

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE NANORODS DE ÓXIDO DE ZINC
SOBRE NANOPARTÍCULAS DE PLATA”**

-MÉTODO ELECTROQUÍMICO-

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

ALEJANDRO JUNIOR ARANDA AGUIRRE

ASESOR:

HUGO ALARCÓN CAVERO

LIMA – PERÚ

-2016-

AGRADECIMIENTOS...

Cabe recalcar que los agradecimientos son una estimación de lo que uno siente hacia las personas que lo apoyaron hasta lo último en una labor, y cabe destacar en primer lugar a mi familia que con su sacrificio no hubiera podido seguir mis estudios universitarios, a mi asesor el Dr. Hugo Alarcón que me apoyo en todo para que terminara mi trabajo de tesis y con el cual se inició mi labor en la investigación, al Dr. Juan Rodríguez que con su apoyo pude avanzar las etapas de mi tesis, al Dr. Roberto Candal que fue de gran apoyo en mi estadía en Argentina y la cual me dio a entender bastantes cosas en el transcurso de mi estadía, a una señorita muy especial con la cual paso gratos momentos de mi vida , a mi amigos del grupo de investigación al cual pertenezco, con los cuales compartí varios pasajes de mi trabajo de investigación, a mis amigos químicos de otros grupos de investigación que fueron parte del proceso de síntesis de mi trabajo de Tesis, al Proyecto “Síntesis, caracterización de materiales Nanoestructuradas híbridos basados en óxidos semiconductores (TiO₂, ZnO) y materiales carbonosos (nanotubos de carbono, grafeno, oxido de grafeno, oxido de grafeno reducido) y su influencia en procesos recombinatorios de portadores de carga promovidos por la luz” Convenio N° 223-2015-FONDECYT-DE, por el apoyo financiero en la realización de este trabajo, puedo agradecer a más personas pero el papel es corto y el trabajo es arduo, gracias a todos.

PREFACIO

El presente trabajo de investigación se realizó en los laboratorios de los grupos de Investigación de Películas Delgadas y Sol-Gel de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, y en los laboratorios del Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) de la Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires (Argentina).

Con la supervisión de los doctores Hugo Alarcón, Juan Rodríguez en Perú y Roberto Candal en Argentina. La investigación está enmarcada en el área de nanomateriales y películas delgadas, usando como materiales óxido de zinc y plata, realizando caracterización fotoelectroquímicas, morfológicas y algunas propiedades fisicoquímicas, aplicándolas para la degradación de colorantes en soluciones acuosas.

RESUMEN

Se sintetizaron películas de nanorods de ZnO/Ag para fotodegradación de azul de metileno y evaluar el efecto fotocatalítico al variar la cantidad de Ag en la película, las películas se prepararon mediante la combinación de dos métodos : la electrodeposición para la síntesis de las semillas y el baño químico para el crecimiento de los nanorods de ZnO, las muestras fueron caracterizadas por : Espectroscopia Uv-Vis se observó el pico de resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de Ag ubicado a 430 nm y el pico característico del ZnO a 365 nm, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para monitorear el cambio de morfología desde las semillas hasta los nanorods, Voltametría cíclica para observar los picos de óxido-reducción de la Ag en la película y la presencia de la fotocorriente al incidir luz Uv donde se manifestó un gran cambio de corriente en las zonas de potenciales más positivos, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para poder obtener los picos asociados a las vibraciones del enlace Zn-O que se ubican a 582 cm^{-1} , Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) en las cuales se evidenció la presencia de Ag, Difracción de Rayos-X (XRD) para verificar la estructura cristalina en forma de wurtzita de los nanorods de ZnO y su predominio en la cara cristalina (002).

Finalmente las muestras fueron utilizadas como fotocatalizadores en de la degradación del colorante azul de metileno de concentración $20\text{ }\mu\text{M}$, observándose el cambio de concentración debido a la fotodegradación utilizando la espectroscopia Visible tomando como longitud de onda 663.5 nm , encontrándose una buena respuesta del fotocatalizador en las muestras que contienen una relación de tiempos (300s:300s) de electrodeposición en las semillas de Ag/ZnO.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	II
PREFACIO	III
RESUMEN	IV
OBJETIVOS GENERALES	1
OBJETIVOS ESPECIFICOS	2
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO	3
1.1. Nanomateriales	4
1.2. Nanopartículas metálicas	4
1.3. Nanopartículas de plata	5
1.4. Electrodeposición	5
1.4.1. Proceso de Electrodeposición	5
1.4.2. Difusión superficial de los Adiones	7
1.4.3. Formación de caras cristalinas	10
1.4.4. Componentes del Proceso de Electrodeposición	12
1.4.5. Transporte de masa en una celda Electroquímica	14
1.4.6. Electrodeposición de ZnO	16
1.5. Caracterización de nanopartículas metálicas por Espectroscopia UV-Vis.	17
1.6. Plasmones	18
1.7. Resonancia de plasmón superficial	18
1.8. El óxido de zinc	21
1.9. Estructura cristalina de nanorods de ZnO.	21
1.10. Nucleación de los nanorods de ZnO.	22
1.11. Crecimiento de los nanorods de ZnO.	22
1.12. Semiconductor fotocatalítico.	23
1.12.1 Fotodegradación de colorantes artificiales.	26
1.13. Nucleación y crecimiento de partículas en medio líquido	27

1.13.1. Energía libre de Gibbs de una partícula esférica.	27
1.13.2. Nucleación heterogénea	28
1.14. Estado del arte de la investigación en la síntesis de películas de ZnO y sus nanocompositos con otros materiales para su evaluación fotocatalítica en la degradación de colorantes.	29
1.15. Técnicas de Caracterización.	34
1.15.1. Voltametría Cíclica.	34
1.15.2. Cronoamperometría.	36
1.15.3. Espectrofotometría UV-Vis.	37
1.15.3.1. Absorción de la Radiación.	38
1.15.3.2. Métodos de Absorción.	38
1.15.3.3. Ley de Lambert-Beer.	38
1.15.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	39
1.15.5. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).	40
1.15.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	41
1.15.7. Difracción de Rayos X (XRD).	41
CAPÍTULO II: PROCESO EXPERIMENTAL	43
2.1. Materiales, reactivos y equipos.	44
2.2. Método de Electrodeposición de ZnO.	46
2.3. Método de electrodeposición de Ag sobre semillas ZnO.	48
2.4. Método: Crecimiento de Nanorods de ZnO sobre la película de Ag y semillas de ZnO.	50
2.5. Degradación del colorante Azul de Metileno mediante el uso de Películas de ZnO/Ag.	52
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN	54
3.1. Electrodeposición de semillas de ZnO.	55
3.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido de las semillas de ZnO.	59
3.2. Electrodeposición de Películas de Ag.	61

3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido de las Nanopartículas de Ag depositadas.	67
3.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR) de las Películas finales (nanorods).	71
3.3.1. Voltametría Cíclica de las Películas finales (nanorods).	72
3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido de las Películas finales (nanorods).	75
3.3.3. Mediciones Fotoelectroquímicas de las Películas finales.	79
3.3.4. Difracción de Rayos X de las Películas finales.	83
3.4. Degradación Fotocatalítica de Azul de Metileno usando las Películas finales.	84
CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	91
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	107
CAPÍTULO VI: SUGERENCIAS Y MODIFICACIONES FUTURAS	108
CAPÍTULO VII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanorods de ZnO sobre nanopartículas de plata, modificando las propiedades de las películas de ZnO en la fotodegradación de Azul de metileno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Preparar muestras de Nanorods de ZnO con semillas de nanopartículas de Ag/ZnO sobre un sustrato de vidrio conductor de Oxido de estaño dopado con Flúor (FTO).
2. Caracterizar las películas por Voltametría Cíclica, Espectroscopia Infrarroja (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), durante el proceso de crecimiento.
3. Utilizar el efecto fotocatalítico de las películas de ZnO/Ag para fotodegradar el azul de metileno.

CAPÍTULO I
MARCO TEÓRICO

1.1 NANOMATERIALES:

En estos últimos años, la investigación en ciencia y tecnología se ha centrado en la fabricación de estructuras atómicas y materiales a escalas nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), derivando de esto su aplicación en diversos campos de la ciencia iniciándose así un nuevo tema de desarrollo “la nanotecnología”. Esta nueva ciencia multidisciplinaria proporciona productos con nuevas propiedades fisicoquímicas diferentes a las de las moléculas individuales o sólidos de la misma composición. La segunda revisión de la normativa sobre los nanomateriales (Comisión Europea, 2012), define nanomaterial como “un material natural, secundario o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado y en el que el 50% o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 nm y 100 nm”. [1]

1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS:

Debido a que poseen propiedades ópticas (Fig.1), catalíticas y electromagnéticas únicas, las nanopartículas metálicas han sido ampliamente estudiadas. [2] Esas propiedades son producto en gran medida, de la gran área superficial que poseen. Metales como la plata, cobre y paladio han sido empleados para fabricar nanopartículas de diversa formas y tamaños. El procedimiento y las condiciones de síntesis de los nanomateriales influyen directamente en su forma y tamaño. [3]

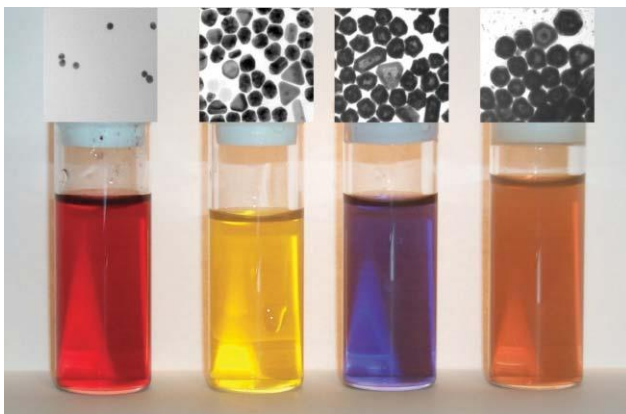


Figura 1.
Nanopartículas
bimetálicas
Au/Ag en forma
de Core - Shell
a diferentes
tamaños. [3]

1.3 NANOPARTÍCULAS DE PLATA:

En los últimos años, la plata ha ganado mucho interés debido a su buena conductividad, estabilidad química y su actividad catalítica y antibacteriana. Su fuerte actividad antimicrobiana es la principal característica para el desarrollo de productos con Ag NPs, actualmente, una amplia categoría de productos se encuentran disponibles en el mercado. En el ámbito médico, existen apósitos para heridas, dispositivos anticonceptivos, instrumental quirúrgico y prótesis óseas, todos ellos recubiertos o integrados con Ag NPs para así evitar el crecimiento bacteriano. [1]

1.4. ELECTRODEPOSICIÓN.

El electrodepósito es el método químico que permite obtener materiales de alta calidad, que en los últimos años han sido estudiados rigurosamente. Este proceso de crecimiento de películas consiste en la formación de un recubrimiento metálico sobre un sustrato que se produce a través de la reducción electroquímica de iones metálicos a partir de un electrolito. La mayoría de las películas obtenidas son muy delgadas y cristalinas. El electrodepósito químico es un método de bajo costo que permite obtener películas delgadas de semiconductores con buenas cualidades físicas y ópticas.[4]

Los primeros estudios de electrodepósitos de metales y aleaciones fueron iniciados por Brenner en 1963, Bockris y Damjanovic 1964, Fleischman y Thirsk 1963, Lownheim 1974, Duffy 1981, Blum y Hogaboon 1949. Actualmente, la técnica de electrodepósito ha sido utilizada para la obtención de diferentes materiales como semiconductores y superconductores, materiales para bioestimulación funcional (Ir_2O_3 , Rb_2O_3 , RuO_2), capas de polímeros, situándose como una herramienta tecnológica para el área de materiales.[4]

1.4.1. PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.

El primer paso en el proceso de depositar es aquel en que un ión cruza la interfase electrificada, es decir, la reacción de transferencia de carga (Fig.2).

El ión plata, se sitúa en la capa externa de Helmholtz (OHP), como se muestra en la Fig. 3, antes de que el ion plata de la disolución pueda pasar a formar parte de la red metálica ha de recibir un electrón y debe perder su molécula de agua de hidratación. En resumen, el depósito del ión plata está constituido por su electronización y deshidratación.

El ión plata se encuentra rodeado por varias moléculas de agua. En este caso el electrón que se encuentra en el electrodo va intentar pasar por efecto túnel al ión plata, pero ha de esperar que durante las constantes deformaciones del complejo ión metálico-agua, la capa de moléculas de agua se separen lo suficiente y el ión metálico se aproxime lo necesario al electrodo para que se cumpla la condición del efecto túnel.^[4]

Cuando los electrones pasan por el efecto túnel hasta los iones hidratados, tienen dos posibles formas, una es que se conviertan en átomos superficiales libres de carga, y por otro lado, en adiones superficiales (átomos parcialmente cargados que aun preservan su capa de solvatación) parcialmente cargados, pero de acuerdo a cálculos de calor de activación, la primera posibilidad (átomos superficiales libres de carga), son tan elevados respecto a los experimentos hechos, que se considera improbable de que se generen.^[4]

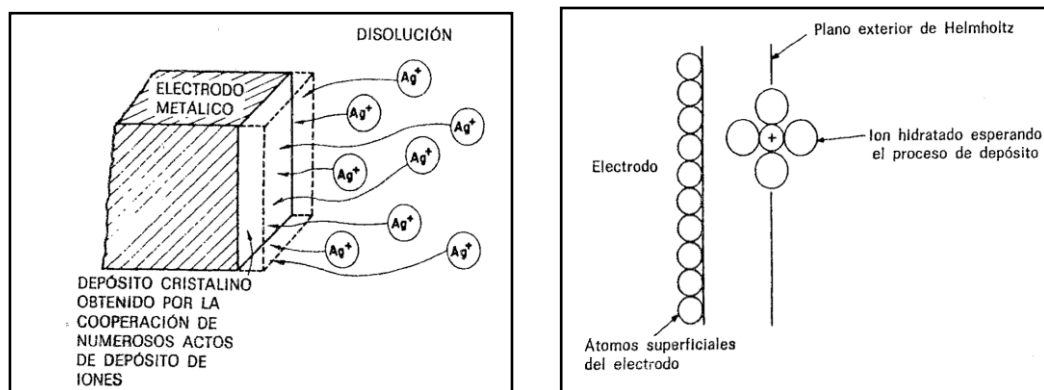


Figura 2.
Formación de un depósito cristalino.^[4]

Figura 3.
Representación de un ión hidratado en el OHP.^[4]

1.4.2. DIFUSIÓN SUPERFICIAL DE LOS ADIONES.

En principio se puede considerar que el electrodo es un monocristal, es decir, un cristal con una red ininterrumpida de átomos que se extienden a lo largo de toda su masa. La superficie de este cristal ideal no es, por necesidad, perfectamente plana. Los planos presentan escalones en su superficie, recodos, huecos en el borde y agujeros (Fig.4).

Entonces un ión se puede situar en cada una de estas diferentes localizaciones; y se encontrará parcialmente en contacto con los iones metálicos del sustrato.^[4]

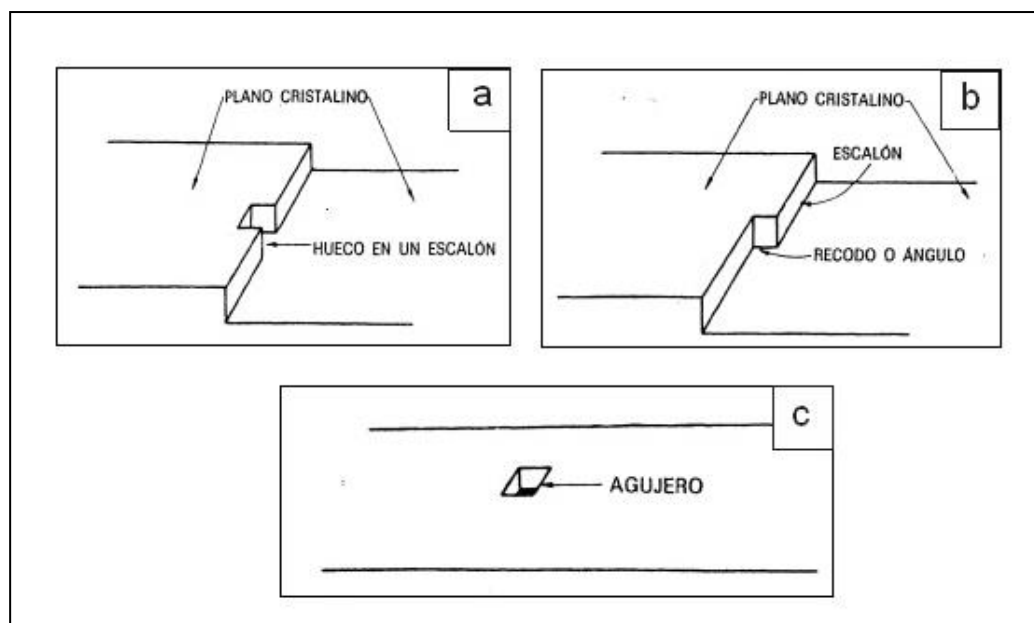


Figura 4. (a, b, c) Diferentes regiones donde se puede localizar un adión en una superficie cristalina. ^[4]

Además el número de moléculas de agua que quedan asociadas al ion metálico en la superficie del electrodo dependen de la localización donde este. El número máximo de moléculas de agua de hidratación con que puede estar asociado un adión es el que corresponde a como el adión se encuentra situado sobre el plano, número que

progresivamente decrece cuando está situado en un escalón, recodo, hueco y agujero como se muestra en la Fig. 5. Por tanto, si un ion se desplaza desde un plano a un escalón, de éste a un ángulo o recodo y finalmente queda envuelto en un agujero, cambia su entorno. Tiende a perder moléculas de agua, y en cada movimiento adquiere un nuevo átomo metálico como vecino. [4]

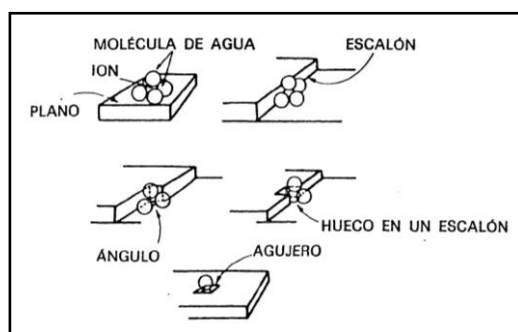


Figura 5. Deshidratación progresiva de un ion hidratado cuando su localización cambia. [4]

Hay dos posibilidades de como el ion hidratado llega a formar parte de la superficie del electrodo, una es que se encuentre directamente con un hueco, y de un solo paso, el ion queda electronizado, pierde su capa de hidratación y penetra en la red cristalina. La otra posibilidad y que está más favorecida energéticamente es que primero el ion hidratado alcance un plano, dos factores favorecen este tipo de salto en comparación con un salto directo a un agujero. En primer lugar, es mucho mayor el número de puntos reticulares que se encuentran sobre un plano que las demás localizaciones, tales como agujeros, recodos y escalones. En segundo lugar, en el proceso de llegada hasta un plano se requiere la distorsión mínima del complejo ion - agua y por ende un cambio mínimo de energía, ver tabla N°1.

