecular del alcohol polivinílico (PVA).

El PVA es un polímero sintético soluble en agua, su reactividad y degradabilidad hacen de él un material potencialmente útil para muchas aplicaciones, tales como envasado de alimentos, apresto textil, recubrimientos de papel, adhesivos emulsionantes, biomedicina y áreas de tratamiento de aguas (eliminación de iones metálicos) además no funde como un termoplástico, sino que se descompone por pérdida de agua de dos grupos hidroxilos adyacentes a temperaturas superiores a 150°C [67,68].

## **2.4.Nanofibras**

Una nanofibra es una fibra polimérica con diámetro en el orden de los nanómetros. Donde el término fibra se define desde el punto de vista geométrico como una estructura u objeto filiforme delgado y alargado.

Teniendo en cuenta el tamaño de su diámetro, las nanofibras pueden ser consideradas como nanomateriales, además pueden ser considerados como nanomateriales nanoestructurados si son llenados con nanopartículas, los cuales se conocen como nanofibras compuestas [69].

### **2.4.1. Mecanismos de obtención de Nanofibras**

Las nanofibras poliméricas pueden ser procesadas por diversas técnicas entre las cuales tenemos: Drawing, Separación de fase, Auto ensamblaje, síntesis por molde y Electrospinning [69].

#### **Drawing**

Este proceso de fabricación de nanofibras utiliza una micropipeta con un diámetro de unos pocos micrómetros, la cual es sumergida dentro de una gota cerca de la línea de contacto usando un micromanipulador tal como se muestra en la Figura 2.9. La micropipeta es retirada del líquido y movida a una velocidad de  $1 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  aproximadamente, dando como resultado unas fibras cuyo diámetro se encuentra en el orden nanométrico.



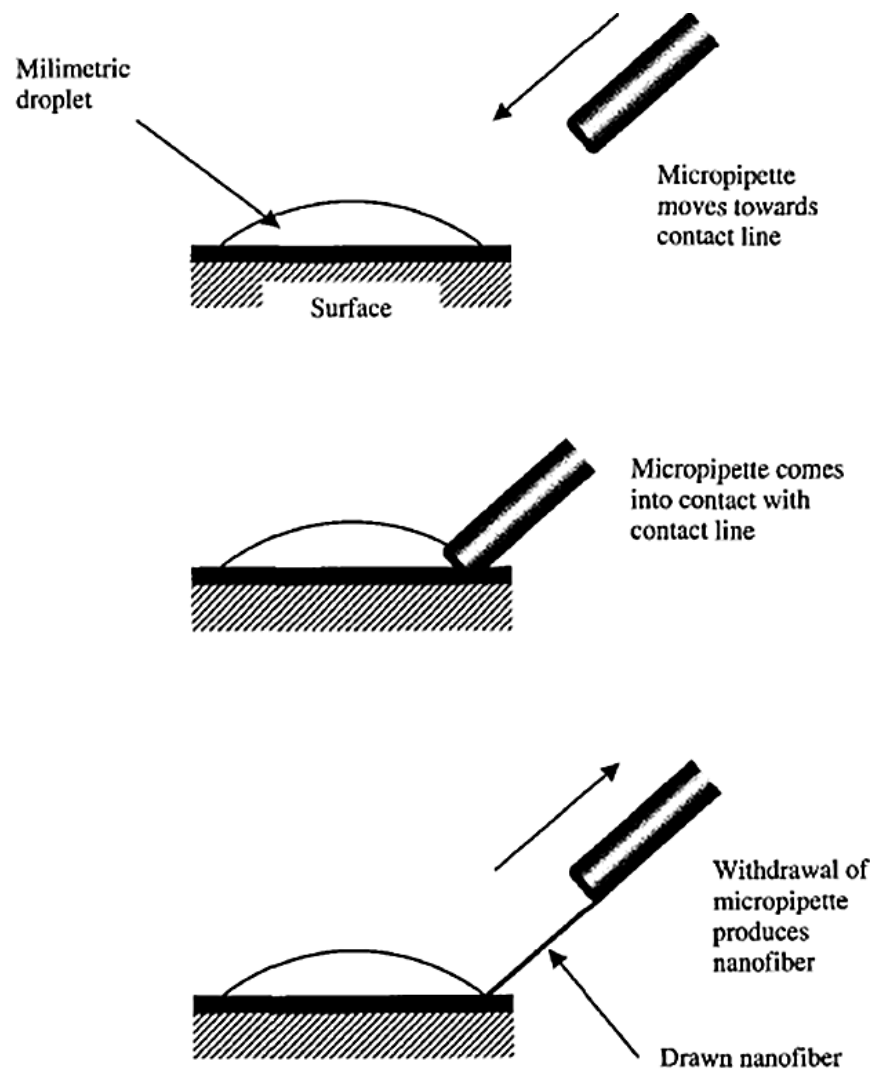
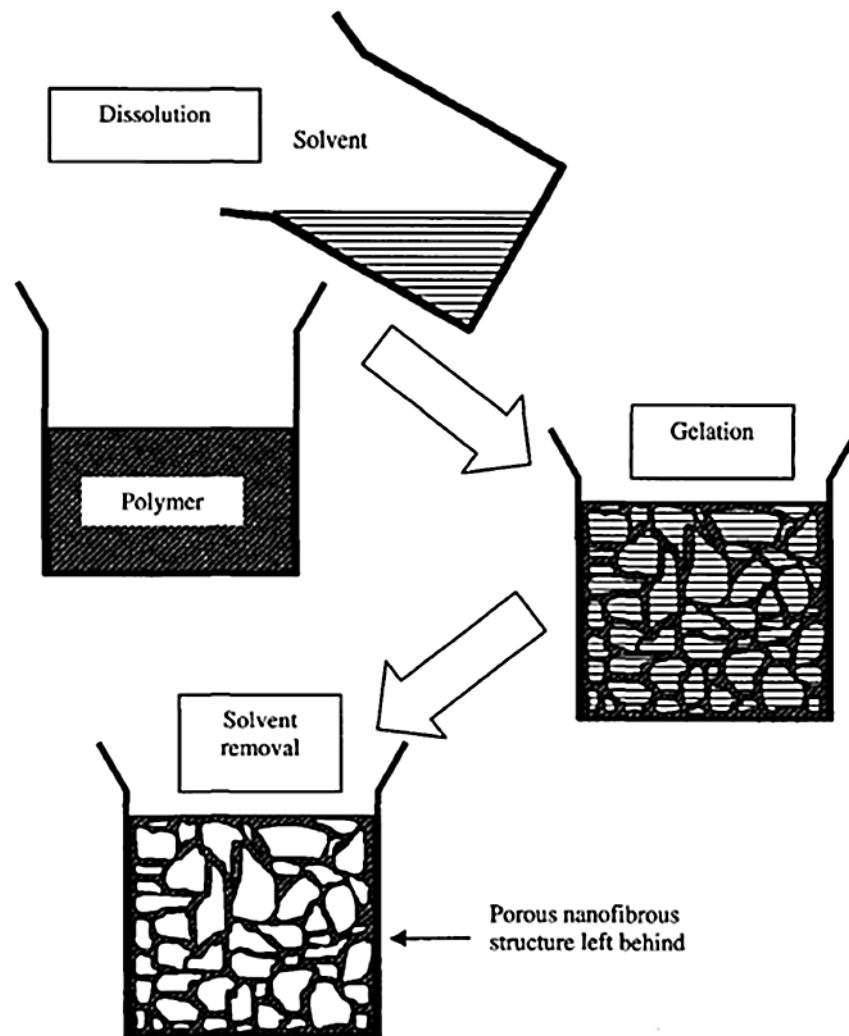


Figura 2.9. Obtención de nanofibras por drawing [69].

## Separación de Fase

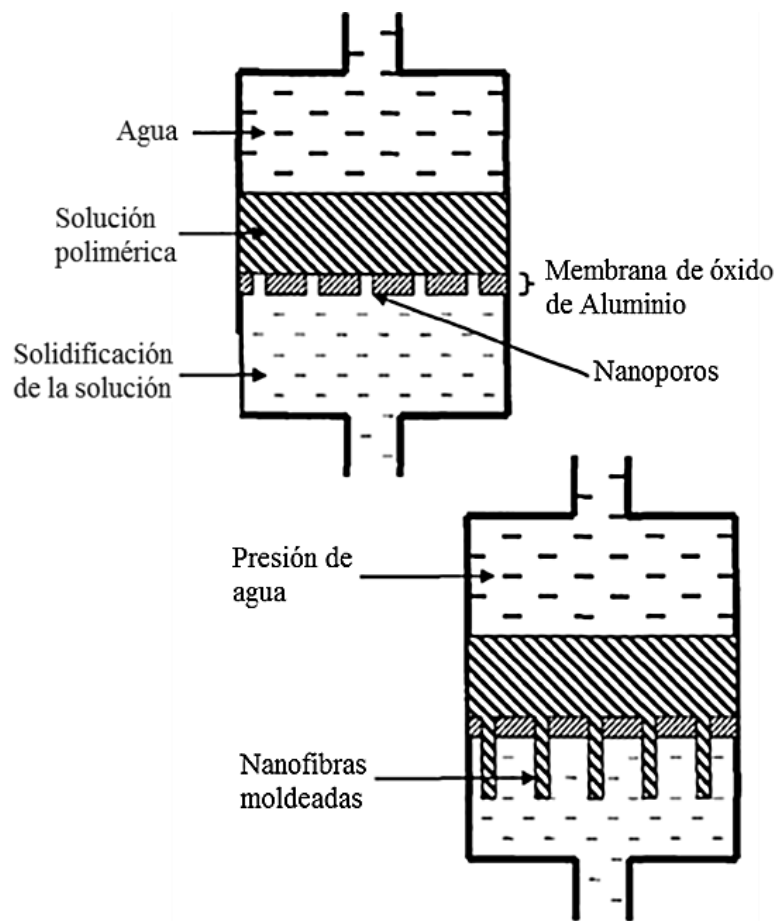
En esta técnica un polímero es mezclado con un solvente antes de que experimente la gelificación. El principal mecanismo de este proceso es como su nombre lo sugiere, la separación de fase debido a la incompatibilidad física. El solvente es extraído dejando la otra fase restante. El procedimiento consiste principalmente en las siguientes etapas (Figura 2.10.): (i) Disolución del polímero, (ii) Gelificación, (iii) Extracción del solvente, (iv) Congelación y (v) Secado en frío.



**Figura 2.10.** Representación esquemática de la técnica de separación de fase para la obtención de estructuras nanofibrosas [69].

### Síntesis por molde

Este método (Figura 2.11.) implica el uso de un molde o plantilla para obtener un material o estructura deseada. Para la fabricación de nanofibras, se utiliza una membrana de óxido metálico con unos poros cuyo diámetro se encuentra en el rango nanométrico. La presión del agua aplicada sobre un lado de la membrana causa la extrusión y moldeamiento del polímero, el cual, da origen a las nanofibras cuyos diámetros están determinados por los poros de la membrana.



**Figura2.11.** Obtención de nanofibras media la síntesis por molde [69].

### Auto Ensamblaje

Auto ensamblaje es un proceso por el cual las moléculas se organizan y se ordenan en patrones o estructuras a través de fuerzas no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, fuerzas hidrófobas y reacciones electrostáticas. Siendo estas fuerzas el principal mecanismo para un auto ensamblaje.

Una comparación entre las distintas técnicas de procesamiento para la obtención de nanofibras se muestra en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Comparación de las técnicas de procesamiento para la obtención de nanofibras [69].

| Proceso                   | Avances Tecnológicos   | ¿Puede escalarse? | Repetibilidad | Conveniente para procesar | Control de las dimensiones de la fibra |
|---------------------------|--|-------------------|---------------|---------------------------|--|
| <b>Drawing</b>            | Laboratorio  | X                 | √             | √                         | X                                      |
| <b>Síntesis por molde</b> | Laboratorio  | X                 | √             | √                         | √                                      |
| <b>Separación de Fase</b> | Laboratorio  | X                 | √             | √                         | X                                      |
| <b>Auto Ensamblaje</b>    | Laboratorio  | X                 | √             | X                         | X                                      |
| <b>Electro-spinning</b>   | Laboratorio (Con potencial para el procesamiento industrial) | √                 | √             | √                         | √                                      |

## 2.5. La técnica Electrospinning

El término Electrospinning es derivado técnicamente de “Electrostatic Spinning” que significa “hilado electrostático” en el que cargas eléctricas son empleadas en el proceso para la producción de fibras. El concepto básico de la técnica electrospinning puede ser citado desde los años 30 del siglo pasado, en el que Formals obtuvo una serie de patentes, en donde presentó una serie de experimentos para la producción de fibras poliméricas utilizando varios polímeros y usando fuerzas electrostáticas para su síntesis [69].

Entre 1964 y 1969, Sir Geoffrey Ingram Taylor produjo la base teórica de electrospinning. Taylor estudió fundamentalmente la forma de la pequeña gota polimérica en la punta de la aguja y demostró que esta tenía la forma de un cono, en el que el chorro de polímero era expulsado desde el vértice del cono al cual denominó como el “cono de Taylor” [70].

En los años siguientes, electrospinning fue re-descubierto en 1995 por Doshi y Reneker como una fuente potencial de materiales nanoestructurados, observando que las fibras podrían ser fácilmente formadas con diámetros en escala nanométrica [70]. A partir del año 2000 se generó un creciente interés por electrospinning, al menos, en el campo académico. Actualmente realizar una

búsqueda de la palabra “electrospinning” nos da como resultado más de unos 1.000 documentos. Estas cifras muestran cómo el entorno comercial que rodea el proceso de electrospinning es actualmente una especie de patente de 'tormenta'. Teniendo en cuenta que sólo hay un puñado de empresas que producen aparatos electrospinning o productos electrohilados, hay una necesidad de investigación de la técnica electrospinning centrado en aplicaciones específicas, además las nanofibras electrohiladas cuentan con potenciales aplicaciones en diferentes áreas tales como son membranas para filtraciones, trajes protectores, soporte para catálisis y materiales adsorbentes.

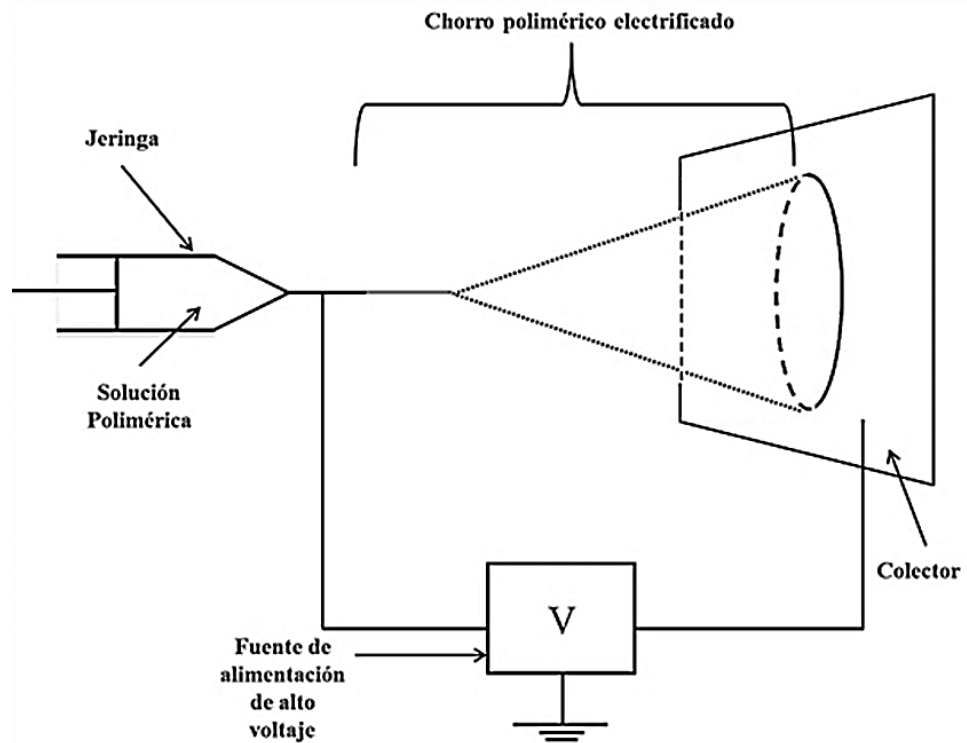
### **2.5.1. Aspectos Fundamentales de Electrospinning**

Electrospinning es reconocido como un proceso fácil y rápido para fabricar fibras continuas de tamaño micro y nanométrico comparado con otros métodos convencionales tales como “drawing”, la síntesis por molde, la separación de fase y el auto ensamblaje. Los requisitos mínimos de equipos para una demostración sencilla de electrospinning en el laboratorio son los siguientes [71]:

- Una solución de polímero viscoso o fundido.
- Un electrodo que se mantiene en contacto con la solución de polímero.
- Un generador de Corriente Continua de alto voltaje conectado al electrodo.
- Una conexión a tierra o una superficie cargada opuestamente para recolectar las nanofibras.

La Figura 2.12. es una representación esquemática del sistema de Electrospinning, en la que un electrodo es insertado en la punta de la aguja del inyector que contiene la solución polimérica y el otro electrodo al colector, el cual a su vez es conectado a tierra. Cuando un alto voltaje es aplicado la repulsión de cargas en la superficie del fluido causa una fuerza directamente opuesta a la tensión superficial del fluido. Cuando el campo eléctrico es incrementado, la superficie semiesférica del fluido en la punta de la aguja del inyector se elonga hasta llegar a la forma cónica llamado “cono de Taylor”, la fuerza electrostática generada vence la tensión superficial en un valor crítico del campo eléctrico, produciendo la expulsión de un chorro de

fluido cargado desde la punta del cono de Taylor [69]. Una característica observada durante este proceso es la salida aleatoria del chorro polimérico conocida como “flagelación”. La evaporación del solvente toma lugar en el camino de las fibras poliméricas cargadas hasta el colector, produciendo sobre el colector una estera de fibras.



**Figura 2.12.** Representación esquemática del Sistema de Electrospinning.

### 2.5.2. Efecto de los parámetros de la técnica Electrospinning

Los parámetros de trabajo son muy importantes para entender no sólo la naturaleza de electrospinning, sino también la conversión de las soluciones poliméricas en nanofibras mediante esta técnica. Estos parámetros se pueden dividir en tres partes tales como parámetros de la solución, los parámetros del proceso y los parámetros ambientales [72]. Cada uno de estos parámetros puede afectar las morfologías de las fibras y mediante un control adecuado de estos parámetros podemos fabricar fibras electrohiladas con morfologías y diámetros deseados. En esta sección, vamos a presentar una introducción concisa de esos parámetros y su influencia en las propiedades de la fibra.

### 2.5.2.1. Parámetros Referentes a la Solución

- a) **Concentración:** La concentración de la solución polimérica juega un papel importante en la formación de la fibra durante el proceso de electrospinning [72]. Cuatro situaciones para las concentraciones deben ser tomadas en cuenta:
- Si la concentración es muy baja, se obtendrán micro o nanopartículas de polímero. Es decir, la técnica de electrospinning pasó a convertirse en electrospray debido a la baja viscosidad y alta tensión superficial de la solución.
  - Si la concentración es un poco más alta, obtendremos una mezcla de bolitas y fibras.
  - Cuando se utiliza una concentración adecuada, podemos obtener nanofibras lisas.
  - Si la concentración es demasiada alta, se observaran microcintas en forma de hélices.
- b) **Viscosidad:** La viscosidad de la solución es la clave fundamental en la determinación de la morfología de la fibra. Se ha demostrado que fibras continuas y lisas no pueden ser obtenidas con viscosidades muy bajas o muy altas [72], con una solución de viscosidad adecuada, fibras continuas se pueden obtener. Generalmente la viscosidad de la solución se puede ajustar mediante el ajuste de la concentración del polímero de la solución. Es importante señalar que la viscosidad, la concentración de polímero, y el peso molecular polimérico están relacionados entre sí.
- c) **Conductividad de la Solución:** El proceso de electrospinning requiere fundamentalmente la transferencia de carga eléctrica desde el electrodo a la gota de hilado en el extremo de la punta. Soluciones con alta conductividad tendrán mayor capacidad de transportar las cargas que aquellas con baja conductividad. La adición de sales a la solución incrementa la conductividad, donde se ha probado que produce una disminución

significativa en el diámetro de las fibras, mientras que cuando la conductividad es baja se observa un alargamiento insuficiente del chorro lo que impide la producción de fibras uniformes [73].

- d) **Sistema del disolvente:** El disolvente fundamentalmente cumple dos papeles importantes dentro del proceso de electrospinning. Primero, permite disolver las moléculas del polímero formando el chorro con carga eléctrica y segundo, lleva las moléculas del polímero ya disuelto al colector [74]. Por tal motivo las propiedades del disolvente cumplen un rol fundamental dentro del proceso, entre sus propiedades claves tenemos: la conductividad, la tensión superficial, propiedades dieléctricas y la volatilidad. Las constantes dieléctricas de los disolventes más utilizados en electrospinning se muestran en la tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Disolventes y constantes dieléctricas [74].

| <b>DISOLVENTE</b> | <b>CONSTANTE<br/>DIELÉCTRICA</b> |
|-------------------|----------------------------------|
| Cloroformo        | 4,8                              |
| Acetona           | 20,7                             |
| Etanol            | 24,55                            |
| Dimetilformamida  | 38,3                             |
| Agua              | 79                               |
| Ácido acético     | 6,19                             |

### 2.5.2.2. Parámetros del proceso Electrospinning

- a) **Alto Voltaje:** Dentro del proceso de electrospinning, el voltaje aplicado es uno de los parámetros más importantes y un factor crucial. Sin embargo, el efecto de las tensiones aplicadas sobre el diámetro de las fibras electrohiladas es un poco controversial [71]. Por ejemplo mientras algunos afirman que un aumento del voltaje originaría una reducción del diámetro de fibras otros sostienen el caso contrario. Además de estos fenómenos, algunos grupos también demostraron que un voltaje más alto ofrece la mayor probabilidad de formación de perlas. Por lo tanto, podemos encontrar que la tensión crea influencia en el diámetro de fibra, pero el nivel de



significaciones varía con la concentración de la solución de polímero y de la distancia entre la punta y el colector [72].

- b) **Flujo de Salida:** El flujo de salida es otro parámetro importante en el proceso electrospinning. Flujos de salida menor podrían ser benéficos ya que el disolvente tendría más tiempo para evaporarse, evitando así la formación de defectos en las fibras, mientras que cuando el flujo de salida se incrementa se genera un aumento del diámetro de las fibras y posiblemente el tamaño de los defectos [75]. Un mínimo valor de volumen de solución a la salida del capilar debería mantenerse para obtener un cono de Taylor estable, el flujo de salida determina la cantidad de solución disponible en el proceso de electrospinning.
  
- c) **Distancia entre la punta de la aguja y colector:** El efecto de la variación de la distancia puede afectar o no a la morfología de las fibras, dependiendo de las propiedades de la solución. Si la distancia es demasiado corta las fibras no tienen el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de alcanzar el colector. En el caso de trabajar con una distancia muy grande, mientras algunos afirman que se pueden originar gotas en las fibras, la mayoría de autores coinciden en que la solución tendrá mayor tiempo de vuelo lo que promoverá un mayor estiramiento de las fibras antes de depositarse en el colector [76].

### 2.5.2.3. Efecto del Medio ambiente

Parámetros ambientales tales como la humedad y temperatura, pueden afectar a los diámetros y morfologías de las fibras. Investigaciones revelaron que una baja humedad puede secar totalmente el disolvente y aumentar la velocidad de la evaporación del disolvente. Por el contrario, la alta humedad dará lugar a un diámetro grueso de fibra, a causa de que las cargas en el chorro pueden ser neutralizadas y las fuerzas de estiramiento hacerse pequeñas [72]. Por su parte, la temperatura puede incrementar la tasa de evaporación la cual puede ocasionar una reducción en la viscosidad de la solución [74].

### 2.5.3. Electrospinning de Nanofibras Cerámicas

Desde 2002, electrospinning viene siendo explorado ampliamente como un método eficiente para la generación de nanofibras cerámicas en 1D. Las nanofibras cerámicas son fabricadas por la combinación de dos técnicas convencionales: electrospinning y sol-gel. En general, las nanofibras cerámicas son elaboradas por electrospinning utilizando precursores de dicha cerámica con presencia de un polímero, seguido de la calcinación de las nanofibras resultantes a altas temperaturas [77]. Con el fin de generar nanofibras cerámicas de alta calidad y bien controladas, un proceso típico tiene que utilizar el siguiente procedimiento:

- Preparación de una solución de electrospinning que contiene un polímero y un precursor sol-gel del material cerámico.
- Electrospinning de la solución bajo condiciones apropiadas, generará nanofibras precursoras que contengan un precursor inorgánico y un material polimérico asistente.
- Calcinación de las nanofibras precursoras a altas temperaturas para eliminar el componente orgánico (polímeros) y obtener la fase cerámica.

Varias nanofibras de óxido pueden ser sintetizadas por este enfoque. Ejemplos notables incluyen ZnO, CuO, NiO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y LiFePO<sub>4</sub> [78]. Una solución típica hilable debe contener un precursor del óxido, un polímero y un disolvente relativamente volátil, tal como etanol, agua, isopropanol, cloroformo, y dimetilformamida (DMF). El poli(alcohol vinílico) (PVA) es uno de los polímeros más populares empleados como una matriz debido a su alta solubilidad en agua y su buena compatibilidad con muchas sales, incluyendo acetato de zinc y nitrato de cobre. Además, otros polímeros, tales como poli (pirrolidona de vinilo) (PVP), poli (acetato de vinilo) (PVAc), poli-acrilonitrilo (PAN), poli (metacrilato de metilo) (PMMA), y poli (ácido acrílico) (PAA) también han sido ampliamente utilizados [77].

Una de las ventajas del método de electrospinning para el procesamiento de nanofibras cerámicas es el hecho de poder controlar fácilmente las nanofibras

mediante la regulación de las soluciones precursoras, además de poder ajustar la morfología de las nanofibras durante los procesos de hilado y calcinación. Una característica notable que distingue el planteamiento de electrospinning de otras técnicas para la preparación de nanofibras cerámicas, es el hecho que es sencillo y conveniente para incorporar o encapsular otros materiales en las nanofibras y nanotubos. En un proceso de electrospinning, materiales funcionales (moléculas o nanopartículas) pueden ser fácilmente incorporados o dopados en las nanofibras mediante la adición de estos materiales o sus precursores a las soluciones de hilatura.

Además de lo visto anteriormente, electrospinning también se puede utilizar para la fabricación de nanofibras cerámicas compuestas por no-óxidos, incluyendo carburos, boruros, nitruros, siliciuros y sulfuros [79].

### **2.5.3.1. Propiedades y aplicaciones de las Nanofibras Cerámicas**

#### **Propiedades de transferencia eléctrica.**

Respecto a las propiedades de transferencia eléctrica, se cuenta con información acerca de las nanofibras, preparadas por electrospinning, de óxido de cobre y óxido de zinc [80]. En ambos casos se analizó el comportamiento de transistor de efecto campo (FET) mostrando su comportamiento como semiconductor. De los resultados obtenidos se indica que las nanofibras cerámicas semiconductoras pueden ensamblarse directamente en FETs utilizando el simple y versátil método electrospinning.

Los transistores de nanofibras obtenidos pueden ser útiles en la construcción a bajo costo y la conmutación de circuitos, así como sensores biológicos y químicos altamente sensibles con dimensiones reducidas del dispositivo.

#### **Propiedades ópticas y fotosensores**

Nanofibras inorgánicas electrohiladas tienen propiedades ópticas interesantes debido a sus dimensiones reducidas y tamaños de grano en nanoescala. Por ejemplo nanofibras electrohiladas de GaN muestran una mayor sensibilidad a la detección UV que nanowires de GaN [79].

Las nanofibras son adecuadas para el montaje de la próxima generación de dispositivos foto-sensor con un alto rendimiento, debido a su naturaleza policristalina y superficie rugosa que conducen a una alta relación de área superficial a volumen, y posteriormente resulta en una mayor cantidad de portadores fotogenerados en comparación con nanowires cristalinos.

### **Almacenamiento de Energía**

Nanofibras cerámicas tienen un área superficial extremadamente alta de acuerdo a su pequeño tamaño y proporciona canales de transferencia de carga rápida a lo largo de su nanoestructura 1D, esto las hecho que sean consideradas como un material ideal para aplicaciones de almacenamiento de energía [81]. Por ejemplo, Mai et al [81] demostraron un alto rendimiento de los electrodos de una batería de iones litio basado en nanofibras de óxido de vanadio.

### **Propiedades magnéticas**

Propiedades magnéticas de nanofibras cerámicas se han estudiado ampliamente. Por ejemplo nanofibras híbridas de  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  dopadas con Fe han sido preparadas a través de la técnica electrospinning [82]. Otros estudios muestran que empleando electrospinning se permite un montaje conveniente o dopado de Mn u otros elementos en la matriz de nanofibras de GaN y estas nanofibras resultantes muestran un carácter ferromagnético a temperatura ambiente [79]. Los resultados muestran una nueva forma de síntesis de nanofibras semiconductoras magnéticas, las cuales son de importancia significativa para la construcción de nanodispositivos espíntronicos, tales como sensores de campo magnético ultrasensibles y FETs de espín.

### **Fotocatálisis**

Materiales nanoestructurados como el óxido de zinc y óxido de titanio se han convertido en un fotocatalizador prometedor debido su alta actividad catalítica, de bajo costo, y simpatía con el medio ambiente [82,83].

Una de las limitaciones de lograr una alta eficiencia en los sistemas nanoestructurados cerámicos es una rápida recombinación de portadores de carga, es por eso que la formación de nanofibras cerámicas las cuales tienen un

área superficial extremadamente alta debido a sus pequeñas dimensiones, pueden proporcionar canales para una rápida transferencia de carga. Por lo tanto estas nanofibras tienen un enorme potencial para aplicaciones fotocatalíticas, además de que pueden ser candidatos potenciales para aplicaciones en el campo de la purificación del agua y el tratamiento de la contaminación [77,82,83].

## 2.6. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis forma parte de los denominados procesos o tecnologías avanzadas de oxidación (Advanced Oxidation Technologies, AOTs, por sus siglas en inglés), que se basan en la generación en condiciones suaves, por medios fotoquímicos o mediante otras formas de energía (ver tabla 2.5.), de especies transitorias de gran poder oxidante. Entre estas especies destaca el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\circ$ ), un oxidante muy agresivo, con un potencial de oxidación frente al electrodo de hidrógeno ( $E^\circ$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) de 2.80 V, sólo por debajo del flúor (3.03 V) y por encima de oxidantes como el oxígeno atómico (2.42 V), el ozono (2.07 V) o el peróxido de hidrógeno (1.78 V) como se muestra en la tabla 2.6.

**Tabla 2.5.** Las tecnologías avanzadas de Oxidación

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

Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras tecnologías avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

**Tabla 2.6** Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

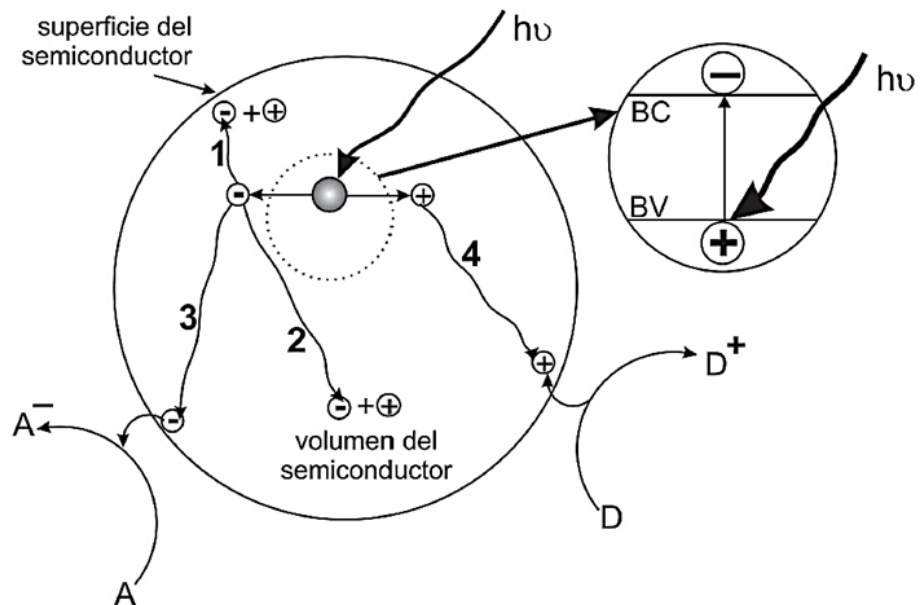
| <b>Especie</b>        | <b>E° (V, 25° C)*</b> |
|-----------------------|-----------------------|
| Flúor                 | 3.03                  |
| Radical hidroxilo     | 2.80                  |
| Oxígeno atómico       | 2.42                  |
| Ozono                 | 2.07                  |
| Peróxido de hidrógeno | 1.78                  |
| Radical perhidroxilo  | 1.70                  |
| Dióxido de cloro      | 1.57                  |
| Ácido hipocloroso     | 1.49                  |
| Cloro                 | 1.36                  |
| Yodo                  | 0.54                  |

### 2.6.1. Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis se dedica al estudio de las reacciones fotoquímicas, inducidas por la absorción de fotones, en la superficie de un sólido (fotocatalizador) semiconductor. El término “fotocatalisis” es todavía materia de debate, ya que implica que durante la reacción, la luz está actuando como catalizador, cuando en realidad actúa como un “reactivo” que se consume en un proceso químico; por tanto, la fotocatalisis podría definirse como la aceleración de una foto-reacción por la presencia de un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, los fotocatalizadores son normalmente partículas o películas de óxidos semiconductores que, al absorber luz solar, fotocatalizan diferentes procesos redox.

Una de las principales vertientes prácticas de la fotocatalisis heterogénea es la descontaminación [84]. Todos los procesos de degradación se basan en un mecanismo de acción similar al mostrado en la Figura 2.13. Cuando el óxido semiconductor se ilumina con luz de energía superior a su ancho de banda

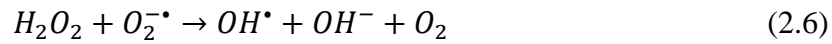
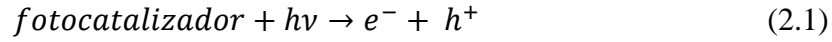
prohibida, se produce un par electrón-hueco, los electrones excitados son promovidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando huecos con carga positiva en la banda de valencia, como se indica en la sección ampliada de la Figura 2.13. [85]. Luego de que se produce el par electrón-hueco estos se separan y migran a la superficie del semiconductor donde el hueco al ser un oxidante muy fuerte, reacciona con especies donadoras de electrones (D) en disolución o fase gaseosa (reductoras) (ruta 4 de la Figura 2.13.), generando intermedios activos, mientras que el electrón en la banda de conducción es un reductor moderado, que reaccionará con especiesceptoras de electrones (A) en disolución o fase gaseosa (oxidantes) (ruta 3 de la Figura 2.13.).



**Figura 2.13.** Esquema de los procesos fotoinducidos sobre una partícula semiconductor. A es una especie aceptora de electrones (oxidante), D es una especie donadora de electrones (reductor) [85].

Adicionalmente el electrón y el hueco pueden recombinarse en la superficie del semiconductor (ruta 1 de la Figura 2.13) o bien que se recombinen en el volumen del semiconductor (ruta 2 de la Figura 2.13) en unos pocos nanosegundos con la liberación de calor. Bajo estas dos situaciones, no hay reacciones químicas y por lo tanto no habrá actividad fotocatalítica.

Los contaminantes son descompuestos gracias a los intermedios oxigenados activos, tales como el radical  $\text{OH}\bullet$ , o los aniones  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y otros, generados por captura de los electrones o huecos fotogenerados. Las siguientes ecuaciones muestran el proceso descrito [86]:



### 2.6.2. Requerimientos del Fotocatalizador

El aspecto más crítico del diseño de un dispositivo fotocatalítico es la elección del fotocatalizador. Varios de los requisitos impuestos a estos materiales parecen estar en conflicto, y ciertas compensaciones deben hacerse. En algunos casos, estas compensaciones se pueden evitar mediante la adopción de arquitecturas inteligentes o con el uso de una combinación de materiales. En las siguientes secciones se incluye algunas consideraciones generales y enfoques para hacer frente a estas relaciones de compromisos entre algunos requerimientos del fotocatalizador. La mayor parte de los requisitos que debe cumplir el fotocatalizador se pueden resumir de la siguiente manera:

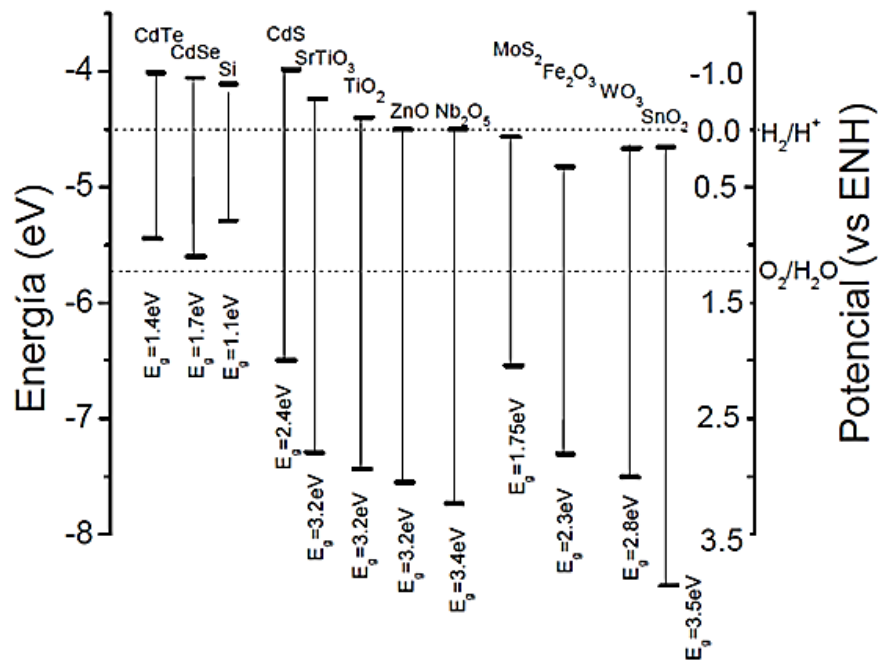
- Buena absorción de luz.
- Alta estabilidad química en la oscuridad y bajo iluminación.
- Adecuadas posiciones de borde de banda de energía.
- Eficiente transporte de carga en el semiconductor.
- Bajos sobrepotenciales para la reducción/oxidación del agua.
- Elevada área activa.
- Baja toxicidad, Bajo costo.



Con la finalidad de utilizar eficientemente la radiación solar es deseable la utilización de semiconductores con un ancho de banda prohibida pequeño; sin embargo, los semiconductores de banda prohibida pequeño por lo general sufren de serios problemas de estabilidad. La mayoría de los semiconductores no óxidos se disuelven o forman una capa delgada de óxido que evita la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/solución. Tales semiconductores muestran una tendencia a la fotocorrosión anódica. En el caso de semiconductores de tipo p, sus anchos de banda prohibida son demasiados pequeños y la mayoría sufren serios problemas de estabilidad. Como resultado, los semiconductores de tipo p son raramente utilizados en fotocatalisis. La tendencia general es que la estabilidad frente a la fotocorrosión aumenta con el aumento del ancho de la banda prohibida. Aunque esto entra en conflicto con el requisito de la absorción de la luz visible, una pequeña banda prohibida y buena estabilidad química no son necesariamente excluyentes entre sí (aunque se podría argumentar que una pequeña banda prohibida suele ir acompañada de una energía de banda de valencia alta, lo que de hecho resultaría en un material menos estable). En general, se ha encontrado que sólo los óxidos semiconductores de tipo n son estables frente a la fotocorrosión anódica, aunque tales semiconductores tienen generalmente grandes anchos de banda prohibida y por lo tanto sólo pueden absorber la luz UV.

De los requisitos para el fotocatalizador, el tercero implica el conocimiento de las posiciones de los bordes de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC). El conocimiento de las posiciones de los bordes de banda es útil en la medida en que estos indican las limitaciones termodinámicas para que las fotorreacciones puedan llevarse o no a cabo con los portadores de carga fotogenerados. La capacidad de un semiconductor de llevar a cabo la transferencia de portadores de carga fotogenerados a las especies adsorbidas en su superficie se rige por las posiciones de las bandas de energía del semiconductor y los potenciales redox de las especies adsorbidas. El nivel de energía de la parte inferior de la banda de conducción es en realidad el potencial de reducción de fotoelectrones y el nivel de energía en la parte superior de la banda de valencia determina la capacidad oxidante de los fotohuecos, cada valor refleja la capacidad del sistema para promover reducciones y oxidaciones, respectivamente. La Figura 2.14. muestra esquemáticamente los potenciales redox correspondientes a la banda de valencia y a la banda de

conducción de distintos semiconductores, expresados en eV (escala de la izquierda en la Figura 2.14.) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala de la derecha en la Figura 2.14.) adicionalmente en la misma Figura se muestran los potenciales redox de las cuplas ( $H^+/H_2$ ) y  $O_2/H_2O$  respecto del potencial del electrodo normal de hidrogeno (ENH). Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea  $H^+/H_2$  son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea  $O_2/H_2O$  pueden oxidarla.



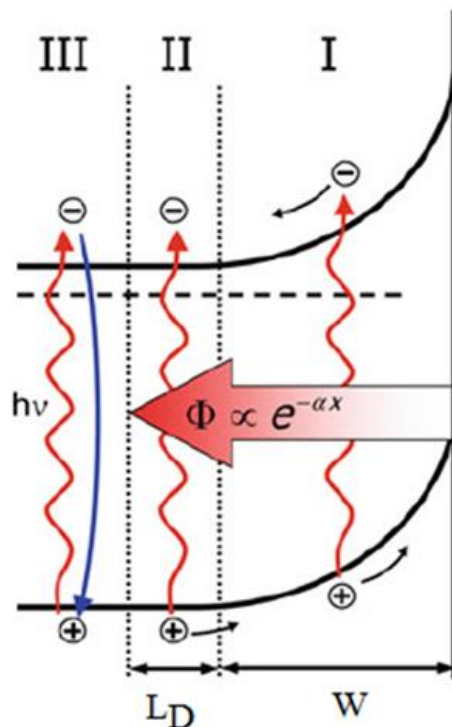
**Figura 2.14.** Posiciones relativas de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [87, 88]

Respecto al eficiente transporte de carga (cuarto requerimiento), esto lo cumplen con facilidad algunos materiales semiconductores como:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ , mientras que en otros es una de las principales causas de la pobre eficiencia fotocatalítica.

Es en este punto, que no se ha encontrado ningún material fotocatalítico que cumpla con todos los requerimientos anteriormente indicados, en este sentido son cuatro las principales relaciones que impiden obtener un material fotocatalítico ideal:

- Ancho de banda prohibida - estabilidad
- Recolección de Fotones - transporte de carga
- Recombinación - catálisis
- Rendimiento – coste

La primera relación, ancho de banda prohibida versus el problema de estabilidad, ya fue discutida anteriormente. La segunda disyuntiva es importante especialmente para los semiconductores con un pequeño coeficiente de absorción, tales como óxidos metálicos con una banda prohibida indirecta. En estos materiales la mayoría de pares electrón-hueco se generan lejos de la superficie, y los portadores se recombinan antes llegar a la interfaz (Figura 2.15). La tercera disyuntiva refleja la tendencia de los sitios de la superficie catalíticamente activos para también actuar como eficientes centros de recombinación de los portadores de carga. Finalmente el último aspecto refleja la principal razón por el interés en óxidos metálicos de bajo costo, ya que es poco viable desde el punto de vista económico los dispositivos de unión múltiple fabricados con tecnología de última generación basados en, por ejemplo, materiales III-V de alta calidad obtenidos por deposición química metalorgánica de vapor o crecimiento epitaxial por haces moleculares (MOCVD y MBE por sus siglas en inglés, respectivamente).



**Figura 2.15** Regiones de absorción en un semiconductor. La intensidad de la luz ( $\Phi$ ) disminuye exponencialmente con la distancia desde la superficie (ley de Lambert-Beer). Todos los portadores de carga generados dentro de una distancia  $L_D + W$  de la superficie (regiones I y II) contribuyen a la fotocorriente, mientras que todas las cargas generadas en la región III se recombinan [89].

### **2.6.3. Variables del proceso fotocatalítico**

Diversos son los factores que influyen en el mecanismo y la cinética de una reacción fotocatalítica. A continuación se describen de manera general algunos de los más importantes.

#### **2.6.3.1. Masa del catalizador**

El primer aspecto a considerar en un proceso fotocatalítico es la cantidad de catalizador a utilizar (masa del catalizador ( $m$ )), puesto que constituye la fuente de generación de los pares electrón-hueco reactivos. Es evidente que la velocidad de una reacción fotocatalítica guardará una proporcionalidad directa con la masa del catalizador ( $m$ ). Sin embargo, por encima de un cierto valor de  $m$ , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de  $m$ . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Estos límites corresponden a la cantidad máxima de catalizador en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera de (i) evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) asegurar la absorción total de los fotones incidentes.

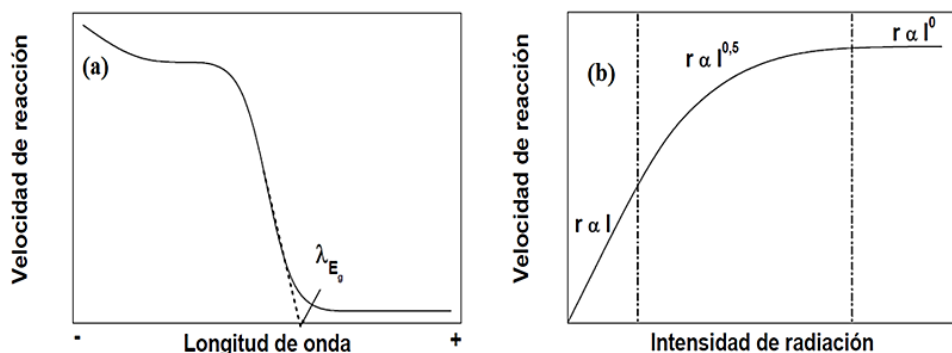
#### **2.6.3.2. Temperatura**

Dado que la activación del fotocatalizador tiene lugar por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña un papel relevante en este sentido. No obstante, a partir de ciertas temperaturas muy bajas ( $-40^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$ ) y temperaturas relativamente altas ( $T > 70-80^{\circ}\text{C}$ ) para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye. La temperatura óptima generalmente está comprendida entre  $20$  y  $80^{\circ}\text{C}$ . Esto explica por qué es necesario incorporar enfriadores en los dispositivos de energía solar que utilizan concentradores en lugar de colectores de luz. Esta ausencia de calentamiento es

atractiva para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos, y en particular para propósitos medioambientales (purificación fotocatalítica de agua) ya que no hay necesidad de malgastar energía en calentar agua que posee una alta capacidad calorífica.

### 2.6.3.3. Fuente de radiación incidente

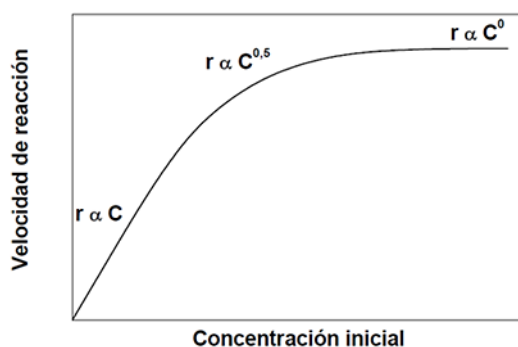
La fotoactividad de los semiconductores sólo se manifiesta cuando sobre ellos incide radiación cuya energía es igual o mayor al ancho de banda prohibida del semiconductor. Por ejemplo, en el caso del ZnO con un valor de  $E_G$  de 3.37 eV, la longitud de onda umbral ( $\lambda_{EG}$ ) es de 368 nm. A partir de este punto, si se utilizan longitudes de onda inferiores, la velocidad de reacción es independiente y constante (Figura 2.16 (a)), no obstante pueden aparecer efectos de ruptura fotolítica de moléculas cuando se emplean radiaciones demasiado energéticas. La intensidad de la radiación utilizada ha de ser suficiente para alcanzar todas las partículas del catalizador y provocar la generación de los pares electrón-hueco. Se ha encontrado que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de fotones absorbidos (Figura 2.16 (b)), con un comportamiento de orden 1, hasta un determinado valor de intensidad. A partir de este valor el orden parcial pasa de 1 a 0,5 debido a que el aprovechamiento de los fotones empieza a estar limitado por el fenómeno de recombinación de los electrones y huecos. A mayores intensidades de radiación se produce un nuevo cambio a orden cero que indica que el catalizador no puede generar más pares aun cuando aumente el flujo radiante.



**Figura 2.16.** (a) Influencia de la longitud de onda y (b) de la intensidad de la radiación incidente en la velocidad de reacción [90].

#### 2.6.3.4. Naturaleza y concentración del contaminante

El grado de conversión y la velocidad de las reacciones fotocatalíticas están vinculados a la naturaleza del contaminante a degradar, ya que ésta determinará tanto su estabilidad química como la complejidad del mecanismo de reacción. La aparición de productos intermedios puede suponer una contribución importante a la velocidad global del proceso, mediante su participación en las etapas de adsorción-desorción superficial. De manera general, las reacciones fotocatalíticas presentan una cinética que va de acuerdo con las ecuaciones de tipo Langmuir- Hinshelwood, según el cual, si se aumenta la concentración del contaminante, se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno (comportamiento lineal) a otro de orden cero como se muestra en la Figura 2.17.



**Figura 2.17.** Influencia de la concentración inicial de contaminante sobre la velocidad de una reacción fotocatalítica [90]

#### 2.6.3.5. pH

En el tratamiento de efluentes líquidos, dependiendo del pH del medio de reacción, el catalizador presentará diferentes estados superficiales que afectan su comportamiento como adsorbente y, por tanto, a la eficiencia de contacto con las especies participantes en las reacciones. Por otro lado, en el caso de semiconductores de naturaleza anfótera como es el ZnO, su punto isoeléctrico está directamente relacionado con la tendencia a la floculación, con lo que una modificación del pH del medio condicionará el estado de agregación de sus

partículas. Asimismo, los compuestos a degradar pueden presentarse en distintas formas químicas, de mayor o menor accesibilidad para el catalizador.

#### **2.6.3.6. Aditivos**

Es habitual la incorporación al medio de reacción de compuestos con capacidad aceptora de electrones que reducen la recombinación de los pares electrón-hueco, donde el más efectivo resulta ser el  $O_2$ , seguido de otros como el  $H_2O_2$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $O_3$ , etc. En cambio, la presencia de otros aditivos o impurezas pueden ejercer un efecto negativo sobre la eficacia del proceso al competir con el sustrato por los sitios de adsorción del catalizador. Es el caso de aniones como los  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $Cl^-$  o de cationes como  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ .

#### **2.6.3.7. Rendimiento cuántico**

Por definición, el rendimiento cuántico es igual a la relación entre la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo (o en moles por segundo) al flujo fotónico incidente en fotones por segundo. Esta es una definición cinética, que está directamente relacionada con la eficiencia instantánea de un sistema fotocatalítico. Su valor teórico máximo es igual a 1. Puede variar en un rango amplio según (i) la naturaleza del catalizador; (ii) las condiciones experimentales utilizadas (concentraciones, T, m, etc.); y (iii) en especial la naturaleza de la reacción considerada. Es fundamental conocer este parámetro ya que permite (i) comparar la actividad de diferentes catalizadores para la misma reacción, (ii) estimar la factibilidad relativa de las diferentes reacciones y (iii) calcular el rendimiento energético del proceso y el costo correspondiente. Es difícil conocer el rendimiento cuántico de una reacción heterogénea, porque la luz no sólo se absorbe sino que se dispersa; por ese motivo se usa muchas veces el rendimiento cuántico aparente, reemplazando la intensidad absorbida por la intensidad incidente.

#### **2.6.4. Métodos para la modificación de la actividad fotoelectrocatalítica.**

La fotocatalisis heterogénea con suspensiones o películas delgadas presenta una serie de limitaciones intrínsecas, descritas en secciones anteriores, que pueden reducir la eficiencia de los procesos redox fotoinducidos y que se pueden resumir de la siguiente manera:

- Baja eficiencia fotónica.
- Recombinación de los huecos y electrones fotogenerados, que puede ser más rápida que los procesos de transferencia de carga interfacial.
- Baja absorción en el visible, que impide aprovechar el espectro solar de forma más eficaz.
- Diferentes velocidades de transferencia de carga interfacial, que pueden limitar el proceso global.

Una mejora de la respuesta espectral de los semiconductores puede ser lograda mediante: (i) El dopado del semiconductor y (ii) Mediante la sensibilización del semiconductor con moléculas que absorban radiación visible y sean capaces de, en su estado excitado, inyectar electrones en la banda de conducción, mediante un complejo de transferencia de carga superficial (Metal-To-Ligand Charge Transfer (MLCT), por sus siglas en inglés). Este tipo de aproximación se ha aplicado con éxito en las celdas solares sensibilizadas con colorante (Dye sensitized solar cells (DSSC), por sus siglas en inglés).

Por otro lado, el uso de los nanocompuestos metal/semiconductor o semiconductor/semiconductor ha resultado provechoso para mejorar los procesos de transferencia de carga interfacial y reducir la recombinación electrón-hueco.

Todos estos puntos serán descritos a continuación:



#### **2.6.4.1. Dopado con metales y no metales**

La inclusión de metales y no metales en la red cristalina del óxido semiconductor es un método que permite el desplazamiento de su umbral de absorción, normalmente de la región UV hacia el visible. La respuesta óptica de cualquier material viene determinada por su estructura electrónica subyacente; que está relacionada con su composición química, su disposición atómica y sus dimensiones físicas. La composición química puede ser alterada mediante el dopado; en cualquier tipo de dopado, es deseable mantener la integridad de la estructura cristalina del material fotocatalítico sin dopar, pero variando sus propiedades electrónicas. En general, es más fácil sustituir los cationes metálicos de los óxidos semiconductores por otros metales de transición que los aniones, debido a las diferencias en sus cargas y radios iónicos. Igualmente, el pequeño tamaño de los nanocristales es beneficioso para su modificación, debido a su mayor tolerancia a la distorsión estructural inducida por una inherente tensión en la red cristalina de los nanomateriales. El dopado también puede hacerse con no metales; en este caso, son introducidos en la red cristalina de forma sustitucional o intersticial. Los dopantes metálicos más empleados son el V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Nb [91] en cuanto a los no metales, se han empleado N, C, S, B, P y F [92] principalmente sobre óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

#### **2.6.4.2. Sensibilización**

La sensibilización normalmente se consigue mediante el empleo de colorantes adsorbidos. En este tipo de sistemas, la molécula de colorante absorbe luz visible, excitándose. Se generará una vacante electrónica en el nivel HOMO del mismo, y aparecerá un electrón fotoexcitado en el nivel LUMO. En función de la posición del nivel LUMO y del borde inferior de la banda de conducción, el electrón será inyectado en la banda de conducción. Existen tres pre-requisitos necesarios para considerar que una molécula es eficaz como sensibilizadora al visible [93]:

- La molécula debe poseer grupos de anclaje adecuados, para fijar el colorante en la superficie del semiconductor y asegurar un acoplamiento electrónico íntimo entre el estado excitado del colorante y los estados de la banda de conducción del semiconductor.
- La absorción del colorante debe solapar con el espectro de emisión solar (o de la fuente de radiación), para permitir un máximo poder de conversión.
- El estado excitado debe poseer suficiente energía como para que sea termodinámicamente favorable la inyección electrónica hacia la banda de conducción.

### **2.6.4.3. Nanocompuestos**

Los nanocompuestos son sistemas híbridos o mixtos semiconductor/semiconductor o metal/semiconductor en los que, al menos, una de las dimensiones de las fases se encuentra dentro del rango del tamaño nanométrico. A la hora de sintetizar un nanocompuesto, se pueden seguir varias estrategias:

- Dispersar las partículas de un componente en una matriz continua (soporte).
- Disponer los componentes en forma de capas apiladas.
- Recubrir las partículas de un componente con las del otro.
- Contactar (sin recubrir) las partículas de un componente con las del otro.

En el caso de nanocompuestos semiconductor/semiconductor, para el caso de partículas recubiertas, se suele emplear nanopartículas de banda prohibida ancha recubiertas con nanopartículas de menor banda prohibida. Esto se hace para pasivar la superficie de la nanopartícula basal e incrementar sus propiedades de emisión de luz (sistema núcleo-cáscara, Core-Shell). Cuando se fotogeneran los electrones y huecos, se pueden confinar en una misma partícula o en ambas, dependiendo de la energía interfacial; si el hueco es confinado en la partícula basal y el electrón se deslocaliza por ambas nanopartículas, el sistema tendrá una estabilidad fotoelectroquímica adicional.

Desde el punto de vista de la fotocatalisis, se ha comprobado que el uso de los nanocompuestos semiconductor/semiconductor mejoran la fotoactividad. En el trabajo de revisión de Rajeshwar [94] pueden encontrarse listados numerosos ejemplos; aunque todavía no se han esclarecido los factores que mejoran la eficiencia del proceso, parece ser que las interacciones electrostáticas, la movilidad superficial, la constante de absorción del sustrato sobre el soporte, la temperatura de sinterizado y la morfología del catalizador juegan un papel importante. En cualquier caso, el acoplamiento de dos semiconductores va a permitir:

1. Incrementar la separación de cargas (rectificación), y en consecuencia, el rendimiento cuántico global del proceso fotocatalizado.
2. Extender el rango de energías de fotoexcitación del sistema, debido a los diferentes valores de bandas prohibidas de los semiconductores.

Otro método adecuado, y bastante extendido, es la modificación superficial mediante el depósito de metales nobles, normalmente Au, Pt, Ag o Ir. Se trata de otro nanocompuesto, en el que una de las fases es metálica y la otra semiconductor. El depósito metálico favorece el incremento en la velocidad de transferencia de carga hacia las moléculas adsorbidas. Por otra parte, también se puede extender la absorción del óxido hacia el visible, debido a los plasmones superficiales de las nanopartículas metálicas depositadas. Igualmente, el uso de estos sistemas mixtos favorece una mejora en la separación de carga, que induce una reducción de la recombinación electrón/hueco.

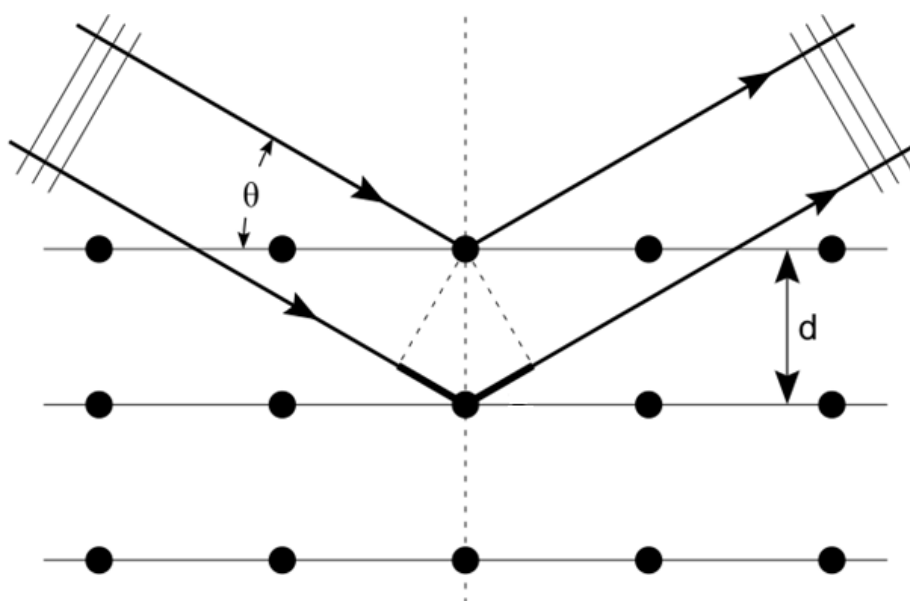
### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este acápite se describe detalladamente el trabajo experimental realizado para la obtención de las nanoestructuras, así como las diferentes técnicas de caracterización empleadas para su análisis.

#### 3.1. Técnicas de Caracterización

##### 3.1.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica muy útil para el análisis de las estructuras cristalinas de los materiales. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, la estructura ordenada del cristal produce un comportamiento como una rejilla de difracción debida principalmente a que las distancias entre los centros de dispersión y la longitud de onda son del mismo orden de magnitud, y por lo tanto estas ondas pueden experimentar fenómenos de difracción al incidir sobre él. Los principios básicos de esta técnica se fundamentan en la Ley de Bragg, la cual expresa la condición para que exista la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por ciertos planos cristalinos paralelos.



**Figura 3.1.** Diagrama esquemático de la dispersión de los rayos X debida a dos planos cristalinos paralelos a la superficie.

De la Figura 3.1. se deduce la llamada ley de Bragg, la cual indica que la condición para producir la interferencia constructiva de un haz cuyo ángulo de incidencia  $\theta$  es:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

Siendo:  $\lambda$  (longitud de onda del rayo incidente),  $d$  (distancia interplanar de los planos de difracción),  $\theta$  (ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal),  $n$  (números enteros) y  $hkl$  (índices de Miller que describen el plano cristalino).

Bragg encontró que las trayectorias de difracción en los cristales se explicaban por reflexión de rayos X en los planos  $hkl$ , sólo cuando la ecuación 3.1 se satisface. Para que la ecuación de Bragg sea aplicable, la longitud de onda de los rayos X debe conocerse con absoluta precisión. La mayor aplicación de la ley de Bragg se encuentra en la interpretación de diagramas de difracción de rayos X de cristales pulverizados (método de polvo). Con esta técnica se determinan los parámetros de red y en algunos casos las estructuras cristalinas a partir de las intensidades de difracción [95].

El parámetro  $d$  se relaciona con los índices de Miller ( $hkl$ ) y las dimensiones de la celda unitaria (hexagonal) del cristal por la ecuación 3.2 [96]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Dónde:  $a$  y  $c$  son los parámetros de la celda unitaria hexagonal. Para determinar el volumen de la celda se emplea la ecuación 3.3.

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c \quad (3.3)$$

Por otro lado, para determinar el tamaño promedio de grano utilizaremos la ecuación de Scherrer [97] la cual se puede escribir como:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

Donde  $\tau$  es el tamaño promedio de grano,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  el ancho de línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima (radianes) (FWHM, por sus siglas en inglés),  $\theta$  el ángulo de Bragg y  $K$  el factor de forma el cual es un magnitud adimensional con un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma del cristal.

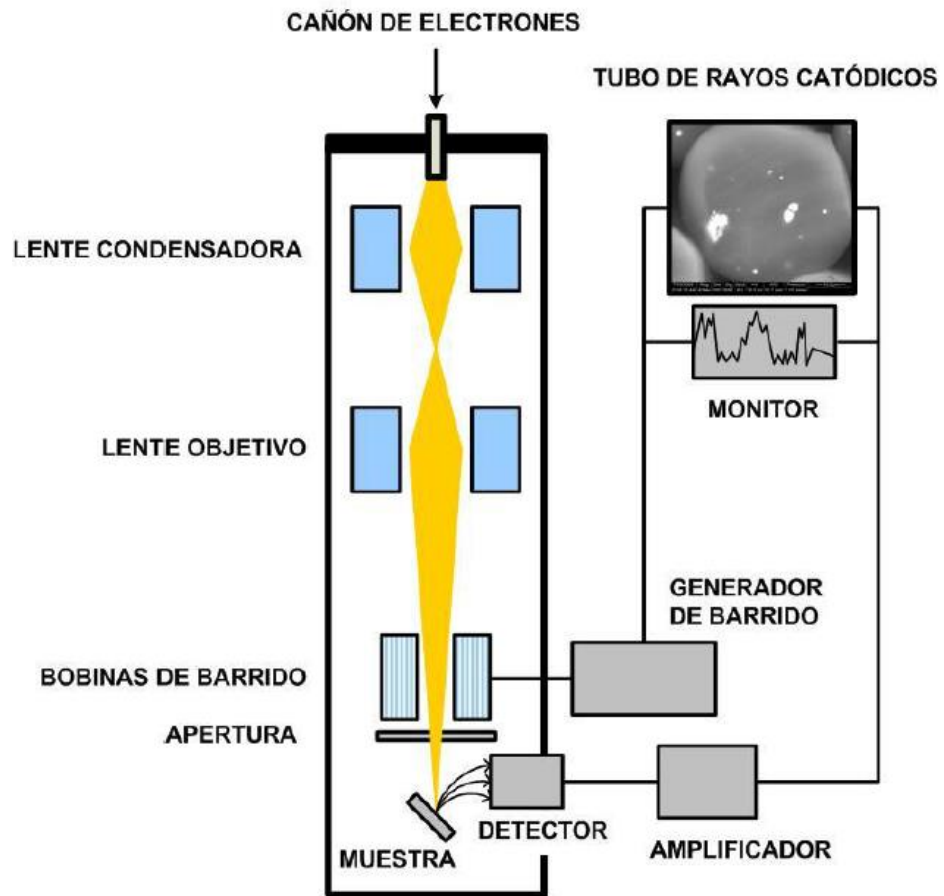
### 3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio Electrónico de Barrido (SEM, del inglés scanning electron microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y el análisis de las propiedades morfológicas y/o la composición química de muestras a escala nano y micrométrica.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía ( $< 50$  eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados [98]. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.



**Figura 3.2.** Representación esquemática del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [98].

En la Figura 3.2. se muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido. De manera general, en un microscopio electrónico el haz de electrones se suele generar por emisión termoiónica o por emisión de campo a partir de un cátodo de wolframio (W) o de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). En la emisión termoiónica, el cátodo se calienta hasta una temperatura determinada  $T$ , para la cual los electrones adquieren una energía mayor al trabajo de extracción  $\Phi$  del cátodo y, por tanto, pueden abandonar la superficie de éste. El proceso de calentamiento se suele llevar a cabo haciendo circular una corriente eléctrica intensa por el cátodo. Por otra parte, en la emisión de campo los electrones se generan a partir de la ionización del cátodo por la presencia de un campo electrostático. Los cátodos que se usan para este tipo de emisión suelen tener una forma puntiaguda, debido a que este tipo de configuración favorece el incremento de la intensidad del campo eléctrico en la punta del cátodo. Los equipos que usan esta tecnología, denominados Field emission gun scanning electron microscopes

(FEG-SEM), aprovechan lo anterior para alcanzar una eficiencia y rendimiento de emisión muy elevados.

Una vez generado el haz de electrones, éste se acelera mediante una diferencia de potencial presente en la columna del microscopio y posteriormente se focaliza por medio de un conjunto de aperturas y lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) ubicadas a lo largo del recorrido del haz. Estos equipos requieren trabajar en alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  torr) para eliminar la dispersión que el haz pueda experimentar debido a las colisiones con las partículas de aire. Para realizar el barrido del haz sobre la muestra, estos microscopios suelen utilizar bobinas magnéticas que se encargan de realizar la deflexión del haz en las direcciones x e y sobre la superficie de la muestra. Finalmente, los electrones secundarios emitidos son recolectados por un detector. Esta señal se amplifica y posteriormente se procesa como señal de video para formar la imagen. En estos equipos, la recolección y el procesamiento de la señal se encuentran sincronizados con el barrido del haz sobre la muestra, de tal manera que la imagen se construye punto por punto [99].

Los tamaños y formas de las fibras y nanoestructuras obtenidas fueron analizados usando un microscopio electrónico de barrido (MEB, FEG-SEM Zeiss Supra 40).