Tabla N° 1. Calores de activación calculados para el potencial de carga cero (Kcal.mol^{-1}). [4]

Ion solvatado	Hasta un sitio en el plano	Hasta un punto en un escalón	Hasta un ángulo en un escalón	Hasta una vacante en un escalón	Hasta un agujero
Ag^+	10	21	35	>35	>>35
Cu^{+2}	130	180	>180	>180	>>180

Antes de que se pueda producir el paso del electrón por efecto túnel hasta el ion, los enlaces ion-capta de moléculas de agua han de presentarse en forma activada, siendo el estiramiento y la distorsión, asociados con la activación, Las causas determinantes de la cantidad de energía necesaria para la activación.^[4]

*Cambios min. de hidratación(en un plano) → mínima energía → máx. velocidad
→ Velocidad(transferencia a un plano) >> velocidad de transferencia de electron*

Después de haber alcanzado el plano, el ion se ha convertido en un adión superficial y todavía posee cierta carga y, por tanto, algunas moléculas de agua de hidratación asociada con el mismo. Pose menor carga que la carga iónica total de un ión en disolución; por tanto, debe poseer un número menor de moléculas de agua que la del ion hidratado en una disolución.^[4]

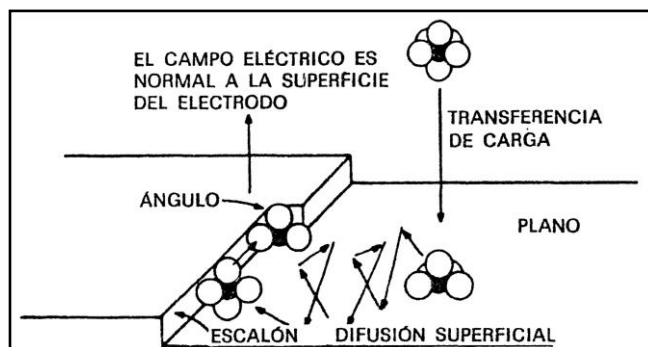


Figura 6. Fases consecutivas que participan en la incorporación de un ion a un ángulo.^[4]

Pero el adión debe moverse sobre la superficie de un escalón donde pierde una molécula de agua más, y después se desplaza a lo largo del escalón hasta un ángulo (perdida de otra molécula de agua) como se observa en la Fig.6. Continúa realizándose un proceso semejante. Siguen perdiéndose moléculas de agua de hidratación que las sustituyen átomos metálicos coordinados, hasta que, finalmente, la serie de acciones terminan cuando este ion, queda incorporado en la red, y ahora es como otro átomo de la red.^[4]

El movimiento del adión sobre la superficie no se debe al campo eléctrico, ya que este es normal a la superficie del electrodo, sino a una difusión al azar, llamada difusión superficial.

En resumen, la electrodeposición es una reacción de múltiples pasos de transferencia de carga seguida de difusión superficial hasta escalones, transferencia desde

puntos del plano hasta puntos del escalón, seguida de difusión a lo largo del escalón hasta un ángulo, y finalmente, de la incorporación al retículo del metal.

Los pasos que controlan la velocidad de electrodeposición son: el parámetro de Difusión Superficial y el de Transferencia de Carga (Fig. 7).

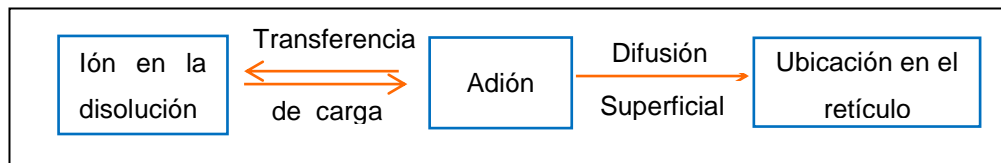


Figura 7. Diagrama esquemática del proceso que intervienen en la incorporación de un ion a una posición reticular. [4]

Cuando se añaden cada vez más adiones a un escalón, este avanza, se está produciendo el electrocrecimiento. Cuanto más adiones se incorporan a un escalón, tanto más este avanza, pero con ello se acerca cada vez más al borde del electrodo, y debería desaparecer un escalón, pero, no se produce eso debido a que la mayoría de cristales crecen con defectos e imperfecciones en cuanto a la forma en que se ordenan los átomos. Estos defectos producen que al depositarse un adión vuelva a formarse esos defectos, y formarse nuevos escalones. [4]

1.4.3. FORMACIÓN DE CARAS CRISTALINAS.

El avance de los escalones sobre la superficie, de las dislocaciones (debido a los defectos) que originan las espirales de crecimientos, de cómo avanza la superficie y ocupa más espacio del que correspondía a la disolución. Esta descripción es demasiado ideal, en la práctica, los electrodepositos no consisten en monocristales de caras suaves decoradas con ocasionales macroespirales. Presentan las formas características de los cristales. Muestran caras y también faltas de uniformidad de varias clases, por ejemplo, la formación de las llamadas dendritas.[4]

Estas caras cristalinas tienen una gran importancia en la cuestión de la electrocristalización debido a que: todas las microestructuras que se han descrito

anteriormente, es decir los escalones, ángulos, etc., están contenidas sobre estas caras, y por ende todos los fenómenos de depósito.

Las velocidades del electrocrecimiento son distintas sobre las diferentes caras, por ejemplo en la electrodeposición de cobre sobre monocristales de cobre, las densidades de corriente de canje aumentan desde la cara (111) a través de la (100) hasta la (110) de acuerdo a la tabla N° 2. Las velocidades de depósito para una sobretensión constante, sobre estos monocristales, crecen en el orden (110)>(100)>(111).

Tabla N° 2. Densidad de corriente de canje y sobretensiones totales del depósito. ^[4]

Cara Cristalográfica	i_0, $A\ cm^{-2}$	Sobretensión de depósito (mV) cuando $i = 10^{-3}\ A\ cm^{-2}$
(110)	2×10^{-3}	-85
(100)	10^{-3}	-125
(111)	4×10^{-4}	-185

Un adión que se deposite sobre los planos (111), (100) ó (110) se encontrará con 3, 4, ó 5 átomos vecinos, respectivamente a los que se enlazarán. Cuanto mayor sea el número de átomos de cualquier plano cristalino contiguo al adión, tanto más fuerte es el enlace y, por consiguiente, más rápido el paso de transferencia de carga. Otro factor que posiblemente afecta al electrocrecimiento en una cara concreta es la función de trabajo que se sabe es diferente en los distintos planos cristalinos. Como la función de trabajo ayuda a determinar la facilidad con que un electrón pasa por efecto túnel hasta el ion que se deposita, tiene influencia sobre la velocidad de las reacciones de transferencia de carga. Esta velocidad de depósito diferencial sobre las distintas caras tiene una consecuencia importante.^[4]

Otro proceso que puede darse en el depósito, es que en las protuberancias se concentra el campo eléctrico (Fig .8) y con ello se produce un crecimiento más rápido. De esta forma, la superficie del electrodo empieza a manifestar suficientes desviaciones del carácter plano

para que empiece a actuar la ley del crecimiento con velocidades diferenciales de las distintas caras cristalinas. [4]

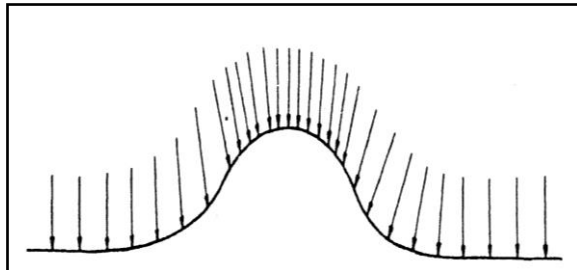


Figura 8. Representación del campo eléctrico concentrado en una protuberancia que origina un crecimiento rápido. [4]

1.4.4. COMPONENTES DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSITO.

a) Electrodos en el proceso de electrodeposición.

- **Electrodo de trabajo (WE):** es el electrodo en donde ocurre la reacción de interés, el electrodo utilizado en este trabajo de investigación es el vidrio conductor (FTO) con una resistencia de $8\Omega/\text{cm}^2$, además es el sustrato donde se lleva la formación del material.
- **Contra-electrodo (CE):** este electrodo puede ser de platino, un material inerte, se utilizó el contra-electrodo de platino (Pt) que actúa como ánodo, de paso.
- **Electrodo de referencia (ER):** su función es la de controlar el potencial entre el sustrato y el contra-electrodo, posee un valor de potencial constante y que es conocido, así se puede determinar que potencial está llevando a cabo el proceso de oxidación o reducción analizado, en este trabajo se utilizó el electrodo de Ag/AgCl (Metrohm).

b) Electrolito.

También llamado baño electrolítico provee los iones para realizar el depósito puede ser acuoso o no acuoso, contiene los precursores adecuados y debe ser eléctricamente conductivo para poder lograr la transferencia de carga.

c) Fuente de alimentación.

Existen dos procesos de electrodeposición los potencioestáticos y los galvanostáticos, en este trabajo se utilizó la fuente de alimentación del sistema potencioestato/galvanostato modelo 263A Princeton Applied Research.

d) Celda electroquímica:

Celda de tres electrodos.

Las celdas de tres electrodos es la configuración más utilizada para estudios electroquímicos, esto es usada especialmente cuando la resistencia de la celda es relativamente alta. Para esta configuración el potencial del electrodo es monitoreado con respecto al potencial de referencia, sin embargo, la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo. Así, el electrodo de referencia se encarga de tener una referencia de intensidad fiable para el control del potencial.

Experimentalmente, la punta del electrodo de referencia es colocada lo más cerca posible (<5 cm) del electrodo de trabajo con el fin de minimizar la resistencia de la disolución y para que no se interfiera con la transferencia de masa de las especies del electrolito. En principio, el electrodo de referencia puede ser de cualquier material electroquímicamente activo que no provoque alteraciones en el electrodo de trabajo y se coloca en un compartimiento separado.

En una celda de tres electrodos la mayoría de la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, disminuyendo la caída de potencial resultante de I (corriente que pasa a través de la celda) $\times R$ (resistencia en la disolución) medida entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, sin eliminarla completamente.

De esta manera la caída $I \times R$ se minimiza y al aplicar un valor preciso para el electrodo de trabajo aplicamos una diferencia de potencial precisa entre los electrodos de referencia y de trabajo, logrando monitorear la diferencia de potencial (V). El circuito eléctrico está diseñado para poseer una alta resistencia de entrada generando una fracción de corriente en la celda electroquímica, como consecuencia del potencial aplicado en el

electrodo de referencia. De esta manera, la corriente mayor esta entre electrodo de trabajo y el contraelectrodo.


La mayor cantidad de corriente se conduce hacia la región entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, la caída $I \times R$ no influye en el potencial V de la celda entre los electrodos de trabajo y de referencia de esta manera la condición $V = E_{WE} - E_{RE} = \Delta E$ es dada para que el proceso se lleve a cabo. [5]

1.4.5. TRANSPORTE DE MASA EN UNA CELDA ELECTROQUÍMICA.

Hay tres maneras diferentes para que se produzca el transporte de masa en una celda electroquímica o una mezcla de los tres:

- a) Migración de movimiento de partículas cargadas bajo un campo eléctrico
- b) Difusión, de especies en movimiento contra un gradiente de concentración
- c) Convección, con el movimiento de especies, inducida por la gradientes de agitación o densidad.

La ecuación de Nernst-Planck se refiere al flujo unidireccional (X) para una especie J para difusión, migración, y convección [6]:

$$J_j(X) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \dots (\text{Ec. 1})$$


Difusión Migración Convección

Dónde: $J_j(x)$ ($\text{mol cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) es un flujo dimensional para la especie j en la distancia x (cm) desde el electrodo. D_j ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$), z_j y C_j ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) son el coeficiente de difusión de la carga y la concentración de la especie j , respectivamente. $V(x)$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) es la velocidad con la que el volumen de un elemento se mueve en la solución. Donde $\frac{\partial C_j(x)}{\partial x}$ es la gradiente de concentración y $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ es la gradiente de potencial a lo largo del eje x . [4]

Los procesos de transporte en una electrodeposición se pueden definir:

- **Difusión:** cuando existe una diferencia de concentración entre dos regiones de una disolución, los iones o moléculas se mueven de la región más concentrada a la más diluida. Este proceso se llama difusión y conduce en definitiva a la desaparición de la diferencia de concentración. La velocidad de difusión es directamente proporcional a la diferencia de concentración. [7]
- **Migración:** el proceso en el cual los iones se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico se llama migración, es la causa primaria de la transferencia de masa en el seno de la disolución en una celda electroquímica. En general, la velocidad a la que migran los iones hacia o desde la superficie del electrodo aumenta a medida que aumenta el potencial del electrodo. Este movimiento de cargas constituye una corriente, que también aumenta con el potencial. [7]
- **Convección:** los reactivos también pueden ir o venir del electrodo por medios mecánicos. En efecto, una convección forzada, por agitación, tendera a disminuir el grosor de la capa de difusión en la superficie del electrodo, y de ese modo a disminuir la polarización por concentración. La convección natural que resulta de diferencia de temperatura o de densidad también contribuye al transporte de especies hacia y desde un electrodo. [7]

1.4.6. ELECTRODEPOSICIÓN DE ZnO.

En el electrodepósito de baño químico en disolución, la reducción de un precursor como las moléculas de oxígeno o iones cloruro bajo calentamiento conducen a la liberación de los iones OH^- que reaccionan con los iones Zinc en solución para la formación de películas delgadas de ZnO.

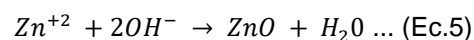
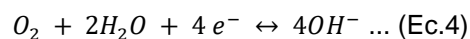
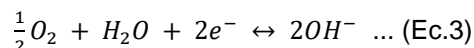
El método más común para formar un exceso de iones hidroxilo se hace posible teniendo en cuenta lo siguiente:

$$K_1 = [\text{Zn}^{+2}][\text{OH}^-]^2 \dots(\text{Ec.2})$$

El electrodepósito de ZnO se lleva a cabo una vez que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico, es decir, cuando el producto iónico supera el producto de solubilidad K_s del ZnO. El exceso de especies solubles es entonces precipitado con el producto iónico $K_1 > K_s$ en equilibrio.

Mediante la reducción de un precursor de oxígeno, como gas oxígeno, iones OH^- , nitrato o peróxido se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones generales:

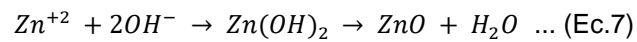
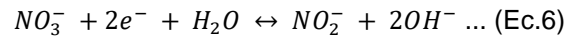
- a) En una disolución en medio acuoso con oxígeno, las capas de ZnO se obtienen a través de una serie de reacciones diferentes:



La reacción de depósito es irreversible e implica un paso intermedio que corresponde a la formación de iones hidroxilo y reducción del oxígeno. La reducción electroquímica de oxígeno se produce por la ecuación anterior.

La generación de iones hidroxilo conlleva a un incremento del pH en el área más cercana al cátodo. Los iones Zn^{+2} y los iones OH^- reaccionan entre sí, dando lugar a la precipitación del ZnO permitiendo el crecimiento del ZnO bajo condiciones de cuasi-equilibrio sobre la superficie del cátodo. Explicando la obtención de una alta calidad en el cristal.

- b) Así mismo, para una disolución en medio acuoso que utiliza nitrógeno como precursor se obtiene las siguientes reacciones:



El mecanismo de electrodeposición para el ZnO puede ser descrito en las reacciones anteriores. La reducción del nitrato en iones nitrito genera iones hidroxilo en el cátodo. Los iones de Zinc precipitan con los iones hidroxilo y son deshidratados en ZnO. [8]

1.5 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

La espectroscopia UV-Vis es una técnica ampliamente utilizada en el área de los nanomateriales, ya que permite saber si el proceso de síntesis ha concluido con la formación de nanopartículas. Por ejemplo, la aparición de un pico de absorción alrededor de los 400 nm es un indicativo de la presencia de nanopartículas de plata. [9]

Los materiales a nivel nanométrico presentan propiedades ópticas que difieren grandemente de sus contrapartes a nivel macroscópico. [10]

Los espectros de absorción óptica de nanopartículas metálicas son denominados como resonancia de plasmón superficial [11]. La posición y la forma del pico de absorción dependen principalmente de factores como el tamaño, la forma y la polidispersidad de las partículas, el medio circundante y las sustancias adsorbidas en sus superficies. [12]

El pico de absorción tiende a ubicarse hacia longitudes de onda mayores, a medida que el tamaño de la partícula aumenta [13]. Además la agregación de las nanopartículas provoca una disminución en la intensidad del pico, y la aparición de "hombros" en longitudes de onda mayores [9]. Por otra parte, el número de picos de resonancia disminuye con el incremento de la simetría de la partícula [14]. De acuerdo con la teoría de Mie, solo una banda simple de resonancia de plasmón superficial se presenta en espectros de absorción de nanopartículas esféricas, mientras que en partículas

anisotrópicas (los fenómenos superficiales depende de la dirección en donde se examine) se pueden presentar dos o más bandas, dependiendo de la forma de las partículas. [11]

1.6 PLASMONES.

El plasmón es una cuasi-partícula resultante de la cuantización de las oscilaciones del plasma, solo fotones y fonones son cuantizaciones de las ondas de luz y sonido, respectivamente. Por lo tanto, los plasmones son oscilaciones colectivas de la densidad de la nube de los electrones libres, frecuentemente a frecuencia ópticas. [15]

Los metales pueden ser considerados como un plasma confinado de iones positivos (constituidos de núcleos y electrones cercanos del núcleo los cuales son relativamente estáticos) y electrones de conducción (libres y en movimiento). En estado neutral, la nube de iones con carga positiva y la nube de electrones con carga negativa se traslapan entre sí. Por una distorsión externa, por ejemplo, radiación de electrones o radiación electromagnética, la carga de la nube es distorsionada y los electrones pierden su posición de equilibrio. Si la densidad de electrones en una región incrementa estos mismos se repelen y tienden a retornar a su posición original de equilibrio. Al momento de que los electrones tratan de recuperar su posición de equilibrio, estos adquieren energía cinética y en vez de lograr la configuración de equilibrio, estos oscilan hacia atrás y hacia adelante. La oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción en metales en estado de excitación con la radiación electromagnética es conocida como plasmones.

Los plasmones dan origen a una fuerte banda de absorción en el rango visible del espectro electromagnético. En pocas palabras, el origen de esta banda, conocida como banda de resonancia del plasmón, es atribuida a la resonancia entre las oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción y la radiación incidente. [16]

1.7 RESONANCIA DE PLASMÓN SUPERFICIAL.

Las resonancias plasmónicas se definen como excitaciones colectivas de los electrones cuasi-libres presentes en los metales. Dichas resonancias se pueden clasificar en resonancias plasmónicas superficiales, que aparecen al iluminar una superficie metálica,

y resonancias plasmónicas superficiales localizadas (LSPR), que se producen cuando sobre una nanopartícula metálica se incide con una longitud de onda resonante, provocando una oscilación colectiva de los electrones libres del metal con máxima amplitud. Estas excitaciones han sido retratadas teóricamente tanto de forma clásica (Teoría de Mie) como de forma cuántica. Debe tenerse en cuenta que las descripciones clásicas fallan cuando se trata de partículas lo suficientemente pequeñas (menores de 10 nm de diámetro), donde el confinamiento de los electrones libres da lugar a efectos cuánticos. [17]

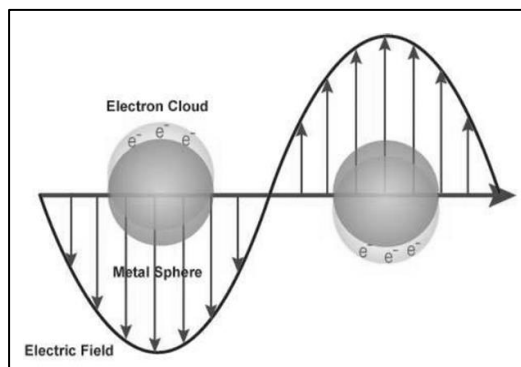


Figura 9. Oscilación del campo eléctrico de una partícula metálica pequeña respecto a la longitud de onda incidente (comportamiento dipolar). [17]

Dicha resonancia se crea cuando el campo electromagnético incidente excita a la partícula metálica de tal forma que los electrones del metal oscilan con la misma frecuencia que tiene el campo incidente (Fig.9). Las resonancias plasmónicas superficiales localizadas generan campos confinados en las cercanías de la partícula, es decir campos muy bien localizados. [18]

Hay una frecuencia límite en la cual los electrones pueden responder. Si las fluctuaciones son demasiadas rápidas, los electrones ya no podrán responder. Este límite es llamado la frecuencia del plasmón, límite en el cual las interacciones electrón - plasma dan origen a la absorción de la energía del fotón.

A esta frecuencia de resonancia, la radiación incidente es absorbida por la nanoestructura. Algunos de estos fotones serán liberados con la misma frecuencia en todas las direcciones, a este proceso se le conoce como dispersión. Al mismo tiempo algunos de estos fotones serán convertidos en fonones o vibraciones de la red, a este proceso se le conoce como absorción, este proceso se observa en la Fig. 10. [16]

Pero hay un pequeño lazo entre estos dos que se llama Coeficiente de extinción que conlleva a la suma de los dos anteriores.^[19]

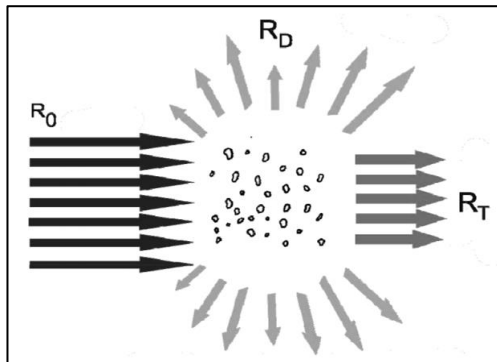


Figura 10. Representación de la extinción de la radiación electromagnética incidente (R_0). La extinción es la suma de la absorción y la dispersión (R_D).^[19]

Para nanopartículas esféricas se puede calcular el coeficiente de extinción a partir de la teoría de Míe:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \times \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \dots (\text{Ec.8})$$

La condición para que se presente el máximo de resonancia es que

$$\epsilon_1 = -2 \epsilon_m \dots (\text{Ec.9})^{[20]}$$

Pero esta ecuación se puede aplicar solo si se cumple:

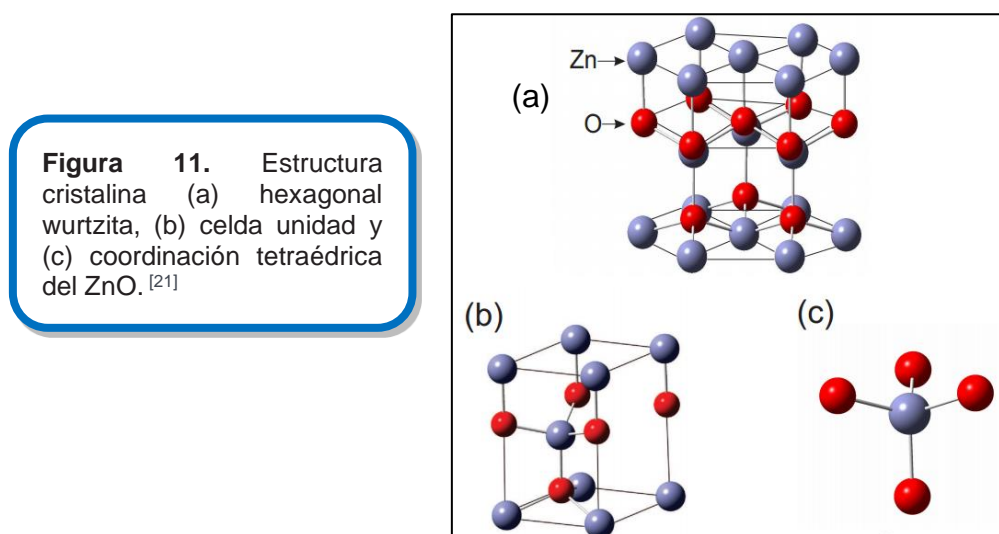
$$\frac{2\pi\epsilon_d^{1/2}}{\lambda} R \ll 1$$

En donde R es el radio de la nanopartícula y ϵ_d la permitividad del medio circundante. De la cual se puede obtener una relación muy pequeña del radio de la partícula con respecto a la longitud de onda incidente.

Si la frecuencia de la radiación a la que se obtiene dicha condición (máximo de resonancia) afecta a la parte visible del espectro electromagnético, la disolución de las nanopartículas tendrá algún color. Además, dicho color dependerá del entorno local inmediato de la nanopartícula si ello afecta al valor de ϵ_d , lo que significa que la naturaleza y composición de la doble capa eléctrica alrededor de las NPs o el índice de refracción de medio líquido pueden tener una gran influencia, así como, finalmente, de la densidad de electrones y la naturaleza del metal, puesto que ambos afectan mucho a la frecuencia del plasmón del seno del metal.^[19]

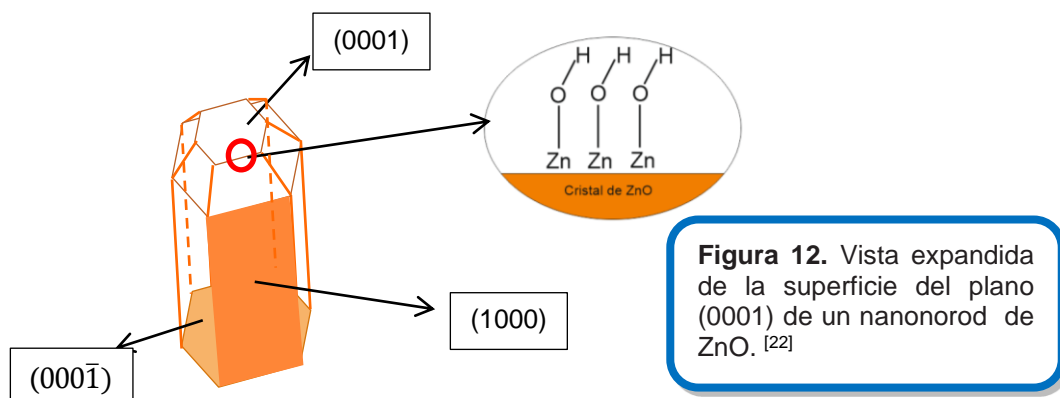
1.8. EL ÓXIDO DE ZINC.

El ZnO, es un semiconductor intrínseco de tipo n, tiene un band gap (3,4 eV) del grupo II y VI de semiconductores, tiene una estable estructura tipo wurtzita con parámetros reticulares promedio de $a = 0,325 \text{ nm}$ y $c = 0,521 \text{ nm}$. Ha atraído en investigación por sus propiedades únicas y aplicaciones versátiles en dispositivos electrónicos transparentes, emisores de luz UV, dispositivos piezoeléctricos, sensores químicos y electrónica de espines, y filmes invisibles de transistores. [21]



1.9 ESTRUCTURA CRISTALINA DE NANORODS DE ÓXIDO DE ZINC.

Nanorods de ZnO consiste de un plano no polar (1000) con simetría C_{6v} , un plano polar basal de oxígeno ($000\bar{1}$), y una cara polar superior (0001) que consiste en Zinc tetraédrico con un ligando OH terminal. [22]



La cara no polar (1000) de baja simetría es la más estable, mientras que las caras polares son meta estable (Fig. 12). Las velocidades de crecimiento bajo condiciones hidrotérmicas son $V_{(0001)} > V_{(000\bar{1})} > V_{(1000)}$. Bajo estas condiciones, la morfología más estable del nanorod es hexagonal con la elongación del cristal en el eje c.

Se requiere dos procesos para la cristalización de los nanorods de ZnO en una solución supersaturada: Nucleación y crecimiento cristalino de nanorods de ZnO. [23]

1.10 NUCLEACIÓN DE LOS NANORODS DE ZnO.

La nucleación es un factor crítico en este método puesto que los nanorods crecen solamente en los sustratos previamente recubiertos con ZnO. Desde este punto de vista, los sustratos recubiertos con ZnO proveen de semillas de las cuales los nanorods aparecen como una continuación del grano del sustrato. [22]

1.11 CRECIMIENTO DE LOS NANORODS DE ZnO.

Para el crecimiento cristalino de los nanorods de ZnO se requiere la supersaturación de la solución de crecimiento. En la figura 13 se muestra un diagrama de estabilidad de fase de equilibrio entre varias especies acuosas de Zinc y ZnO sólido. En este caso, se encuentra una pequeña región meta estable que produce columnas de ZnO sin precipitación de otras especies de Zinc.

Las condiciones dentro de la línea azul favorece la precipitación de ZnO. El ZnO(s) se forma por encima del pH 9. [24]

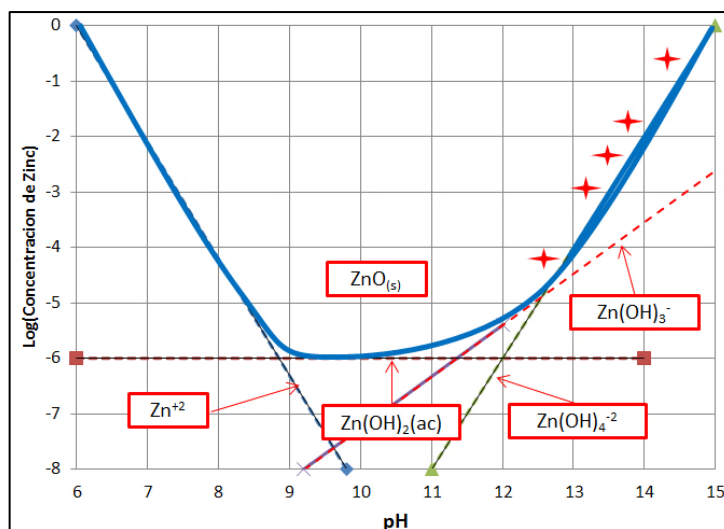


Figura 13. Diagrama de estabilidad de fase para ZnO(s) a 25 °C. Las líneas punteadas representan el equilibrio entre las especies de Zinc y el ZnO(s). [24]

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

Con esta técnica, el método de limpieza del sustrato no tiene un efecto notable en la uniformidad de los nanorods. El alto pH de la solución de $Zn(NO_3)_2$ y NaOH aparentemente es suficiente para preparar estos nuevos materiales de una manera reproducible.^[24]

1.12 SEMICONDUCTOR FOTOCATALÍTICO:

La fotocatalisis heterogénea es ampliamente basada en materiales semiconductores incluyendo óxidos metálicos y calcogenoides. Estos semiconductores tienen un band gap (E_g) que está definido como la diferencia energética entre el ultimo nivel de la banda de valencia (VB) y el primer nivel de la banda de Conducción (CB) como se muestra en la Fig. 14. Las energías de band gap están en electronvolts (eV) abarcando desde el UV (band gap largo) hasta el IR (band gap pequeño).^[25]

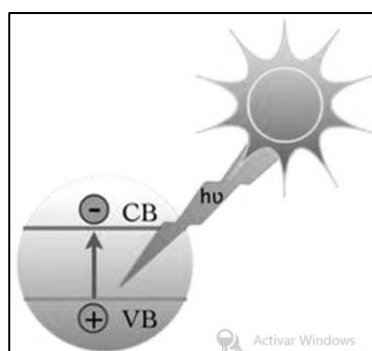


Figura 14. Representación de la formación de un excitón debido a la absorción de la luz. ^[25]

En la tabla N° 3 se muestra una lista de materiales semiconductores y su correspondiente band gaps. Convirtiendo la energía del band gap de eV a nm hacen que esto aparezca como una porción del espectro Solar esto envuelve tan bien los colores de estos materiales. Por ejemplo, TiO_2 es claramente blanco, CdS es amarillo, y el CuO es negro.

Tabla N° 3. Semiconductores Asociados con su band gap. [25]

Semiconductor	Band Gap (eV)	Longitud de onda que absorbe (nm)
TiO ₂	3.2	387
ZnO	3.4	365
SnO ₂	3.8	326
Fe ₂ O ₃	2.1	590
WO ₃	2.6	477
MnO ₂	1.3	954
CeO ₂	3.2	387
CuO	1.2	1033
V ₂ O ₅	2.8	443
CdS	2.4	516
PbS	0.41	3024
ZnS	3.7	335
CuS	2.2	564
Ag ₂ S	1.0	1240

También la Figura N° 14 muestra como la absorción de un fotón de energía es más grande que el band gap, entonces será promovido un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción dejando un hueco.

Este par electrón hueco también conocido como excitón puede migrar hacia la superficie donde el electrón puede ser transferido hacia un aceptor molecular y el hueco hacia un donador como muestra la Fig.15

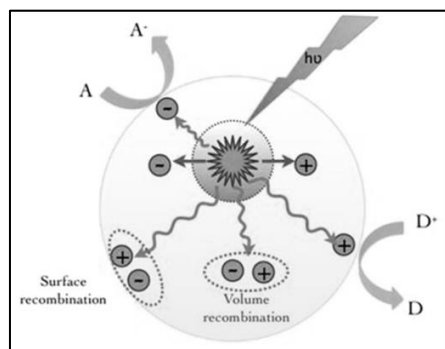


Figura 15. Representación de los eventos fotoquímico debido a la absorción de la luz. [25]

Los portadores de carga generalmente resultan en la química de radicales libres, donde los agujeros reaccionan con agua y superficie de los grupos titanol (en el caso del óxido de Titanio) para formar radicales hidroxilo y los electrones en el CB puede ser capturada por O₂ formando superóxido y peróxidos. También es posible tener al oxígeno de forma singlete. Estos productos son conocidos colectivamente como especies reactivas del oxígeno (ROS). La aplicación de ROS está en la remediación ambiental, incluyendo la conversión de compuestos orgánicos recalcitrantes a CO₂ o benignas moléculas, siendo una de las principales áreas de investigación de fotocatalisis con nanopartículas. La División de agua, reducción del CO₂ y la terapia fotodinámica están creciendo para las áreas de nanopartículas catalizadoras.

El óxido de Zinc (ZnO) tiene una gran atención debido a sus propiedades fotoquímicas. El ZnO tiene un band gap que es ligeramente más grande que el del TiO₂. Sin embargo, hay algunas similitudes en la actividad fotocatalítica comparada con la del TiO₂. Algunos estudios han reportado que el ZnO exhibe mejor eficiencia que el TiO₂ para la degradación fotocatalítica de colorantes.

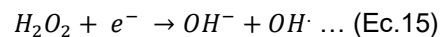
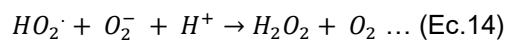
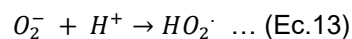
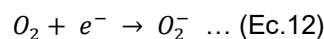
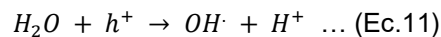
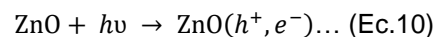
Los nanomateriales de ZnO los caracterizan por tener una gran relación de área por volumen, una alta absorción en el UV, larga vida útil, y ha sido extensamente usado como un catalizador. Las nanopartículas de Óxido de Zinc pueden ser sintetizadas por varios métodos: el proceso sol-gel, precipitación homogénea, molienda mecánica, síntesis organometálica, síntesis de microonda, y la síntesis mecanoquímica. La técnica hidrotermal es popular y envuelve una baja temperatura de proceso y un fácil control del tamaño de partícula. Este método tiene varias ventajas sobre otros procesos de crecimiento incluyendo el uso de equipamiento simple, el crecimiento de catálisis libre, bajos costes, amigablemente al ambiente, y es menos peligroso. La Morfología y tamaño de la partícula puede ser controlada por ajuste de la temperatura de la reacción, tiempo, y concentración del precursor. [24]

1.12.1 FOTODEGRADACION DE COLORANTES ARTIFICIALES.

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

1. Cuando la energía ($h\nu$) del fotón de luz es mayor al “band gap” (E_g) del semiconductor, un e^- es excitado hacia la banda de conducción (CB) y que simultáneamente genera huecos en la banda de valencia (VB).
2. Los electrones fotoexcitados y los huecos pueden ser atrapados por el oxígeno de la solución e hidroxilos superficiales, respectivamente para producir radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), lo cual son conocidos como especies oxidantes primarios.
3. Los radicales hidroxilos comúnmente mineralizan las sustancias orgánicas.^[26]

Donde encontramos las siguientes reacciones que se producen en la superficie del semiconductor^[27]:

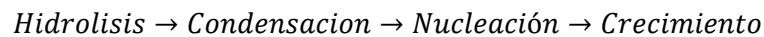


Entre los productos de oxidación, se pueden llegar a tener hasta CO_2 Y H_2O como productos finales, siempre y cuando la oxidación sea muy fuerte.

1.13 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PARTÍCULAS EN MEDIO

LÍQUIDO:

La formación de partículas puede ser descrita como un proceso de nucleación y crecimiento, de acuerdo a la siguiente secuencia:



En el proceso entre la condensación y la nucleación se muestra la existencia de una solubilidad límite para cada complejo químico formado por la hidrolisis y condensación, lo cual depende de muchos parámetros como lo son el pH y la concentración del soluto. Cuando la concentración de un complejo le excede a su límite de solubilidad, ocurre la precipitación (formación de sólidos).

La formación de partículas sólidas de una solución precursora esencialmente envuelve el proceso de nucleación y crecimiento. [28]

1.13.1 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE UNA PARTÍCULA ESFÉRICA:

En el proceso de transformación de fase por nucleación y crecimiento, la energía libre total (ΔG_r) para formar una partícula esférica con un radio “r” comprende la contribución G_s para crear la superficie de la partícula y de una contribución ΔG_{int} la cual es debido a la transformación interna de la partícula:

$$\Delta G_r = G_s + \Delta G_{int} \dots(\text{Ec.17})$$

La contribución debida a la superficie es positiva, y depende de la energía de superficie “ γ ” de la partícula:

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma > 0 \dots(\text{Ec.18})$$

La contribución debida a la transformación de la fase interna en la partícula es negativa y ello depende en la diferencia de ΔG_v , entre la energía libre por unidad de volumen de la nueva fase β y la vieja fase α :

$$\Delta G_{int} = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_\beta - G_\alpha) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v < 0 \dots(\text{Ec.19})$$

El cambio de la energía libre ΔG_r para formar la partícula depende de “r”, al inicio, cuando r es muy pequeño, la contribución de la superficie domina, tal que el cambio de energía libre es $\Delta G_r > 0$ lo cual no es un estado termodinámicamente favorable, sin embargo luego de un valor crítico de r, $r = r_c$, la contribución de la transformación de la fase interna inicia su dominio, tal que se inicia un estado termodinámicamente estable. El valor de r_c para el cual ΔG_r llega a su máximo, es dado por:

$$\frac{d \Delta G_r}{dr} = 0 \dots (\text{Ec. 20})$$

Esto es $r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$, entonces se produce dos términos a partir de este valor:

$$r < r_c \rightarrow \text{Nucleación}$$

$$r_c < r \rightarrow \text{Crecimiento}$$

1.13.2 NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA:

Algunas superficies extrañas modifican la superficie y la velocidad de cambio de volumen en los núcleos. En esta nucleación heterogénea ΔG_c (la energía debida al efecto del tamaño de la partícula) puede ser reemplazada por:

$$\Delta G_{(CH)} = \Delta G_c \cdot f(\theta) \dots (\text{Ec.21})$$

Donde θ es el ángulo de contacto en el equilibrio entre los núcleos y la superficie extraña, además $f(\theta)$ es una función de θ el cual depende en la geometría de la superficie. Para una superficie extraña planar:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \dots (\text{Ec. 22})$$

En este caso, la velocidad de la nucleación por unidad de área de superficie extraña I_s es:

$$I_s \approx n_s^0 \cdot n_0 \cdot e^{\frac{-\Delta G^*}{kT}} \cdot e^{\frac{-\Delta G_{(CH)}}{kT}}$$

Donde n_s^0 es el número de moléculas la cual está en contacto con una unidad extraña y ΔG^* es la energía de activación por difusión/átomo. [28]

1.14 ESTADO DEL ARTE DE LA INVESTIGACIÓN EN LA SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE ZnO Y SUS NANOCOMPOSITOS CON OTROS MATERIALES PARA SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES.