### **3.1.3. Espectroscopia de absorción electrónica UV-Visible**

El principio básico de funcionamiento de la espectroscopia de absorción electrónica se basa en la medición de la absorción de la luz debido a transiciones electrónicas en una muestra. Dado que la longitud de onda de la luz requerida para transiciones electrónicas está típicamente entre la región UV y la región visible del espectro de radiación electromagnética, la espectroscopia de absorción recibe el nombre de espectroscopia UV-Visible o espectroscopia UV-VIS. Se le denomina espectroscopia de absorción electrónica porque la absorción en las regiones UV-Visible implica principalmente transiciones electrónicas. Basado en la ley de Beer, la absorbancia,  $A$ , está relacionada con la intensidad de la luz incidente,  $I_0$ , la intensidad de la luz transmitida,  $I$ , la concentración de la muestra en solución,  $c$ , la longitud de la trayectoria,  $l$ , el coeficiente de absorción,  $\alpha$ , y la absortividad molar,  $\epsilon$ , mediante la siguiente ecuación:

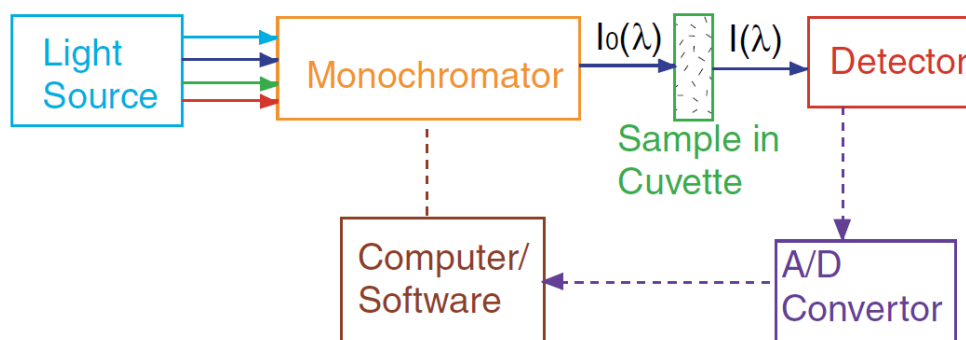


$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon lc = \alpha c \quad (3.5)$$

En un experimento, tanto  $I_0$  como  $I$  pueden medirse y por tanto  $A$  se puede determinar experimentalmente. Si se conocen  $l$  y  $c$ , el coeficiente de absorción se puede determinar usando la ecuación 3.5.

El coeficiente de absorción es dependiente de longitud de onda y un gráfico de  $\alpha$  como una función de la longitud de onda  $\lambda$  es el espectro de interés, este espectro es característico de una muestra dada y refleja las propiedades electrónicas fundamentales de la muestra.

Para muestras sólidas, la concentración,  $c$ , no tiene ningún significado y una expresión similar se puede derivar en términos del espesor de la muestra. La muestra sólida debe ser lo suficientemente delgada para evitar la saturación de la absorción.



**Figura 3.3.** Diagrama esquemático con los principales componentes de un espectrómetro UV-Vis típico consta de una fuente de luz, monocromador, porta muestras, un detector, por ejemplo PMT, fotodiodos o una CCD, un convertidor analógico digital (A/D), y ordenador con el software para controlar la adquisición de datos [100].

La espectroscopia UV-Visible es una de las técnicas más simples y útiles para el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanomateriales, la Figura 3.3 muestra un diagrama esquemático de los principales componentes de un espectrómetro típico, donde la intensidad de la luz emitida por una fuente, por ejemplo una lámpara de xenón, se mide mediante un detector de luz, por ejemplo un fotodiodo, tubo fotomultiplicador (PMT) o un dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device*, CCD), con y sin una muestra entre la fuente de luz y el

detector. Si la muestra absorbe la luz en alguna longitud de onda, se reducirá la luz transmitida. La intensidad de la luz transmitida representada gráficamente como una función de la longitud de onda de la luz dará el espectro de absorción de la muestra. La mayoría de los espectrómetros cubren el rango de longitud de onda de entre los 200 nm y 800 nm. La extensión de la medida más allá de 800 nm es posible, pero por lo general requiere de diferente fuente de luz, óptica y detector.

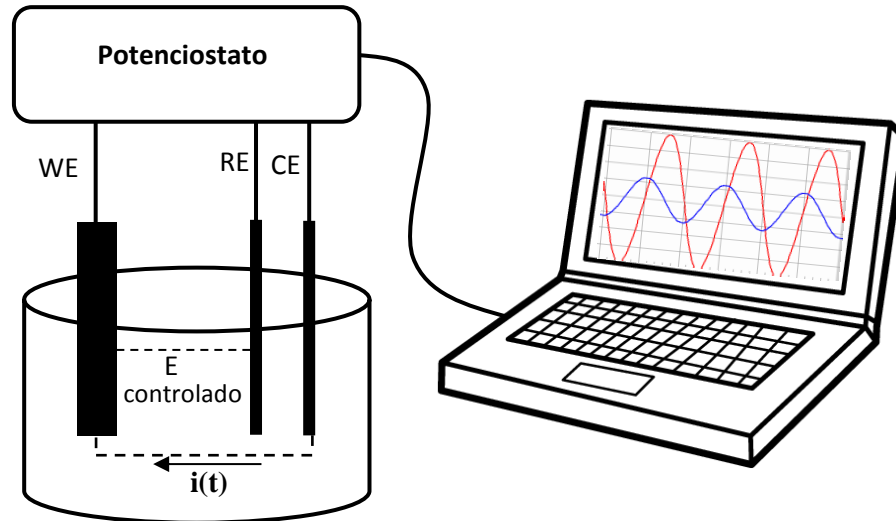
### **3.1.4. Caracterización Electroquímica**

Las técnicas electroquímicas se refieren a la interacción entre la electricidad y la química, es decir, las mediciones de las magnitudes eléctricas tales como corriente, voltaje y su relación con los parámetros químicos [101]. En los sistemas electroquímicos, se preocupan por los procesos y factores que afecten al transporte de carga a través de la interfaz entre fases químicas, por ejemplo entre un conductor electrónico (un electrodo) y un conductor iónico (un electrolito). La carga se transporta a través del electrodo por el movimiento de electrones y huecos. Materiales típicos de electrodos incluyen metales sólidos (ej. Pt, Au), metales líquidos (Hg, amalgamas), carbono (grafito), y semiconductores (FTO, ITO, Si). En la fase del electrolito la carga se transporta a través del movimiento de iones. Los electrolitos usados frecuentemente son soluciones líquidas que contienen especies iónicas como  $H^+$ ,  $Na^+$  y  $Cl^-$ , ya sea en agua o un disolvente no acuoso.

Los estudios electroquímicos se realizan dentro de un sistema químico llamado celda electroquímica, la cual necesita de al menos dos electrodos conductores y una solución, utilizada como contacto iónico (electrolito). Para ser útil una celda electroquímica, el sistema disolvente/electrolito debe ser suficientemente de baja resistencia (es decir, suficientemente conductor) para el experimento electroquímico previsto. Electrolitos menos convencionales incluyen sales fundidas (fundido NaCl-KCl eutéctico), polímeros conductores (Nafion, polietileno) y electrolitos sólidos (sodio  $\beta$ -aluminio) [102].

En nuestro caso, para nuestro análisis utilizaremos una celda con tres electrodos. El primero de los tres electrodos es el material a analizar llamado electrodo de trabajo

(WE), el segundo llamado electrodo de referencia (RE), se encuentra a potencial constante (independiente de las propiedades de la solución) y el tercero llamado contra-electrodo (CE) está hecho de un metal conductor. Los tres electrodos se encuentran ensamblados como se muestra en la Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Montaje experimental para la celda electrolítica con tres electrodos

El potencióstato, se utiliza para aplicar una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y electrodo de referencia, forzando la transferencia de electrones del electrodo de trabajo hacia el electrolito, generando la corriente necesaria para mantener constante el potencial en el tiempo, es decir, a través del potencial controlamos las tasas de reacciones químicas que se producen en la superficie del electrodo.

### **Eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica (IPCE)**

La respuesta fotoelectroquímica se mide a través de las curvas IPCE por sus siglas en inglés “Incident Photon-to-Current Efficiency”, el IPCE es una de las más importantes figuras de diagnóstico en virtud de nuestros dispositivos. Las curvas IPCE describen la fotocorriente generada por un flujo de fotones incidentes en función de la longitud de onda de iluminación. Idealmente, se busca integrar los datos IPCE sobre el espectro solar para estimar las condiciones de iluminación más apropiadas en las que los dispositivos tengan una mayor eficiencia. Los datos IPCE

tiene en cuenta tres procesos fundamentales: a) la absorción de fotones, definido como la fracción de pares electrón-hueco generado por el flujo de fotones incidente; b) el transporte de carga a la interfaz sólido-líquido y c) la eficiencia en la transferencia de carga interfacial [103].

Asumiendo que el contra-electrodo no limita el flujo de electrones a través del circuito, los datos IPCE se obtienen mediante la siguiente ecuación.

$$IPCE = \frac{N^{\circ} \text{ de electrones generados}}{N^{\circ} \text{ de fotones incidentes}} \quad (3.6)$$

Estrictamente hablando, en los dispositivos de mayor eficiencia el IPCE se aproximan a 1. Como las cargas son extraídas de un semiconductor, las recombinaciones juegan un rol negativo en la optimización de la eficiencia de los dispositivos, así la probabilidad de que el electrón o hueco se transfiera en la interfaz electrodo-electrolito generalmente no es la unidad.

La diferencia entre la corriente generada bajo iluminación monocromática y la corriente en ausencia de iluminación, nos da la fotocorriente generada debido a las reacciones redox que ocurren en la superficie del electrodo bajo iluminación. El IPCE corresponde a la tasa de fotocorriente generada en función de la potencia de los fotones incidentes, con ello la ecuación de IPCE para cada longitud de onda resulta.

$$IPCE(\lambda) = \frac{1239.8 [V \times nm] \times |j_{ph} \left[ \frac{\mu A}{cm^2} \right]|}{P \left[ \frac{\mu W}{cm^2} \right] \times \lambda [nm]} \quad (3.7)$$

Dónde:

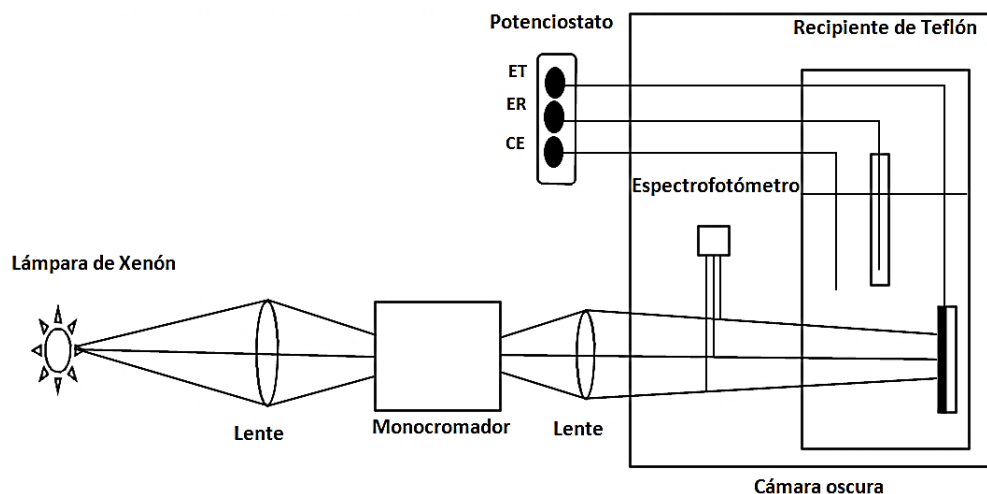
1239.8: Representa en V x nm la multiplicación de h (constante de Planck) y c (velocidad de la luz).

$j$ : Es la densidad de corriente  $\left[ \frac{\mu A}{cm^2} \right]$

$P$ : Es el flujo de fotones  $\left[ \frac{\mu W}{cm^2} \right]$

$\lambda$ : Longitud de onda (nm).

En la Figura 3.5 se observa el esquema utilizado para la medición de datos IPCE, donde la muestra de estudio se coloca como electrodo de trabajo (ET), Ag/AgCl sumergido en una solución 0.1M de KCl fue usada como electrodo de referencia (ER) y un alambre de platino es usado como contra-electrodo (CE). Los tres electrodos fueron sumergidos en una solución 0.1N de NaOH.



**Figura 3.5.** Esquema de funcionamiento del reactor de teflón para la obtención de los datos de IPCE

Los espectros IPCE de las muestras obtenidas por calcinación de las fibras precursoras hiladas son obtenidas a partir de experimentos de cronoamperometría, los cuales se midieron utilizando un potenciostato/galvanostato (PG580, UNISCAN Instruments) en una celda electrolítica con tres electrodos (ver Figura 3.5) aplicando una diferencia de potencial entre las nanoestructuras obtenidas, las cuales serán utilizadas como muestras de trabajo, y el electrodo de referencia, mientras monitoreamos el incremento en la corriente debido a la incidencia de luz monocromática en varias longitudes de onda. Además se utilizó una lámpara de Xenon de 400-1000W con un monocromador Oriel Cornerstone 130 como fuente de luz. La intensidad de la luz estuvo en el rango de  $0.10\text{-}2.10\text{ mW/cm}^2$ .

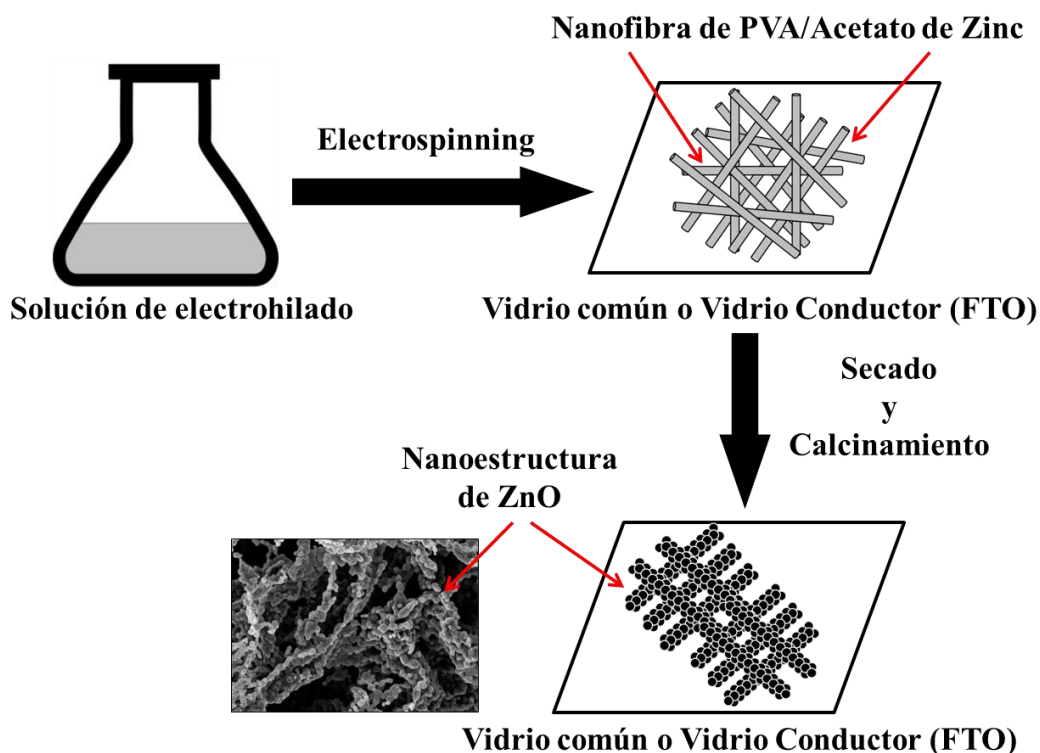
### 3.2.Procedimiento Experimental

En el capítulo 2 se indicó que las nanoestructuras deseadas son formadas a partir de sus respectivas fibras precursoras. Para el caso de las nanoestructuras de ZnO, el calcinamiento de estas fibras precursoras, compuestas de acetato de zinc y PVA, permitirá la formación del óxido semiconductor (ZnO), utilizando el polímero como un esqueleto durante su formación. Mientras que las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> serán formadas a partir de fibras precursoras compuestas del polímero (PVA), el precursor de ZnO (acetato de zinc) y nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercial (P25-Degussa) adheridas *in-situ* durante el proceso de electrospinning.

En tal sentido para la obtención de las nanoestructuras a estudiar, se siguieron 3 pasos enumerados a continuación:

1. Síntesis de las fibras precursoras de PVA/Acetato de zinc, sobre los sustratos, usando la técnica electrospinning.
2. Síntesis de las fibras precursoras de PVA/Acetato de zinc decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, sobre los sustratos, usando la técnica electrospinning.
3. Formación de los dos tipos de nanoestructuras a estudiar a partir del calcinamiento a 600°C de sus respectivas fibras precursoras.

La formación de las nanoestructura de ZnO, que será la nanoestructura base, se representa esquemáticamente en la Figuras 3.6.



**Figura 3.6.** Esquema ilustrativo para el mecanismo de formación de nanoestructuras de ZnO por la técnica electrospinnig.

### 3.2.1. Materiales Utilizados

Los materiales empleados para la síntesis de las distintas fibras precursoras fueron: Alcohol polivinílico (PVA) Mowiol, proveniente de Sigma-Aldrich ( $M_w = 61000$  Da  $n=1400$ , grado de hidrólisis 98,0-98,8%, CAS: 9002-89-5) y acetato de zinc dihidratado, proveniente de Merck ( $M_w = 219,49$  g/mol).

Además, para la formación de las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub> se utilizó polvo de TiO<sub>2</sub> comercial P25, obtenido de Degussa (Alemania).

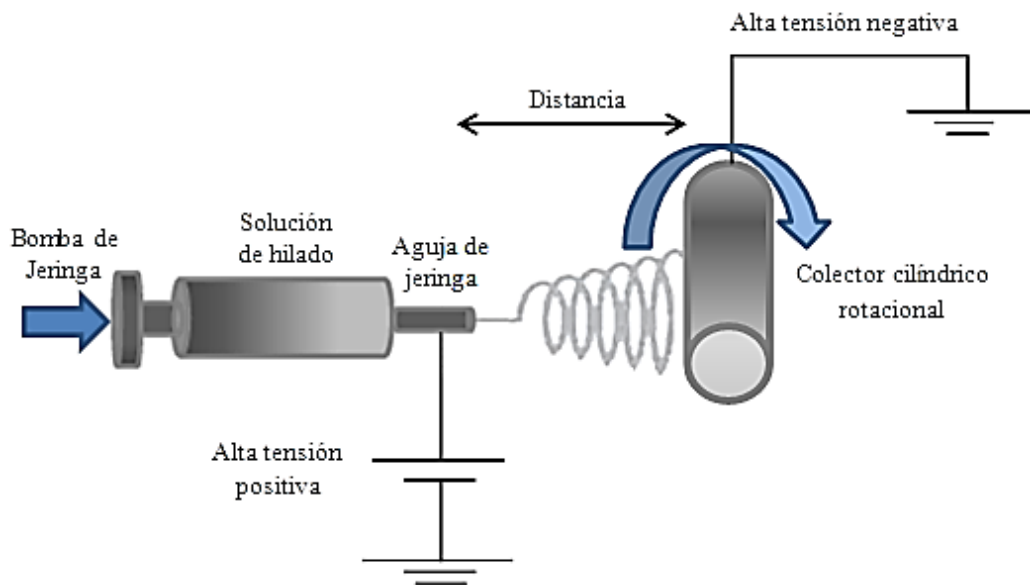
### 3.2.2. Sustratos Utilizados

La técnica de electrospinning permite el depósito de las fibras sobre una gran variedad de sustratos, siempre y cuando los parámetros utilizados sean adecuados para la buena adherencia de la fibra sobre esta. En este estudio, el depósito de las fibras precursoras se realizó sobre sustratos de Vidrio común (Microscope Slides, PEARL).

Los sustratos fueron cortados en dimensiones de 3.8 x 2.5 cm<sup>2</sup>. Es importante indicar que antes de realizar los depósitos de las fibras, los sustratos deben de estar limpios libres de partículas que puedan obstruir el hilado por electrospinning o la adherencia de las fibras al sustrato. La limpieza de los sustratos se realizó en 2 pasos. El primer paso consiste en sumergirlos en diferentes solventes a temperatura ambiente y someterlos a un baño ultrasónico durante 20 minutos para cada solvente. Los solventes empleados para la limpieza fueron: agua destilada y etanol. La segunda etapa consiste en realizar el secado de los sustratos en un horno a 70°C.

### 3.2.3. Diseño y construcción del sistema de Electrospinning

La Figura 3.7. muestra el diagrama esquemático del sistema de Electrospinning, diseñado e implementado para la producción de fibras poliméricas de PVA y fibras precursoras (PVA/Acetato de zinc) en distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA.



**Figura 3.7.** Diagrama del sistema de electrospinning para la producción de fibras de PVA y PVA/Acetato de zinc.

Para la implementación de este equipo, se utilizó una fuente de alta tensión de un microscopio electrónico en desuso y para variar el voltaje aplicado se instaló un reóstato. El electrodo positivo de la fuente de alta tensión fue conectado a la aguja

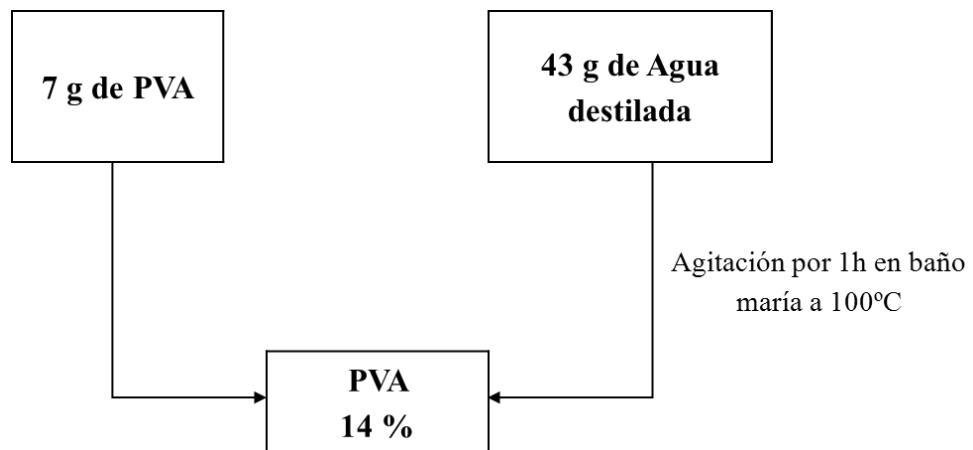


metálica del inyector, mientras que la tierra fue conectada a un colector cilíndrico rotatorio, ubicado a una cierta distancia de la aguja metálica. Es en este cilindro donde fueron colocados los sustratos que servirán para la recolección de las fibras electrohiladas.

La presión en el inyector fue regulada con un barómetro regulador de aire fino (0-200 PSI).

### 3.2.4. Preparación de las soluciones precursoras

En primer lugar, se preparó una solución polimérica de PVA al 14% en peso, esto se hizo resolviendo 7g de PVA en 43g de agua destilada bajo agitación de una hora en baño maría a una temperatura de 100°C (Figura 3.8.), con este procedimiento se obtuvo la matriz de PVA homogénea al 14%.



**Figura 3.8.** Esquema para la obtención de la solución polimérica al 14%.

Obtenida esta solución polimérica al 14% se continúa con la preparación de las soluciones precursoras de hilado, las cuales serán cargadas posteriormente en las jeringas para realizar el electrohilado.

Para la preparación de estas soluciones de hilado se mezclaron 10g de la solución al 14% con distintas cantidades de acetato de zinc, en razones de masa entre acetato de zinc y PVA de 3:2, 1:1, 2:3 y 1:2. La mezcla se mantuvo en agitación y en baño maría a 60°C por un tiempo de 3 horas para obtener finalmente distintos geles transparentes y viscosos de Acetato de zinc/PVA.

La viscosidad de las soluciones precursoras obtenidas, se determinaron empleando un reómetro Brookfield DV III-ULTRA (ver Tabla 3.1.)

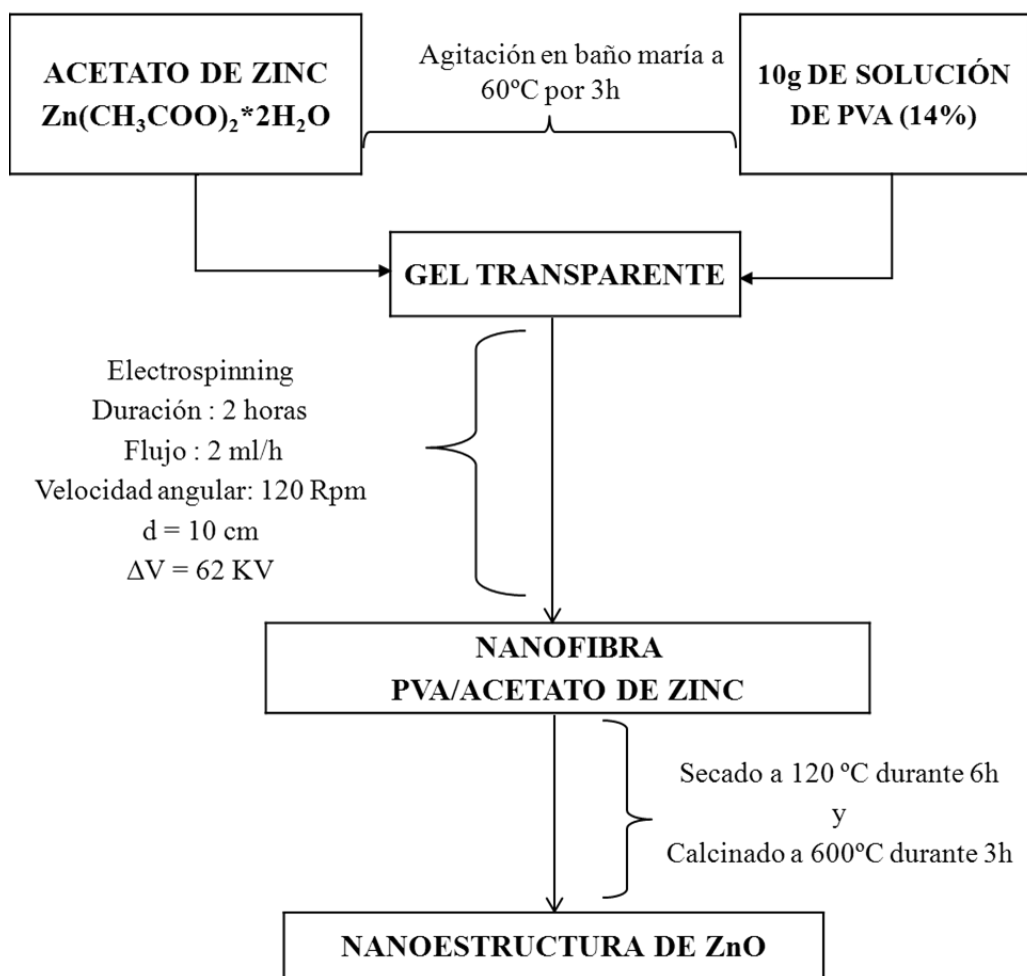
**Tabla 3.1.** Viscosidad de las soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA.

| <b>Razón másica</b>        | <b>Viscosidad (cP)</b> |
|----------------------------|------------------------|
| <b>Acetato de zinc/PVA</b> |                        |
| 0:1                        | 621                    |
| 1:2                        | 658                    |
| 2:3                        | 690                    |
| 1:1                        | 722                    |
| 3:2                        | 752                    |

### **3.2.5. Fibras de PVA, PVA/Acetato de Zinc y Nanoestructuras de ZnO**

Para la obtención de las fibras de PVA y las fibras precursoras de PVA/Acetato de zinc se empleó la técnica Electrospinning (Figura 3.7.), para lo cual la solución polimérica de PVA al 14% y las diferentes soluciones de hilado, con distintas cantidades de acetato de zinc, se cargaron en jeringas de plástico equipadas con una aguja hipodérmica de 0,6 mm de diámetro. La aguja fue conectada al terminal positivo del generador de alta tensión, mientras que el terminal negativo fue conectado a un cilindro giratorio (Velocidad de 120 RPM), donde en su superficie se encuentran los sustratos que serán nuestros colectores para las fibras.

Todo el sistema fue sometido a una diferencia de potencial de ~62 kV, con otros parámetros adicionales de electrospinning tales como la separación entre la aguja y el colector, la cual fue de 10 cm, la velocidad de flujo de la solución de 2ml/h y el tiempo de electrohilado, que se llevó a cabo durante 2 horas.

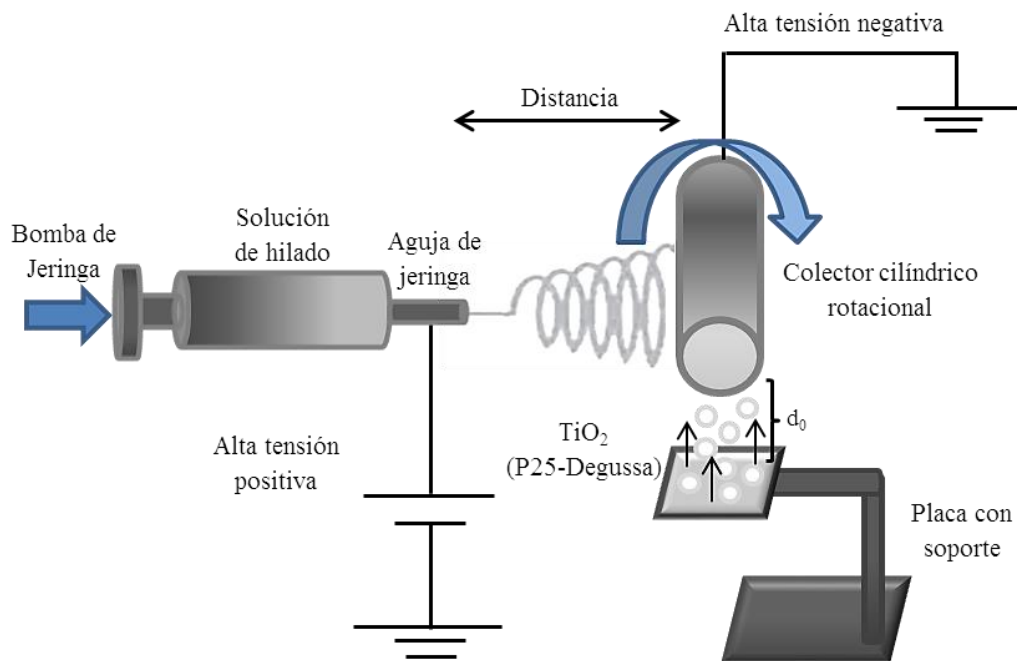


**Figura 3.9.** Esquema de la obtención de las fibras precursoras y nanoestructuras de ZnO por electrospinning.

Para obtener las nanoestructuras de ZnO, las distintas fibras precursoras compuestas de acetato de zinc/PVA fueron secadas por 6 horas a 120°C para remover el agua y la humedad. Luego las mismas fueron sometidas a calcinación en aire a 600°C por 3 horas para remover el polímero y lograr la formación y cristalización del ZnO. Se obtuvieron por cada proceso de electrospinning 8 muestras recolectadas en vidrio, las cuales fueron denotadas según la relación de masa entre el precursor (acetato de zinc dihidratado) y el polímero (PVA).

### 3.2.6. Fibras de PVA/Acetato de Zinc/TiO<sub>2</sub> y Nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>

Las fibras precursoras compuestas de PVA/Acetato de Zinc/TiO<sub>2</sub> fueron obtenidas mediante la adherencia por la atracción electrostática entre los polvos de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa) y las fibras de Acetato de zinc/PVA obtenidas según la sección 3.2.5, esta atracción electrostática se logrará *in-situ* mediante el uso del campo eléctrico generado, propio de la técnica electrospinning.

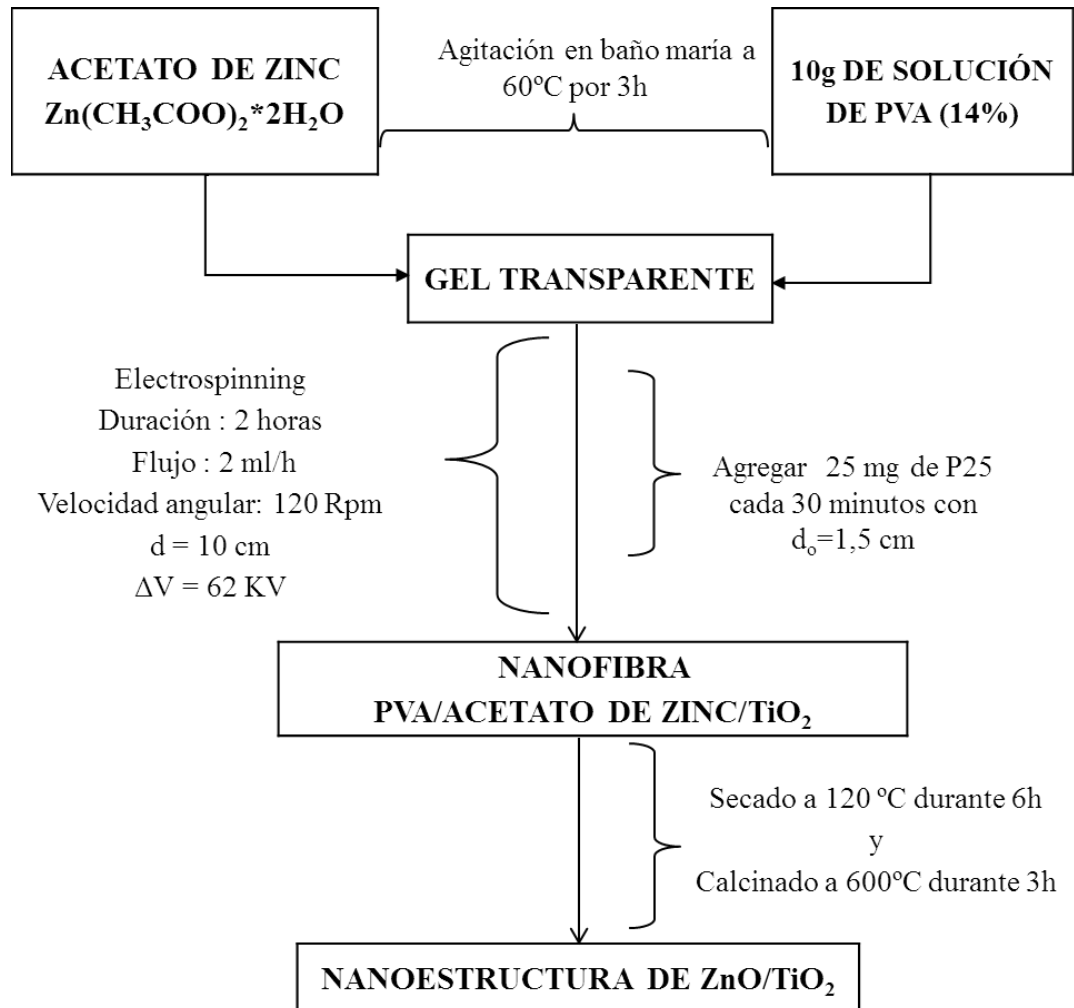


**Figura 3.10.** Diagrama del sistema de electrospinning para la producción de fibras precursoras de PVA/Acetato de Zinc decoradas con TiO<sub>2</sub>.

El campo generado debido a la diferencia de potencial entre la aguja de jeringa y el colector cilíndrico, nos permitirá lograr la adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa) *in-situ* durante el proceso de electrohilado, introduciendo una placa a una distancia  $d_0 = 1.5$  cm de los sustratos colectores (Figura 3.10), donde serán distribuidos los polvos de P25 a emplear. La placa utilizada tendrá el mismo ancho y largo que el colector cilíndrico.

La distribución de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fue realizado agregando cada 30 minutos 25mg de P25 sobre la placa, todo el procedimiento se realizó durante 2 horas empleando así 100 mg de P25.

Similar a la sección anterior 3.2.5, se utilizaron los mismos parámetros de electrospinning y las mismas soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA.



**Figura 3.11.** Esquema de la obtención de las fibras precursoras y nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> por electrospinning.

Una vez obtenida las fibras precursoras compuestas de Acetato de zinc/PVA/TiO<sub>2</sub> están fueron secadas a 120°C por 6 horas, para remover el agua y la humedad, y posteriormente calcinadas en aire a 600°C por 3 horas para remover el polímero y lograr la formación y cristalización del ZnO junto con la adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25) en su estructura. Se obtuvieron por cada proceso de electrospinning 8 muestras recolectadas en vidrio, las cuales fueron denotadas según la relación de masa entre el precursor (acetato de zinc dihidratado) y el polímero (PVA).

### 3.2.7. Espectroscopía UV-Visible y degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.

Para medir la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras obtenidas de ZnO y nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa) en la degradación del anaranjado de metilo (AM); cada muestra fue colocada en 50 ml de una solución de 3mg/L de AM de tal forma que la luz incida directamente sobre la nanoestructura soportada sobre el sustrato; la mezcla fue agitada en oscuridad por unos minutos, para asegurar una buena dispersión y lograr el equilibrio de adsorción de las nanoestructuras en la solución de AM.

Luego de esto, la muestra fue irradiada utilizando como fuente una lámpara OSRAM-Ultravitalux de 300W. La distancia de separación Muestra-Lámpara se estableció con el fin de tener una intensidad de la radiación incidente promedio de 70 W/m<sup>2</sup> en el rango UV-A, estas medidas fueron realizadas con el fotómetro UV modelo YK-34 UV. Después, alícuotas de aproximadamente 3ml fueron extraídas bajo iluminación cada 60 minutos durante 6 horas. La concentración de anaranjado de metilo en la solución fue determinada por espectroscopia UV-Vis usando el espectroscopio UV-Visible Lambda 25 de Perkin Elmer. La degradación del anaranjado de metilo fue monitoreada en función del tiempo de irradiación a partir del cambio en la absorbancia en 462 nm. Fue realizada una comparación entre la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO y de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>, analizando además la influencia del acetato de zinc (precursor en la solución de hilado) y de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa) en la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras obtenidas.

El estudio cinético de la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo se hizo relacionando el  $\ln(C_0/C)$  con el tiempo de radiación y ajustando a una curva lineal para obtener la constante de velocidad de la reacción de acuerdo a:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (3.8)$$

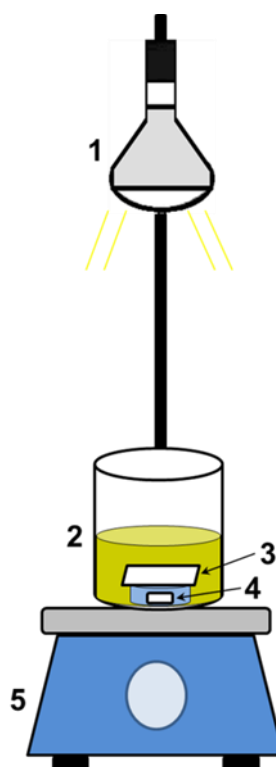
Dónde:

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

$C$ : Es la concentración de la solución de anaranjado de metilo a un tiempo de irradiación  $t$  (h).

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

Un esquema del sistema de degradación fotocatalítica se muestra en la Figura 3.12.



**Figura 3.12.** Esquema del sistema de degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo. 1: Lámpara OSRAM ultra-vitalux, 2: Solución acuosa de AM, 3: Nanoestructura utilizada, 4: Pastilla magnética y 5: Agitador magnético.

Adicionalmente para una mejor caracterización de la lámpara empleada, con ayuda de un espectrómetro USB 4000 de Ocean Optics, fue determinado el espectro de emisión de la lámpara OSRAM, el cual se muestra en la Figura 3.13. Además como referencia en la Figura 3.14 se muestra el espectro correspondiente a la radiación solar.

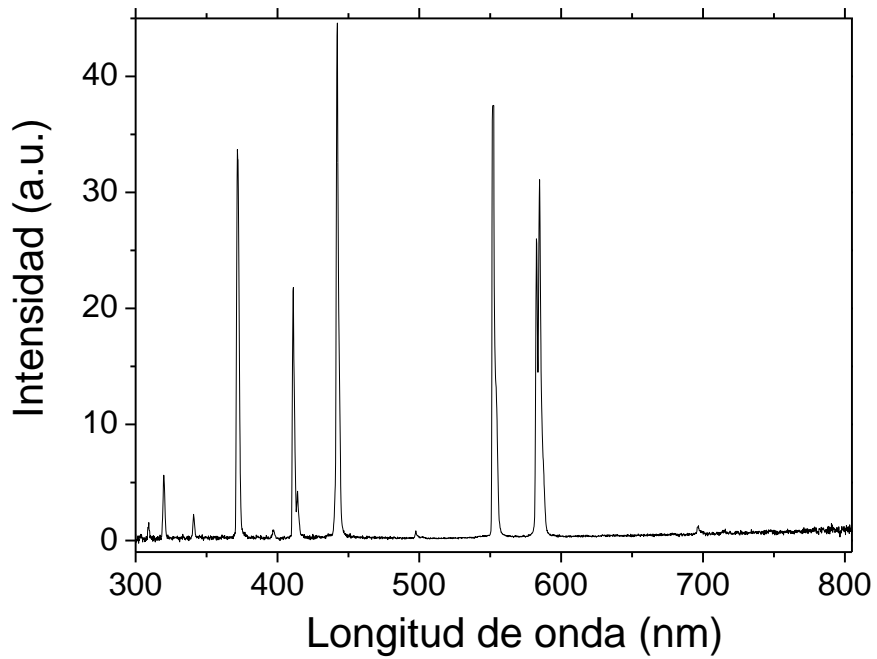


Figura 3.13. Espectro de emisión de la lámpara OSRAM.

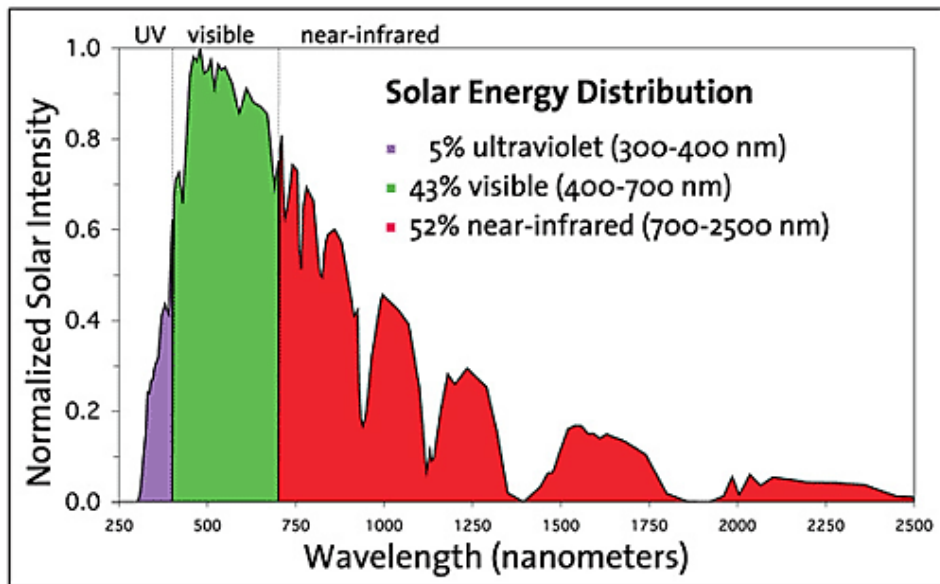


Figura 3.14. Espectro de la radiación solar [104].



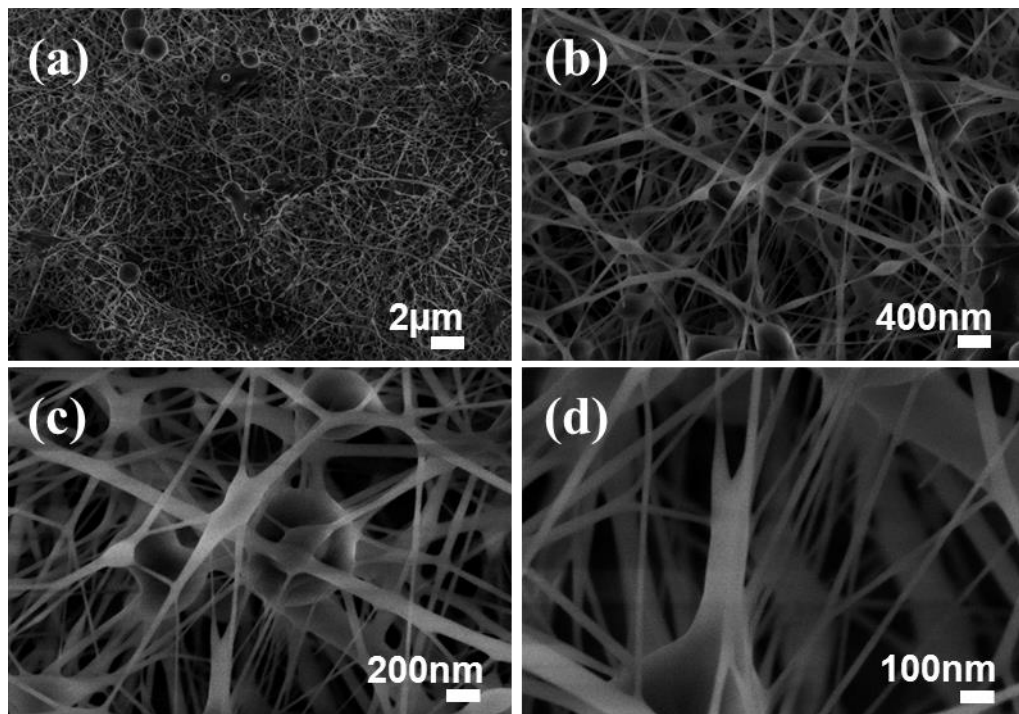
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. Caracterización Morfológica

La morfología de las fibras precursoras preparadas por electrospinning y sus respectivas nanoestructuras obtenidas, debido al calcinado, fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo usando un FEG-SEM Zeiss Supra 40. A continuación se describe las principales características morfológicas de estos materiales.

#### 4.1.1. Fibras de PVA al 14% elaboradas por Electrospinning

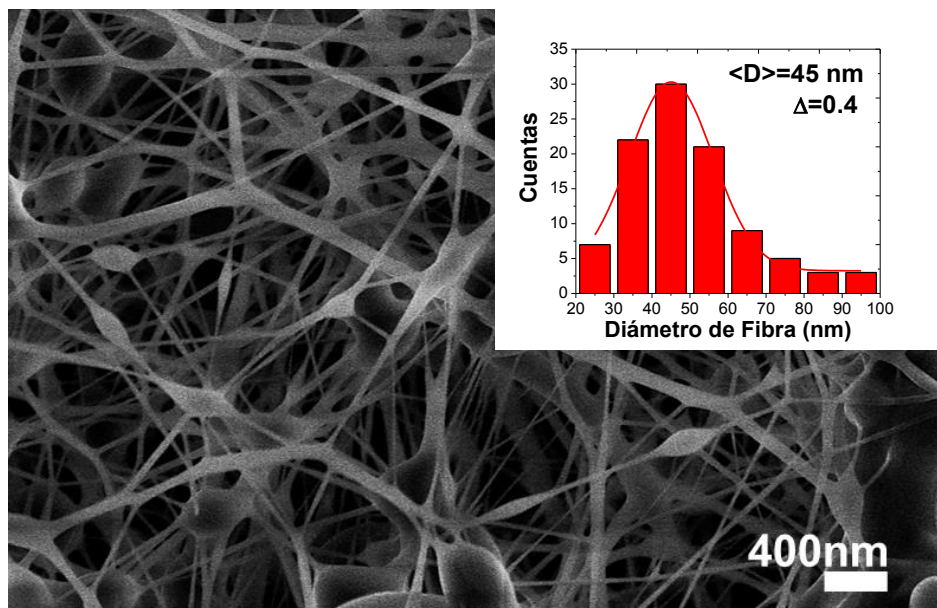
En esta sección, se muestra las características morfológicas de las fibras de PVA obtenidas por electrospinning, utilizando una solución de hilado al 14% en peso de polímero (PVA). La Figura 4.1 muestra las imágenes MEB a diferentes magnificaciones de esta fibra.



**Figura 4.1.** Imágenes MEB a diferentes magnificaciones (a) 10KX, (b) 50KX, (c) 100KX y (d) 200KX, sobre la misma zona de una fibra de PVA al 14% en peso.

Según T.S. Natarajan y col [105] al utilizar concentraciones poliméricas mayores al 5% se encontró que el número de defectos decrece, sin embargo de la Figura 4.1 se puede observar que nuestra fibra elaborada muestra además de los entrecruzamientos entre los hilos, que forman la fibra, la formación de defectos. Estos defectos se deben a parámetros del proceso Electrospinning y a parámetros referentes a la solución polimérica, tales como el alto voltaje utilizado para la corta distancia de separación entre aguja y colector, y la baja viscosidad de la solución de hilado (621cP) respectivamente. Estos parámetros producen que algunas de las gotas polimérica no se estiren completamente y salgan disparadas de la punta de la aguja, recolectándose en algunas zonas de los sustratos en forma de perlas [106], produciendo así los defectos vistos en las imágenes.

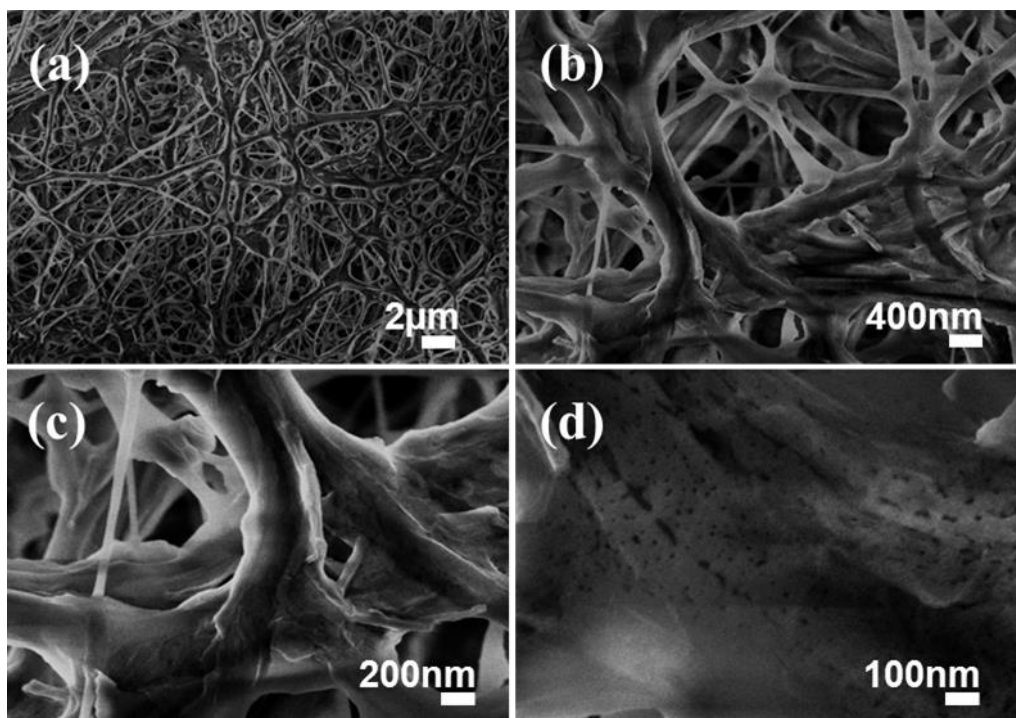
La Figura 4.2 muestra una imagen MEB de la fibra de PVA al 14%, con un inserto que muestra su correspondiente distribución de diámetro de fibra. De aquí en adelante, el análisis del tamaño de todas las fibras precursoras y de sus respectivas nanoestructuras obtenidas, fue analizado utilizando el software ImageJ [107]. Entonces, empleando este programa y de la Figura 4.2, el tamaño promedio obtenido de diámetro de fibra fue de  $\sim 45\text{nm}$ , este diámetro fue estimado de 100 mediciones, el cual depende también, al igual que los defectos, de los parámetros mencionados anteriormente [108]. El símbolo  $\Delta$  representará el error del parámetro  $\langle D \rangle$  (valor promedio de tamaño) para todas las distribuciones obtenidas.



**Figura 4.2.** Imagen MEB de una fibra de PVA al 14%. El inserto muestra su respectiva distribución de tamaño.

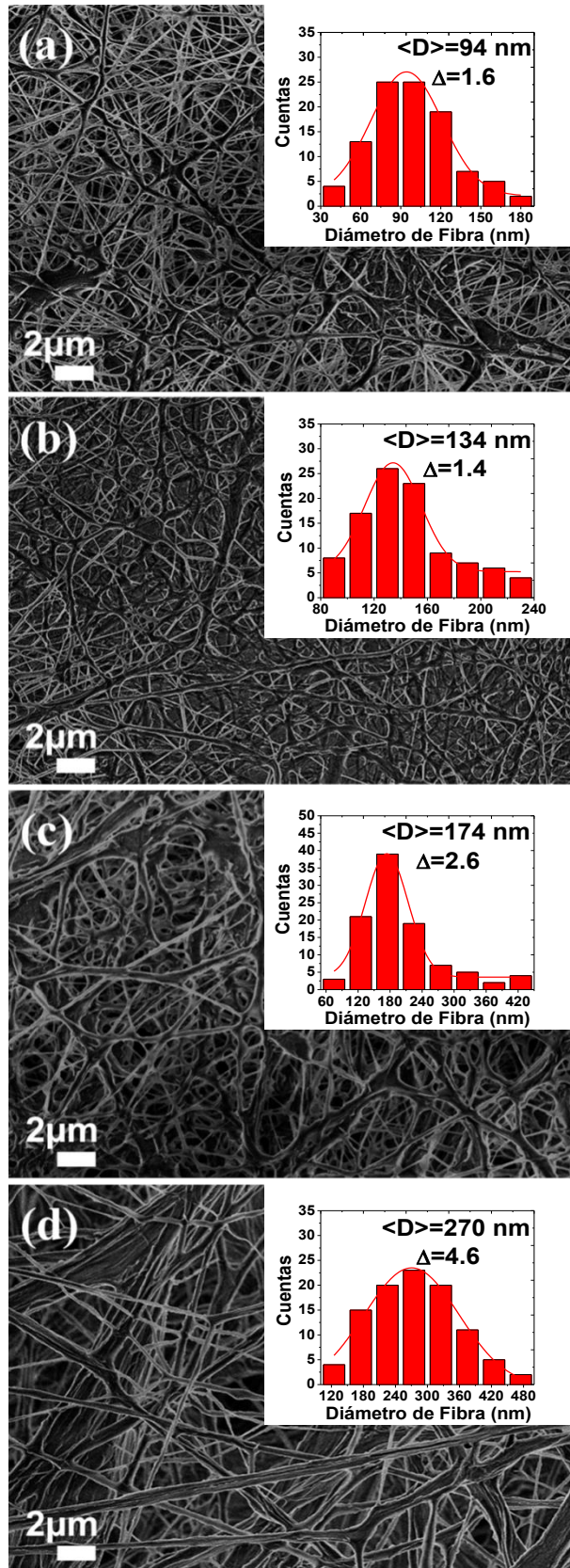
#### 4.1.2. Fibras precursoras de ZnO elaborados por Electrospinning

La Figura 4.3 muestra imágenes MEB, a diferentes magnificaciones, de la fibra precursora obtenida por la técnica de electrospinning, a partir de la solución de hilado con razón másica Acetato de Zinc/PVA de 1:1. De la figura, se observa que los defectos obtenidos en la fibra de PVA al 14% (Figura 4.1) desaparecieron con la adición del acetato de zinc en la solución polimérica de PVA. Además se observa un ensanchamiento del tamaño de las fibras (Figura 4.1(c)-(d)).



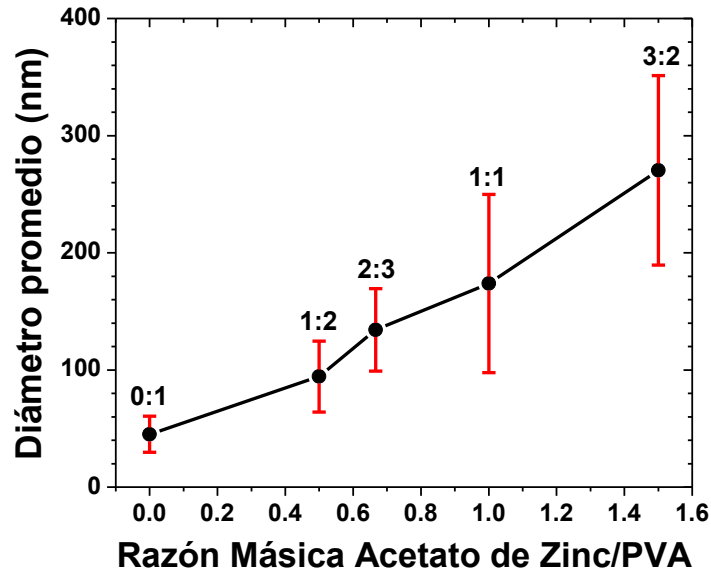
**Figura 4.3.** Imágenes MEB a diferentes magnificaciones (a) 10KX, (b) 50KX, (c) 100KX y (d) 200KX de la fibra precursora preparada a partir de una solución de hilado con razón másica Acetato de zinc/PVA de 1:1.

En la Figura 4.4 se muestran las imágenes MEB de las fibras precursoras preparadas a partir de soluciones de hilado con diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA. Los insertos (esquina superior derecha) en cada imagen, muestran sus respectivas distribuciones de diámetro de fibra obtenidas a partir de 100 mediciones. De la figura, además se observa que todas las fibras precursoras tienen una superficie lisa, en contraste con las fibras formadas solo por PVA.



**Figura 4.4.** Imágenes MEB de las fibras precursoras preparadas por electrospinning a partir de soluciones de hilado con diferentes razones máxicas acetato de zinc/PVA: (a) 1:2, (b) 2:3, (c) 1:1 y (d) 3:2. Las distribuciones de los diámetros de fibras son mostradas en los insertos.

La relación entre el diámetro promedio de las fibras precursoras con la razón másica acetato de zinc/PVA se muestra en la Figura 4.5. De la figura se puede notar una relación directa entre estas dos cantidades.

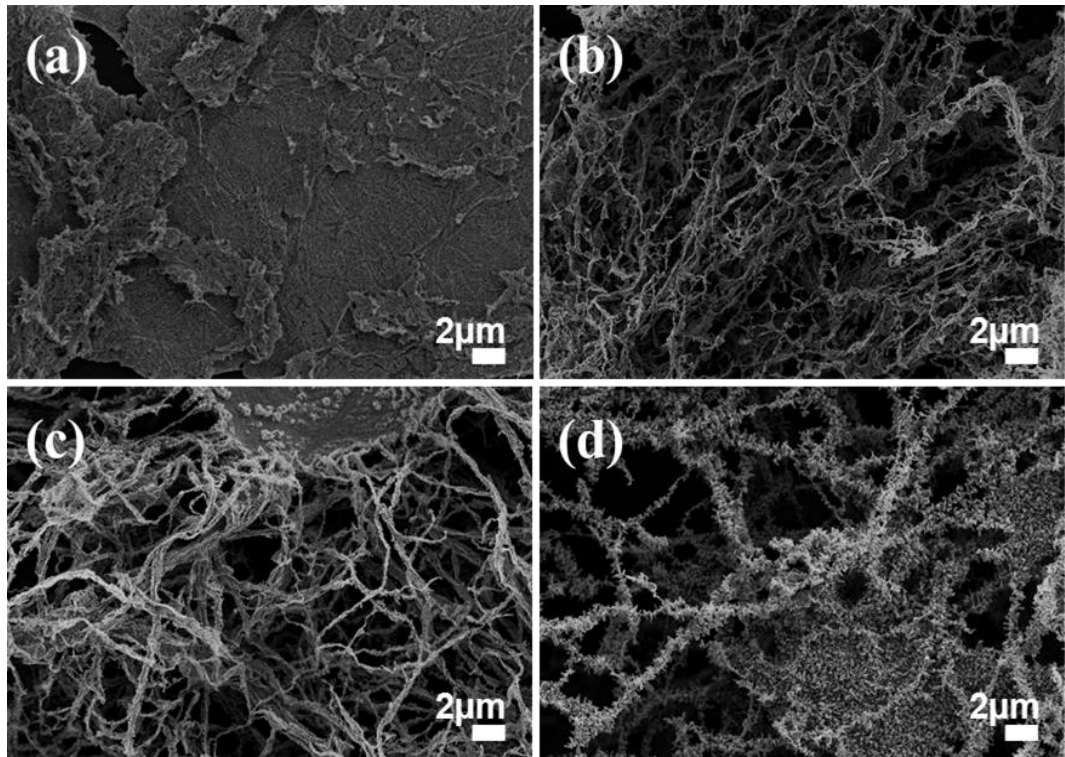


**Figura 4.5.** Diámetro promedio de las fibras precursoras preparadas por electrospinning en función de la razón másica acetato de zinc/PVA. Las barras de error representan la desviación estándar del diámetro de fibra.

Mientras mayor sea la cantidad de precursor en la solución de hilado, mayor será el tamaño de las fibras (como se reporta en las referencia [109,110]). Debido a este aumento de la cantidad de acetato de zinc cargado en la solución de hilado, los diámetros de las fibras precursoras se incrementaron, de 45nm a 270nm. Cabe señalar que a medida que se aumentó la cantidad de acetato de zinc, se incrementa no sólo el diámetro de las fibras precursoras, sino también la distribución se hace más amplia (Figura 4.5). Este es un resultado del aumento de la viscosidad de la solución de hilado con el aumento de la cantidad de acetato de zinc debido a la gelificación de acetato de zinc (658 cP para 1:2 <690 cP para 2:3 <722 cP para 1:1 <752cP para 3:2). El aumento de la viscosidad puede conducir a la expulsión no uniforme del chorro [111,112] y es por lo tanto responsable de la amplia distribución diametral de las fibras precursoras preparadas a partir de la solución de hilado que contiene un alta cantidad de acetato de zinc.

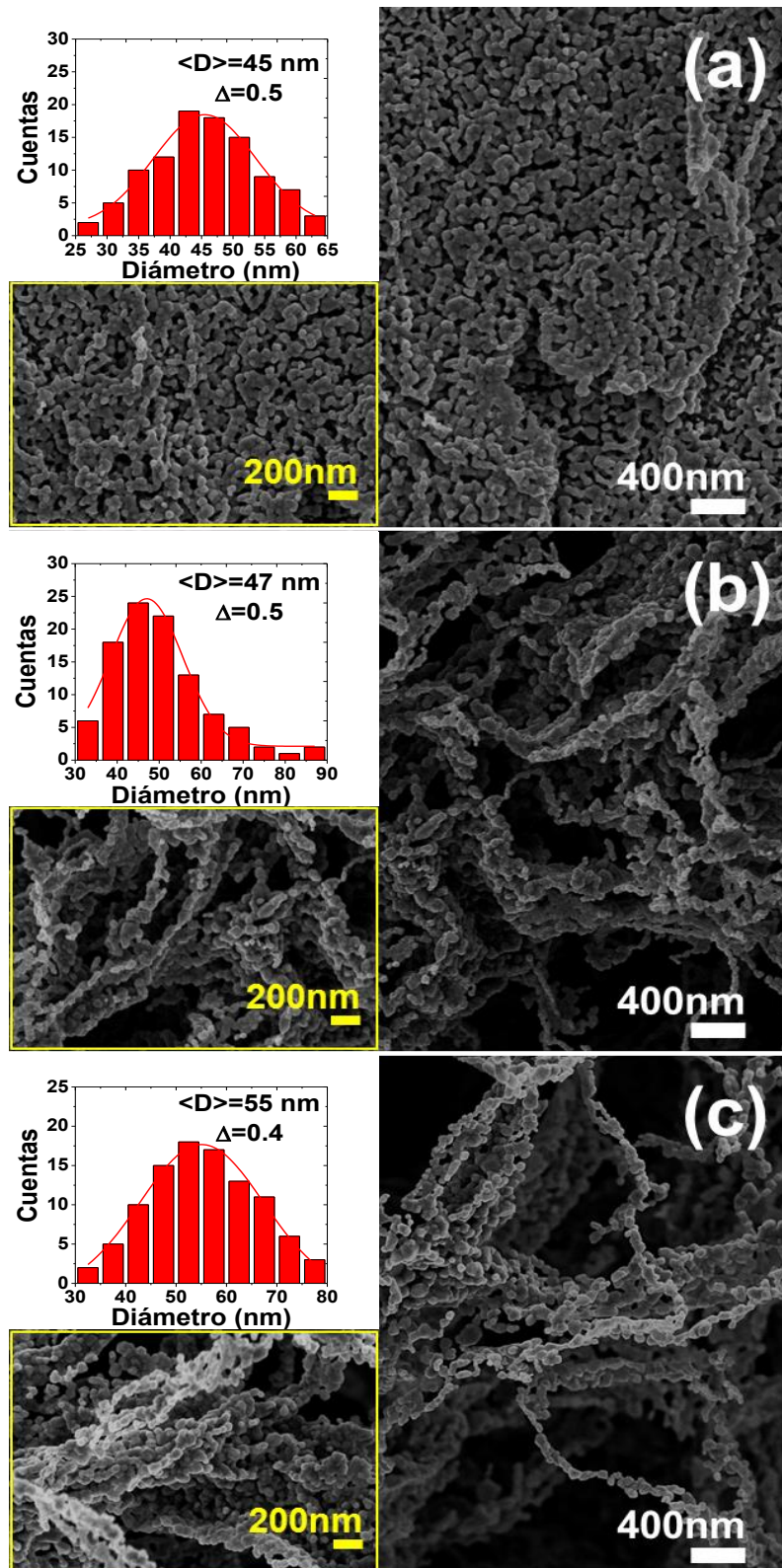
### 4.1.3. Nanoestructuras de ZnO elaboradas por Electrospinning

En esta sección mostraremos las características morfológicas de las nanoestructuras de ZnO, formadas luego del secado a 120°C y posterior calcinamiento a 600°C, de las fibras precursoras preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones de masa entre Acetato de Zinc y PVA. Las imágenes MEB de las nanoestructuras de ZnO obtenidas se muestran en la Figura 4.6.



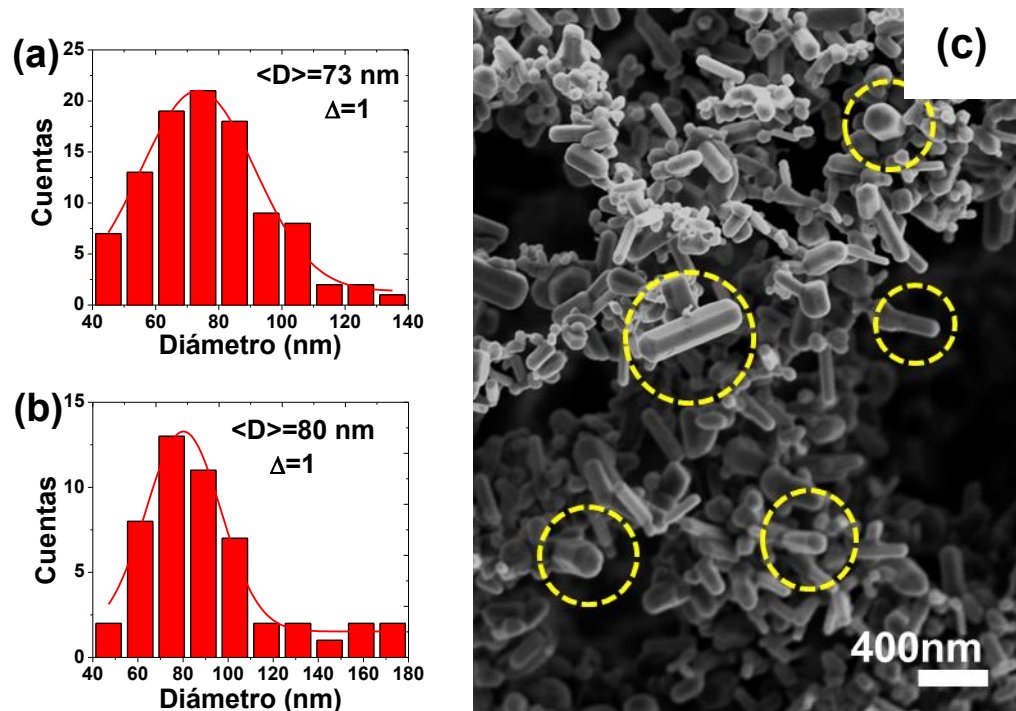
**Figura 4.6.** Imágenes MEB de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por el calcinamiento de fibras precursoras preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones de masa entre acetato de zinc/PVA: (a) 1:2, (b) 2:3, (c) 1:1 y (d) 3:2.