La síntesis de películas se ha desarrollado en los últimos años como dispositivos optoelectrónicos [29], fotovoltaicos [30] y en la purificación de agua [31,32].

La mayoría de estas películas son a base de óxidos metálicos [33] los cuales se hacen un crecimiento sobre sustrato conductores (blendas de silicio [27], vidrios con capas conductores de FTO (Fluor Tin Oxide) [34] ó ITO (Indio Tin Oxide)) o aislantes (vidrios en forma de “slides”) [35], dentro de los cuales sobresalen las películas a base de TiO₂ y ZnO, que tienen un band gap de 3.18 eV [30] y 3.37 e.V [36] respectivamente, que absorben la radiación Uv-A (muy cercano al visible) que lo hacen interesante desde el punto fotovoltaico, debido a que dopándolo o sensibilizándolos con materiales que absorban la región visible del espectro, aumentan su rango de trabajo.

El desarrollo de películas de ZnO se ha diversificado mucho debido a que se puede modificar su estructura acorde al método de síntesis, los cuales en su mayoría no tienen procesos muy complejos, a comparación del TiO₂, se han trabajado en muchos métodos de síntesis para mejorar algunas de sus propiedades entre los cuales encontramos:

➤ **Método de Sol-Gel**

Este método emplea sales precursoras del metal haciéndolos reaccionar con un medio alcohólico, agua y a veces un medio basificante, los cuales provocan la condensación en formas de polímeros sobre los sustratos a usar, estudios realizados en este método de síntesis para películas de ZnO, encontramos que en su gran mayoría utilizan como sal precursora el acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) [33,27,36,37], por ser una especie que contiene el anión acetato que fácilmente se puede enlazar con el medio alcohólico y otras especies orgánicas con las que se pueda sintetizar, trabajando con especies derivadas de

aminas(etanolaminas) [33,27,36] como basicante y un medio polimerizante como el PVA(Polivinilalcohol) [37] ó etilenglicol [33]. Pero este método no solo consiste en preparar el gel, hay una segunda parte, que consiste en adherir este gel sobre los sustratos (vidrio en forma de “slide” [36,33] ,oleas de silicio [27,37] entre otras) en la cual se otras dos técnicas secundarias que son el dip-coating (inmersión del sustrato) [36,33] y el spin-coating (rotación del sustrato) [27,37] en las cuales recién se depositan las películas y se elimina gran parte del solvente, para después hacer tratamientos térmicos.

➤ **Baño Químico**

Este método emplea sustratos ya recubiertas con una película muy delgada del material a sintetizar llamadas “semillas”, que mayormente son hechas a partir del método sol-gel [26,38], esto debido a que se trata de conseguir diferentes morfologías al hacer crecer el material sobre estos sustratos, mayormente se trabaja en solución acuosa , con dos sales principales de zinc: el nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) [38] y el acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) [26] y un medio basicante(derivados de aminas o hidróxidos) que a la vez modifica la forma de crecimiento de estas películas, este método incluye un tiempo de deposición a un rango de temperatura entre 70 °C y 90 °C , los cuales provocan el crecimiento sobre las semillas.

Un derivado de este método es el que se utiliza un autoclave de acero inoxidable con recubierta de teflón como el medio de crecimiento, en la cual frecuentemente se trabaja con nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) [39] y se aumenta la presión y la temperatura para provocar un crecimiento controlado de la película.

➤ **Electrodeposición.**

Este método se ha venido desarrollando en los últimos tiempos debido a que son de bajos costos^[34] y se pueden modificar variables en la síntesis que pueden modificar su forma de crecimiento, además de no requerir altas temperaturas como en otros métodos [40] ,la temática en este método es poder reducir especies que produzcan –OH en la superficie

del electrodo los cuales reaccionaran con los iones Zn^{+2} de la solución, este electrodo en su gran mayoría son de vidrios recubiertos con capas conductoras de FTO^[34,40] ó ITO, los cuales permiten el paso de corriente sobre la superficie del vidrio, donde el potencial aplicado en estos electrodos son los que provocan la deposición de estas películas finas, que dependiendo al tiempo expuesto pueden ampliar el grosor de la película, mayormente se trabaja a temperaturas de 60-80 °C ^[34,40] y con sales como $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ^[34] ó $ZnCl_2$ ^[40].

Existen otros métodos mucho más complejos y con costos elevados que se ha venido realizando para poder sintetizar y modificar estructuras de las películas delgadas de ZnO como por ejemplo: El magnetron sputtering ^[41], el spray pirolisis^[42] ó el MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapour Deposition)^[43], que te producen una mejor adhesión pero con costes de producción muy elevados.

Después de hacer mejoras en las estructuras del ZnO, se ha venido desarrollando materiales híbridos donde se combinan el ZnO con materiales semiconductores tipo P como el CuO ^[44] para evitar la recombinación, o con iones metálicos como el Ni^[36], Fe^[45], Co^[46] que en su mayoría se utiliza para mejorar sus propiedades ferromagnéticas y ampliar el rango de absorción del espectro solar, y prácticamente son utilizados como dopantes del material, se han encontrado recientes estudios de como las nanopartículas metálicas mejoran las propiedades semiconductoras de las películas de ZnO, debido a la presencia de la resonancia de plasmón superficial que provoca la absorción de una región del espectro visible de la luz solar, dependiendo del tamaño y del tipo de metal.

Se han realizado estudios de como adherir nanopartículas de Ag en las películas de ZnO por que se han demostrado que ayuda a disminuir la fotocorrosión del material ^[39], es un buen sumidero de electrones ^[26] evita la recombinación^[47] y mejorar la adsorción de O_2 en solución acuosa^[47], de los cuales se puede describir que en su gran mayoría adhiere la nanopartícula de Ag sobre la superficie de la película de ZnO mediante reducción

fotocatalítica ^[26,47,48] de Ag a partir de una sal precursora, o también mediante una descomposición térmica de la sal sobre la superficie de la película ^[39].

La adhesión de nanopartículas de Ag en las películas de ZnO favorecen las aplicaciones en tratamientos de aguas, debido a que provocan una mejora en la fotodegradación de material orgánico en medios acuosos. Se están realizando investigaciones usando como réplica de estos contaminantes orgánicos, colorantes orgánicos, que por su gran estabilidad química en soluciones acuosas son difíciles de degradar, entre los cuales podemos tener el Azul de Metileno ^[26,39,48], Rodamina B, Cristal de violeta^[47], y que han demostrado ser buenas referencias al momento de la fotocatalisis con las películas delgadas.

Pocos trabajos se han realizado usando las nanopartículas de Ag como soporte en el crecimiento de las películas de ZnO por lo que las investigaciones en ese campo están abriendo caminos en el desarrollo de estos materiales ,como se observa en la tabla N° 4.

Tabla Nº 4. Cuadro Resumen de referencia de las últimas investigaciones realizadas

Nº de Refer.	Autores	Año	Método de Síntesis	Aplicación	Tipo de material sintetizado
[49]	Li, W. <i>et al.</i>	(2015)	Magnetron Sputtering	Variación en el Ferromagnetismo	Película Delgada
[50]	Jayram, N. D. <i>et al.</i>	(2015)	Evaporación Termal	Mejoramiento de la Dispersión Raman sobre superficie (SERS)	Película Delgada
[51]	Faisal, M. <i>et al.</i>	(2015)	Sol-Gel (Spin Coating)	Aumento de la eficiencia Fotónica (Fotodegradación de Azul de Metileno)	Película Delgada
[52]	Ho Kim, J. <i>et al.</i>	(2015)	RF Magnetron Sputtering	Dispositivos Fotónicos Orgánicos (Películas Flexibles)	Película delgada
[53]	Inamdar, S. I. & Rajpure, K. Y.	(2014)	Spray Pirólisis	Fotodetector de Radiación UV	Película Delgada
[54]	Shaikh, S. K. <i>et al.</i>	(2016)	Baño Químico	Fotodetector de UV.	Película Delgada
[55]	Karyaoui, M. <i>et al.</i>	(2015)	Spray Químico	Disminución del Band Gap del ZnO	Película Delgada
[56]	Dongale, T. D. <i>et al.</i>	(2015)	Dip Coating Baño Termal	Desarrollo de un Memristor	Película Delgada
[57]	U, S. P., Mishra, S. K. & Gupta, B. D.	(2014)	Evaporación Termal	Sensor de gas Cloro	Película Delgada en fibra óptica
[58]	Dehimi, M. <i>et al.</i>	(2015)	Sol Gel (Dip Coating)	Efectos sobre la óptica de las películas (guía de ondas ópticas)	Película Delgada
[59]	Sutanto, H. <i>et al.</i>	(2016)	Spray Pirólisis	Fotodegradación de Azul de Metileno	Película Delgada
[60]	Sarkar, A. <i>et al.</i>	(2016)	Evaporación Termal Spin Coating	Aumento de la Fotocorriente	Película Delgada
[61]	Kim, A., Won, Y., Woo, K., Kim, C. H. & Moon, J.	(2013)	Sputering	Electrodo para una celda solar	Película Delgada
[62]	Lee, J. W., Kim, Y. H. & Park, C. W.	(2014)	DC Magnetron Sputtering	Material Alternativo para el ITO	Película Delgada

1.15. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Se realizaron 7 técnicas de caracterización mediante las cuales se caracterizaron todos los pasos de la síntesis y aplicación de las películas, y son:

1.15.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

La voltamperometría cíclica es probablemente la técnica electroanalítica más eficiente y versátil para el estudio mecanísticos de las reacciones electrónicas y suele ser el primer ensayo que se lleva a cabo en un estudio electroquímico. Constituye una extensión lógica de la voltamperometría de barrido lineal, realizándose una inversión en el sentido del barrido de potencial. De este modo, se aplica al electrodo indicador una señal de excitación triangular, en la que el potencial se barre linealmente desde un valor inicial E_1 hasta alcanzar un valor E_λ potencial de inversión, al cual se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final E_f . Como es obvio, hasta alcanzar el potencial de inversión, la rampa de potencial es la característica de la voltamperometría de barrido lineal que se ha visto en el apartado anterior.^[63]

Aunque el barrido de potencial frecuentemente se termina al final del primer ciclo (E_f), puede continuarse realizando ciclos sucesivos, lo que justifica que se la llame “Voltamperometría cíclica”. Por otra parte, si bien es posible utilizar una velocidad de barrido diferente en el barrido inverso, no suele emplearse, y en este apartado se considerará solo el caso de una onda triangular simétrica.

Para obtener un voltamperograma cíclico, se mide la corriente que pasa por el electrodo indicador en una disolución sin agitar durante el barrido de potencial.

De esta manera, la voltamperometría cíclica es capaz de generar rápidamente una nueva especie durante el barrido directo y a continuación probar su existencia en el barrido inverso.

Los parámetros de interés en voltamperometría cíclica son las magnitudes de las corrientes de pico i_{pa} e i_{pc} o, mejor aún, su relación, i_{pa}/i_{pc} , y la separación entre los potenciales de pico, $E_{pa} - E_{pc}$. La medida de las intensidades de pico implica la

extrapolación de una línea base que se suele tomar como las corrientes existentes antes de que el pico comience a desarrollarse en cada uno de los barridos.

Un sistema reversible con un producto de la reacción electroquímica estable puede identificarse por voltamperometría cíclica midiendo la diferencia entre E_{pa} y E_{pc} . En este caso, a 25° C,

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV \dots (Ec.23)$$

Donde n es el número de electrones transferidos, E_{pa} y E_{pc} son los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente, medidos en mV.

Esta separación de $59/n$ mV para ΔE_p es independiente de la velocidad de barrido de potencial para un par nernstiano, si bien es ligeramente dependiente del potencial de inversión E_λ , cuando se lleva a cabo un ciclo repetido y se alcanza un comportamiento estacionario, $\Delta E_p = \frac{58}{n} mV$ a 25 ° C (Fig.16 y17).^[63]

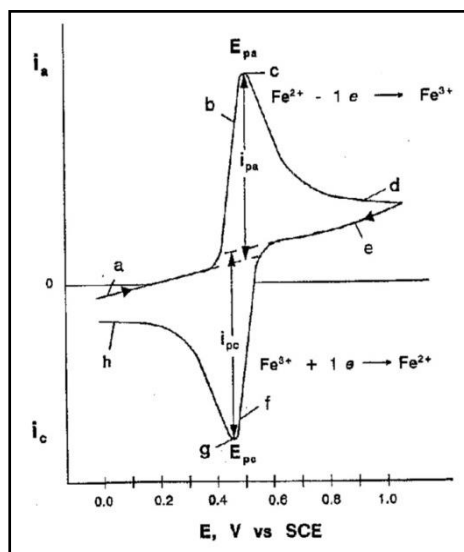


Figura 16. Voltamperograma cíclico de Fe^{+2} en medio H_2SO_4 1M. ^[63]

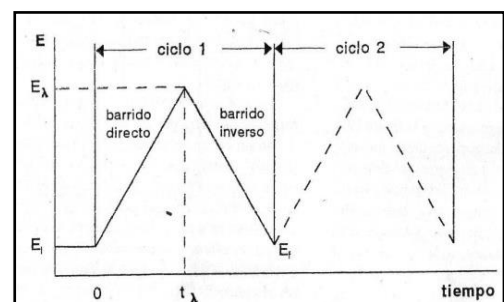


Figura 17. Señal de potencial-tiempo triangular utilizada en Voltamperometría cíclica. ^[63]

Análogamente, los valores de i_{pa} e i_{pc} son iguales para un sistema reversible sin complicaciones cinéticas, es decir, en este caso, la relación $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$, independientemente de la velocidad de barrido de potencial, de E_λ y de los coeficientes de difusión.

La desviación de la unidad de la relación i_{pa}/i_{pc} es indicativa de las complicaciones cinéticas o de otro tipo en el proceso electroquímico.

En el caso de sistemas irreversibles y cuasi reversibles, la ecuación

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV \dots (\text{Ec.24})$$

no es aplicable y la separación entre los potenciales de pico es mayor de $\frac{59}{n} mV$ y depende de la velocidad de barrido. Incluso para los sistemas completamente irreversibles puede no observarse ningún pico en el barrido inverso.

Por otra parte, es importante señalar que la no reversibilidad también afecta a la relación entre las corrientes de pico. Cuanto más irreversible sea un sistema, más pequeño será el valor de i_p en el barrido inverso. Esto se debe al hecho de que una parte significativa del producto de la reacción electroquímica haya difundido desde la superficie del electrodo durante el tiempo necesario para alcanzar el pico en el barrido inverso. [63]

1.15.2. CRONOAMPEROMETRÍA.

La corriente que fluye por el electrodo utilizado, en función del tiempo, es la respuesta que se registra en esta técnica, tras llevar a cabo el salto de potencial. El experimento básico consiste en mantener el potencial aplicado en el valor E_s hasta el final del experimento.

El paso de E_i a E_s provoca la aparición de una elevada corriente instantánea como resultado del proceso de reducción. La corriente que pasa se debe a que dicha reducción ha creado un gradiente de concentración que produce, a su vez, un flujo neto de la especie oxidada a la superficie del electrodo. Puesto que la especie oxidada [Ox] no puede existir en el electrodo al potencial E_s , esta debe eliminarse por reducción. El flujo de [Ox], y por tanto la corriente, es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo. Como es conocido, el flujo continuado de [Ox] da lugar a que la zona de agotamiento de [Ox] se haga más grande; por consiguiente la pendiente del perfil de concentración en la superficie disminuye con el tiempo, y del mismo modo ocurre con la corriente.

De hecho, la corriente decae a valores cercanos de cero a medida que aumenta el tiempo. Para un electrodo plano, esta dependencia corriente-tiempo viene definida por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \dots \text{(Ec. 25)}$$

Donde $i(t)$ viene expresado en A, el área del electrodo en cm^2 , C_{Ox}^* en $mol.cm^{-3}$ y D_{Ox} en $cm^2.s^{-1}$. Es decir, la corriente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.^[63]

1.15.3. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS.

El cambio de energía de un sistema cuantizado de luz es usualmente descrito por la siguiente reacción:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = h\bar{\nu} \dots \text{(Ec.26)}$$

Donde “ ν ” es la frecuencia de la radiación electromagnética, “ c ” es la velocidad de la luz en el vacío, λ es la longitud de onda en el vacío, los cuales se obtienen a partir de:

$$\lambda = n\lambda_{aire} \text{ y } n = \frac{c}{c_0} = \text{índice de refracción del aire}$$

Los rangos del UV y el Visible son bastantes arbitrarios pero prácticamente se puede tomar el que usualmente se usa, donde el rango del UV es de 200 -400 nm o también de 50 000 – 25 000 cm^{-1} y la del visible es de 400 – 800 nm o también de 25 000 – 12 500 cm^{-1} .

En el rango de frecuencia de 50 000 – 12 500 cm^{-1} se puede determinar:

- El band-gap de transición entre la banda de valencia hasta la banda de Conducción de diversos materiales.
- Defectos como el par electrón-hueco.
- Las transiciones electrónicas dentro de los orbitales “d” en los metales de transición.^[64]

1.15.3.1. ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN.

Cuando la radiación atraviesa una capa de un sólido, líquido o gas, es posible eliminar en forma selectiva ciertas frecuencias mediante la absorción, un proceso en el cual la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones, o moléculas que forman la muestra, las cuales excitan los electrones de su estado fundamental, lo cual permite obtener una diferencia de energía y estas son únicas para cada especie, el estudio de las frecuencias de radiaciones absorbidas proporcionan un medio para caracterizar los constituyentes de una muestra.^[65]

1.15.3.2. MÉTODOS DE ABSORCIÓN

A) Transmitancia: Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y los átomos o las moléculas absorbentes, la intensidad de luz se atenúa desde I_0 a I , la transmitancia T del medio es entonces la fracción de la radiación incidente transmitida por el medio.

$$T = \frac{I}{I_0} \dots (\text{Ec.27})$$

$$\text{A menudo } T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \dots (\text{Ec.28})$$

B) Absorbancia: La absorbancia “A” de un medio se define mediante la ecuación:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \dots (\text{Ec.29})$$

En este caso al contrario de la Transmitancia, la absorbancia aumenta cuando se incrementa la atenuación del haz.^[65]

1.15.3.3. LEY DE LAMBERT-BEER

En el caso de la radiación monocromática, la absorción es directamente proporcional a la longitud “b” de la trayectoria a través del medio, el coeficiente de extinción “ ϵ ” y la concentración de la especie absorbente.^[65]

$$A = \epsilon \cdot b \cdot [C] \dots (\text{Ec.30})$$

1.15.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

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

Para obtener una imagen por Microscopia Electrónica de Barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Los electrones son acelerados por un campo eléctrico con un voltaje entre 1-50 kV entre el ánodo y el cátodo. El haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido trama resultante es similar al de un tubo de rayos catódicos de un televisor en el cual el haz de electrones:

- 1) Barre la superficie en línea recta en la dirección x
- 2) Vuelve a la posición inicial
- 3) Se desplaza hacia abajo en la dirección y un incremento estándar.

El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida.