De la Figura 4.6 se evidencia que los diámetros de las nanoestructuras de ZnO se hicieron más pequeños en comparación con la de las fibras precursoras debido a la descomposición de PVA y la cristalización de ZnO durante la calcinación. En las Figuras 4.6(b), 4.6(c) y 4.6(d) se puede observar que los cristales crecieron manteniendo el esqueleto de la fibra, a diferencia de la Figura 4.6(c) donde la nanoestructura presenta una morfología tipo película debido a la baja cantidad de acetato de zinc empleado.



**Figura 4.7.** Imágenes MEB de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por el calcinamiento de fibras precursoras preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA: (a) 1:2, (b) 2:3 y (c) 1:1. Las distribuciones de tamaño y una imagen MEB a mayor magnificación son mostradas en los insertos.

En la Figura 4.7 se muestran imágenes MEB de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por el calcinamiento a 600°C de fibras precursoras preparadas a partir de soluciones de hilado con razones másicas acetato de zinc/PVA de (a) 1:2, (b) 2:3 y (c) 1:1. Mientras que en la Figura 4.8(c) se muestra una imagen MEB de la nanoestructura de ZnO obtenida por el calcinamiento a 600°C de una fibra precursora preparada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2. Las distribuciones de tamaño son mostradas en los insertos.



**Figura 4.8.** Análisis morfológico de la nanoestructura de ZnO obtenida por el calcinamiento de una fibra precursora preparada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2: (a) Distribución del tamaño de partícula dentro de la nanoestructura, (b) Distribución del tamaño de rods dentro de la nanoestructura e (c) Imagen MEB de la nanoestructura.

Está claro que a pesar de que el PVA se descompuso totalmente, las nanoestructuras de ZnO se rigen por la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilatura. De las Figuras 4.7 y 4.8 se obtuvo que los diámetros medios de las nanopartículas que forman las nanoestructuras de ZnO incrementaron con el aumento de la cantidad de acetato de zinc en el siguiente orden: 45 nm para 1:2 <47 nm para 2:3 <55 nm para 1:1 <80 nm para 3:2.

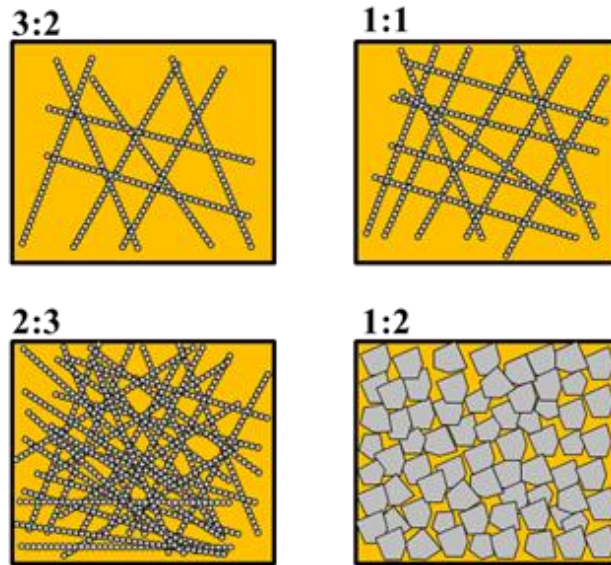


Los resultados sugieren que los grupos acetato de zinc dispersados en la matriz de PVA de las fibras precursoras podrían actuar como sitios de nucleación después de su conversión a ZnO, dando lugar a la formación de nanocristales de ZnO sobre las fibras, mientras que estas se descomponen durante el proceso del tratamiento térmico (calcinamiento) [113].

Por otro lado, de la Figura 4.8(c) se puede observar conjuntamente a la formación de partículas cuyo diámetro promedio es de 73nm, la formación de nanorods (regiones encerradas por líneas amarillas discontinuas) cuyo diámetro promedio es de 80nm y con una longitud en el rango de 300-500nm. La Figura 4.8 (a) y Figura 4.8 (b) muestran las distribuciones de los tamaños de las partículas y de los rods que integran la nanoestructura de ZnO respectivamente.

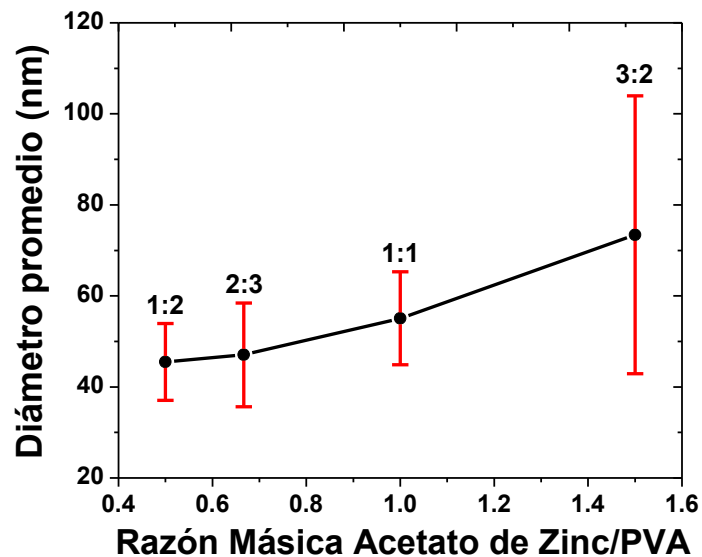
La formación de nanorods en estructuras tipo nanofibra es un hecho peculiar ya que habitualmente la formación de rods en este tipo de estructuras se ha logrado mediante tratamientos hidrotermales [114,115]. Sin embargo, para nuestro caso a partir del calcinado de fibras precursoras obtenidas mediante un simple y controlable método de un solo paso, como lo es electrospinning, hemos podido obtener pequeñas partículas de ZnO, con formas no definidas, junto con algunos rods en nuestra nanoestructura los cuales son resultado como lo sugiere M. Navaneethan y col [116] del crecimiento de fijación orientado debido a la alta temperatura de calcinación empleada.

La influencia de la cantidad de precursor en la solución de hilado, junto con parámetros propios de la técnica de electrospinning, influyen no sólo en el tamaño sino también en la morfología de las nanofibras a obtener tal como lo demostraron [110,117,118]. Para los parámetros utilizados en este trabajo se muestra en la Figura 4.9 una ilustración esquemática de la influencia de la razón másica acetato de zinc/PVA en la morfología de nuestras nanoestructuras de ZnO obtenidas. Una muy baja cantidad de acetato de zinc produce la formación de una nanoestructura del tipo película donde no existen entrecruzamientos entre las partículas (Figura 4.7(a)). Además de la Figura 4.9, notamos que mientras aumentamos la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilado, el número de fibras presentes en nuestra nanoestructura disminuye.



**Figura 4.9.** Ilustración esquemática de la influencia de la razón másica acetato de zinc/PVA en la morfología de nuestras nanoestructuras de ZnO obtenidas.

La relación entre el tamaño promedio de las partículas que forman la nanoestructura de ZnO obtenida, con la razón másica entre acetato de zinc y el polímero (PVA) se muestra en la Figura 4.10. De la figura se puede notar una relación directa entre estas dos cantidades, manteniendo el comportamiento que se determinó para las fibras precursoras (Figura 4.5).



**Figura 4.10.** Diámetros de las partículas que forman la nanoestructura en función de la razón másica entre acetato de zinc y el PVA. Las barras de error representan la desviación estándar del tamaño de partícula.

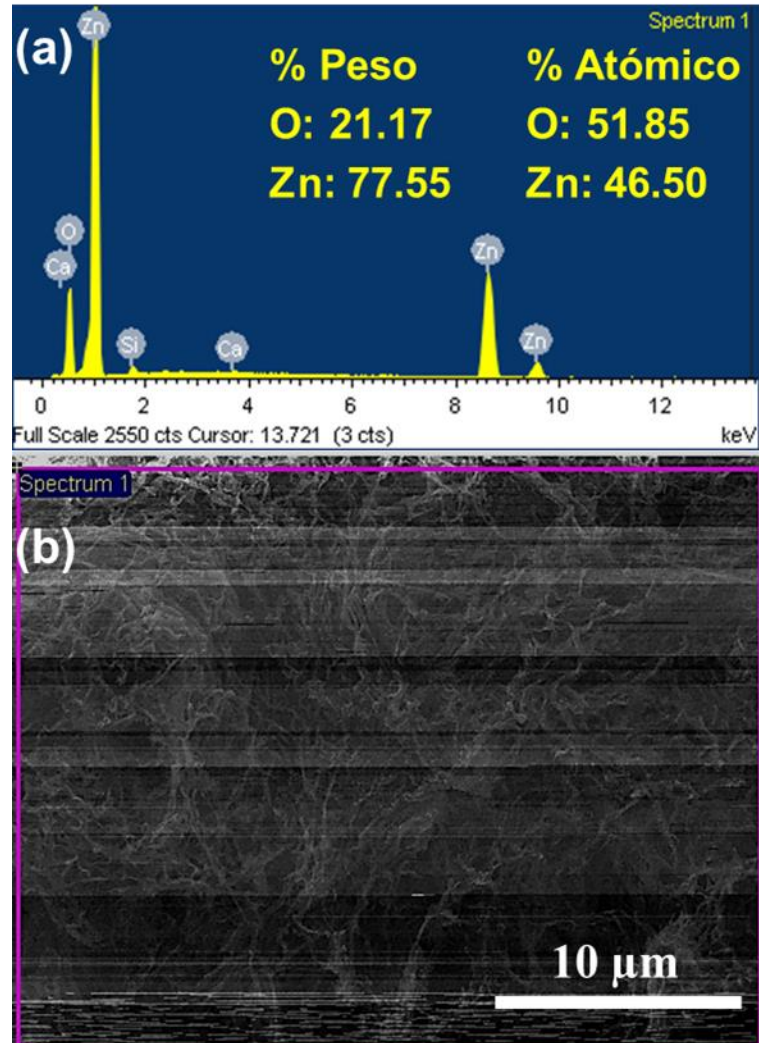
La composición elemental de la nanoestructura de ZnO obtenida por el calcinamiento de una fibra precursora preparada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 se determinó a través de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS, por sus siglas en inglés)). La Figura 4.11(a) muestra un espectro EDS típico representativo junto a una imagen MEB del área de análisis de la nanoestructura (Figura 4.11(b)). En este espectro EDS se observa claramente la presencia de picos asociados con los átomos de Zn y O (los picos Ca, Si, también presentes en el espectro corresponde al sustrato de vidrio común usado), lo que indica que las nanoestructuras obtenidas son en efecto ZnO. La comparación de intensidades de los picos también muestra que hay una buena cantidad de ZnO sobre el sustrato. No hay señal de otros materiales, por consiguiente podemos decir que las concentraciones de impurezas son muy bajas o nulas.

Los porcentajes en peso y atómicos son mostrados en la esquina superior derecha de la Figura 4.11(a), con lo cual se descarta la presencia de carbono proveniente del polímero en la fibra precursora, comprobando a su vez la conversión exitosa de las fibras precursoras en nanoestructuras de ZnO.

En resumen, los valores obtenidos para los diámetros promedios de las fibras precursoras (FPs), así como los tamaños promedios de las nanopartículas (NPs) que conforman las nanoestructuras de ZnO se muestran en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Diámetro promedio de las FPs y NPs que conforman las nanoestructuras de ZnO obtenidas a partir de distintas razones másicas acetato de zinc/PVA en la solución de hilado.

| <b>Razón Másica<br/>Acetato de zinc/PVA</b> | <b>Diámetro promedio<br/>de las FPs (nm)</b> | <b>Diámetro promedio de las<br/>NPs que forman la<br/>Nanoestructura (nm)</b> |
|---|--|---|
| 0:1   | 45 ± 15                                      |   |
| 1:2   | 94 ± 30                                      | 45 ± 8  |
| 2:3   | 134 ± 35                                     | 47 ± 10   |
| 1:1   | 174 ± 76                                     | 55 ± 11   |
| 3:2   | 270 ± 81                                     | 73 ± 31 / 80 ± 31 (rods)  |



**Figura 4.11.** (a) Espectro EDS y (b) Imagen MEB de la nanoestructura de ZnO obtenido por calcinación de fibras precursoras preparadas a partir de una solución de hilado con razón acetato de zinc/PVA de 2:3.

#### 4.1.4. Fibras precursoras de ZnO con TiO<sub>2</sub> elaboradas por Electrospinning

En esta sección mostraremos las características morfológicas de las fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub> para diferentes razones másicas entre acetato de zinc y PVA en la solución de hilado. La adherencia del TiO<sub>2</sub> en la fibra fue lograda mediante el uso del sistema de electrospinning mostrado en la Figura 3.10. En esta experiencia fueron empleadas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en polvo comercial P25 (Degussa).

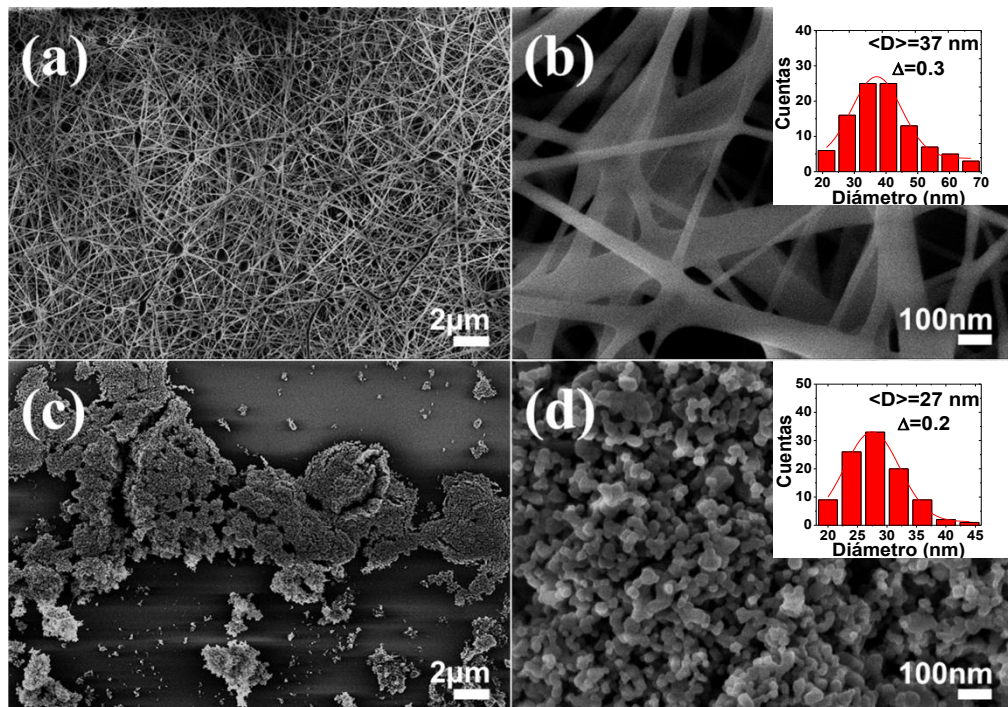
En primer lugar, fueron analizadas las fibras compuestas de PVA/TiO<sub>2</sub>, es decir, sin presencia de acetato de zinc, sólo decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa). Las Figuras 4.12(a) y 4.12(b) nos muestran imágenes MEB, a diferentes magnificaciones, de estas fibras compuestas obtenidas por electrospinning.

Por otro lado, las Figuras 4.12(c) y 4.12(d) muestran imágenes MEB del resultado obtenido por el calcinado a 600°C de las fibras compuestas de PVA/TiO<sub>2</sub>. De las imágenes se observa que se logró la completa evaporación del PVA, quedando sólo la presencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que lograron adherirse en el sustrato. Los insertos colocados en la esquina superior derecha muestran las correspondientes distribuciones de tamaño para la fibra de PVA/TiO<sub>2</sub>, donde el diámetro promedio obtenido fue de 37nm y el tamaño promedio de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, que lograron adherirse fue de 27nm. El diámetro obtenido para la fibra compuesta de PVA/TiO<sub>2</sub> (37nm) es menor al obtenido para la fibra de PVA (45nm), se sugiere que este resultado se debe a la colocación de la placa con soporte (ver Figura 3.10) dentro del sistema de electrospinning. Recordemos que es en esta placa donde fueron colocados los polvos de P25 a utilizar.

El nuevo sistema formado por el colector cilíndrico y la placa produce la distorsión de las líneas de campo eléctrico entre la aguja y el nuevo sistema. Estudios revelan la influencia del uso de distintos colectores en el tamaño y morfología de las fibras a obtener [119,120], así como la influencia en la orientación del chorro polimérico al introducir objetos en el camino hacia el colector de fibras [121]. Por otro lado, Selcuk Comlekci [122] realizó un estudio teórico de la influencia de la geometría

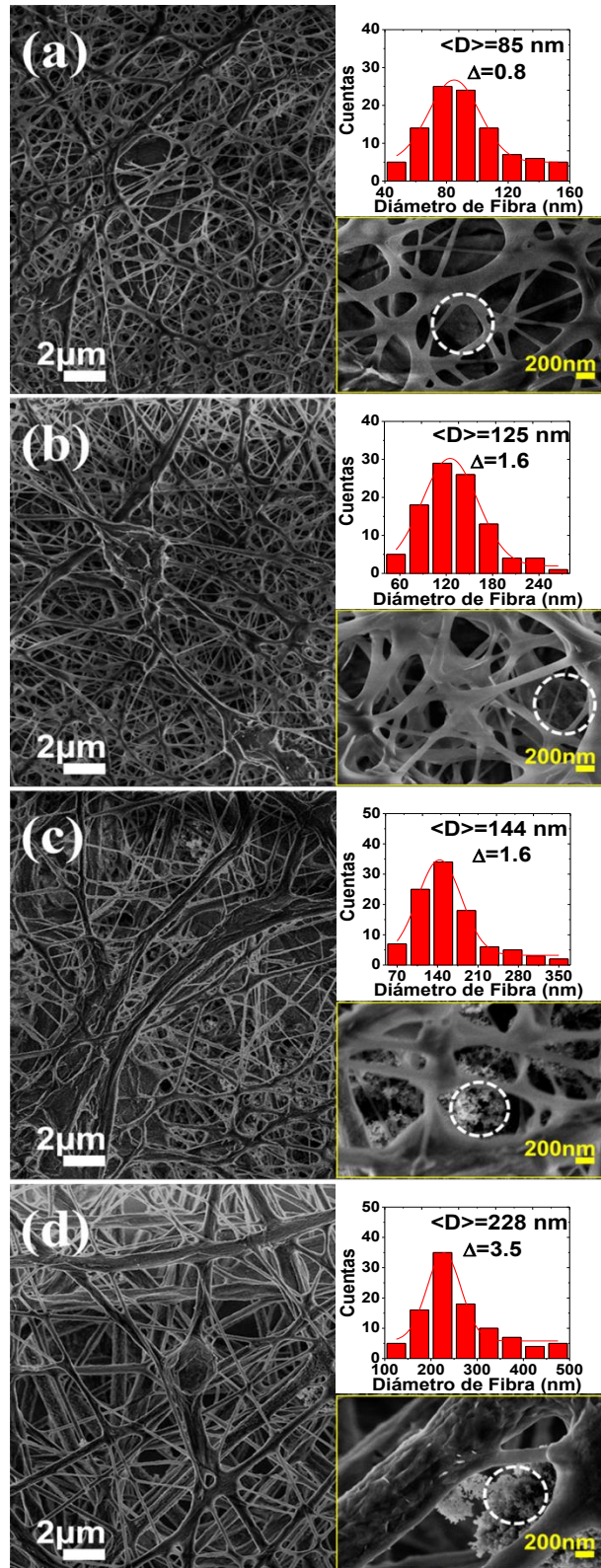
de los platos colectores en el campo eléctrico de la técnica electrospinning, y por ende en el tamaño y forma de las fibras a obtener. Los resultados mostraron que el uso de placas de aluminio nos permitirá obtener fibras más finas.

Es por eso que con lo visto anteriormente, podemos sugerir que nuestro nuevo sistema formado por el colector cilíndrico y la placa (ambas elaboradas de aluminio), producen la disminución del tamaño de las fibras, al momento de introducir el plato dentro del sistema de electrospinning y realizar la adherencia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  *in-situ* durante el proceso, como se explicó en la Figura 3.10.



**Figura 4.12.** Imágenes MEB a diferentes magnificaciones (a)-(b) de una fibra compuesta de PVA/ $\text{TiO}_2$  y (c)-(d) después del calcinado a  $600^\circ\text{C}$  de (a) y (b), respectivamente. Las distribuciones de tamaño son mostradas en los insertos.

En la Figura 4.13 se muestran las imágenes MEB de las fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/ $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de distintas razones másicas entre el acetato de zinc y PVA: (a) 1:2, (b) 2:3, (c) 1:1 y (d) 3:2. Los insertos (esquina superior derecha) en la figuras muestran las correspondientes distribuciones de tamaño de las fibras usando para esto 100 datos de tamaño de fibra y los insertos (esquina inferior derecha) muestran una imagen MEB magnificada a 100KX de la muestra analizada.



**Figura 4.13.** Imágenes MEB de las fibras precursoras compuestas de PVA/acetato de zinc-TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de soluciones de hilado con razones másicas acetato de Zinc/PVA de (a) 1:2, (b) 2:3, (c) 1:1 y (d) 3:2. Las distribuciones de los diámetros de fibra y una imagen MEB a mayor magnificación son mostradas en los insertos.

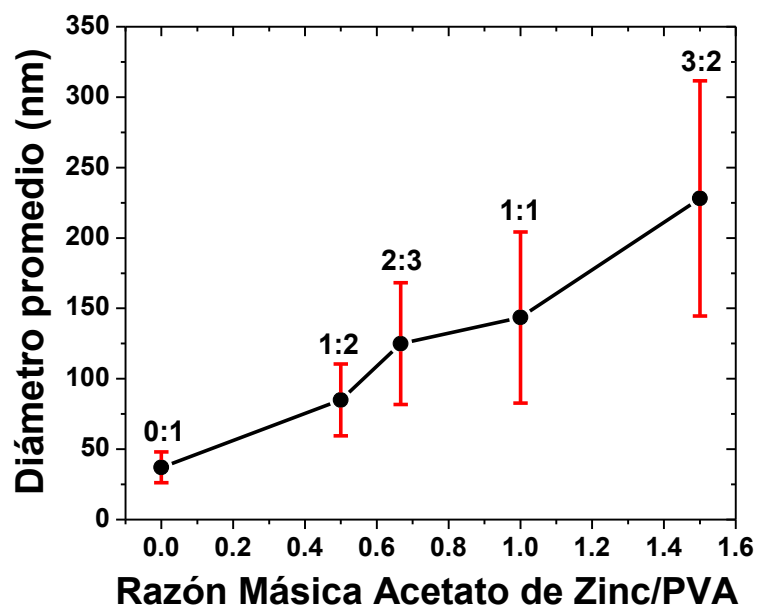
Estudiada la morfología de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y de la fibra compuesta de PVA/ $\text{TiO}_2$  (Figura 4.12). De la Figura 4.13 se observa, indicado por las líneas discontinuas blancas, la adherencia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (P25-Degussa) para todas las fibras obtenidas por electrospinning, con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA en la solución de hilado. Para el caso de las fibras preparadas a partir de soluciones de hilado con razones másicas 1:2 y 2:3 (Figura 4.13(a) y 4.13(b)), no se logra apreciar claramente las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se sugiere que esto se debe a que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se encontrarían en medio de las fibras o completamente recubiertas por el polímero, sin embargo para el caso de las fibras preparadas a partir de soluciones de hilado con razones másicas 1:1 y 3:2 (Figura 4.13(c) y 4.13(d)), se observa que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  no sólo quedaron recubiertos por el polímero sino también se adhirieron en forma de aglomerados y fáciles de apreciar.

Para las fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/ $\text{TiO}_2$  mientras mayor sea la cantidad de precursor (acetato de zinc) en la solución de hilado mayor será el tamaño de las fibras, este resultado es análogo al caso obtenido para las fibras precursoras compuestas de PVA/acetato de zinc. Nuevamente este resultado se debe al aumento de la viscosidad de la solución de hilado, debido al incremento de la cantidad de acetato de zinc en la solución. Los diámetros promedio de las fibras se incrementaron con el aumento de la cantidad de acetato de zinc en el siguiente orden: 85 nm para 1:2 < 125 nm para 2:3 < 144 nm para 1:1 < 228 nm para 3:2.

Por otro lado se observa la disminución en los tamaños de diámetro de fibra con respecto a las fibras precursoras de ZnO, esto se debe a la presencia del sistema colector/placa, mencionado anteriormente, el cual produce la distorsión de la líneas de campo provocando así que el chorro polimérico se estire aún más para cubrir el nuevo sistema, generando como consecuencia la disminución del tamaño de fibra resultante.



De la Figura 4.14 se obtiene la relación entre el tamaño promedio de las fibras precursoras, compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub>, con la razón másica entre el acetato de zinc y el polímero (PVA). De la figura se puede notar una relación directa entre estas dos cantidades.



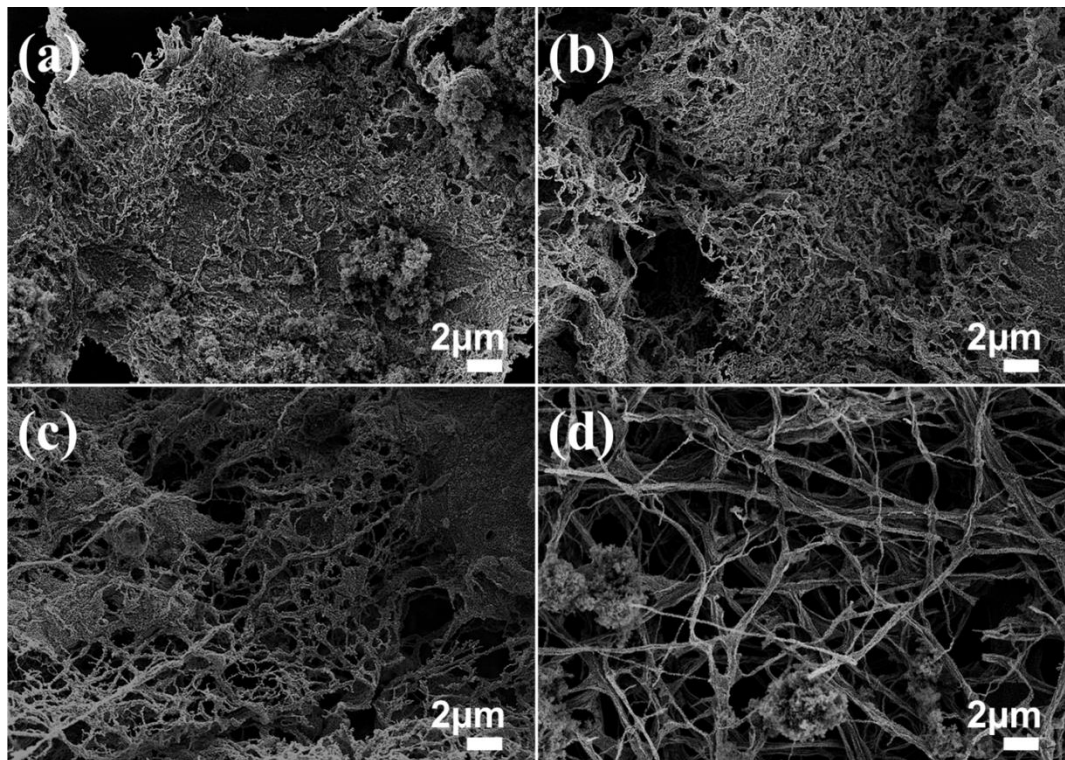
**Figura 4.14.** Diámetros de las fibras precursoras PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub> preparadas por electrospinning en función de la razón másica acetato de zinc/PVA. Las barras de error representan la desviación estándar del diámetro de fibra.

Análogo a lo obtenido para las fibras precursoras de ZnO, el aumento de la cantidad de precursor en la solución de hilado generará un mayor tamaño de las fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub>. Debido a este aumento de la cantidad de acetato de zinc cargado en la solución de hilado, los diámetros de las fibras precursoras se agrandaron de 37nm a 228nm. Cabe señalar que a medida que se aumentó la cantidad de acetato de zinc, se incrementa no sólo el diámetro de las fibras precursoras, sino también la distribución se hace más amplia (Figura 4.14). Este es un resultado atribuido nuevamente a la viscosidad, específicamente al aumento de la viscosidad de la solución de hilado con el aumento de la cantidad de acetato de zinc (ver Tabla 3.1).

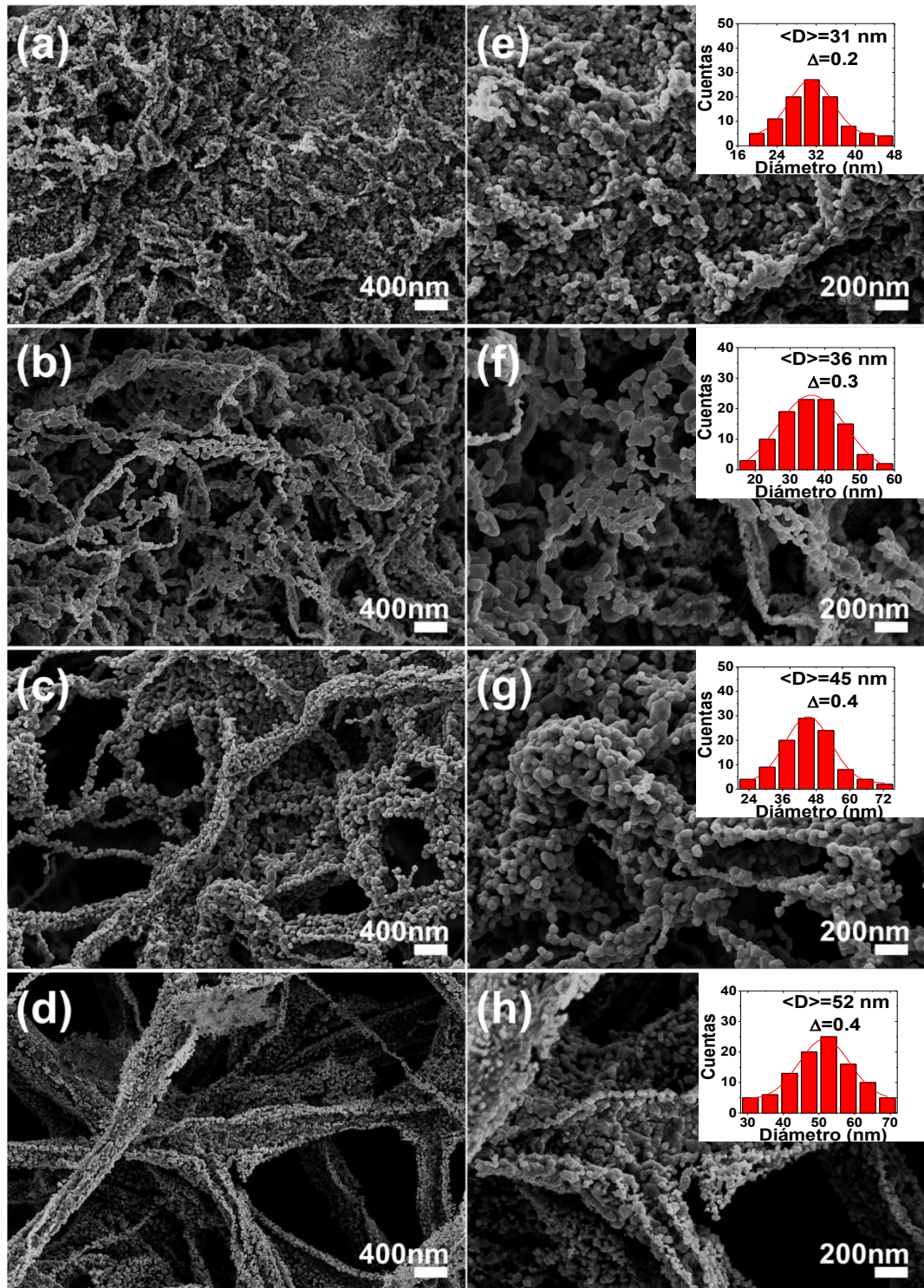
#### 4.1.5. Nanoestructuras de ZnO con TiO<sub>2</sub> elaboradas por Electrospinning

En esta sección mostraremos las características morfológicas de las nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa), obtenidas después del secado a 120°C y posterior calcinamiento a 600°C de las fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub>, preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA.

La Figura 4.15 muestra imágenes MEB a una magnificación de 10 KX para estas nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub>. De esta figura se observa la cristalización del acetato de zinc a ZnO, junto con la adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en su estructura. Luego de realizar el calcinado de las fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub>, sólo el componente orgánico (PVA) fue evaporado durante este proceso.