En los instrumentos para SEM (Fig. 18) los electrones retro dispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen. [65,66]

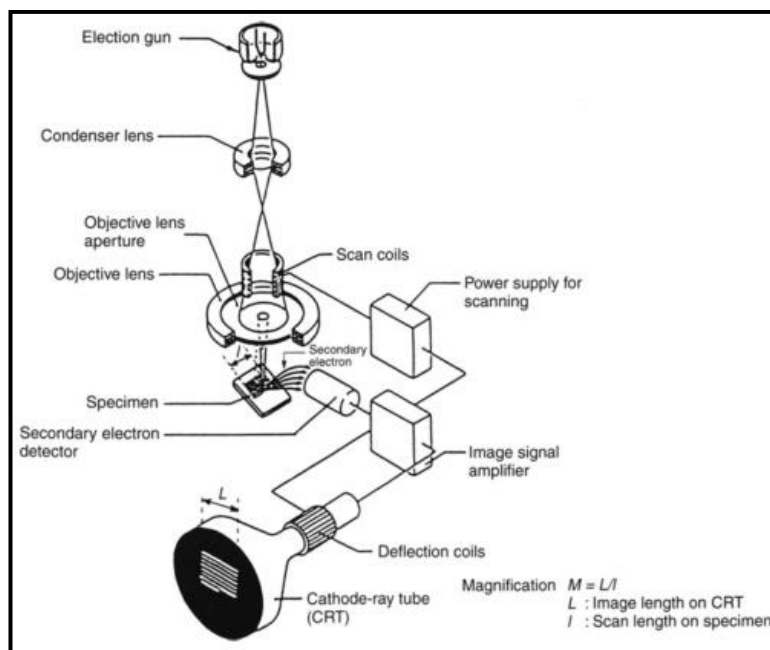


Figura 18.
Constitución básica de un microscopio electrónico de barrido. [66]

1.15.5. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS).

Esta técnica es utilizada para obtener la información de los elementos químicos que constituyen la muestra. Esta información se logra mediante las medidas de rayos X característicos de las muestras que son proporcionadas por la interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra, estos rayos X pueden ser obtenidos a partir de la radiación que se produce como consecuencia de la Microscopía Electrónica de Barrido.

La importancia de esta técnica se debe a sus habilidades para la identificación de cada elemento como resultado de que se tiene una estructura atómica única. De esta manera, si un electrón del haz primario incide sobre un electrón de la capa electrónica “K” este sale, ese lugar puede ser ocupado por un electrón de la capa electrónica siguiente “L”, dando lugar a una radiación con una diferencia de energética entre ambas capas electrónicas en forma de fotón denominado $K\alpha$, como cada una de estas energías es característica de un elemento de la tabla periódica, de esta forma se pueden identificar los componentes de la muestra (Fig. 19).^[66]

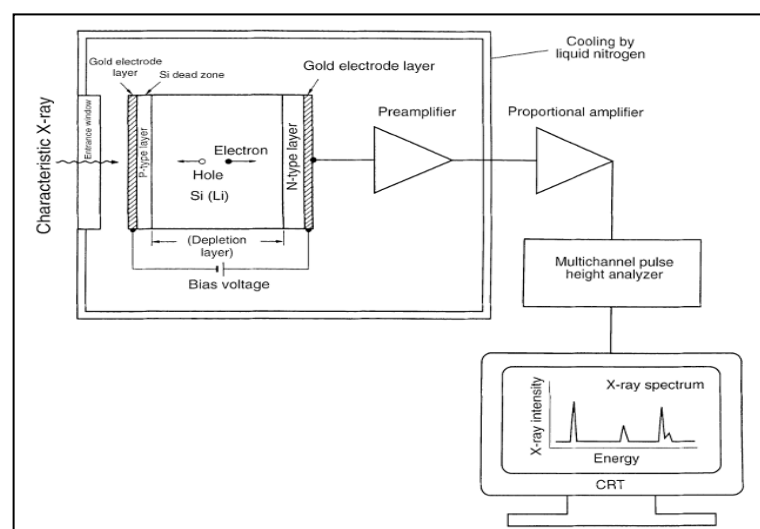


Figura 19. Constitución un sistema EDS.^[66]

1.15.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro infrarrojo es comúnmente obtenido pasando la radiación infrarroja por completo a una muestra determinando que fracción de la radiación incidente es absorbida en cierta energía particular. Esta energía particular en la cual un pico aparece en el espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula de una muestra.

Cualquier enlace entre 2 átomos vibra a medida que los átomos se acercan y se alejan uno del otro. Este tipo de movimiento se llama modo de “estiramiento” la frecuencia a la cual las moléculas vibran, depende de las masas de sus átomos y de la rigidez de sus enlaces; una molécula con átomos livianos unidos a enlaces rígidos tendrán mayor frecuencia vibracional que una molécula formada por átomos pesados unidos por enlaces débiles.

La frecuencia vibracional, ν , de un enlace entre 2 átomos A y B de masa m_A y m_B está dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \dots (\text{Ec. 31}) \quad ; \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \dots (\text{Ec. 32})$$

Este tipo de instrumentación emplea un interferómetro y emplea bien los procesos matemáticos de la transformada de Fourier. [67]

1.15.7. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD).

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas transversales, como el visible, pero de muy corta longitud de onda. El rango de la longitud de onda comúnmente usado en la cristalografía de rayos X es de 0,5 a 2,5 Å.

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

- a) La dispersión de radiación por cada átomo.
- b) La interferencia entre las ondas de dispersión de estos átomos. [68]

La difracción de las ondas electromagnéticas se produce por que los elementos de una rejilla, absorben la radiación y actúan a su vez como fuentes secundarias reemitiendo la radiación en todas direcciones.

Cuando hacemos incidir un haz de rayos X sobre un cristal, este choca con los átomos, haciendo que los electrones que se encuentran en su trayectoria

Vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente estos electrones actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X con la misma longitud de onda y frecuencia, como se muestra en la Fig. 20.

Cuando un cristal difracta los rayos X, las ondas electromagnéticas dispersadas reemitidas interfieren entre sí, constructivamente solo en algunas direcciones estando con un ángulo θ , es decir se refuerzan, anulándose el resto.^[69]

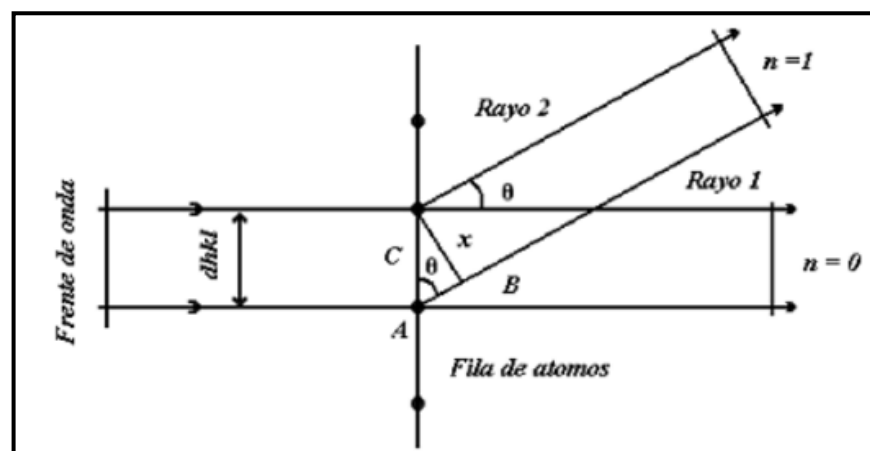


Figura 20. Mecanismo del proceso de difracción del haz de rayos X. ^[69]

A partir de esta grafica se puede deducir la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \dots(\text{Ec.33})$$

Siendo λ (longitud de onda de la difracción de rayos X), θ (ángulo de dispersión), d (espacio interplanar), n (numero entero) y hkl (índice de Miller).

Con esta técnica se determina los parámetros de red y las estructuras cristalinas a partir de las intensidades de la difracción. ^[69]

CAPÍTULO II

PROCESO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.

Para el proceso de síntesis de las películas se utilizó los reactivos de la tabla N°5:

Tabla N° 5. Reactivos utilizados para la síntesis de las películas de Nanorods de ZnO sobre nanopartículas de Ag

Reactivos	Marca
Ag NO₃	Merck
Na₃C₃H₅O(COO)₃	Sigma-Aldrich
PVP(40T)	Sigma-Aldrich
Na(NO₃)	Merck
Zn(CH₃COO)₂.2H₂O	Merck
Zn(NO₃)₂.4H₂O	Sigma-Aldrich
NaOH	Merck
KNO₃	Merck
HNO₃	Merck
Azul de metileno C₁₆H₁₈N₃ClS.3H₂O	RPE(Reagente puro Erba)

Tabla N° 6. Materiales para la electrodeposición de las películas.

Material	Marca
Vidrio (FTO)	
Electrodo de referencia Ag/AgCl.	Metrohm
Contraelectrodo de Platino (Pt)	Fisher Scientific
Lámpara UV	OSRAM Ultravitalux

Para el proceso de caracterización de las películas se utilizaros los equipos que se observan en la Tabla N° 7:

Tabla N° 7.Equipos utilizados para la caracterización de las películas de Nanorods de ZnO sobre nanopartículas de Ag

Equipo	Marca
Potenciostato/Galvanostato modelo 263^a	Princeton Applied Research.
Espectrofotómetro UV-Vis	Shimadzu 1800
Espectrofotómetro FTIR	Shimadzu 8300
Potenciostato/Galvanostato modelo TEQ_04	TEQ_04.
Microscopia Electrónico de Barrido	FEG-SEM Zeiss Supra 40
Foco de luz violeta	Interelec
Difractómetro de Rayos X	Philips

2.2. MÉTODO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE ZnO

Todos los electrodepósitos se hicieron sobre los vidrios FTO (con una área Electrodepositada de 2.5 cm x 2.0 cm), que previamente fueron limpiados con ácido nítrico (HNO_3) 5 % durante 5 minutos, se enjuago con agua, y luego una limpieza con detergente lo que finalmente es enjuagado con agua nuevamente, es importante señalar que en todo el proceso de síntesis y de limpieza se utilizó agua ultrapura (18 M Ω).

Para el método de Electrodeposición de las semillas de ZnO se trabajó a partir de la referencia ^[70]:

Se trabajó con una solución de acetato dihidratado de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.1 M en la cual contenía también el electrolito de soporte, nitrato de sodio (NaNO_3) 0.1 M y se adicionó una solución de polivinil-pirrolidona (PVP) que se llevó a una concentración de 4g/L, esta mezcla fue vertida en la celda electroquímica, que contenía los electrodos de referencia(Ag/AgCl), de trabajo (vidrio FTO) y contraelectrodo de Platino (Pt) .El proceso electroquímico se llevó a cabo a una temperatura de 70 °C se hizo la Voltametría cíclica en una ventana de potencial de [-1.5V;0.0V] , donde se obtuvo el pico de reducción a -1.1 V para la electrodeposición de ZnO, formándose una delgada capa traslúcida, luego se hizo la electrodeposición mediante la técnica de Cronoamperometria donde se tomó tiempos en un rango entre 60 a 300 s , a la película obtenida se le hizo un tratamiento térmico durante 2 h a 380 °C (Fig.21).

Estas películas fueron caracterizadas por la técnica de espectroscopia UV-Vis, SEM y EDS.

Así se podrá obtener las semillas de ZnO nanoporosas mediante la reacción de reducción del oxígeno o también del ion nitrato presente en la solución.

Tiene una forma nanoporosa al final, debido a la presencia del surfactante (PVP) en su alrededor que produce esa porosidad.

El proceso de medición por Voltametría Cíclica se inició en potenciales negativos [0V;-1.5V] de acuerdo a la referencia ^[70], y se obtuvo un pico a -1.1 V, luego se obtuvo una mejor resolución del pico de formación de ZnO en un intervalo de [-0,5V;-1,5V].

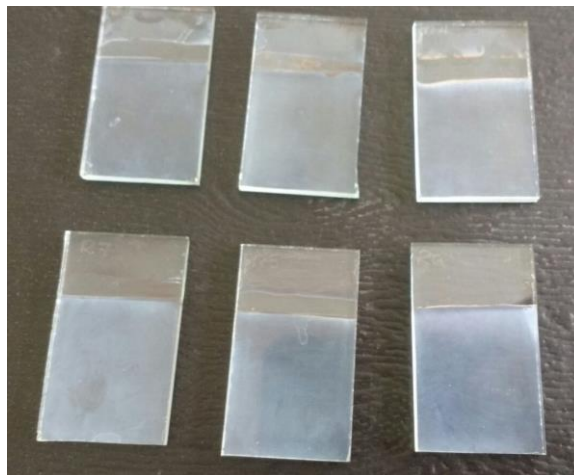


Figura 21. Películas Electrodepositadas de ZnO como semillas

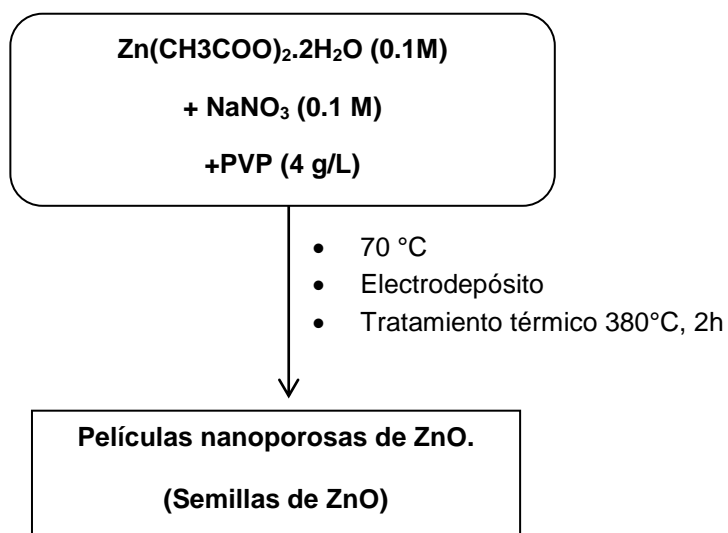


Figura 22. Diagrama de Proceso para la Electrodeposición de semillas nanoporosas de ZnO.

2.3. MÉTODO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE Ag SOBRE LAS

SEMILLAS DE ZnO.

En el método de electrodeposición de nanopartículas de plata (Ag) se trabajó en base a la referencia [71]. Se utilizó una solución de nitrato de plata AgNO_3 , ($2 \times 10^{-4} \text{M}$), luego se usó el PVP en una concentración de 4 g/L como surfactante obteniéndose nanopartículas las cuales fueron depositadas, y se adicionó el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$) 0.01 M para definir el potencial de reducción de la película de Ag, teniendo como electrolito de soporte al nitrato de sodio.

La temperatura se elevó hasta los 60°C , se introdujo los electrodos de: referencia (Ag/AgCl), trabajo (el vidrio FTO) recubierto con las semillas nanoporosas de ZnO y contraelectrodo el Platino (Pt).

Se realizaron los Voltagramas sobre la superficie con semillas de ZnO. Trabajándose primero en una ventana de potencial de $[-1,2\text{V}; 1,5\text{V}]$ observándose la formación de óxido de plata de manera casi instantánea, debido a que se utilizaron potenciales muy positivos, por este motivo se utilizaron potenciales negativos, evitando así la formación de óxido de plata, posteriormente se realizó voltagramas cíclicos, con una ventana de potencial de $[-0,95\text{V}; 0\text{V}]$, obteniéndose un pico de reducción de Ag a $-0,4 \text{V}$, transformándose la película blanca translúcida en una película amarilla, dando un indicio de la formación de las nanopartículas de Ag.

Se Electrodepositó la película de Ag mediante Cronoamperometria utilizando el potencial de $-0,4 \text{V}$ en un rango de $[60\text{s} - 300 \text{s}]$, posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 160°C , para una mejor difusión (Fig. 23).

Estas películas fueron caracterizadas por Espectroscopía UV-Vis, observando la resonancia de plasmón de las nanopartículas de Ag (Fig.38) además de se obtuvo imágenes SEM de su formación (Fig.40).

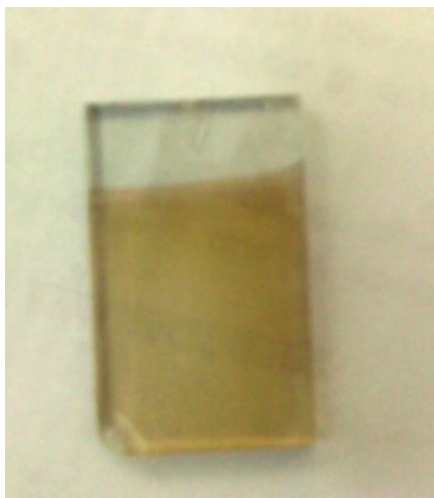


Figura 23. Película Electrodepositada de Ag depositadas sobre las semillas de ZnO.

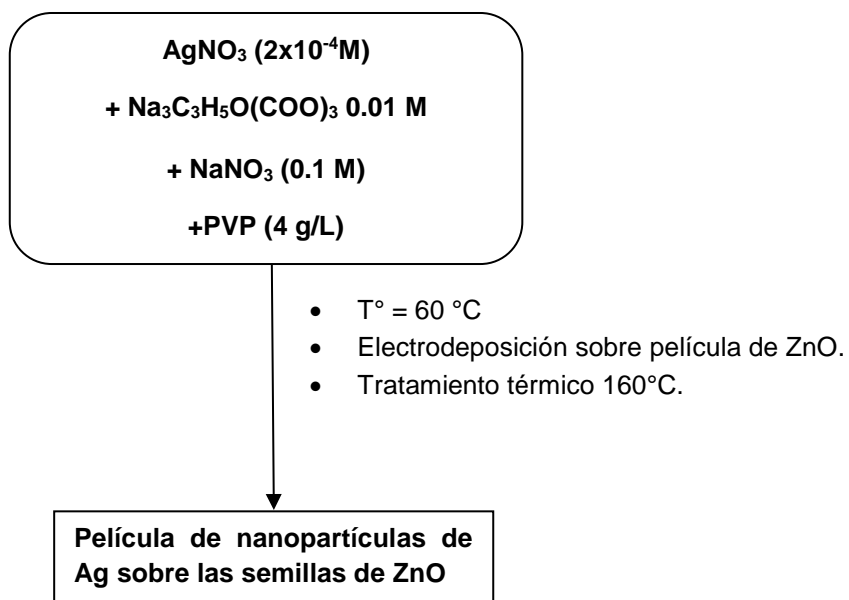


Figura 24. Diagrama de Proceso para la Electrodeposición de Ag sobre semillas de ZnO.

2.4. MÉTODO DE CRECIMIENTO DE NANORODS DE ZnO SOBRE LA PELÍCULA DE Ag /ZnO.

Se realizó el crecimiento de los nanorods utilizando un baño termal de una solución de crecimiento, según la referencia [72].

Se preparó una solución de 150 mL NaOH 2.1 M a la que se le adiciona 200mL de una solución de $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0.15 M se deja agitar durante 10 minutos , luego de este tiempo se agrega 50 mL de agua destilada a la solución anterior ,se deja agitar durante 3 horas , después de este tiempo se presenta un precipitado blanco el cual se espera que sea el $Zn(OH)_2$, se filtra al vacío y la solución del filtrado la cual la denominamos “aguas madres” es utilizada como la solución de crecimiento.

Se utiliza aprox. 80 mL de esta solución en unos frascos de vidrio pyrex de 100mL (fig. 25) y se sumerge los vidrios FTO con las semillas Electrodepositadas de ZnO/Ag, uno por cada frasco, y se deja a la estufa a 90°C durante 1h y 15 min, luego de este tiempo. Se observó la formación de una película blanca por la formación de los nanorods de ZnO.

Así mismo se utilizó como blanco solo las semillas de ZnO donde no se electrodeposito Ag. Estas películas fueron caracterizadas mediante DRX, FTIR y SEM de su formación de acuerdo a la cantidad de Ag en las semillas, además se caracterizaron foto electroquímicamente mediante Voltametría cíclica.



Figura. 25. Películas de Ag sobre las semillas de ZnO Electrodepositadas que se encuentra en el fondo del frasco.

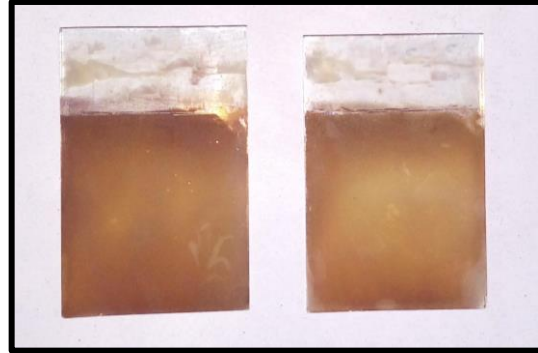


Figura. 26. Películas finales de ZnO mediante baño termal sobre las semillas de ZnO Ag.

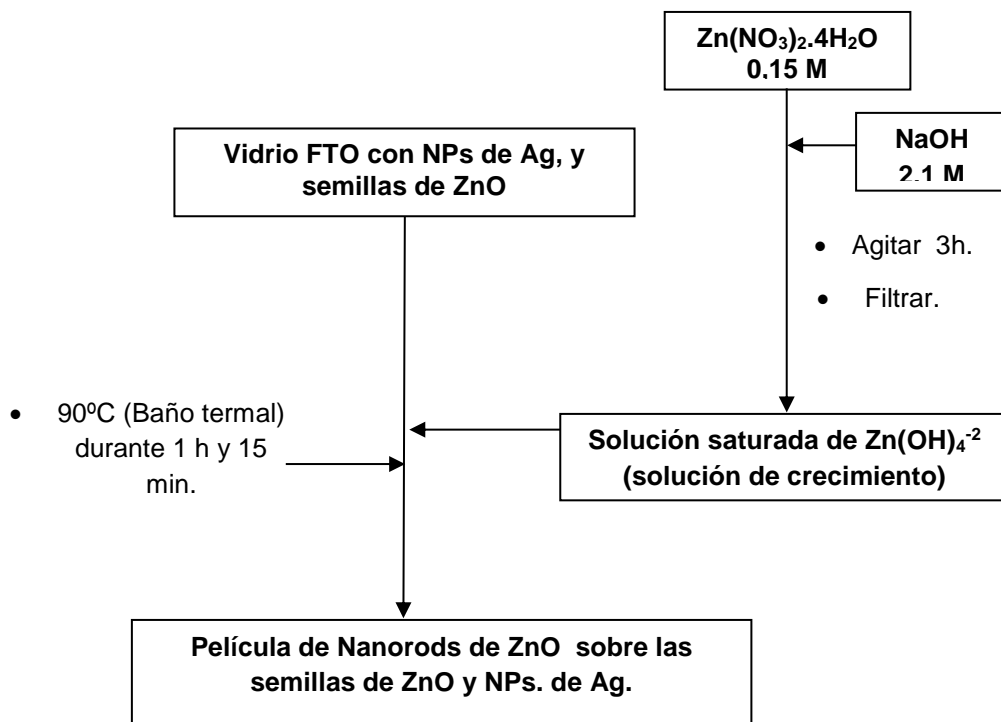


Figura 27. Diagrama de Proceso para el crecimiento en Nanorods de ZnO por baño termal.

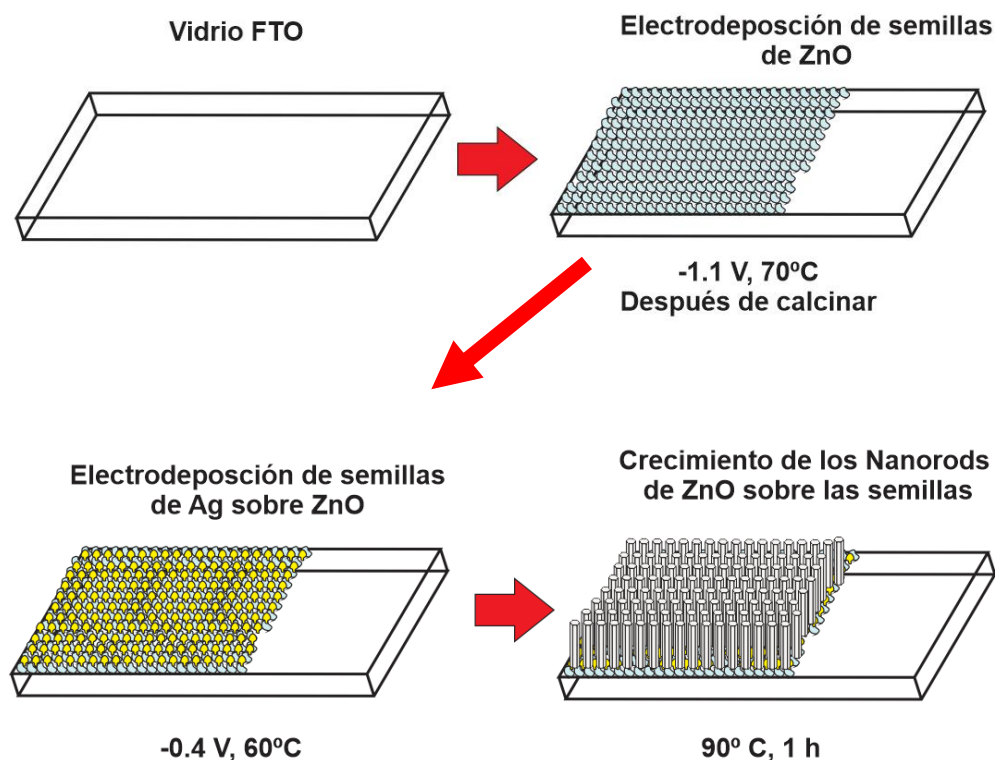


Figura 28. Esquema general del proceso de síntesis de las películas de nanorods de ZnO sobre las semillas de Ag/ZnO.

2.5. DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL DE METILENO MEDIANTE EL USO DE PELÍCULAS DE ZnO/Ag.

La actividad fotocatalítica se cuantificó utilizando la medida de absorbancia del colorante Azul de Metileno (RPE) en solución acuosa. Se trabajó con una solución inicial de 15 mL, de concentración de $2 \times 10^{-5} \text{M}$, en la cual se sumergió las muestras de 5 cm^2 que contenían la película de ZnO/Ag, y fue expuesta a la luz UV.

Se utilizó una lámpara Uv (Ultravitalux) de luz blanca de 300W. La distancia entre la superficie de la película y la lámpara fue de 40 cm y el tiempo de exposición varió de 1h-4h. La concentración residual de Azul de Metileno fue determinado mediante espectrofotometría UV-Vis (espectrofotómetro Shimadzu 1800).

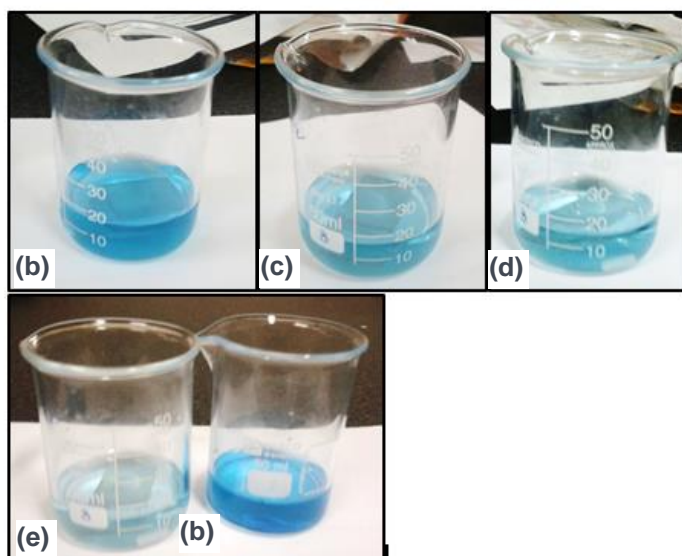
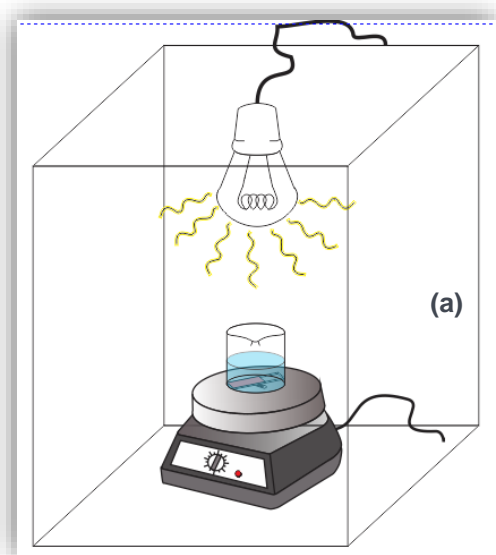


Figura 29. Diseño de la Aplicación Fotocatalítica de las películas finales (a), y el proceso de degradación de Azul de metileno a diferentes horas de exposición a la lámpara UV. inicio (b) .1h (c) .2h(d).3h(e).

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN

3.1. ELECTRODEPOSICIÓN DE SEMILLAS DE ZnO.

Para obtener un pico de formación de ZnO se realizó la Voltametría cíclica, a una temperatura de 70 °C [70], debido a problemas de adherencia cuando estas fueron realizadas a temperaturas ambiente.

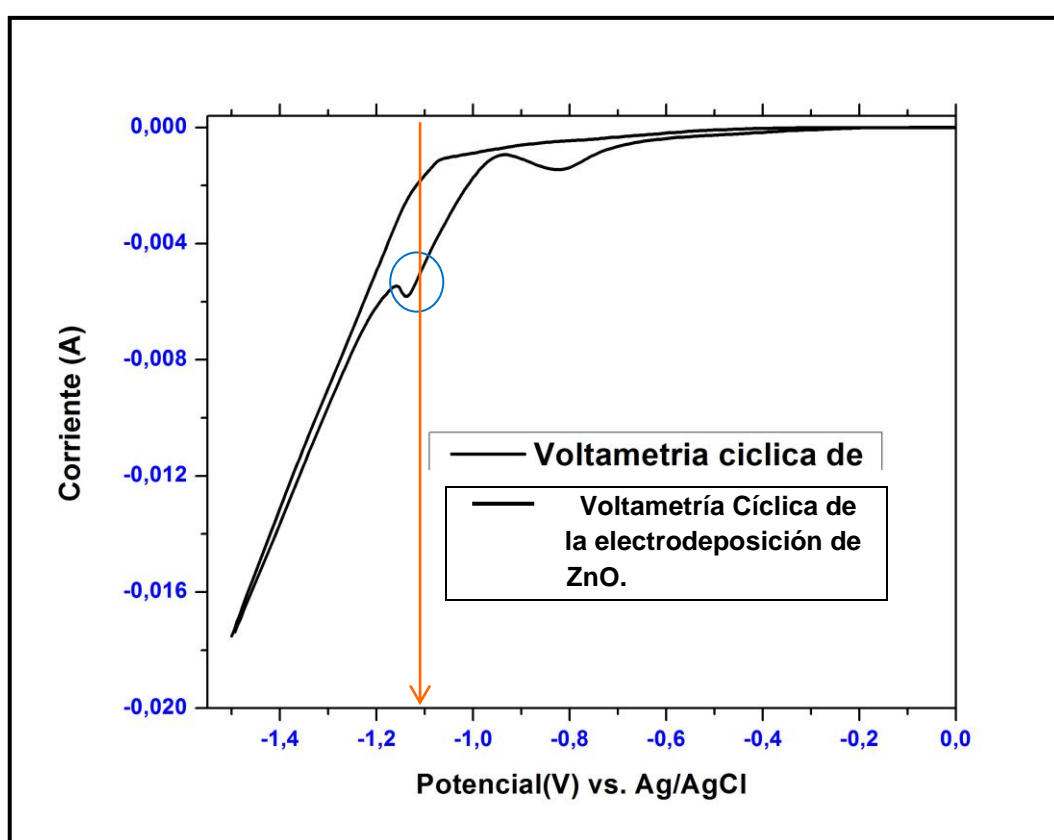


Figura 30. Voltagrama Cíclico de la electrodeposición de ZnO en el vidrio FTO a 50mV/s, 70°C, con una ventana de Potencial de [-1,5V; 0 V].

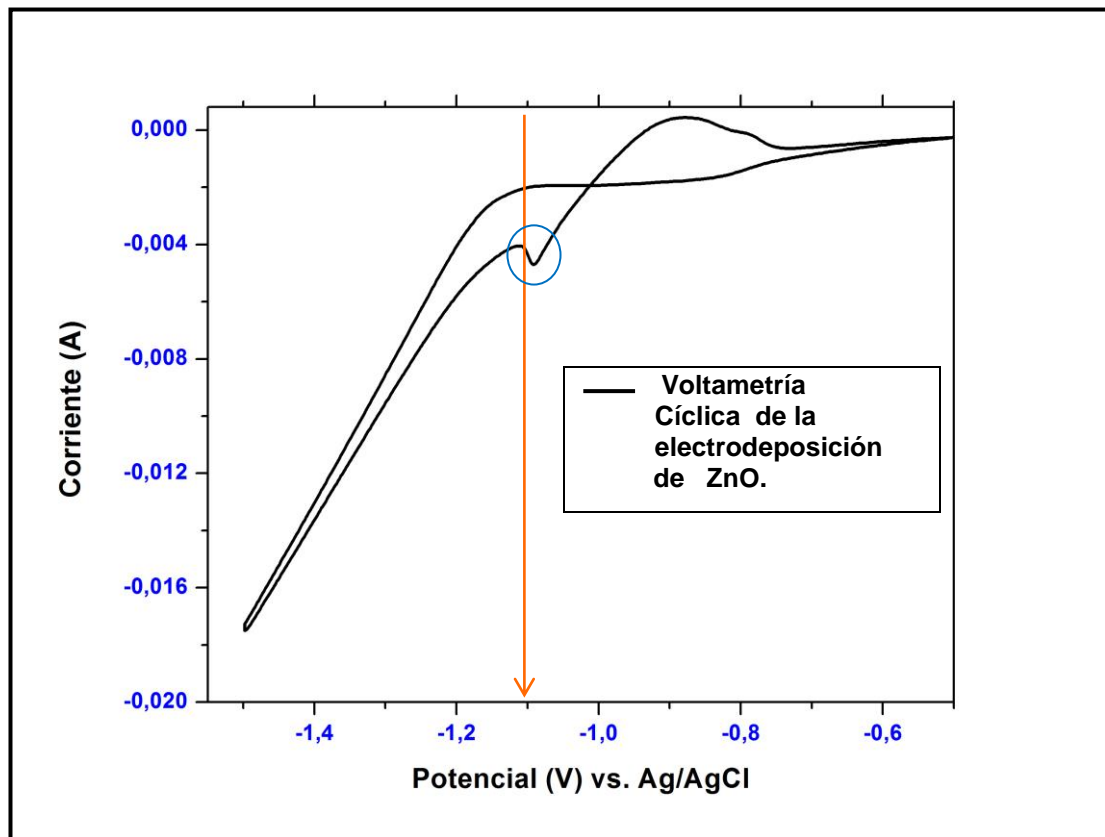


Figura 31. Voltagrama Cíclico de la electrodeposición de ZnO en el vidrio FTO ,50mV/s, a 70°C, con una ventana de Potencial de: [-1,5V;-0,5 V]

Se tomó dos ventanas de electrodeposición uno mayor que el otro, para tener una mejor definición en el pico de formación.

Se observa un pico de formación cercano al potencial de -1,1 V, notándose una clara diferencia entre las dos voltagramas (Fig. 30 y 31) la primera (Fig. 30) muestra un voltagrama final, cuando ya se han formado varias capas de ZnO sobre la superficie, se nota que el cruce en el potencial de -1.0 V no se presenta, lo cual es observado en la segunda grafica (Fig. 31) esto debido a que la segunda grafica es producida por los primeros Voltagramas, se quiso mostrar como varia la gráfica al aumentar la capa de electrodeposición de ZnO, además el pico de electrodeposición varia muy poco, se observa un pequeño pico a -0,8 V que es donde se empieza a producir la reducción del Oxígeno y que al llegar al potencial de -1,1 V se produce la formación y adsorción de ZnO en la superficie del vidrio FTO.

Se utilizó la técnica de la Cronoamperometría para depositar ZnO en la superficie del vidrio FTO tomando el potencial de -1,1 V, a diferentes temperatura de depósito, eligiendo el de 70°C por tener una mayor intensidad de corriente (≈ 8 s) lo cual se muestra en la Fig.32.

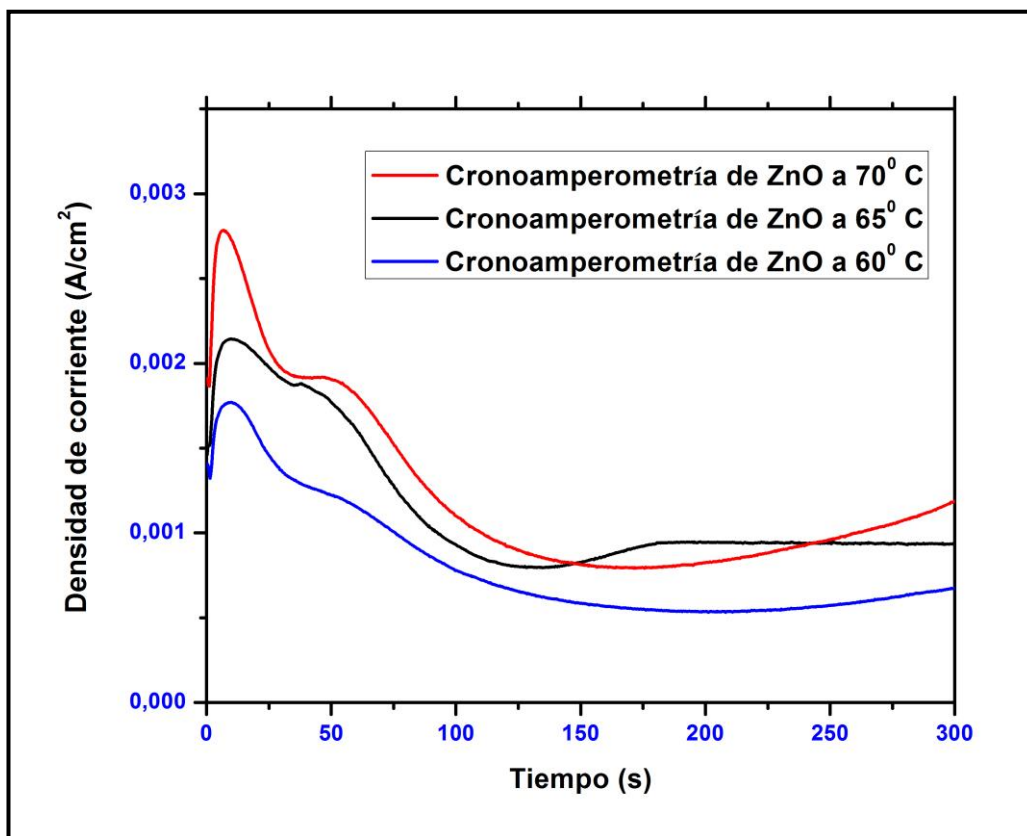


Figura 32 Cronoamperometría, de la electrodeposición de ZnO a un potencial de -1,1V durante 300s, variando la temperatura de electrodeposición.

Al término de la electrodeposición se realizó el tratamiento térmico a 380 ° C durante 2 h.