**Figura 4.15.** Imágenes MEB a 10KX de magnificación de las nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>, obtenidas por calcinación a 600°C de fibras precursoras preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA: (a) 1:2, (b) 2:3, (c) 1:1 y (d) 3:2



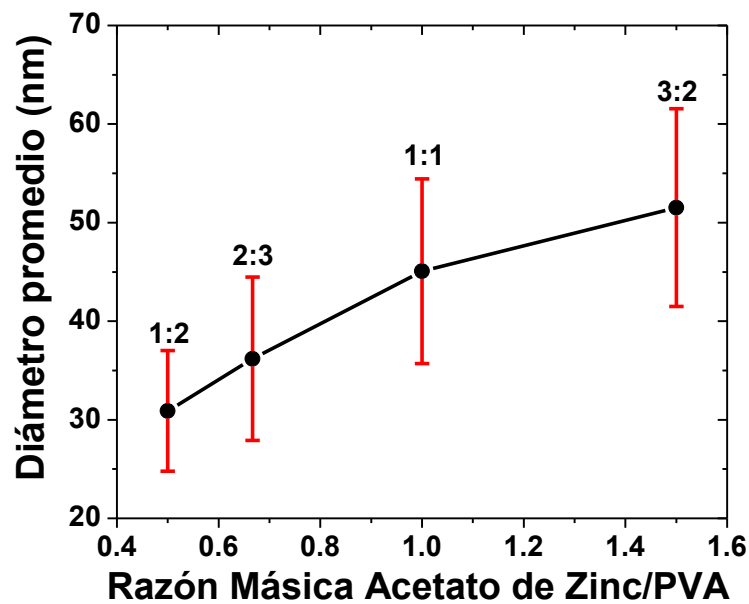
**Figura 4.16.** Imágenes MEB de las nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> a diferentes magnificaciones: (a-d) 50KX y (e-h) 100KX, obtenidas por calcinación de fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA: 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2 (de arriba hacia abajo). Las distribuciones de los tamaños de partícula se muestran como insertos.

La Figura 4.16 muestra imágenes MEB de las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> para dos magnificaciones: (a)-(d) 50KX y (e)-(h) 100KX, obtenidas por el calcinamiento a 600°C de fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA: (a, e) 1:2, (b, f) 2:3, (c, g) 1:1 y (d, h) 3:2. Los insertos en la esquina superior derecha para las Figuras 4.16(e), 4.16(f), 4.16(g) y 4.16(h) muestran la distribución del tamaño de las partículas que forman las nanoestructuras respectivas.

De la Figura 4.16 además se observa, que las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> dependen de la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilado. Del análisis se obtuvo que el tamaño promedio de las nanopartículas que forman las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> se incrementaron con el aumento de la cantidad de acetato de zinc en el siguiente orden: 31 nm para 1:2 < 36 nm para 2:3 < 45 nm para 1:1 < 52 nm para 3:2. Los valores de tamaño obtenidos para las nanopartículas que forman las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> fueron menores que los valores de tamaño obtenidos para las nanopartículas que forman las nanoestructuras de ZnO. Este decaimiento está relacionado con la disminución del tamaño de las fibras precursoras, vistas en la sección 4.1.4, debido al uso de la placa donde fueron colocadas las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para su adherencia en las fibras precursoras de ZnO, *in-situ* durante el proceso de electrospinning.

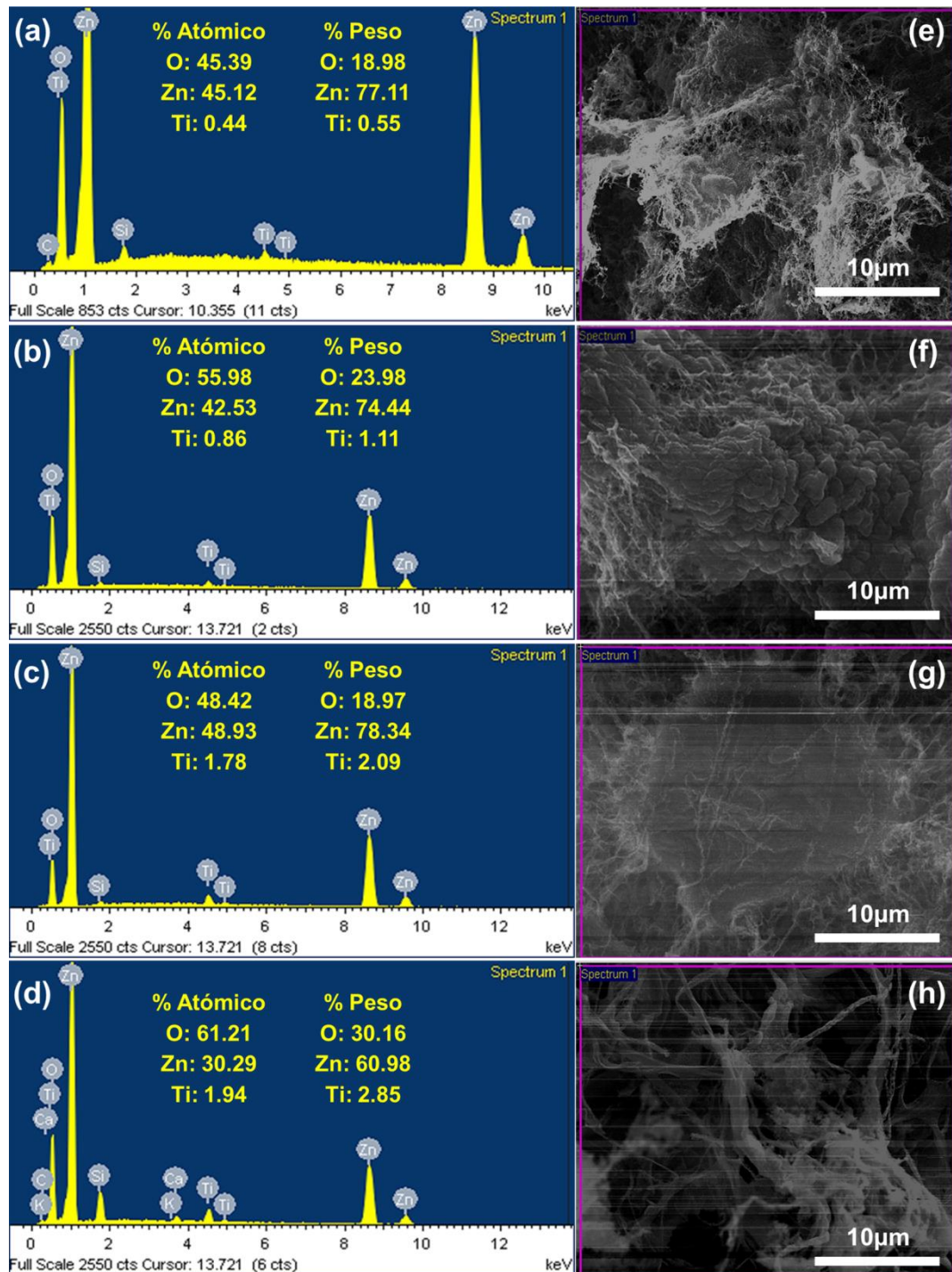
Por otro lado, de la Figura 4.16 se observa la influencia de la razón másica acetato de zinc/PVA en la morfología de las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenidas. Utilizando los mismos parámetros de solución de hilado y de electrospinning, se obtuvo análogo a las nanoestructuras de ZnO (ver Figura 4.9) que el uso de una cantidad muy baja de acetato de zinc produce la formación de una nanoestructura de ZnO/TiO<sub>2</sub> donde las nanopartículas se distribuyen en el sustrato en la forma de una película (Figura 4.16(a)). Además mientras fue aumentada la cantidad de acetato de zinc disminuye la cantidad de fibras presentes en nuestra nanoestructura.

En la Figura 4.17 se muestra la relación entre el tamaño promedio de las nanopartículas que forman la nanoestructura de ZnO/TiO<sub>2</sub> con la razón másica entre acetato de zinc y el polímero (PVA). De la figura se puede notar una relación directa entre estas dos cantidades, siguiendo el comportamiento similar a lo que se determinó en la Figura 4.14 para las fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 4.17.** Diámetros de las nanopartículas que forman las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> en función de la razón másica entre acetato de zinc y PVA. Las barras de error representan la desviación estándar del tamaño de la nanopartícula.

La composición elemental de las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenidas por el calcinamiento a 600°C de fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc/PVA: (a, e) 1:2, (b, f) 2:3, (c, g) 1:1 y (d, h) 3:2, fue determinada a través de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Las Figuras 4.18(a)-(d) muestran un espectro EDS típico representativo junto a una imagen MEB del área de análisis de la nanoestructura (Figuras 4.18(e)-(h)) respectivamente.



**Figura 4.18.** (a-d) Espectros EDS y (b-h) Imagen MEB de la nanoestructura de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenido por calcinación de fibras compuestas de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones acetato de zinc/PVA: 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2 (de arriba hacia abajo).

En los espectro EDS de la Figura 4.18 se observa claramente la presencia de picos asociados con los átomos de Zn, O y Ti (los picos correspondientes a Ca, Si, C, K también presentes en los espectros corresponden al sustrato de vidrio utilizado).

Esto nos indica que las nanoestructuras obtenidas son en efecto ZnO con TiO<sub>2</sub> adherido, corroborando la eficacia de nuestro método, aunque en pequeñas cantidades de TiO<sub>2</sub> en comparación con el ZnO como lo muestran los porcentajes en peso.

El porcentaje atómico y en peso del átomo de Titanio (Ti) en la área de análisis seleccionado se incrementa con el aumento de la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilado, en el siguiente orden: 0.44% para 1:2 < 0.86% para 2:3 < 1.78% para 1:1 < 1.94% para 3:2, para el porcentaje atómico y en el siguiente orden: 0.55% para 1:2 < 1.11% para 2:3 < 2.09% para 1:1 < 2.85% para 3:2, para el porcentaje en peso. Estos resultados sugieren que una mayor cantidad de sal precursora (acetato de zinc) presente en nuestra solución de hilado, genera un aumento de la conductividad de la solución [111,123] y por ende atraerá una mayor cantidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, las cuales se depositarán en la fibra de PVA/acetato de zinc *in-situ* durante el proceso de electrospinning, debido al campo eléctrico generado entre el colector y la placa. De los resultados además se determina que no toda la cantidad de Polvo P25 distribuido (100mg) es adherido a la nanoestructura de ZnO, sino que una poca cantidad se queda en la placa, otra poca se dispersan en el ambiente y lo restante si logra adherirse y distribuirse sobre las 8 muestras obtenidas.

En resumen, los valores obtenidos para los diámetros promedios de las fibras precursoras (FPs), así como los tamaños promedios de las nanopartículas (NPs) que conforman las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Diámetro promedio de las FPs y NPs que conforman las nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> según la razón másica acetato de zinc/PVA en la solución de hilado.

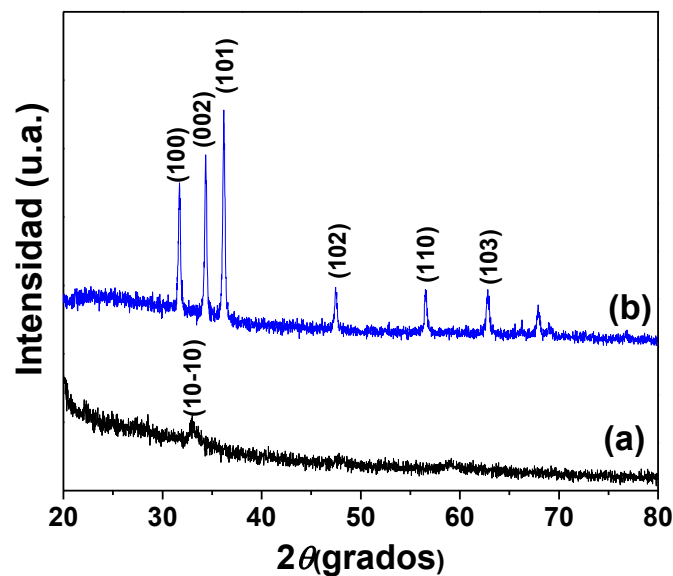
| <b>Razón Másica<br/>Acetato de zinc/PVA</b> | <b>Diámetro promedio<br/>de las FPs (nm)</b> | <b>Diámetro promedio de las<br/>NPs que forman la<br/>Nanoestructura (nm)</b> |
|---|--|---|
| 0:1   | 37 ± 10                                      |   |
| 1:2   | 85 ± 25                                      | 31 ± 6  |
| 2:3   | 125 ± 43                                     | 36 ± 8  |
| 1:1   | 144 ± 61                                     | 45 ± 9  |
| 3:2   | 228 ± 83                                     | 52 ± 10   |

## 4.2. Caracterización Estructural

La estructura cristalina de las nanoestructuras de ZnO y nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa) fue determinada por difracción de rayos X (DRX) usando el equipo Phillips X'PERT MPD con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) en el rango de exploración  $2\theta$  de 20 a 80°

### 4.2.1. Nanoestructuras de ZnO preparadas por Electrospinning

En la Figura 4.19, se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) de la fibra precursora de óxido de zinc, con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 (Figura 4.19(a)) y la nanoestructura de ZnO formada a partir de esta fibra precursora (Figura 4.19(b)).



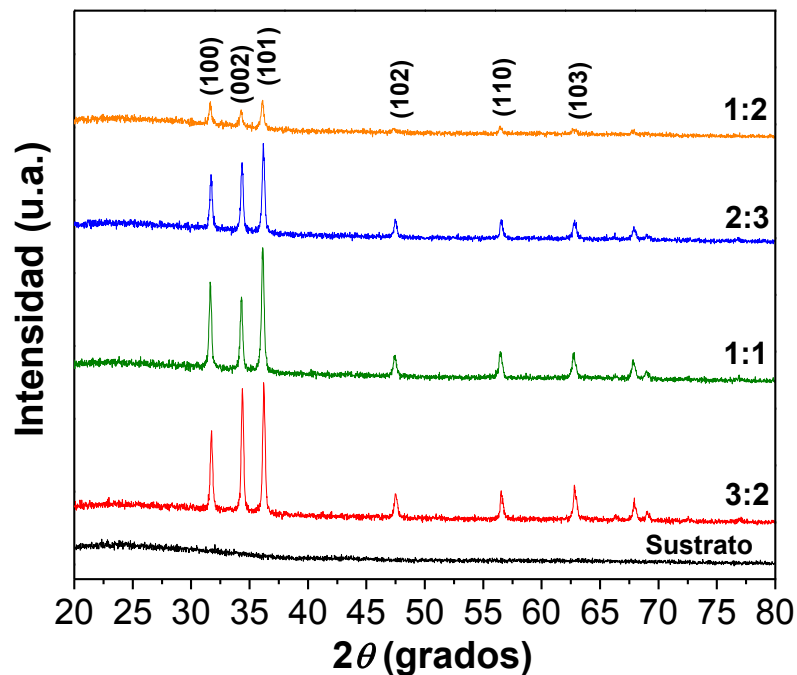
**Figura 4.19.** Patrones de difracción de rayos X para (a) Fibra compuestas de PVA/acetato de zinc preparada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 y (b) Nanoestructura de ZnO obtenida por el calcinado a 600°C de esta fibra.

De la Figura 4.19(a), la inclinación que se origina alrededor de  $2\theta=20^\circ$ , se debe a la presencia del PVA semicristalino [124] presente en estas fibras. Por otro lado el pico ancho alrededor de  $2\theta=33^\circ$  correspondió al plano (10-10) del hidrox acetato de zinc [125]. Se sugiere que su formación se debe a algún tipo de interacción entre las moléculas de PVA y acetato de zinc, aunque al ser calcinado el hidrox acetato de zinc genera ZnO cristalino [126], tal como lo muestra la Figura 4.19(b). Los



patrones de DRX para la nanoestructura de la Figura 4.19(b) contienen seis principales picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) de la estructura hexagonal wurtzita de ZnO (CIF 2300450) [127].

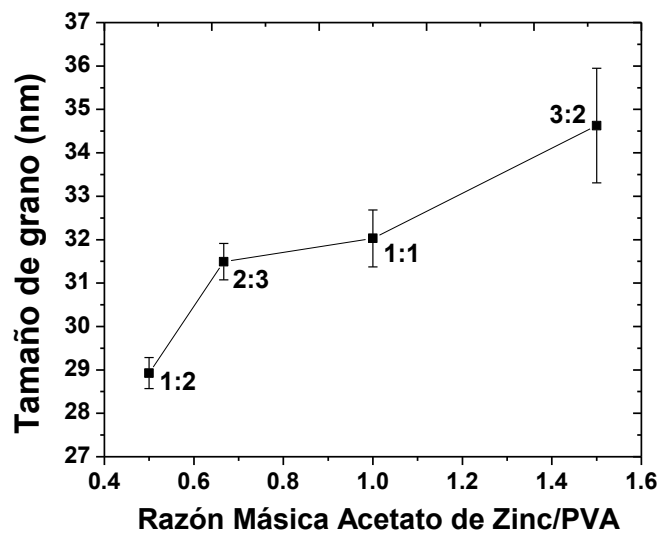
Ahora, para todas las nanoestructuras de ZnO obtenidas por la calcinación a 600°C de las fibras precursoras preparadas con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA, sus patrones de difracción de rayos X (DRX) se muestran en la Figura 4.20, se muestra además el patrón de difracción del sustrato de vidrio como referencia. En comparación con el patrón de DRX del sustrato, los patrones de DRX de las nanoestructuras obtenidas contienen seis principales picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) de la estructura hexagonal wurtzita de ZnO [127], siendo el pico (101) el de mayor intensidad, lo cual indica la preferencia del crecimiento de las nanopartículas en esta dirección dentro de las nanoestructuras de ZnO.



**Figura 4.20.** Patrones de difracción de rayos X para las nanoestructuras de ZnO preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA: 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2

Por otro lado, la nanoestructura de ZnO obtenida por calcinación de una fibra precursora formada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2, presentó un pico correspondiente al plano cristalográfico (002) con una intensidad cercana a la del pico correspondiente al plano cristalográfico (101). Esto implica que dentro de esta nanoestructura mencionada, algunas partículas han orientado su crecimiento en esta dirección, esto se puede atribuir posiblemente a la presencia de los pequeños rods obtenidos en la nanoestructura como lo muestra Figura 4.8.

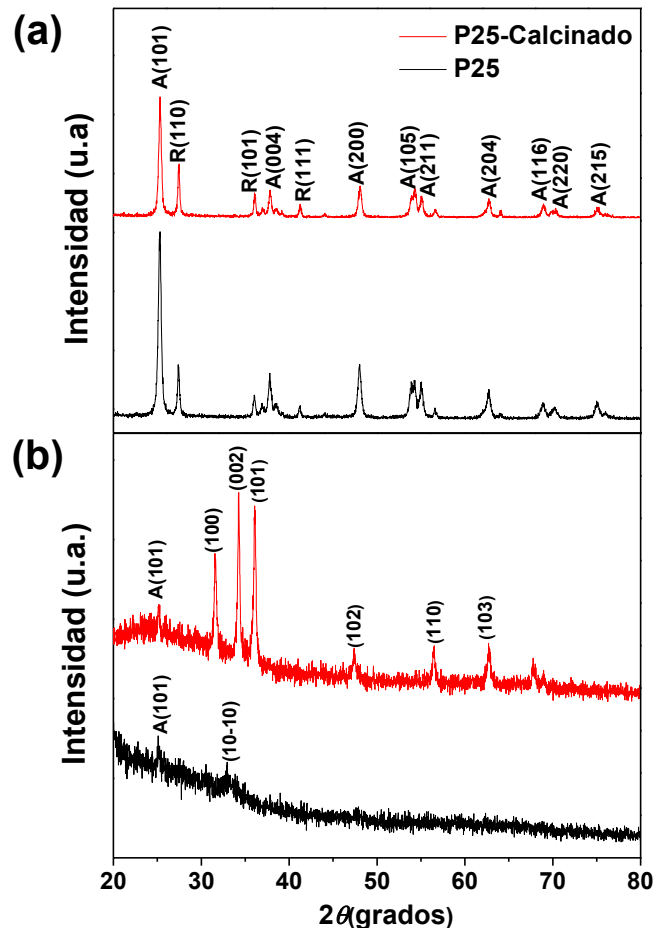
Los perfiles de los picos presentan los típicos anchos asociados con materiales nanocristalinos. El tamaño de grano cristalino,  $D$ , fue estimado a partir de la fórmula de Scherrer (ecuación 3.4). Donde el valor para la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los rayos X con radiación  $CuK_{\alpha}$  es  $1.5418 \text{ \AA}$ ,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\beta$  el ancho total a la mitad del máximo (Full Width at Half Maximum, FWHM) del pico de difracción. Aplicando esta fórmula, se estimó el tamaño de grano cristalino para cada nanoestructura, utilizando el pico (101). La Figura 4.21 muestra los resultados obtenidos. En general, se observa la correlación con los tamaños obtenidos por SEM, con tamaños de grano que varían alrededor de 30 nm, además se mantiene la relación directa existente con la razón másica acetato de zinc/PVA.



**Figura 4.21.** Variación del tamaño de grano cristalino calculado a partir de la ecuación de Scherrer para las nanoestructuras de ZnO preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA: 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2. Las barras representan la incertidumbre de la medida.

#### 4.2.2. Nanoestructuras de ZnO con TiO<sub>2</sub> preparadas por Electrospinning

En la Figura 4.22(a) se muestra los patrones de difracción de rayos X para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-P25 antes (línea negra) y después del calcinado a 600°C (línea roja), con el fin de conocer si el P25 sufre algún cambio debido al calcinado durante la formación de la nanoestructura compuesta de ZnO/TiO<sub>2</sub>. Los principales picos se observan para los planos cristalográficos (101) correspondiente a la anatasa [128] y el (110) correspondiente al rutilo [129]. De la figura además se observa que los picos de difracción se mantienen, pero la intensidad de la fase anatasa se ve reducida, por consiguiente el porcentaje de anatasa también sufre esta reducción de aproximadamente 72% a 50% debido al proceso de calcinado.



**Figura 4.22.** Patrones de difracción de rayos X para: (a) P25 (línea negra) y P25 calcinado a 600°C (línea roja) y para (b) Fibra compuesta de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub> (línea negra) preparada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 y su respectiva nanoestructura de ZnO/TiO<sub>2</sub> (línea roja), obtenida por calcinamiento a 600°C.

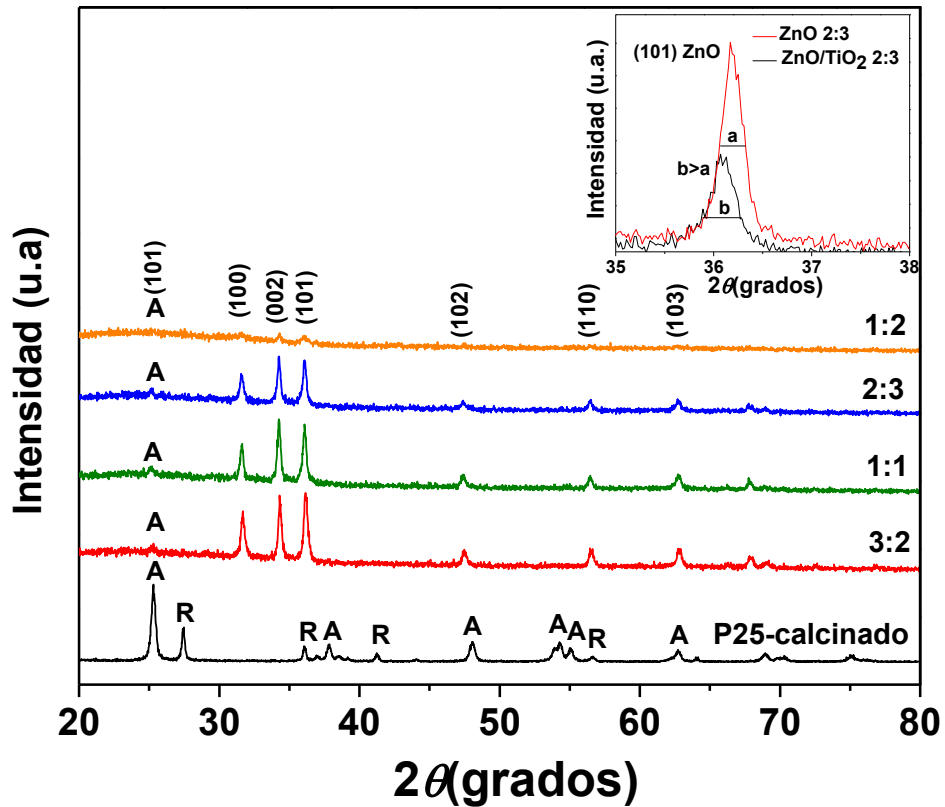
Los patrones de DRX para la fibra compuesta de PVA/acetato de zinc/TiO<sub>2</sub> (línea negra) y su respectiva nanoestructura compuesta de ZnO/TiO<sub>2</sub> (línea roja) preparadas a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3, se muestran en la Figura 4.22(b). Nuevamente para las fibras precursoras se obtiene la presencia del pico correspondiente al hidroxido acetato de zinc y la inclinación generada debido a la presencia del PVA semicristalino. Además ahora en el patrón de DRX se observa un pico correspondiente al plano (101) de la fase anatasa [128]. El patrón de DRX para la nanoestructura compuesta de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenida (línea roja) muestran que se obtuvo una estructura hexagonal wurtzita de ZnO manteniéndose el pico (101) de la anatasa, los otros picos del P25 no se observan fácilmente ya que no son lo suficientemente intensos en comparación con los obtenidos para el ZnO.

Los patrones de difracción de rayos X para todas las nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, preparadas con diferentes razones másicas acetato de zinc/PVA, se muestran en la Figura 4.23. Del análisis se obtiene que los principales picos en los difractogramas, correspondiente a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103), se pueden atribuir a la estructura hexagonal wurtzita del ZnO, y el pico correspondiente al plano (101) a la fase anatasa del P25. Este pico aumenta en intensidad con el incremento de la razón másica acetato de zinc/PVA, el cual a su vez está relacionado con el aumento de la cantidad de TiO<sub>2</sub> adheridos a la nanoestructura de ZnO, tal como se obtuvo de la espectroscopia por EDS vista en la Figura 4.18.

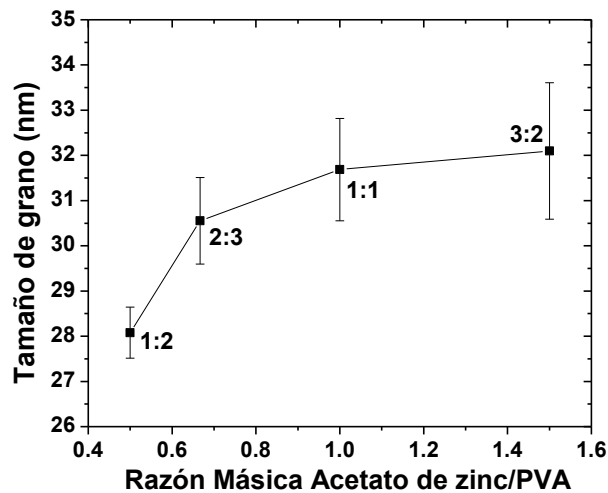
Por otro lado, para todas las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub> se obtiene una ampliación y disminución de los picos de difracción en comparación con los obtenidos para la nanoestructura de ZnO (inserto en la Figura 4.23). Esta ampliación se debe a la disminución del tamaño de partícula (ver Figura 4.16), en comparación a los obtenidos para las nanoestructuras de ZnO. La intensidad similar de los picos en los patrones DRX indica que no hay dirección preferencial de crecimiento de las partículas en la nanoestructura obtenida.

La variación del tamaño de grano cristalino para cada muestra usando el pico (002) en función de la razón másica acetato de zinc/PVA se muestra en la Figura 4.24. Donde se puede observar que el tamaño de grano está en el rango entre 28-32 nm, siendo menor que para el obtenido para las nanoestructuras de ZnO y se incrementa

con el aumento de la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilado.



**Figura 4.23.** Patrones de difracción de rayos X para las nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA: 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2. La comparación de los pico (101) de ZnO está incluido en la parte superior izquierda.



**Figura 4.24.** Variación del tamaño de grano cristalino calculado a partir de la ecuación de Scherrer usando el pico (002), para las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub> preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA: 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2. Las barras representan la incertidumbre de la medida.

### **4.3. Caracterización Fotoelectroquímica**

La caracterización fotoelectroquímica de las nanoestructuras obtenidas de ZnO y ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> fue evaluada por medio del espectro de Eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica (IPCE, por sus siglas en inglés) en un rango de 330nm a 420nm. En esta sección analizaremos los resultados en función de los parámetros vistos en secciones anteriores. Es así que en primer lugar se presenta los espectros IPCE de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por electrospinning y la influencia, en estos espectros, de la razón másica acetato de zinc/PVA presente en la solución precursora.

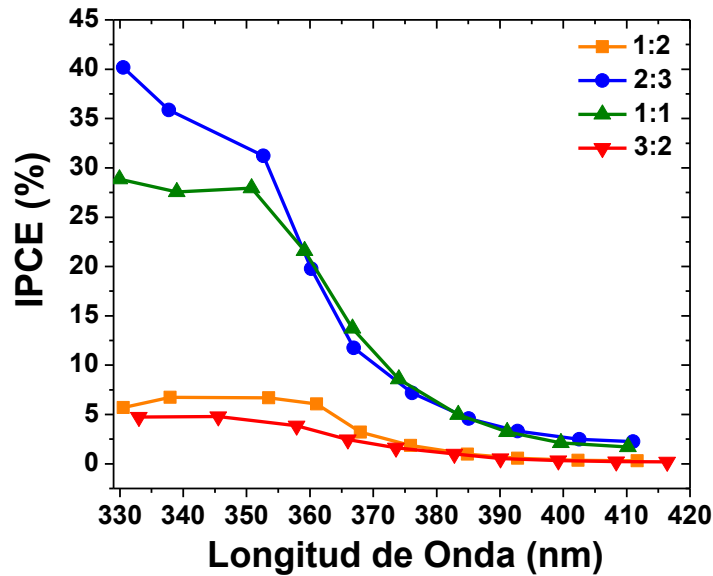
Luego se presentan los espectros IPCE de las nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> obtenidas por electrospinning, análogamente fue observada la influencia de la cantidad de acetato de zinc junto a la influencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25 de Degussa) en estos espectros obtenidos.

#### **4.3.1. Nanoestructuras de ZnO preparadas por Electrospinning**

Los espectros de la eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica (IPCE), se representan gráficamente en la Figura 4.25 como una función de longitud de onda. Como se muestra, las nanoestructuras de ZnO fabricadas con una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 mostraron el valor de IPCE más alto en el rango de longitud de onda desde 330 a 420 nm comparado con las otras nanoestructuras de ZnO fabricadas con razones másicas entre acetato de zinc y PVA de 1:2, 1:1 y 3:2. Aunque las nanoestructuras de ZnO fabricadas con una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 3:2 contenían la mayor cantidad de acetato de zinc, estas mostraron el valor de IPCE más bajo en el rango de longitud de onda desde 330 a 420 nm.

Dependiendo de las razones másicas acetato de zinc/PVA, el valor de IPCE de las nanoestructuras de ZnO aumentan en el orden siguiente 4% para 3:2 < 7% para 1:2 < 28% para 1:1 < 31% para 2:3 a aproximadamente 350 nm. La principal diferencia en los valores de IPCE de las nanoestructuras de ZnO es presuntamente atribuido a la mejora de la absorción de la luz y de la tasa de transferencia de electrones, los cuales dependen principalmente en este estudio de la morfología de las

nanoestructuras de ZnO obtenidas, esta idea se representa esquemáticamente en la Figura 4.26.



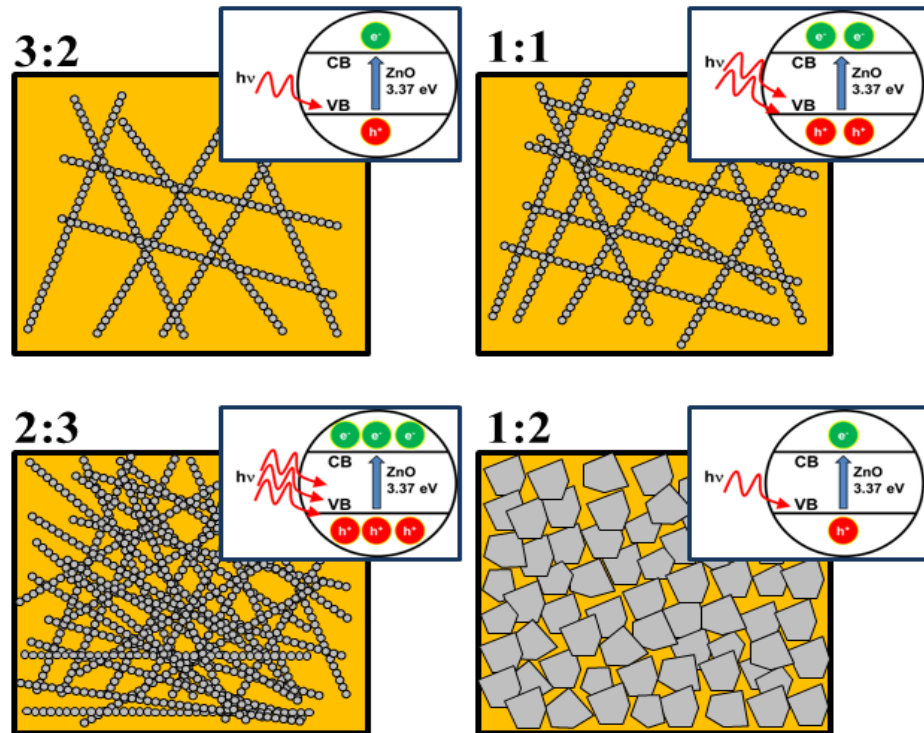
**Figura 4.25** IPCE de las nanoestructuras de ZnO preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA: 1:2 (naranja), 2:3 (azul), 1:1 (verde) y 3:2 (rojo).

Como se ilustra en el esquema, para el caso de las nanoestructuras de ZnO fabricadas con razones másicas acetato de zinc/PVA de 3:2, 1:1 y 2:3, el número de nanofibras que cubren la superficie del sustrato de vidrio colector, aumentó a medida que la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilado disminuyó. Se cree que la razón de la eficiencia más baja para la nanoestructura de ZnO fabricada con una razón másica de acetato de zinc/PVA de 3:2 es la presencia de sólo unas pocas nanofibras a diferencia de las muestras fabricadas con razones másicas de acetato de zinc/PVA de 1:1 y 2:3, las cuales exhibieron una mayor eficiencia cuántica. Para el caso de las nanoestructuras de ZnO fabricadas con una razón másica de acetato de zinc/PVA de 1:2, estas a pesar que cubren completamente la superficie del sustrato de vidrio en forma de una película gruesa, exhibieron un bajo valor de IPCE debido posiblemente a la existencia de bordes de grano y cavidades en la nanoestructura (Figura 4.26) lo que dificulta una transferencia eficiente de los electrones fotogenerados [130].