La Fig. 33 muestra la caracterización mediante la espectroscopia UV-Vis (transmitancia) de estas películas, a diferentes tiempos 60, 100, 200, 300 s de electrodeposición (previo tratamiento térmico):

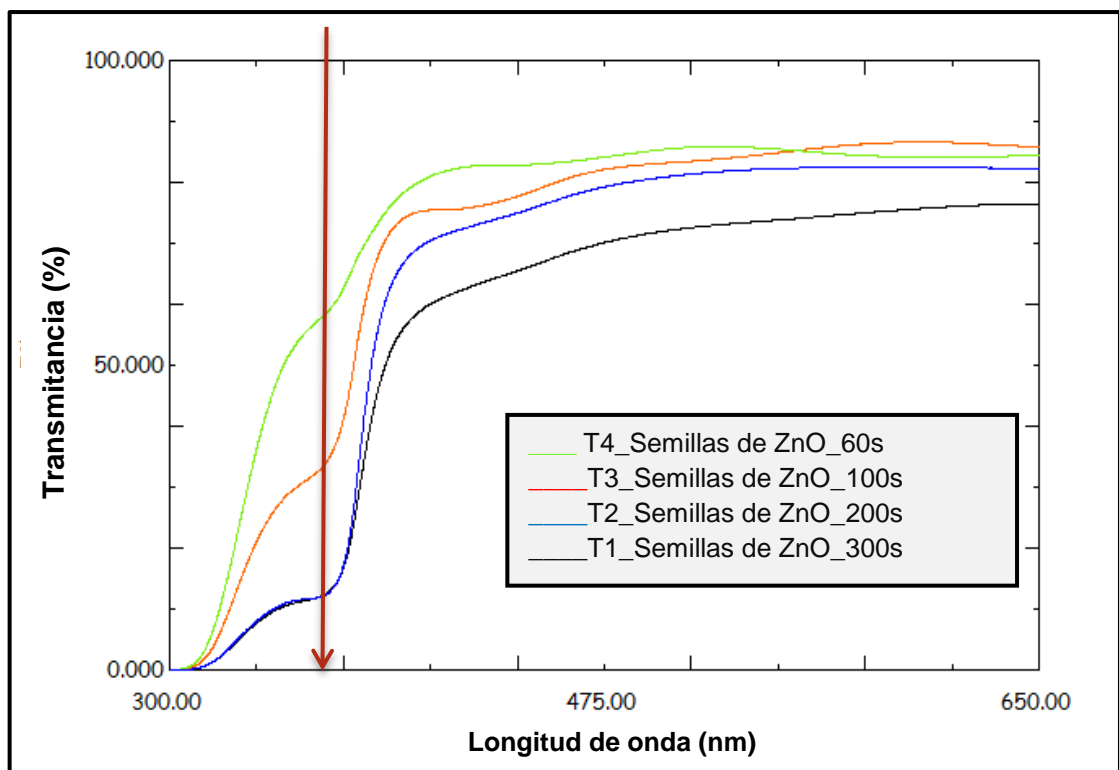


Figura 33. Transmitancia de las semillas de ZnO sobre el vidrio FTO, a diferentes tiempos de electrodeposición.

Observándose un pequeño valle a 365 nm que es característico del ZnO, además se observa el cambio de transmitancia debido a que va aumentando paulatinamente la cantidad de capas de ZnO sobre el vidrio con respecto al tiempo de electrodeposición.

3.1.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS SEMILLAS DE ZnO.

El estudio morfológico de las semillas de ZnO Electrodepositadas fueron hechas mediante el uso del Scanning Electronic Microscopy (SEM), encontrándose un crecimiento en forma de hojas sobre el sustrato (Fig. 34), todo esto antes del tratamiento térmico.

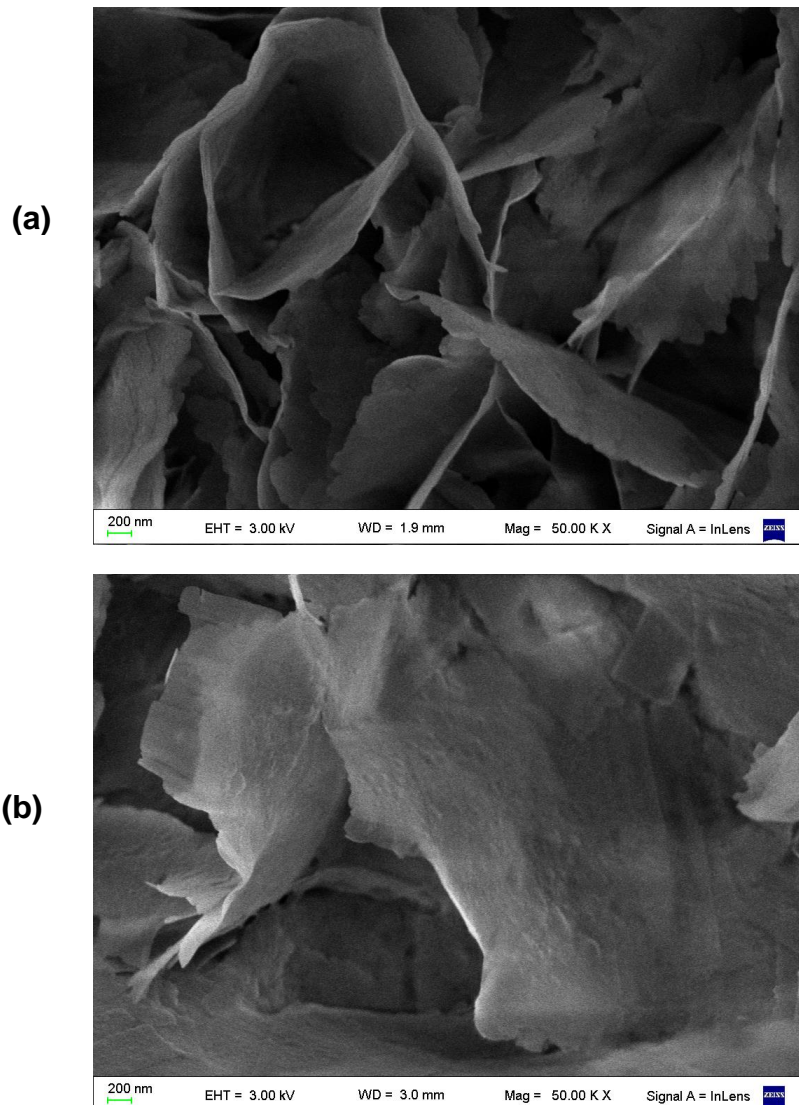
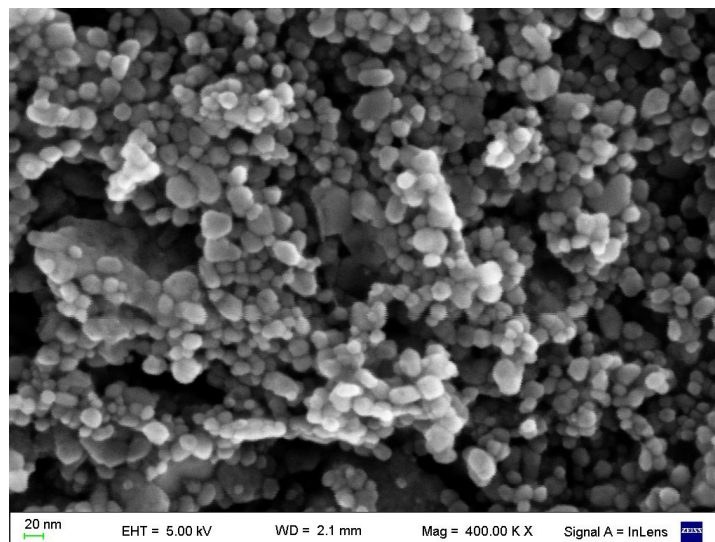


Figura 34. Micrografía (SEM) de las semillas de ZnO antes del tratamiento térmico, con diferentes tiempos de deposición. (a) 150 s b) 300 s.

Se observa que el tamaño de la hoja es mayor al aumentar el tiempo de deposición, en ambos casos el crecimiento en forma de hojas no varía en la electrodeposición además tienen una superficie rugosa (debido al surfactante usado). Cuando se pasa por el tratamiento térmico de 380 C por 2 h la morfología cambia drásticamente, lo cual se evidencia en la Fig. 35 y el tamaño es promedio es de 21 nm.

(a)



(a.1)

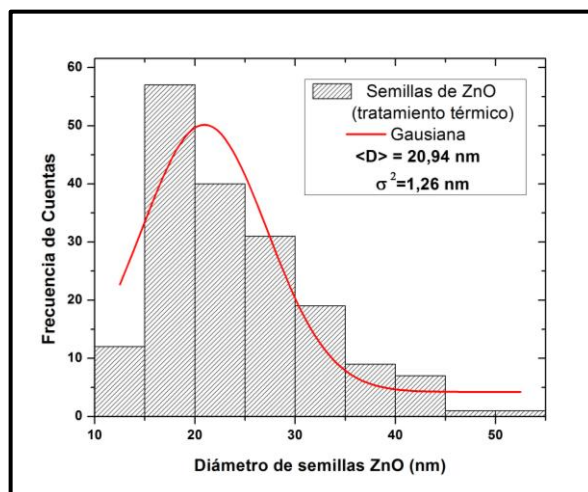


Figura 35. Micrografía (SEM) de las semillas de ZnO después del tratamiento térmico de 2h (a) y su tamaño promedio de partícula, (a.1).

Para poder establecer que sucede en el cambio de morfología entre las hojas hasta la formación de las esferas nanoparticuladas que se mostraron anteriormente, a una muestra se le realizó el tratamiento térmico a 380 °C por 1 h, el resultado se muestra en la Fig.36.

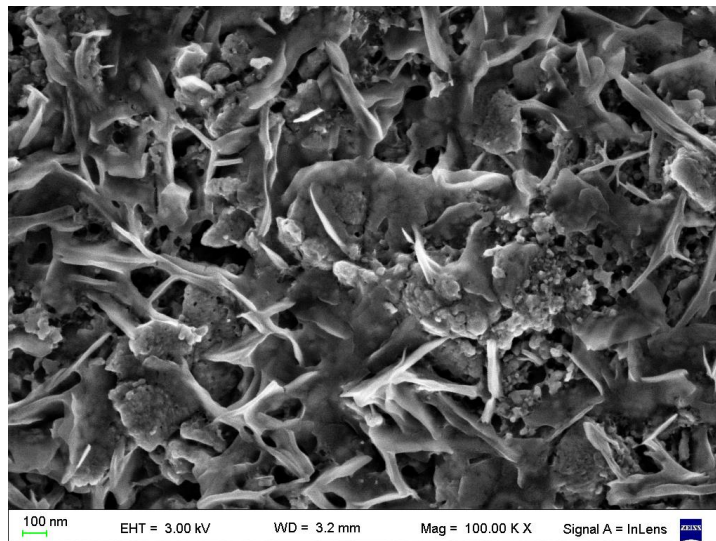


Figura 36. Micrografía (SEM) de las semillas de ZnO después del tratamiento térmico a 1 h a 380°C.

El cambio de morfología se presenta, debido a que las formas de hoja que se observa Fig. 34 colapsan y empiezan a agruparse en formas más esféricas y al aumentar el tiempo del tratamiento térmico se van ordenando mejor esa forma esférica.

3.2. ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE Ag.

Inicialmente se trabajó a temperatura ambiente pero, había un problema en la electrodeposición, no se adhería bien en las películas que contenían las semillas de ZnO, para mejorar la difusión en la superficie, y la adhesión, se controló la temperatura a 60 °C.

Se realizó la Voltametría cíclica para obtener el pico de reducción de la plata Fig. 37 y 38, donde se tomaron dos ventanas de electrodeposición, la ventana mayor de

-1.2 a 1,5V tuvo el inconveniente que al llegar a un potencial muy positivo se formaba una capa de óxido de plata, como el objetivo era tener solo nanopartículas de plata, entonces se tomó una ventana más pequeña de -0.95 a 0.0 V para no tener la interferencia de la formación de óxido de plata.

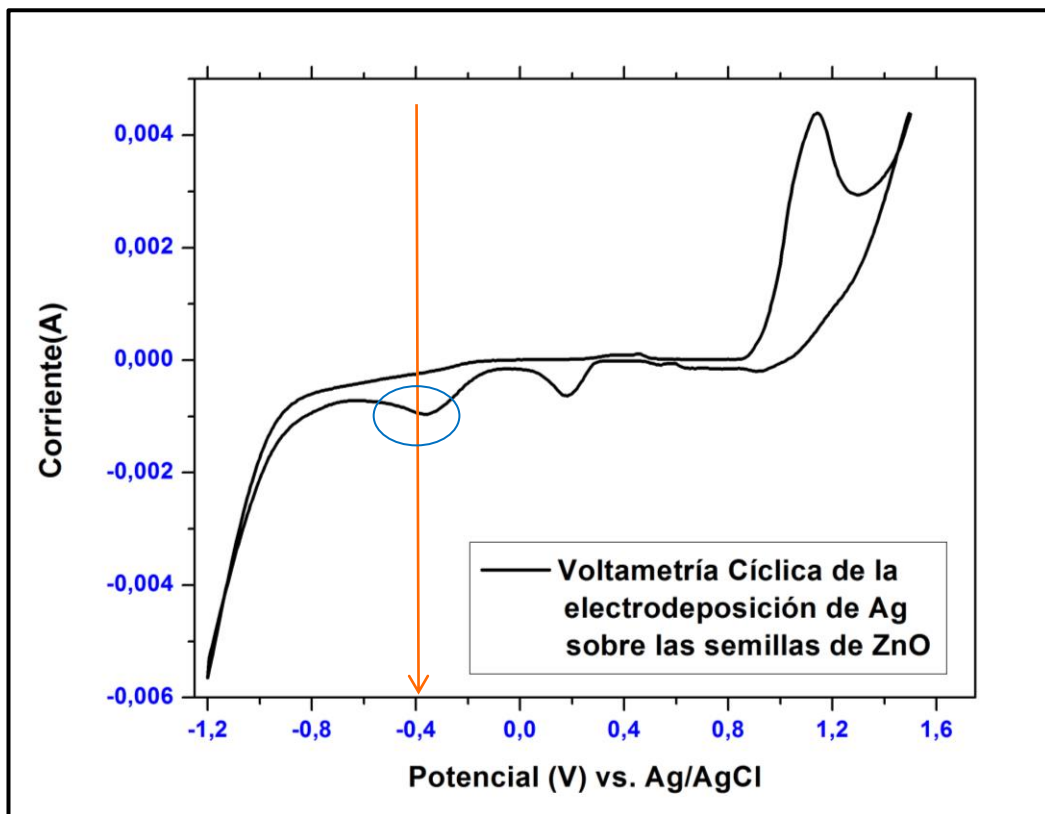


Figura 37. Voltagrama Cíclico de la formación de Ag sobre las semillas de ZnO, 50mV/s, a 60°C, con una ventana de Potencial de [-1,2V; 1,5 V].

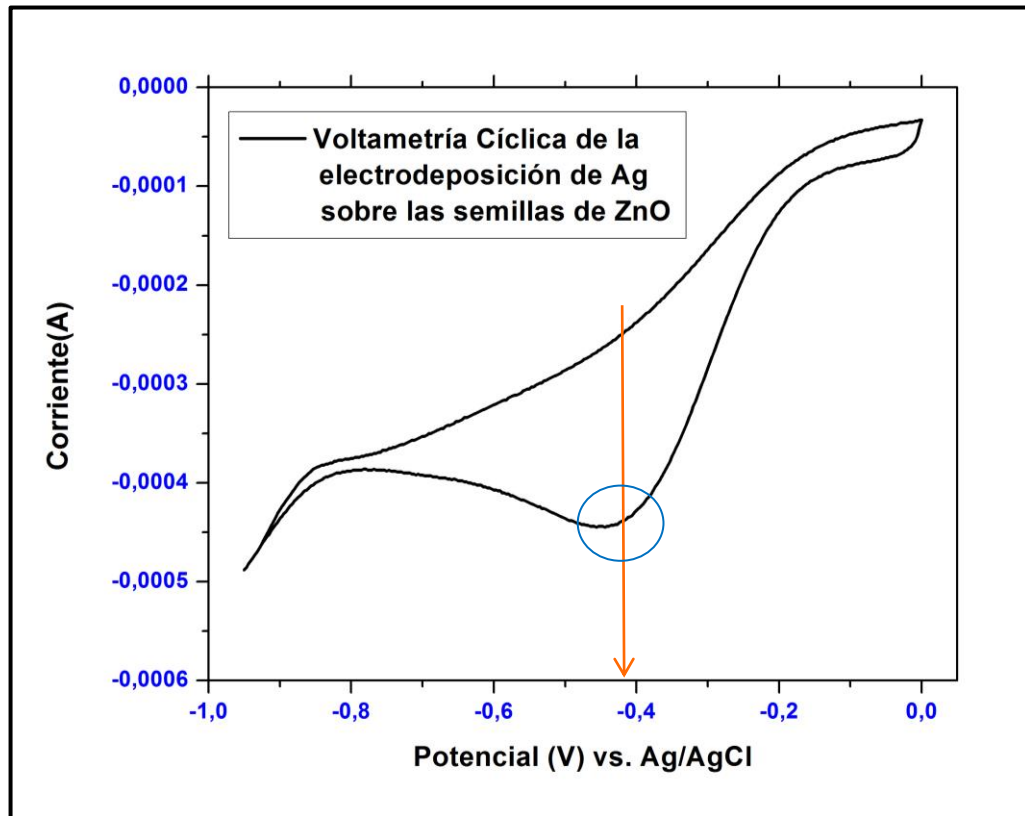


Figura 38. Voltagrama Cíclico de la electrodeposición de Ag sobre las semillas de ZnO ,50mV/s, a 60°C, con una ventana de Potencial de [-0,9 V; 0 V].

En la figura 38 se observa el pico de potencial de reducción a -0,4 V, donde se puede observar la formación de una película amarilla cuando se realizan varios ciclos, debido a la formación de las nanopartículas de Ag. Luego se procedió a hacer la electrodeposición mediante la técnica de Cronoamperometría a -0,4 V como potencial constante.

Luego de depositar las nanopartículas de Ag se realizó un tratamiento térmico a 160 °C para aumentar la difusión de las nanopartículas de Ag sobre las semillas de ZnO, durante 30 minutos, se caracterizaron las muestras por espectroscopia UV-Vis (transmitancia) Fig. 39. Se trabajaron las muestras al mismo tiempo de electrodeposición de Ag.