Por otro lado, otros factores que influyen en el bajo valor de IPCE para la nanoestructura de ZnO fabricada con un razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2, son su valor de tamaño de partícula (~73nm), el cual es mayor en comparación con

las otras nanoestructuras, produciendo así una baja área superficial y por ende una baja recolección de carga [131]. El otro factor se debe a la pobre adhesión a los sustratos debido a la alta conductividad de la solución de hilado, ya que durante la síntesis, estas fibras precursoras de ZnO sufren fuertes tensiones que conducen a la contracción de las mismas, que luego al ser sometidas a la alta temperatura de trabajo (600°C) se produzca ese inconveniente [131]. Lo contrario sucede para las nanoestructuras de ZnO formadas con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3, lográndose una buena adherencia y por ende un mejor transporte de electrones.

El IPCE de las nanoestructuras de ZnO, no sólo depende de la morfología controlada, sino que existen otros parámetros tales como la porosidad, resistencia a la transferencia de carga y sobretodo de la mejora del transporte de carga y del retardo en la recombinación de esta [132-134]. Los resultados de este trabajo mostraron que otro aspecto a tener en cuenta es la razón acetato de zinc/PVA, la cual fue crítica y debe ser controlada con el fin de mejorar la velocidad de transferencia de electrones, para aumentar así la eficiencia de la captura de la luz y lograr un valor más alto de IPCE.

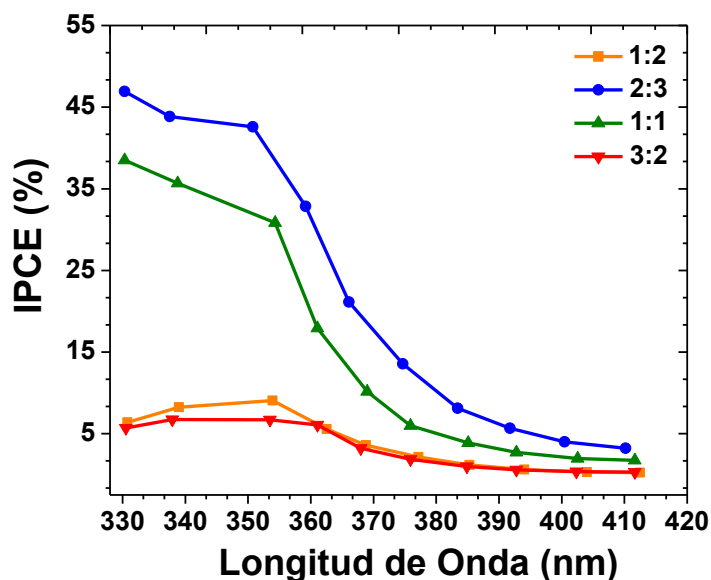


**Figura 4.26.** Ilustración esquemática de la influencia de la razón másica acetato de zinc/PVA en la morfología, absorción de luz y la tasa de transferencia de electrones de las nanoestructuras de ZnO fabricadas en este trabajo.



### 4.3.2. Nanoestructuras de ZnO con TiO<sub>2</sub> preparadas por Electrospinning.

Para las nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa), los espectros IPCE se representan gráficamente en la Figura 4.27 como una función de longitud de onda. Como se observa de la figura, las nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO<sub>2</sub> fabricadas con una razón másica entre acetato de zinc y PVA de 2:3 mostraron nuevamente el valor de IPCE más alto en el rango de longitud de onda desde 330 a 420 nm comparado con las otras nanoestructuras de ZnO/TiO<sub>2</sub> fabricadas con razones másicas entre acetato de zinc y PVA de 1:2, 1:1 y 3:2. Dependiendo de las razones másicas acetato de zinc/PVA, el valor de IPCE de las nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> aumentaron en el orden siguiente 7% para 3:2 < 9% para 1:2 < 31% para 1:1 < 43% para 2:3 a aproximadamente 350 nm. De los resultados además se observa un aumento de los valores de IPCE en comparación con los valores obtenidos para las nanoestructuras de ZnO. Esto se debe a la adherencia de los polvos de P25 dentro de la nanoestructura de ZnO *in-situ* durante el proceso de electrospinning.



**Figura 4.27.** IPCE de las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub> preparadas 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).

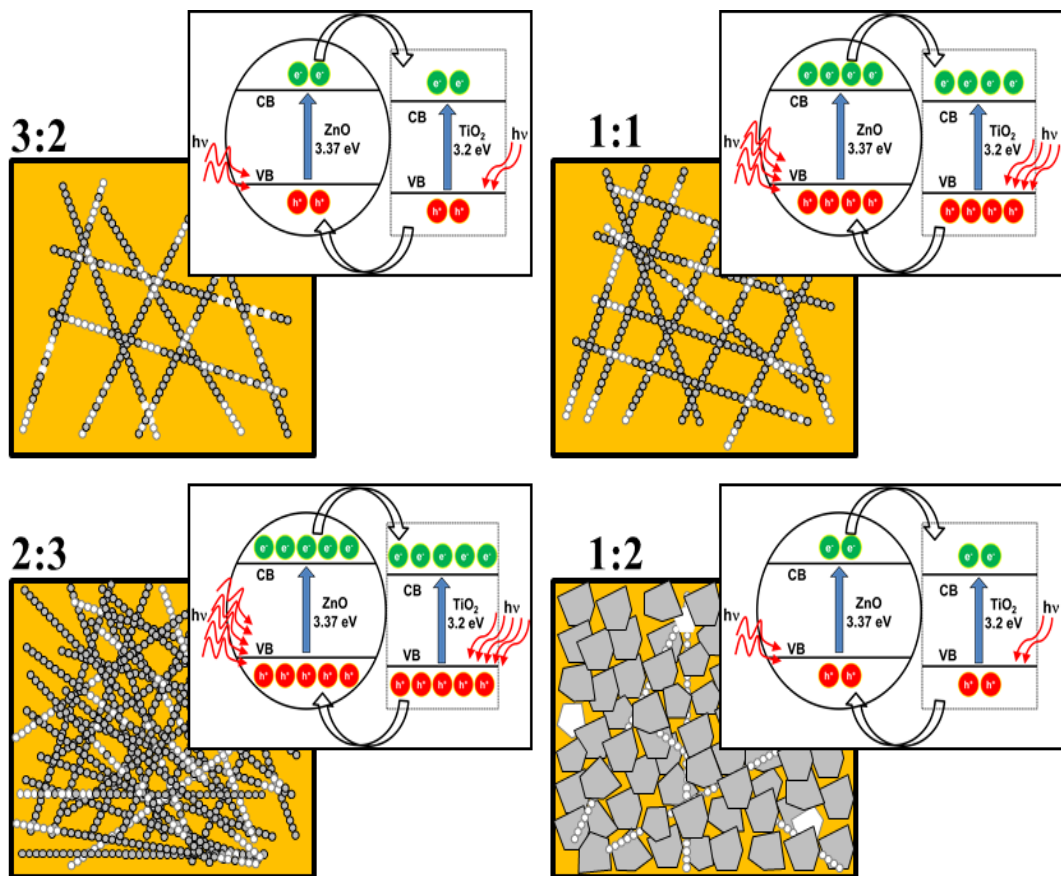
La dependencia de los espectros IPCE respecto a la morfología de las nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO<sub>2</sub>, se mantiene similar al obtenido para las nanoestructuras de ZnO. De la Figura 4.28, se observa que el número de nanofibras, que cubren la superficie del sustrato de vidrio colector para las nanoestructuras fabricadas con razones másicas acetato de zinc/PVA de 3:2, 1:1 y 2:3, aumentó a medida que la razón másica acetato de zinc/PVA en la solución de hilado disminuyó. Sin embargo, para la nanoestructura compuesta de ZnO-TiO<sub>2</sub> fabricada con un razón másica de acetato de zinc/PVA de 1:2 a pesar de que el sustrato de vidrio colector está completamente cubierto, la existencia de bordes de grano y cavidades en la nanoestructura (Figura 4.28), dificulta una transferencia eficiente de los electrones fotogenerados y por ende su bajo valor de IPCE. Para el caso de las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub> fabricadas con una razón másica de acetato de zinc/PVA de 3:2, nuevamente los factores de una pobre adhesión a los sustratos debido a la alta conductividad de la solución de hilado y el tamaño de partícula (~52nm), nos genera un bajo valor de IPCE.

Es sabido que las nanoestructuras 1D tienen una mayor área superficial, y por ende una mayor eficiencia de la captura de la luz en comparación con las nanopartículas [135,136]. Además estudios revelan que la combinación de varios tipos de nanoestructuras 1D o la combinación con nanopartículas pueden ayudar a mejorar la eficiencia de la captura de la luz, la inyección de electrones y la eficiencia de recolección [137-139] y por ende mejorar el valor de IPCE. Por tal motivo las nanopartículas adheridas de TiO<sub>2</sub> (P25) mejoraron los valores de IPCE ya que se combinaron con la nanoestructura de ZnO, y fueron distribuidos de tal manera que algunas se adhirieron a la superficie como aglomerados y otras se insertaron en las nanopartículas que conforman esta nanoestructura (ver Figura 4.15 y Figura 4.16). Obteniendo así nanoestructuras del tipo nanofibras compuestas de ZnO-TiO<sub>2</sub>.

De los insertos de la Figura 4.28 se puede observar que para nuestras nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, se genera una transferencia de electrones de la banda de conducción (CB) del ZnO a la de TiO<sub>2</sub>. Además una transferencia de agujeros de la banda de valencia (VB) de TiO<sub>2</sub> a la de ZnO. Tal separación eficiente de la carga aumenta la vida útil de los portadores de

carga y reduce la recombinación de los pares electrón-hueco en las nanoestructura de ZnO decorada con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, generando así un aumento del valor de IPCE.

Los resultados de este trabajo mostraron que la razón másica acetato de zinc/PVA y la adherencia de TiO<sub>2</sub> *in-situ* durante el proceso de electrospinning, son parámetros a tener en cuenta, ya que tienen influencia en el valor de IPCE obtenidos. Por tal motivo deben ser controlados con el fin de mejorar la eficiencia de la captura de la luz, la inyección de electrones y la eficiencia de recolección, para así obtener un valor más alto de IPCE.



**Figura 4.28.** Ilustración esquemática de la influencia de la razón másica acetato de zinc/PVA en la morfología, absorción de luz y la tasa de transferencia de electrones de las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub> fabricadas en este trabajo.

#### **4.4. Actividad Fotocatalítica**

La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras obtenidas de ZnO y ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> fue evaluada por medio de la degradación fotocatalítica de una solución acuosa de anaranjado de metilo (3mg/L) bajo radiación ultravioleta. Los resultados se muestran en función de parámetros estudiados en secciones anteriores. Así primero presentaremos la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por el calcinamiento de fibras precursoras preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA. Observando la influencia de esta razón másica en la actividad fotocatalítica.

Luego se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>, utilizando para su preparación las mismas razones másicas acetato de zinc/PVA empleadas en las nanoestructuras de ZnO. Analizando la influencia en la actividad fotocatalítica de la razón másica acetato de zinc/PVA y de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> adheridas *in-situ* durante el proceso de electrospinning.

Finalmente se presenta un estudio cinético para determinar la constante de velocidad de las reacciones de degradación de anaranjado de metilo (AM) con las diferentes nanoestructuras obtenidas.

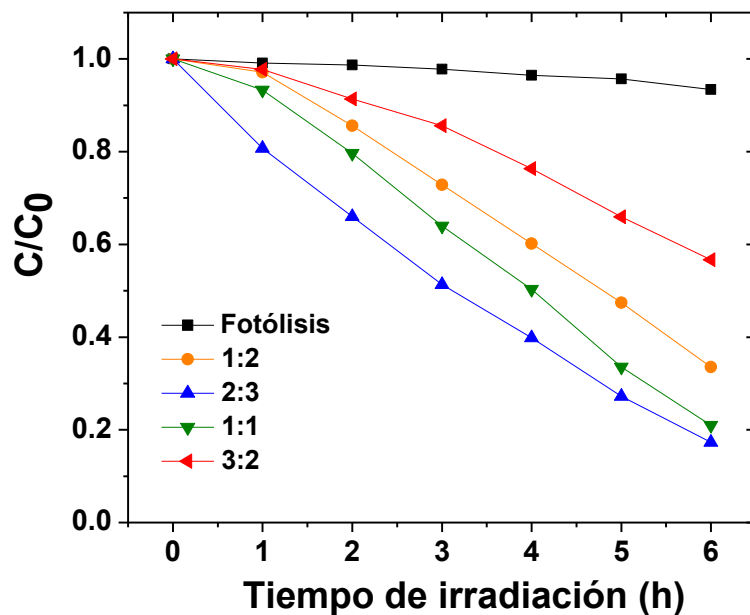
##### **4.4.1. Nanoestructuras de ZnO preparadas por Electrospinning.**

La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por el calcinamiento a 600°C de fibras precursoras preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA se muestran en la Figura 4.29. Como blanco se usó una solución, del mismo volumen de los anteriores, con anaranjado de metilo sin presencia de la nanoestructura de ZnO.

Los resultados muestran una mayor actividad fotocatalítica para la nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 (línea azul) la cual disminuye a medida que aumentamos la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilado, teniendo así que la menor actividad fotocatalítica se obtiene para la

nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2 (línea roja).

Por otro lado para la nanoestructura de ZnO formada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 1:2 (línea naranja) tenemos una actividad fotocatalítica menor que las obtenida para las nanoestructuras de ZnO fabricadas con razones másicas acetato de zinc/PVA de 2:3 y 1:1 pero mayor a la obtenida para la nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2. Durante las 6 horas de irradiación, no se logró degradar completamente el anaranjado de metilo, pero se espera que en aproximadamente una hora más podría lograrse la decoloración completa del colorante. Este alto tiempo de degradación se debe al poco material empleado, aproximadamente 3mg para la nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3, ya que como fue reportado por Sharma y col [140] el tiempo de degradación aumenta con la disminución de la carga de nanoestructuras de ZnO utilizada.



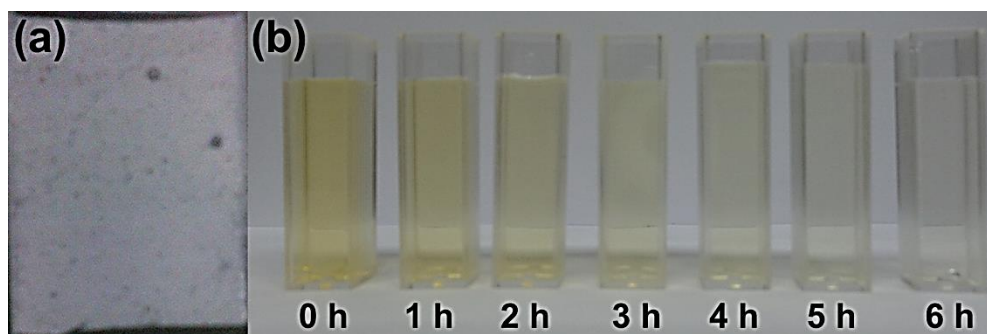
**Figura 4.29.** Curvas de degradación fotocatalítica de AM utilizando nanoestructuras de ZnO preparadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA: 1:2 (naranja), 2:3 (azul), 1:1 (verde) y 3:2 (rojo).

Es sabido que el rendimiento fotocatalítico de nanoestructuras 1D, en general depende de la cristalinidad [141] y del área superficial específica, el cual a su vez

depende de tamaño de partícula [142], siendo mucho más alto para un tamaño de partícula pequeño. Visto esta idea, se sugiere que este es el motivo por el cual la nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 tenga el mayor rendimiento fotocatalítico, ya que su tamaño de partícula (~47nm) es menor al tamaño obtenido para las nanoestructuras de ZnO fabricadas con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2 y 1:1 y por ende tendrá una mayor área superficial específica.

Por otro lado, aunque la nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 1:2, por su tamaño de partícula (~45nm) debería tener el mayor rendimiento fotocatalítico, esto no se cumple debido a la baja cristalinidad que presenta esta nanoestructura, tal como lo muestra los difractogramas de rayos X (ver Figura 4.20). Los resultados obtenidos para el rendimiento fotocatalítico de las nanoestructuras de ZnO, se correlacionan bien con los obtenidos por la caracterización IPCE (ver Figura 4.25).

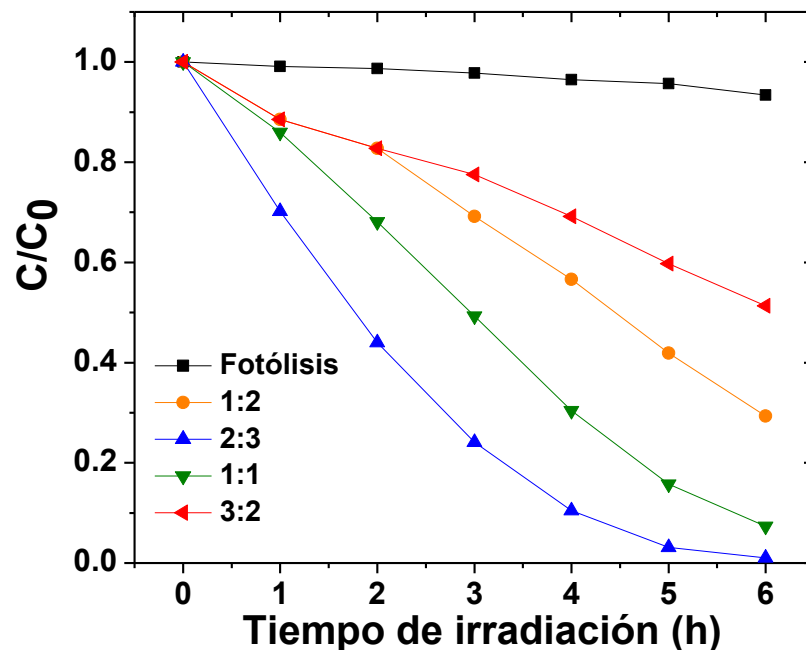
De la Figura 4.30(b) se puede observar las soluciones de anaranjado de metilo fotodegradadas en función del tiempo de irradiación. Mientras que en la Figura 4.30(a) se puede observar que para la nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 esta no fue afectada (al igual que las demás nanoestructuras) al ser sumergida dentro del agua coloreada, ya que al encontrarse sobre un sustrato no es necesario realizar procesos de separación y recuperación el catalizador, aunque la desventaja que ocurre al emplear sustratos es la reducción del área superficial expuesta a la solución, a diferencia de las suspensiones [32].



**Figura 4.30.** Fotografías de: (a) Nanoestructura de ZnO fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 luego del proceso de fotocatalisis y (b) Soluciones de anaranjado de metilo fotodegradadas, mostrando la decoloración del colorante con el tiempo, utilizando como catalizador la nanoestructura de ZnO publicada en (a).

#### 4.4.2. Nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> preparadas por Electrospinning

En la Figura 4.31 se muestran las curvas de degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo, empleando ahora como fotocatalizadores las nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>. Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa) fueron adheridas *in-situ* durante la formación, por electrospinning, de fibras precursoras de PVA/Acetato de Zinc, empleando para la fabricación de estas fibras distintas razones másicas acetato de zinc/PVA en la solución de hilado.



**Figura 4.31.** Curvas de degradación fotocatalítica de AM utilizando nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>, preparadas 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).

De la Figura 4.31, los resultados muestran un mayor rendimiento fotocatalítico para la nanoestructura compuesta de ZnO-TiO<sub>2</sub>, formada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 (línea azul). Por otro lado, a pesar que la solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2, presenta la mayor cantidad de acetato de zinc, su nanoestructura compuesta de ZnO-TiO<sub>2</sub> obtenida, presentó el menor rendimiento fotocatalítico (línea roja).

A medida que aumentamos la cantidad de acetato de zinc en la solución de hilado disminuyo el rendimiento fotocatalítico de las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenidas. Sin embargo la nanoestructura compuesta de ZnO-TiO<sub>2</sub> formada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 1:2 (línea naranja) presenta una mayor actividad fotocatalítica en comparación que la obtenida para la nanoestructura compuesta de ZnO-TiO<sub>2</sub>, formada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 3:2. Pero no logró superar la actividad fotocatalítica obtenida para las nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO<sub>2</sub> formadas a partir de soluciones de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 y 1:1.

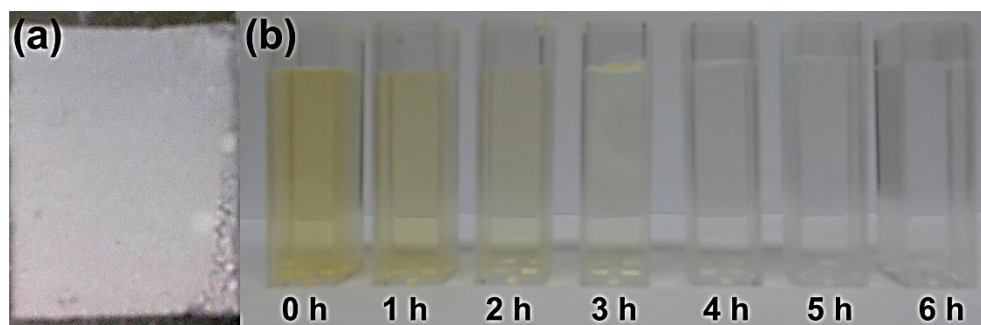
Además, de la Figura 4.31 se puede observar que las 4 nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO<sub>2</sub> presentaron un aumento de su rendimiento fotocatalítico en comparación con el obtenido para las nanoestructuras de ZnO (Figura 4.29). Es así que la nanoestructura compuesta de ZnO-TiO<sub>2</sub> formada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 logra decolorar el anaranjado de metilo en aproximadamente 6 horas. Estos resultados se deben a la adherencia del P25 de Degussa en las nanoestructuras de ZnO. El P25 empleado es muy eficiente logrando degradar RhB en 40 minutos, como fue demostrado por J. Cabrera y col [29].

De los resultados obtenidos de las imágenes por MEB (ver Figura 4.16), la influencia del P25 provoca la disminución del tamaño de las partículas que forman las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub>, esta disminución del tamaño genera un aumento del área superficial específica, y por ende en su rendimiento fotocatalítico. Es así que la nanoestructura compuesta de ZnO-TiO<sub>2</sub> fabricada con una razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3, con un tamaño de partícula de ~36nm, adquiere el mayor rendimiento fotocatalítico. Sin embargo, aunque la nanoestructura compuesta de ZnO/TiO<sub>2</sub>, fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 1:2, tenga un tamaño de partícula menor (~31 nm) debería tener el mayor rendimiento fotocatalítico, lo cual no se cumple debido a la baja cristalinidad que presenta esta nanoestructura, tal como lo muestra los difractogramas de rayos X (ver Figura 4.23). La correlación entre los resultados obtenidos para el rendimiento fotocatalítico y la caracterización IPCE (ver Figura



4.27) se mantiene para estas nanoestructuras compuestas de ZnO-TiO<sub>2</sub>, dando una buena idea de los resultados que obtendríamos para la degradación de AM.

De la Figura 4.32(a) se puede observar que la nanoestructura de ZnO decorada con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3, al igual que las demás muestras, no se desunió del sustrato al ser sumergida dentro del agua coloreada. Mientras que en la Figura 4.32(b) se puede observar las soluciones de anaranjado de metilo fotodegradadas en función del tiempo de irradiación, donde queda claro la mejora de la decoloración con respecto a la Figura 4.30



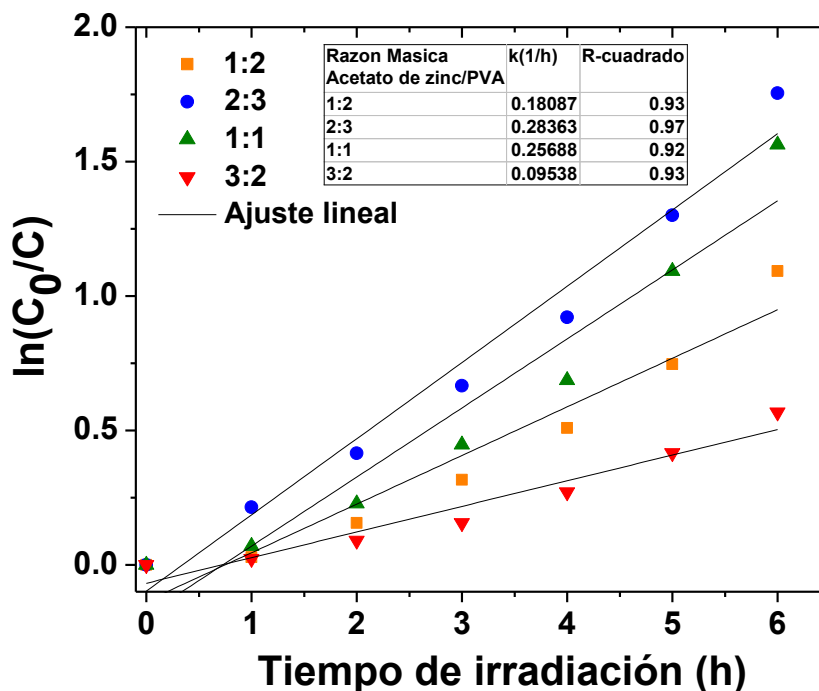
**Figura 4.32.** Fotografías de: (a) Nanoestructura de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fabricada con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 luego del proceso de fotocatalisis y (b) Soluciones de anaranjado de metilo fotodegradadas, mostrando la decoloración del colorante con el tiempo, utilizando como catalizador la nanoestructura compuesta de ZnO/TiO<sub>2</sub> publicada en (a).

#### **4.4.3. Estudio cinético de la degradación fotocatalítica de AM por las nanoestructuras obtenidas.**

Debido a que la fotocatalisis depende del tiempo, es importante determinar la velocidad de fotocatalisis para evaluar los procesos fotocatalíticos en la degradación de anaranjado de metilo en agua.

Para obtener los valores de la constante de la velocidad de reacción ( $k$ ) se utilizó el modelo cinético de primer orden de acuerdo a la ecuación (3.8). En las Figura 4.33 se muestra la relación casi lineal entre  $\ln(C_0/C)$  y el tiempo de irradiación ( $t$ ) para las nanoestructuras de ZnO obtenidas. En la tabla 4.3 se muestra los valores obtenidos junto con los coeficientes de correlación ( $R^2$ ), los cuales fueron cercanos

a la unidad. De los resultados se puede observar que nuestras nanoestructuras de ZnO obtenidas por calcinado de fibras precursoras obtenidas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA siguen una cinética de primer orden, es decir, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del reactante.



**Figura 4.33.** Curvas de la cinética de degradación fotocatalítica de AM utilizando nanoestructuras de ZnO fabricadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA de 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2.

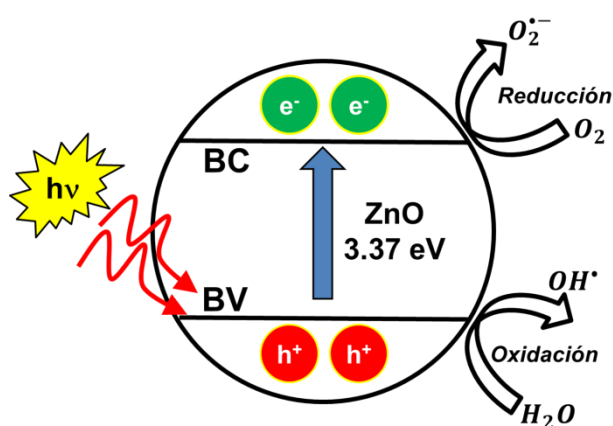
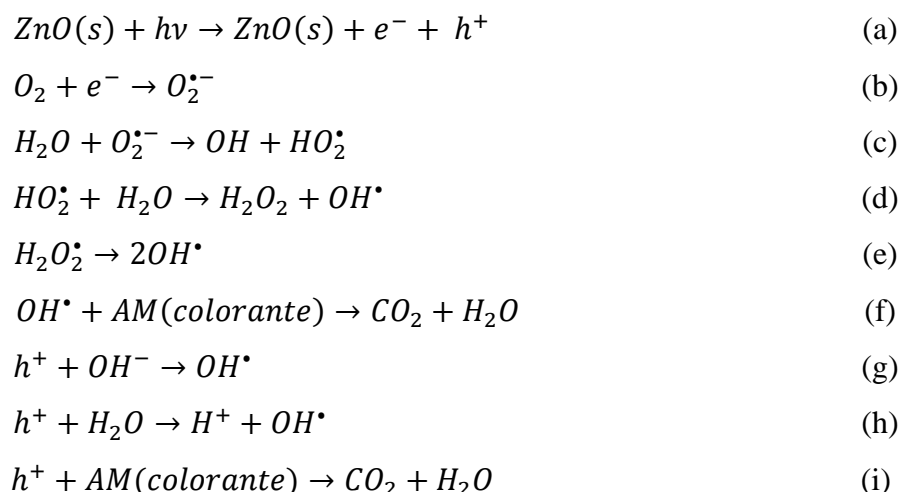
**Tabla 4.3.** Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo con nanoestructuras de ZnO fabricadas con distintas razones másicas entre acetato de zinc/PVA.

| Modelo Cinético   | Razón Másica Acetato de zinc/PVA | Constante de velocidad, k (h <sup>-1</sup> ) | Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> ) |
|---|----------------------------------|--|---|
| Cinética de primer orden:<br>$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$ | 1:2                              | 0.18087                                      | 0.93  |
|   | 2:3                              | 0.28363                                      | 0.97  |
|   | 1:1                              | 0.25688                                      | 0.92  |
|   | 3:2                              | 0.09538                                      | 0.93  |

De la Tabla 4.3 se observa que los valores calculados para la constante de velocidad ( $k$ ) aumentaron de menor a mayor de la siguiente manera para las distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA:  $0.09538 \text{ h}^{-1}$  para 3:2 <  $0.18087 \text{ h}^{-1}$  para 1:2 <  $0.25688 \text{ h}^{-1}$  para 1:1 <  $0.28363 \text{ h}^{-1}$  para 2:3. Los cuales revalidan los resultados obtenidos en la Figura 4.24, donde el mayor rendimiento fotocatalítico se obtiene para la nanoestructura de ZnO preparada a partir de una solución de hilado con razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3.

El proceso de descomposición fotocatalítica de las moléculas de anaranjado de metilo empleando las nanoestructuras de ZnO pueden ser entendidas por el bien desarrollado mecanismo de fotocatalisis semiconductor como es descrito en las siguientes ecuaciones [143,144]. Al someterse a irradiación de luz UV, los electrones ( $e^-$ ) en la banda de valencia de ZnO fueron excitados a la banda de conducción con la generación simultánea de huecos ( $h^+$ ) en la banda de valencia (Ecuación (a)). Los electrones fotogenerados podrían fácilmente ser atrapados por el  $O_2$  absorbido en la superficie del catalizador o el oxígeno disuelto, para producir aniones radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ). Posteriormente el  $O_2^{\bullet-}$  se transformó en el radical hidropoxi ( $HO_2^{\bullet}$ ) y el radical hidroxilo ( $OH^{\bullet}$ ), el cual es un fuerte agente oxidante para descomponer el colorante orgánico utilizado (Ecuaciones (b-f)). Mientras tanto, los huecos fotoinducidos pueden reaccionar con el agua ( $H_2O$ ) o grupos hidroxilo ( $OH$ ), formando así radicales hidroxilo ( $OH^{\bullet}$ ) adsorbidos en la superficie del catalizador; también son capaces de oxidar el colorante orgánico para formar radicales y posteriormente los radicales hidroxilos son capaces de atacar consecutivamente el colorante orgánico hasta transformarla en  $CO_2$  y  $H_2O$  (Ecuaciones (g-i)).

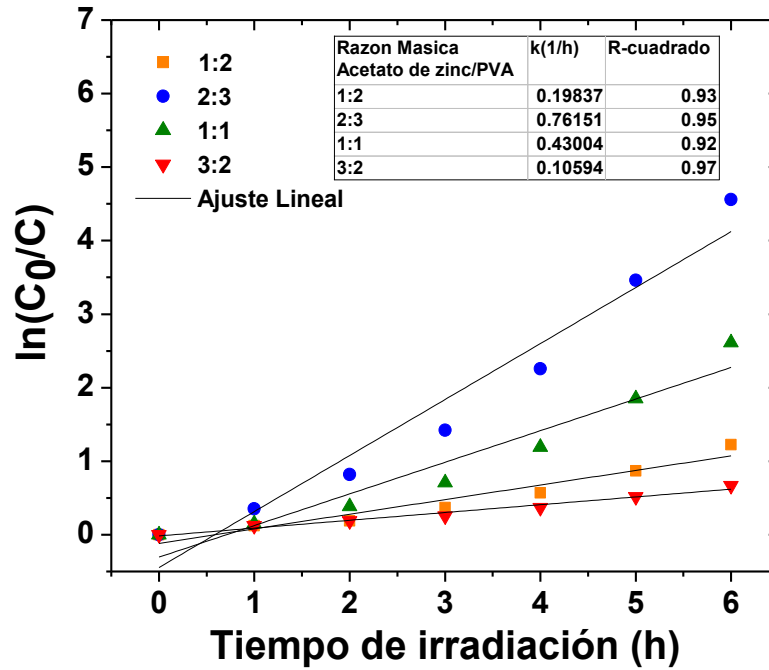
Sobre la base del mecanismo de degradación fotocatalítica propuesto, cuanto mayor sea la superficie específica, más moléculas de oxígeno fueron absorbidas en la superficie del catalizador, y por ende se produjeron más  $OH^{\bullet}$ . Por otro lado, mientras más rápido los portadores fotogenerados fueron transportados, mejor fue la actividad fotocatalítica. Por lo tanto, las muestras de ZnO obtenidas en este trabajo mostraron diferentes actividades fotocatalíticas debido a sus diferentes nanoestructuras, tamaño y áreas superficiales específicas. La Figura 4.34 muestra esquemáticamente los procesos descritos.



**Figura 4.34.** Representación del mecanismo fotocatalítico en solución acuosa para nanoestructuras de ZnO fabricadas por electrospinning.

Para el caso de las nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25-Degussa) se empleó nuevamente el modelo cinético de primer orden. Las gráficas obtenidas se muestran en la Figura 4.35 y los valores obtenidos de la constante de velocidad ( $k$ ) junto con los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) cercanos a la unidad se muestran en la Tabla 4.4. Se obtuvo que los valores calculados para la constante de velocidad ( $k$ ) aumentaron de la siguiente manera para las distintas razones másicas entre acetato de zinc y PVA: 0.10594 h<sup>-1</sup> para 3:2 < 0.19837 h<sup>-1</sup> para 1:2 < 0.43004 h<sup>-1</sup> para 1:1 < 0.76151 h<sup>-1</sup> para 2:3. Los cuales ratifican los resultados obtenidos en la Figura 4.28, donde la adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mejoran la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO, obteniendo mayores velocidades de  $k$  y el mayor valor para la nanoestructura de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>, fabricada con una razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3 en la solución de hilado. Sin embargo, para las nanoestructuras de ZnO decoradas con

TiO<sub>2</sub> fabricadas con razones másicas acetato de zinc/PVA de 3:2 y 1:2, las cuales presenta la mayor y menor cantidad de TiO<sub>2</sub> adheridos respectivamente (ver Figura 4.18), el valor de *k* aumento ligeramente. Esto nos sugiere que la cantidad de TiO<sub>2</sub> adherido no es óptima para generar una influencia significativa en estas nanoestructuras.

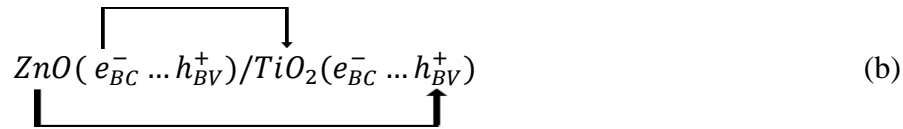
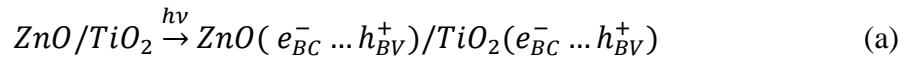


**Figura 4.35.** Curvas de la cinética de degradación fotocatalítica de AM utilizando nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> fabricadas a partir de soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA de 1:2, 2:3, 1:1 y 3:2.

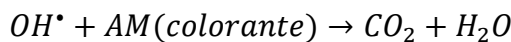
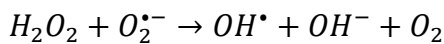
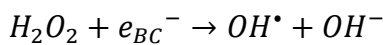
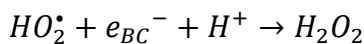
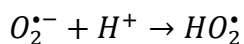
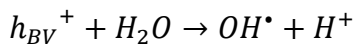
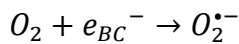
**Tabla 4.4.** Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo con nanoestructuras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub> fabricadas con distintas razones másicas entre acetato de zinc/PVA.

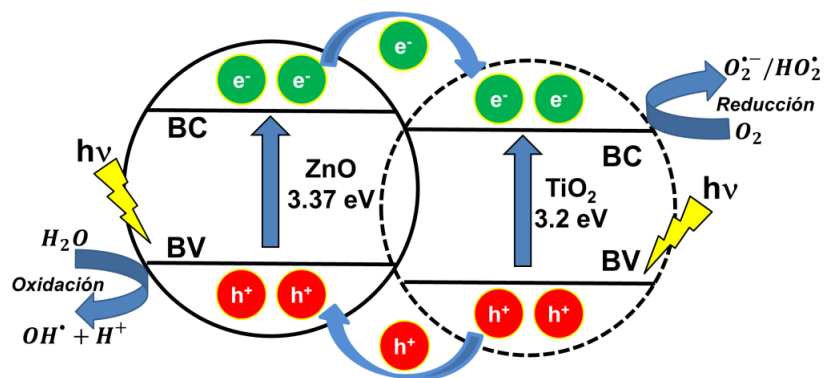
| Modelo Cinético   | Razón Másica Acetato de zinc/PVA | Constante de velocidad, k (h <sup>-1</sup> ) | Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> ) |
|---|----------------------------------|--|---|
| Cinética de primer orden:<br>$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$ | 1:2                              | 0.19837                                      | 0.93  |
|   | 2:3                              | 0.76151                                      | 0.95  |
|   | 1:1                              | 0.43004                                      | 0.92  |
|   | 3:2                              | 0.10594                                      | 0.97  |

La Figura 4.36 muestra el mecanismo de la separación de la carga y la reacción fotocatalítica para las nanoestructuras fotocatalizadoras de ZnO decoradas con TiO<sub>2</sub>. Como se ilustra en el esquema, cuando la nanoestructura es irradiada con luz UV con una energía fotónica superior o igual al band gap del ZnO y TiO<sub>2</sub>, los electrones (e<sup>-</sup>) en la banda de valencia son excitados a la banda de conducción con generación simultánea de la misma cantidad de huecos (h<sup>+</sup>) en la banda de valencia (Ecuación (a)). Debido a que la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> es inferior a la del ZnO, los electrones fotogenerados son transferidos de la banda de conducción del ZnO a la banda de conducción de TiO<sub>2</sub>. Por el contrario, los huecos son transferidos desde la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> a la banda de valencia del ZnO (Ecuación (b)) [145]. Generando así una separación eficaz de los electrones y huecos y en consecuencia aumentando la vida útil de los portadores de carga.



Los aceptores electrónicos como el O<sub>2</sub> molecular disuelto, reacciona con los electrones fotogenerados, siendo reducidos, produciendo un anión radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>). Mientras que los huecos fotoinducidos reaccionan con el H<sub>2</sub>O absorbido, el cual es oxidado, formando los radicales hidroxilos (OH<sup>•</sup>). Los O<sub>2</sub><sup>•-</sup> formados se hicieron reaccionar con e<sup>-</sup> y H<sup>+</sup> para producir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que al actuar como un aceptor de electrones en la reacción con e<sup>-</sup> y O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, proporcionaría OH<sup>•</sup>. Debido a la separación de e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> fotogenerados, más O<sub>2</sub><sup>•-</sup> y agujeros fueron producidos, mejorando así la actividad fotocatalítica. El OH<sup>•</sup> juega un papel importante, ya que es un agente oxidante extremadamente fuerte para descomposición de colorantes orgánicos [146]. Posiblemente, las siguientes reacciones fotocatalíticas ocurren:





**Figura 4.36.** Representación del mecanismo fotocatalítico en solución acuosa para nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fabricadas por electrospinning.

Entre las estrategias que se vienen realizando en busca de mejorar la eficiencia fotocatalítica del ZnO, la modificación morfológica viene siendo objeto de estudio por muchos grupos de investigación [141]. Para el caso de las nanoestructuras de ZnO tipo nanofibras con aplicaciones en fotocatálisis, se han reportado estudios de degradación con diferentes componentes orgánicos tales como rodamina B [147], azul de metileno [148] e incluso efluentes lácteos [149], obteniéndose diferentes resultados con respecto a la mejora de la eficiencia fotocatalítica. En este sentido, comparar los alcances reales de la mejora en la eficiencia reportada por diversos autores, es complicado ya que las pruebas fotocatalíticas no se realizan en condiciones estandarizadas, por ejemplo: valores constantes de irradiación, cantidad de catalizador, concentración inicial y tipo de colorante, etc.

Por otro lado, la combinación del ZnO con otros semiconductores en nanoestructuras tipo nanofibras, genera mejoras en el rendimiento fotocatalítico [150-152]. Aunque como lo mencionamos anteriormente, empleando distintos parámetros como tiempo, colorante, cantidad de catalizador, etc. Nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub> revelan buenos resultados [153,154], obtenidos a partir de precursores de TiO<sub>2</sub>, sin embargo, hasta la finalización de este trabajo, no se encontraron estudios de polvos de P25-Degussa (los cuales tienen un excelente rendimiento fotocatalítico) adheridos a nanoestructuras de ZnO tipo nanofibras. Los cuales mejoraron considerablemente el rendimiento fotocatalítico del ZnO como se vio en los resultados.

## 5. CONCLUSIONES

En este estudio se demuestra que la técnica electrospinning es una técnica sencilla y reproducible para la formación de nanoestructuras 1D de ZnO mediante el calcinado de su fibra precursora respectiva. Para nuestro caso, las nanoestructuras de ZnO de estructura hexagonal wurtzita, se obtuvieron por el calcinado a 600°C de fibras precursoras compuestas de PVA con acetato de zinc. Estas fibras precursoras fueron sintetizadas por electrospinning empleando soluciones de hilado con distintas razones másicas acetato de zinc/PVA. El tamaño de las partículas que forman la nanoestructura de ZnO, obtenidas en un rango entre 45 y 80nm, así como el diámetro de las fibras precursoras y su morfología, dependen de la cantidad de acetato de zinc dentro de la solución de hilado.

La morfología, tamaño de partículas y adherencia de las nanoestructuras sobre el sustrato, están influenciados por la razón másica acetato de zinc/PVA, y son parámetros a considerar en los valores de la eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica (IPCE). Los resultados muestran que los mayores valores de IPCE, 31% y 28%, se obtienen para las nanoestructuras de ZnO fabricadas con razones másicas acetato de zinc/PVA de 2:3 y 1:1 respectivamente, en comparación con las nanoestructuras de ZnO fabricadas con razones másicas acetato de zinc/PVA de 1:2 (7%) y 3:2 (4%). La razón acetato de zinc/PVA, debe ser controlada con el fin de mejorar la velocidad de transferencia de electrones, para aumentar así la eficiencia de la captura de la luz y lograr un valor más alto de IPCE.

La adherencia sobre los sustratos de las fibras y su posteriores nanoestructuras formadas, no sólo dependen de la cantidad de acetato de zinc y por ende de la conductividad en la solución de hilado, sino también de parámetros de la técnica electrospinning, tales como el alto voltaje empleado, la distancia de separación, el flujo de salida, entre otros, que controlados de mejor manera evitarían que se genere una mala adhesión al sustrato.

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas del material sintetizado, reveló que las nanofibras de ZnO son prometedoras para aplicaciones en el tratamiento del agua. Los resultados obtenidos en la degradación fotolítica del anaranjado de metilo, sugieren que el rendimiento fotocatalítico está relacionado con la razón másica acetato de zinc/PVA, obteniéndose el mejor resultado para el valor de 2:3.



Por otro lado, las nanoestructuras de ZnO decoradas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25) se han producido con éxito utilizando el método de electrospinning y posterior calcinación a 600°C de fibras precursoras compuestas de PVA, acetato de zinc y nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Las fibras precursoras fueron preparadas empleando las mismas soluciones de hilado que para las nanoestructuras de ZnO. Mediante este nuevo método empleado para la adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> realizado *in-situ* durante el proceso de electrospinning, mediante las fuerzas eléctricas que se generan en este proceso, se obtuvieron buenos resultados como se comprueba con las espectroscopias EDS, las imágenes MEB y los análisis por DRX, donde se puede confirmar la presencia del P25, adherido en diferentes cantidades, en las nanoestructuras de ZnO. Estas cantidades de TiO<sub>2</sub> adherido dependen de la cantidad de acetato de zinc empleado en la solución de hilado.

El tamaño de las partículas que forman las nanoestructuras compuestas de ZnO/TiO<sub>2</sub>, obtenidas en un rango entre 31 y 52nm, así como el diámetro de las fibras precursoras y su morfología, dependen de la cantidad de acetato de zinc dentro de la solución de hilado. Además la adherencia del TiO<sub>2</sub> genera una disminución de los tamaños de fibras precursoras y a su vez de los tamaños de partículas que conforman la nueva nanoestructura compuesta de ZnO/TiO<sub>2</sub>.

La combinación de estos dos semiconductores genera un aumento de los valores de IPCE y de la cinética de la fotocatalisis para las nanoestructuras de ZnO, pero mantienen la misma relación con la adherencia al sustrato, morfología, tamaño y razón másica acetato de zinc/PVA. El rendimiento fotocatalítico mejorado se explica en parte por el aumento de la capacidad de absorción de la luz, la mejora de la separación de cargas en la foto-excitación, reduciendo así la recombinación electrón-hueco del ZnO debido a la incorporación del TiO<sub>2</sub> comercial (P25). Los resultados obtenidos en la degradación fotolítica del anaranjado de metilo, sugieren que el mayor rendimiento fotocatalítico fue obtenido para la nanoestructura compuesta de ZnO/TiO<sub>2</sub> fabricada con una razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3.

## 6. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Con respecto a las nanoestructuras de ZnO obtenidas por electrospinning, se sugiere evaluar otros parámetros para la síntesis, como por ejemplo parámetros referentes a la solución de hilado, tales como el tipo de polímero y su concentración. Parámetros referentes a la técnica de electrospinning, como la distancia de separación entre la aguja y los colectores, tiempo de electrohilado y el voltaje aplicado. Además podríamos analizar la influencia de la temperatura de calcinación en la formación del ZnO. Todo esto con el fin de mejorar los resultados obtenidos en fotocatalisis, además de poder obtener un estudio completo de este tipo de nanoestructuras de ZnO y todos los parámetros que pueden influenciar en sus propiedades.

Aunque el presente trabajo se ha centrado principalmente en ZnO, creemos que el procedimiento de electrospinning descrito aquí podría ampliarse para proporcionar una ruta genérica para la fabricación de nanofibras hechas de otros óxidos tales como SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Además podremos realizar nanofibras compuestas no sólo de ZnO con TiO<sub>2</sub>, como fue realizado en este trabajo, sino combinarlos con otros semiconductores (SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>), con compuestos carbonosos (grafeno, óxido de grafeno y nanotubos de carbono), entre otros. Las cuales, gracias a su alta área superficial y porosidad, son atractivos para una amplia gama de aplicaciones tales como la purificación del agua, la purificación del aire, de auto-limpieza, de detección de gas, y la producción de hidrógeno por división de agua.

Finalmente, a partir de los mejores resultados obtenidos para las nanoestructuras fabricadas con una razón másica acetato de zinc/PVA de 2:3, podríamos emplearlas para poder doparlas con metales (Cd, Ag, Au, Mn, entre otros), con el fin de mejorar sus propiedades ópticas y lograr un corrimiento de la absorción al rango visible.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.
- [2] 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.
- [3] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- [4] Prahsarn, C., Klinsukhon, W., & Roungpaisan, N. (2011). Electrospinning of PAN/DMF/H<sub>2</sub>O containing TiO<sub>2</sub> and photocatalytic activity of their webs. *Materials Letters*, 65(15), 2498-2501.
- [5] Suzuki, M., Ito, T., & Taga, Y. (2001). Photocatalysis of sculptured thin films of TiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 78(25), 3968-3970.
- [6] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Kanjwal, M. A., Sheikh, F. A., Barakat, N. A., Chronakis, I. S., & Kim, H. Y. (2011). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO hierarchical nanostructures by electrospinning and hydrothermal methods. *Applied Surface Science*, 257(18), 7975-7981.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Park, J. Y., Kim, J. J., & Kim, S. S. (2013). Electrical transport properties of ZnO nanofibers. *Microelectronic Engineering*, 101, 8-11.
- [14] Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials today*, 7(6), 26-33.

- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Park, J. A., Moon, J., Lee, S. J., Lim, S. C., & Zyung, T. (2009). Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electrospinning. *Current Applied Physics*, 9(3), S210-S212.
- [19] 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.
- [20] Rangel-Vázquez, I., Del Angel, G., Bertin, V., González, F., Vázquez-Zavala, A., Arrieta, A., & Ramos-Ramirez, E. (2015). Synthesis and characterization of Sn doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S144-S149.
- [21] Jamil, H., Batool, S. S., Imran, Z., Usman, M., Rafiq, M. A., Willander, M., & Hassan, M. M. (2012). Electrospun titanium dioxide nanofiber humidity sensors with high sensitivity. *Ceramics International*, 38(3), 2437-2441.
- [22] Vahtrus, M., Šutka, A., Vlassov, S., Šutka, A., Polyakov, B., Saar, R., & Lõhmus, R. (2015). Mechanical characterization of TiO<sub>2</sub> nanofibers produced by different electrospinning techniques. *Materials Characterization*, 100, 98-103.
- [23] Cowan, A. J., Tang, J., Leng, W., Durrant, J. R., & Klug, D. R. (2010). Water splitting by nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in a complete photoelectrochemical cell exhibits efficiencies limited by charge recombination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(9), 4208-4214.
- [24] Pant, B., Pant, H. R., Barakat, N. A., Park, M., Jeon, K., Choi, Y., & Kim, H. Y. (2013). Carbon nanofibers decorated with binary semiconductor (TiO<sub>2</sub>/ZnO) nanocomposites for the effective removal of organic pollutants and the enhancement of antibacterial activities. *Ceramics International*, 39(6), 7029-7035.
- [25] Li, H., Zhang, W., & Pan, W. (2011). Enhanced photocatalytic activity of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers with optimal anatase/rutile ratio. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(10), 3184-3187.
- [26] 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.

- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Cabrera, J., Alarcón, H., López, A., Candal, R., Acosta, D., & Rodriguez, J. (2014). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of 1D TiO<sub>2</sub> nanostructures. *Water Science & Technology*, 70(6).
- [30] Pant, H. R., Park, C. H., Pant, B., Tijjing, L. D., Kim, H. Y., & Kim, C. S. (2012). Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of ZnO nano-flower containing TiO<sub>2</sub> NPs. *Ceramics International*, 38(4), 2943-2950.
- [31] Murugan, R., Babu, V. J., Khin, M. M., Nair, A. S., & Ramakrishna, S. (2013). Synthesis and photocatalytic applications of flower shaped electrospun ZnO-TiO<sub>2</sub> mesostructures. *Materials Letters*, 97, 47-51.
- [32] 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.
- [33] Song, L., Jiang, Q., Du, P., Yang, Y., & Xiong, J. (2014). A facile synthesis of novel ZnO structures and their applications in photocatalysis. *Materials Letters*, 123, 214-216.
- [34] Doshi, J., & Reneker, D. H. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, 2(35), 151-160.
- [35] Širc, J., Hobzová, R., Kostina, N., Munzarová, M., Juklicková, M., Lhotka, M., & Michálek, J. (2012). Morphological characterization of nanofibers: methods and application in practice. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 121.
- [36] Merritt, S. R., Exner, A. A., Lee, Z., & von Recum, H. A. (2012). Electrospinning and imaging. *Advanced Engineering Materials*, 14(5), B266-B278.
- [37] Jin, L., Wang, T., Zhu, M. L., Leach, M. K., Naim, Y. I., Corey, J. M., & Jiang, Q. (2012). Electrospun fibers and tissue engineering. *Journal of biomedical nanotechnology*, 8(1), 1-9.
- [38] Shalumon, K. T., Anulekha, K. H., Nair, S. V., Nair, S. V., Chennazhi, K. P., & Jayakumar, R. (2011). Sodium alginate/poly (vinyl alcohol)/nano ZnO composite nanofibers for antibacterial wound dressings. *International journal of biological macromolecules*, 49(3), 247-254.
- [39] Panthi, G., Park, M., Kim, H. Y., Lee, S. Y., & Park, S. J. (2015). Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 26-35.
- [40] Panda, P. K. (2007). Ceramic nanofibers by electrospinning technique—A review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 66(2), 65-76.

- [41] Senthil, T., & Anandhan, S. (2014). Structure–property relationship of sol–gel electrospun ZnO nanofibers developed for ammonia gas sensing. *Journal of colloid and interface science*, 432, 285-296.
- [42] Panthi, G., Park, M., Kim, H. Y., & Park, S. J. (2015). Electrospun polymeric nanofibers encapsulated with nanostructured materials and their applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 1-13.
- [43] Širc, J., Hobzová, R., Kostina, N., Munzarová, M., Juklícková, M., Lhotka, M., & Michálek, J. (2012). Morphological characterization of nanofibers: methods and application in practice. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 121.
- [44] Jagadish, C., & Pearton, S. J. (Eds.). (2011). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier.
- [45] Owen, J. I. (2011). *Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO: Al for Thin-Film Silicon Solar Cells* (Vol. 125). Forschungszentrum Jülich.
- [46] 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.
- [47] Soga, T. (Ed.). (2006). *Nanostructured materials for solar energy conversion*. Elsevier.
- [48] Xiaowei, S., & Yang, Y. (Eds.). (2011). *ZnO Nanostructures and Their Applications*. CRC Press.
- [49] Suib, S. L. (Ed.). (2013). *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis by Nanoparticles*. Newnes.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] Klingshirn, C. (2007). ZnO: From basics towards applications. *physica status solidi (b)*, 244(9), 3027-3073.
- [55] Smith, S. J., Stevens, R., Liu, S., Li, G., Navrotsky, A., Boerio-Goates, J., & Woodfield, B. F. (2009). Heat capacities and thermodynamic functions of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile: Analysis of phase stability. *American Mineralogist*, 94(2-3), 236-243.

- [56] Dai, Q., Shi, L. Y., Luo, Y. G., Blin, J. L., Li, D. J., Yuan, C. W., & Su, B. L. (2002). Effects of templates on the structure, stability and photocatalytic activity of mesostructured TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1), 295-301.
- [57] Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B., & Causa, M. (1993). Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. *Physical Review B*, 47(18), 11717.
- [58] Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5), 53-229.
- [59] Han, S., Choi, S. H., Kim, S. S., Cho, M., Jang, B., Kim, D. Y., & Hyeon, T. (2005). Low-Temperature Synthesis of Highly Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanocrystals and their Application to Photocatalysis. *Small*, 1(8-9), 812-816.
- [60] Ghosh, T. B., Dhabal, S., & Datta, A. K. (2003). On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Journal of applied physics*, 94(7), 4577-4582.
- [61] Gnaser, H., Huber, B., & Ziegler, C. (2004). Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for photocatalysis.
- [62] Fitra, M., Daut, I., Irwanto, M., Gomesh, N., & Irwan, Y. M. (2013). Effect of TiO<sub>2</sub> Thickness Dye Solar Cell on Charge Generation. *Energy Procedia*, 36, 278-286.
- [63] Candal, R., Bilmes, S., & Blesa, M. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. en *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. M. Blesa, Ed. La Plata (Argentina): CYTED, 79-101.
- [64] Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. *Journal of physics: Condensed matter*, 24(19), 195503.
- [65] Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC press.
- [66] Rošić, R., Pelipenko, J., Kristl, J., Kocbek, P., Bešter-Rogač, M., & Baumgartner, S. (2013). Physical characteristics of poly (vinyl alcohol) solutions in relation to electrospun nanofiber formation. *European Polymer Journal*, 49(2), 290-298.
- [67] Hassan, C. M., & Peppas, N. A. (2000). Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. In *Biopolymers-PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites* (pp. 37-65). Springer Berlin Heidelberg.
- [68] Chung, T. C. (1991). Synthesis of alternating vinyl alcohol copolymers. *Polymer*, 32(7), 1336-1339.
- [69] Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., & Ma, Z. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers* (Vol. 90). Singapore: World Scientific.
- [70] 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 Fabrics & Fibers (JEFF)*, 7(3).

- [71] Andraday, A. L. (2008). *Science and technology of polymer nanofibers*. John Wiley & Sons.
- [72] Li, Z., & Wang, C. (2013). *One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers*. New York, NY, USA: Springer.
- [73] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347.
- [74] Sánchez, L. M. D., Rodriguez, L., & López, M. (2013). Electrospinning: la era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(1), 10-27.
- [75] 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.
- [76] Kang, H., Zhu, Y., Jing, Y., Yang, X., & Li, C. (2010). Fabrication and electrochemical property of Ag-doped SiO<sub>2</sub> nanostructured ribbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 356(1), 120-125.
- [77] 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.
- [78] Ramaseshan, R., Sundarrajan, S., Jose, R., & Ramakrishna, S. (2007). Nanostructured ceramics by electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 102(11), 111101.
- [79] 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.
- [80] Miao, J., Miyauchi, M., Simmons, T. J., Dordick, J. S., & Linhardt, R. J. (2010). Electrospinning of nanomaterials and applications in electronic components and devices. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(9), 5507-5519.
- [81] Alcoutlabi, M., Ji, L., Guo, B., Li, S., Li, Y., Zhang, S., & Zhang, X. (2011). Electrospun Nanofibers for Energy Storage. *Aatcc Review*, 11(6).
- [82] Zhang, R., Wu, H., Lin, D., & Pan, W. (2010). Photocatalytic and Magnetic Properties of the Fe-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanofiber Via Electrospinning. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(3), 605-608.
- [83] Liu, H., Yang, J., Liang, J., Huang, Y., & Tang, C. (2008). ZnO nanofiber and nanoparticle synthesized through electrospinning and their photocatalytic activity under visible light. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(4), 1287-1291.
- [84] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.



- [85] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [86] Garcés Giraldo, L. F., Franco, M., Alejandro, E., & Santamaría Arango, J. J. (2012). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.
- [87] Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T. (1999). *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: fundamentals and applications*. BKC Incorporated.
- [88] Sakata, T., & Kawai, T. (1983). Photosynthesis and photocatalysis with semiconductor powders. *Energy resources through photochemistry and catalysis*, 332-358.
- [89] Van de Krol, R., & Grätzel, M. (2012). *Photoelectrochemical hydrogen production* (Vol. 90). New York: Springer.
- [90] Herrmann, J. M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Solar Safe Water*, 147-164.
- [91] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [92] Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515-582.
- [93] 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.
- [94] 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.
- [95] Hernandez, H. F. C., Yepes, P. N. M., & Sanchez, H. A. V. *Fundamentos de Cristalografía*. ELIZCOM SAS.
- [96] 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.
- [97] Maity, R., Das, S., Mitra, M. K., & Chattopadhyay, K. K. (2005). Synthesis and characterization of ZnO nano/microfibers thin films by catalyst free solution route. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 25(4), 605-612.
- [98] Fages Santana, Eduardo. (2013). Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil (Doctoral dissertation).

- [99] Montenegro Martinez, Diana Nathalie. (2014). Crecimiento cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD. (Doctoral dissertation, Facultat de Física).
- [100] Zhang, J. Z. (2009). *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. Singapore: World Scientific.
- [101] Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons.
- [102] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and Applications* (Vol. 2). New York: Wiley.
- [103] Chen, Z., Dinh, H. N., & Miller, E. (2013). *Photoelectrochemical water splitting*. SpringerBriefs in Energy, New York.
- [104] Biernat, K., Malinowski, A., & Gnat, M. (2013). The possibility of future biofuels production using waste carbon dioxide and solar energy.
- [105] Anitha, S., Thiruvadigal, D. J., & Natarajan, T. S. (2011). A study on defect controlled morphology of organic/inorganic composite nanofibers with different heat flow rates. *Materials letters*, 65(2), 167-170.
- [106] Haider, A. et al., A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>.
- [107] <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- [108] Ahmed, F. E., Lalia, B. S., & Hashaikeh, R. (2015). A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*, 356, 15-30.
- [109] Liao, Y., Fukuda, T., Kamata, N., & Tokunaga, M. (2014). Diameter control of ultrathin zinc oxide nanofibers synthesized by electrospinning. *Nanoscale research letters*, 9(1), 1-6.
- [110] Muangban, J., & Jaroenapibal, P. (2014). Effects of precursor concentration on crystalline morphologies and particle sizes of electrospun WO<sub>3</sub> nanofibers. *Ceramics International*, 40(5), 6759-6764.
- [111] Yang, R. R., He, J. H., Xu, L., & Yu, J. Y. (2010). Effect of solution concentration on diameter and morphology of PVA nanofibres in bubble electrospinning process. *Materials Science and Technology*, 26(11), 1313-1316.
- [112] Petráš, 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. *Novel Trends In Rheology IV*.
- [113] Sangkhaprom, N., Supaphol, P., & Pavarajarn, V. (2010). Fibrous zinc oxide prepared by combined electrospinning and solvothermal techniques. *Ceramics International*, 36(1), 357-363.

- [114] Li, Y., Gong, J., & Deng, Y. (2010). Hierarchical structured ZnO nanorods on ZnO nanofibers and their photoresponse to UV and visible lights. *Sensors and Actuators A: Physical*, 158(2), 176-182.
- [115] Dong, X., Yang, P., & Shi, R. (2014). Fabrication of ZnO nanorod arrays via electrospinning assisted hydrothermal method. *Materials Letters*, 135, 96-98.
- [116] 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.
- [117] Khalil, A., & Hashaikeh, R. (2014). Electrospinning of nickel oxide nanofibers: Process parameters and morphology control. *Materials Characterization*, 95, 65-71.
- [118] Khalil, A., & Hashaikeh, R. (2015). Electrospun nickel oxide nanofibers: Microstructure and surface evolution. *Applied Surface Science*, 357, 1333-1342.
- [119] Albetran, H., Dong, Y., & Low, I. M. (2015). Characterization and optimization of electrospun TiO<sub>2</sub>/PVP nanofibers using Taguchi design of experiment method. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 292-300.
- [120] Lee, J. H., Shin, D. W., Nam, K. B., Gim, Y. H., Ko, H. S., Seo, D. K., & Yoo, J. B. (2016). Continuous bundles of aligned electrospun PAN nano-fiber using electrostatic spiral collector and converging coil. *Polymer*, 84, 52-58.
- [121] Walser, J., Ferguson, S.J., Oriented nanofibrous membranes for tissue engineering applications: Electrospinning with secondary field control. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.06.027>
- [122] Comlekci, S. (2012). Electrostatic field considerations related force effect on electrospinning. *Journal of Electrostatics*, 70(1), 149-151.
- [123] 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.
- [124] 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.
- [125] 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, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O to ZnO. *Solid State Sciences*, 11(2), 330-335.
- [126] Moezzi, A., McDonagh, A., Dowd, A., & Cortie, M. (2012). Zinc hydroxyacetate and its transformation to nanocrystalline zinc oxide. *Inorganic chemistry*, 52(1), 95-102.
- [127] Crystallography Open Database, 2014, Information card for 2300450.
- [128] Crystallography Open Database, 2011, Information card for 7206075.

- [129] Crystallography Open Database, 2010, Information card for 4102355.
- [130] Baxter, J. B., & Aydil, E. S. (2006). Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(5), 607-622.
- [131] Thavasi, V. R. R. J. S. R. V., Renugopalakrishnan, V., Jose, R., & Ramakrishna, S. (2009). Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(3), 81-99.
- [132] Wijeratne, K., & Bandara, J. (2014). Aspect-ratio dependent electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells fabricated with one-dimensional ZnO nanostructures. *Electrochimica Acta*, 148, 302-309.
- [133] Fang, J., Fan, H., Tian, H., & Dong, G. (2015). Morphology control of ZnO nanostructures for high efficient dye-sensitized solar cells. *Materials Characterization*, 108, 51-57.
- [134] Ganesh, T., Bhande, S. S., Mane, R. S., & Han, S. H. (2013). Crystallographic phase-mediated dye-sensitized solar cell performance of ZnO nanostructures. *Scripta Materialia*, 69(4), 291-294.
- [135] Babu, V. J., Vempati, S., Sundarrajan, S., Sireesha, M., & Ramakrishna, S. (2014). Effective nanostructured morphologies for efficient hybrid solar cells. *Solar Energy*, 106, 1-22.
- [136] Wang, G., Ling, Y., Wang, H., Xihong, L., & Li, Y. (2014). Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 19, 35-51.
- [137] Li, F., Wang, G., Jiao, Y., Li, J., & Xie, S. (2014). Efficiency enhancement of ZnO-based dye-sensitized solar cell by hollow TiO<sub>2</sub> nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 611, 19-23.
- [138] Song, L., Jiang, Q., Du, P., Yang, Y., Xiong, J., & Cui, C. (2014). Novel structure of TiO<sub>2</sub>-ZnO core shell rice grain for photoanode of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 261, 1-6.
- [139] Mozaffari, S. A., Ranjbar, M., Kouhestanian, E., Amoli, H. S., & Armanmehr, M. H. (2015). An investigation on the effect of electrodeposited nanostructured ZnO on the electron transfer process efficiency of TiO<sub>2</sub> based DSSC. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 285-292.
- [140] Singh, P., Mondal, K., & Sharma, A. (2013). Reusable electrospun mesoporous ZnO nanofiber mats for photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon dyes in wastewater. *Journal of colloid and interface science*, 394, 208-215.
- [141] 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.

- [142] 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.
- [143] Ma, S., Li, R., Lv, C., Xu, W., & Gou, X. (2011). Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications. *Journal of hazardous materials*, 192(2), 730-740.
- [144] Pardeshi, S. K., & Patil, A. B. (2009). Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308(1), 32-40.
- [145] Zheng, X., Li, D., Li, X., Chen, J., Cao, C., Fang, J., & Zheng, Y. (2015). Construction of ZnO/TiO<sub>2</sub> photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 408-415.
- [146] Liu, R., Huang, Y., Xiao, A., & Liu, H. (2010). Preparation and photocatalytic property of mesoporous ZnO/SnO<sub>2</sub> composite nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(1), 103-110.
- [147] 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.
- [148] 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.
- [149] 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.
- [150] Ren, P., Fan, H., & Wang, X. (2012). Electrospun nanofibers of ZnO/BaTiO<sub>3</sub> heterostructures with enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 25, 32-35.
- [151] Li, C., Zhang, X., Dong, W., & Liu, Y. (2012). High photocatalytic activity material based on high-porosity ZnO/CeO<sub>2</sub> nanofibers. *Materials Letters*, 80, 145-147.
- [152] Pei, C. C., & Leung, W. W. F. (2015). Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide and o-xylene by TiO<sub>2</sub>/ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers: Optimization, kinetic modeling and mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 515-525.
- [153] Liu, R., Ye, H., Xiong, X., & Liu, H. (2010). Fabrication of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. *Materials Chemistry and Physics*, 121(3), 432-439.
- [154] Pei, C. C., & Leung, W. W. F. (2013). Photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO<sub>2</sub>/ZnO nanofibers under visible-light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 114, 108-116.