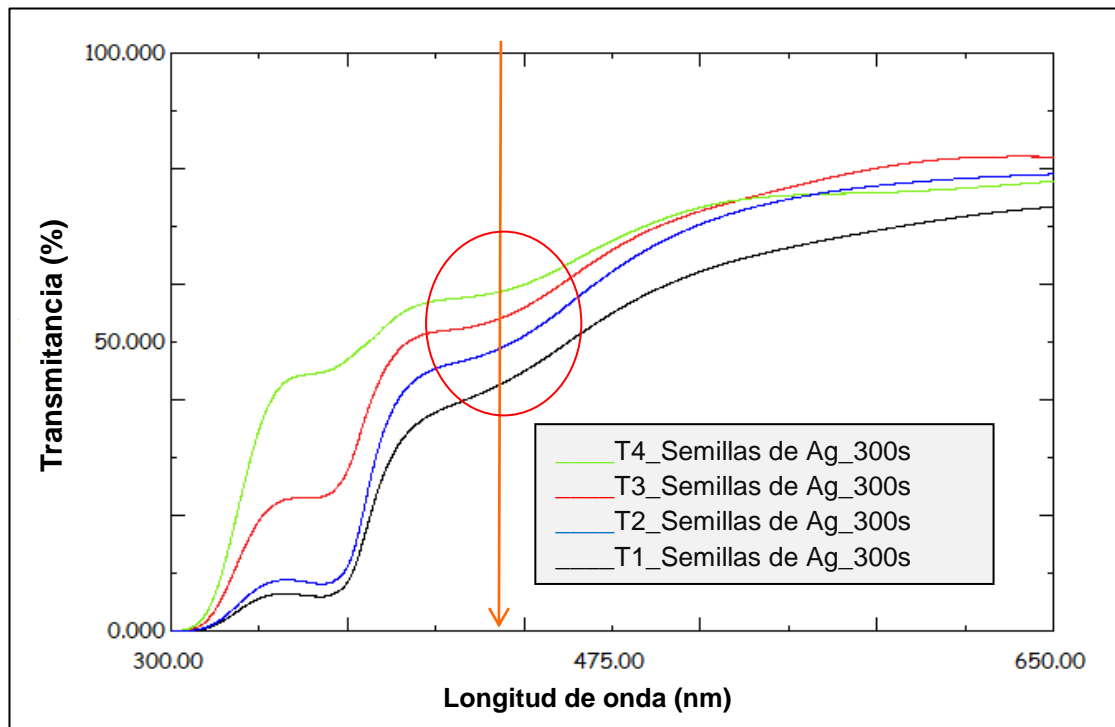
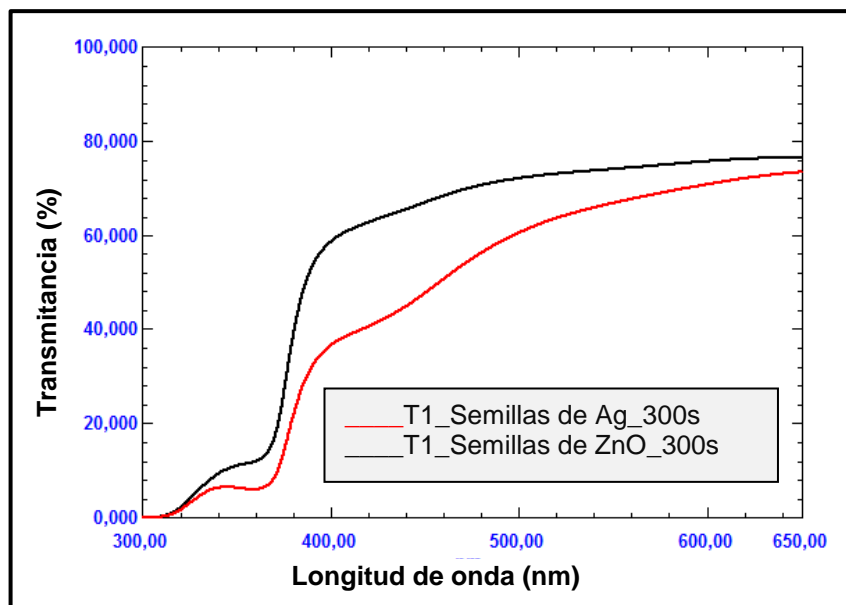


Figura 39. Transmitancia de las películas de Ag sobre el vidrio FTO, con las semillas de ZnO, con tiempos de electrodeposición igual a 300s.

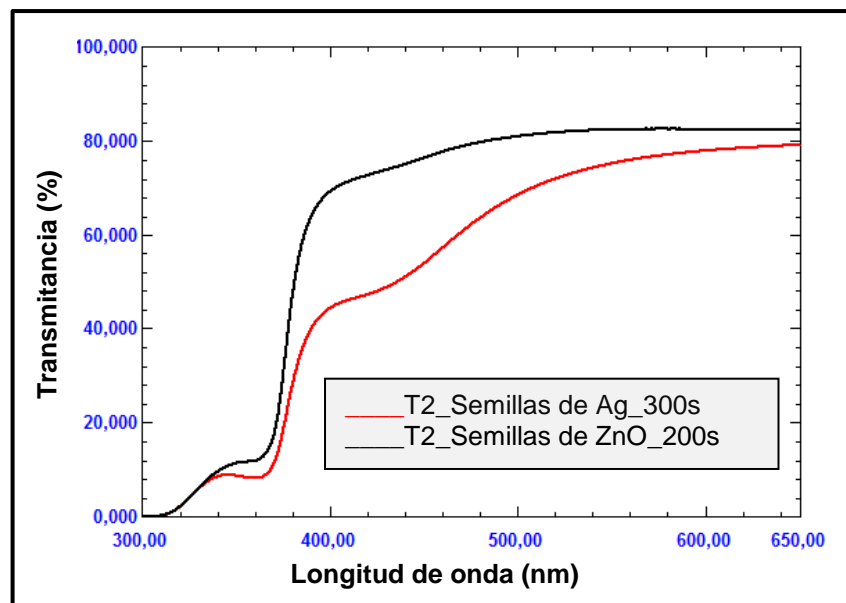
En la Fig. 39 se observa el pico del plasmón de nanopartícula de Plata de las muestras, que está alrededor de 430 nm que teóricamente se produce cercano a los 400 nm.

Asimismo se observa que un valle a 365 nm (debido al ZnO), luego se compararon las transmitancia antes y después de depositar las nanopartículas de Ag (semillas de ZnO solas y semillas de ZnO con el depósito de Ag en la superficie) Fig. 40.

(a)



(b)



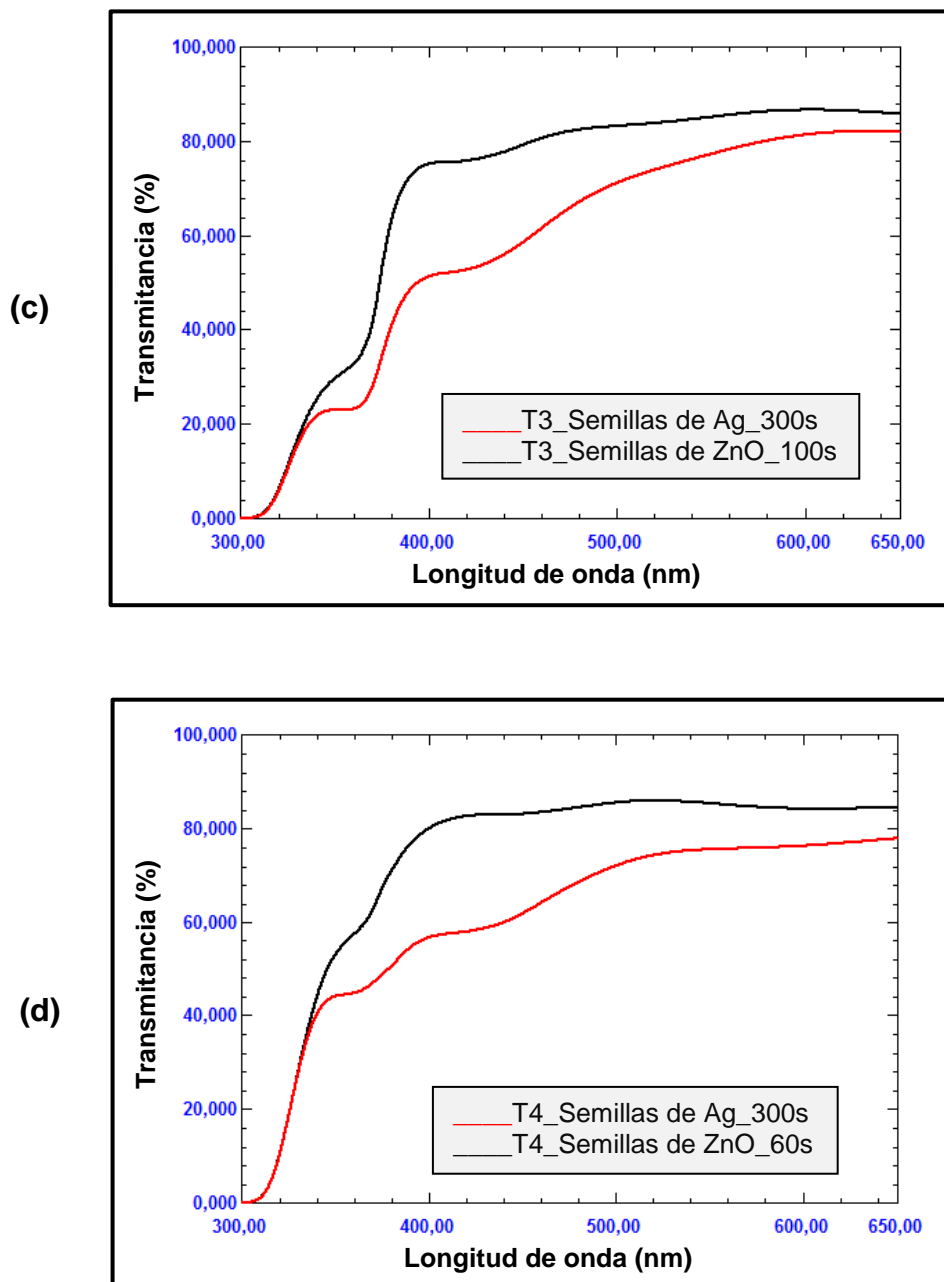


Figura 40. Comparación de Transmittancia de las películas de Ag sobre las semillas de ZnO, en diferentes muestras (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4.

De la Fig. 40 se observa que las disminuciones de transmittancia se hacen mayores cuando se acerca a 400 nm debido a la presencia de nanopartículas de Ag.

3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Ag DEPOSITADAS.

El estudio morfológico de las nanopartículas de Ag Electrodepositadas sobre las semillas de ZnO fueron hechas mediante el uso del Scanning Electronic Microscopy (SEM), encontrándose un crecimiento de forma esféricas sobre el sustrato Fig. 41.

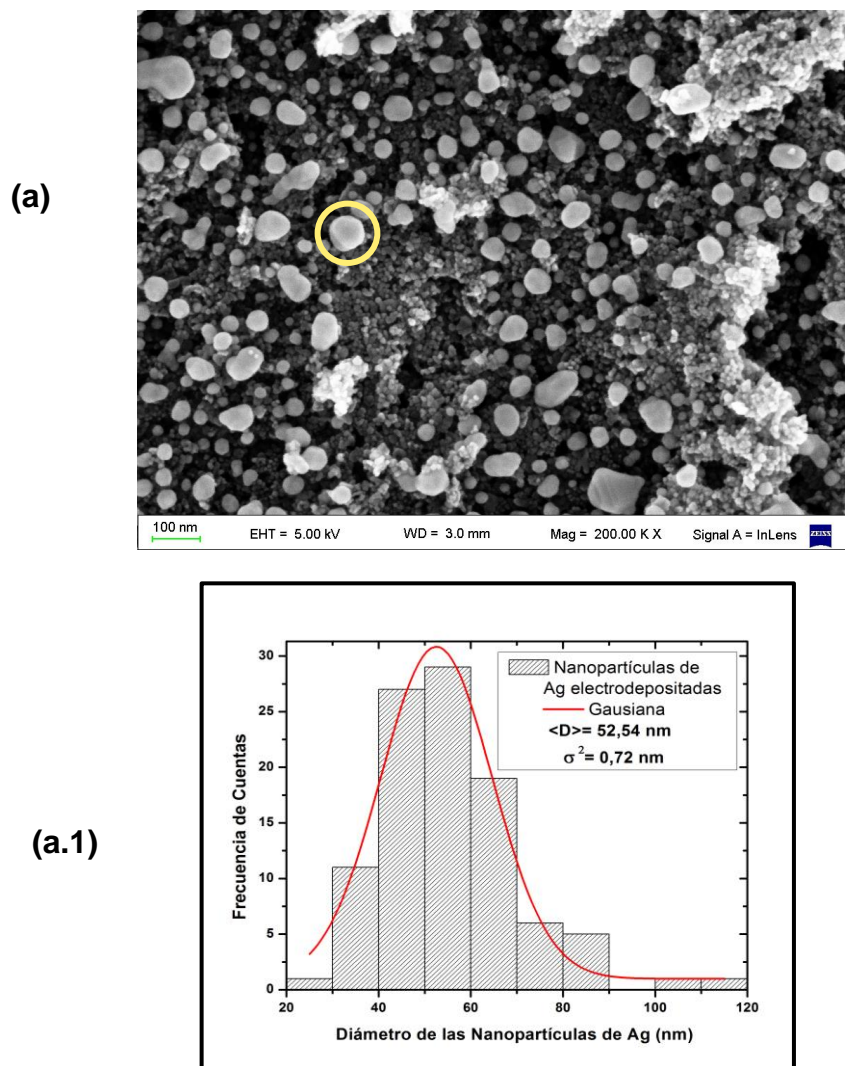


Figura 41. Micrografía (SEM) de las nanopartículas de Ag electrodepositadas sobre las semillas de ZnO (a) y su tamaño promedio de partícula, (a.1).

Se observa que el tamaño de partícula es de 52,5 nm (Fig.41) que concuerda con el desplazamiento a 430 nm que se evidenció en la transmitancia hecha (Fig.39).

Para la determinación de la presencia de Ag en la película se realizó la técnica de Espectroscopía de energía dispersivas de rayos X (EDS) la cual esta acoplada al Microscopio Electrónico de Barrido, debido a que se intentó realizar una Difracción de Rayos X (XRD) pero por ser una película muy delgada no se pudo obtener los patrones de difracción de la plata, entonces se optó por la técnica de EDS, la cual si mostro picos característicos de Ag (Fig. 42, tabla 8).

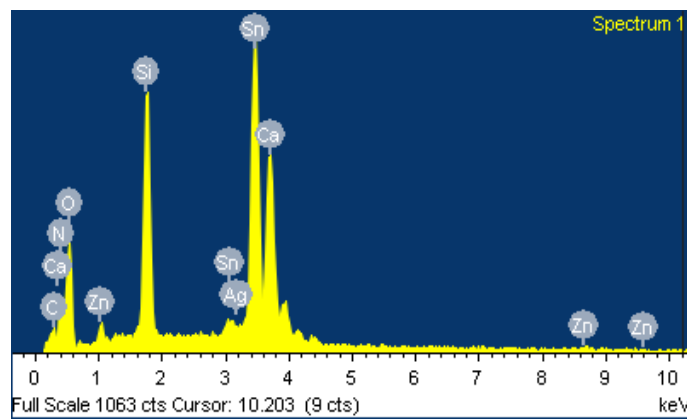


Figura 42. Espectro de Energía dispersiva de Rayos X de la película de Ag sobre las semillas de ZnO.

Tabla 8. Porcentajes atómico y en masa de los elementos presentes en la película de Ag sobre las semillas de ZnO (EDS).

Element	Weight %	Atomic%
C K	2.44	6.34
N K	0.00	0.00
O K	33.93	66.12
Si K	11.00	12.21
Ca K	2.53	1.97
Zn K	0.79	0.38
Ag L	0.98	0.28
Sn L	48.33	12.70
Totals	100.00	

Como se evidencia en los porcentajes en masa y atómicos, la relación es muy baja debido a la presencia de los componentes del vidrio (Si, O, Sn, Ca). Entonces se decidió depositar Ag sobre el vidrio FTO a las mismas condiciones (-0,4V, 60°C) y el mismo tratamiento térmico, para obtener una mejor caracterización de la película de Ag, de la cual se obtuvo tuvo la siguiente micrografía:

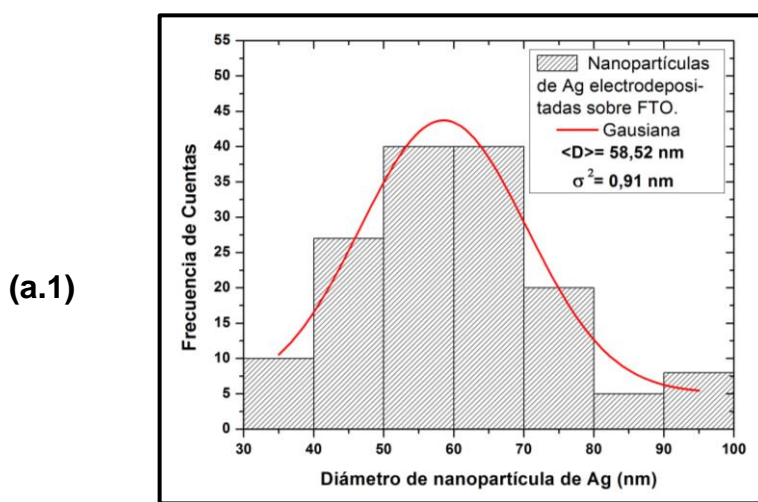
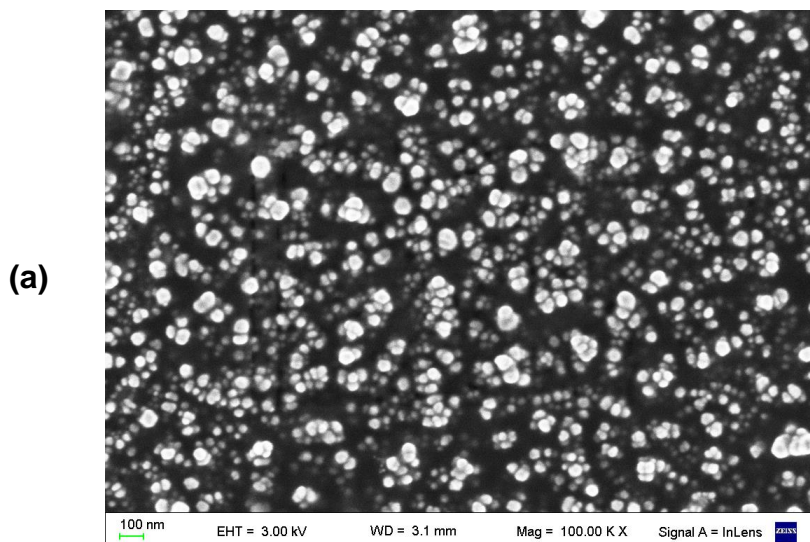


Figura 43. Micrografía (SEM) de las nanopartículas de Ag electrodepositadas sobre vidrio FTO (a) y su tamaño promedio de partícula, (a.1).

A partir de esta imagen se puede apreciar que la forma esferica es propia de la electrodeposición de las nanopartículas y sus sales precursoras y no del entorno con las nanopartículas de ZnO ,que el tamaño es mayor en las electrodepositadas sobre FTO (58,5 nm) a las electrodepositadas sobre las semillas de ZnO (52,5 nm), esto posiblemente por que las nanopartículas electrodepositadas sobre las semillas de ZnO han tenido que crecer entre las semillas de ZnO mientras que las depositadas sobre FTO han tenido mas libertad de crecimiento,pero el surfactante utilizado en ambos casos no ha dejado tampoco crecer en amplias magnitudes. Además se corroboró la presencia de Ag mediante la técnica de EDS obteniendo mejores resultados:Fig. 44 y tabla 9.

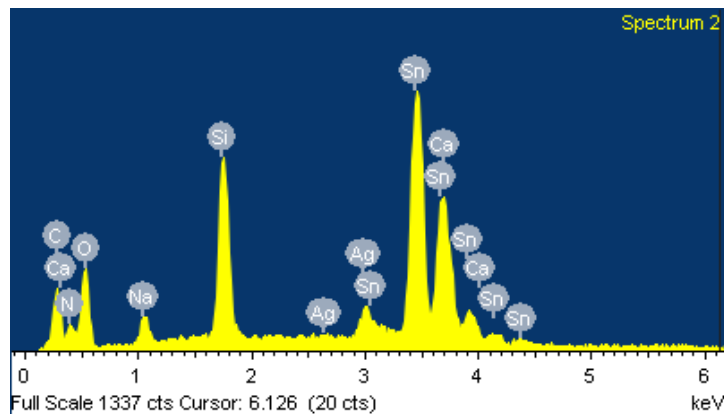


Figura 44. Espectro de Energía dispersiva de Rayos X de la película de Ag sobre el vidrio FTO.

Tabla 9. Porcentajes atómico y en masa de los elementos presentes en la película de Ag sobre el vidrio FTO (EDS).

Element	Weight%	Atomic%
C K	11.36	26.85
N K	0.00	0.00
O K	26.93	47.79
Na K	2.66	3.28
Si K	8.86	8.95
Ca K	2.21	1.57
Ag L	3.61	0.95
Sn L	44.37	10.61
Totals	100.00	

Los resultados muestran lo que se esperaba, un mayor porcentaje de Ag (0,95% en porcentaje atómico), lo cual indica que las películas que se tienen en la superficie de las semillas de ZnO son nanopartículas de Ag.

3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR) DE LAS PELÍCULAS FINALES (NANORODS).

Después del crecimiento de la película de ZnO mediante baño térmico, se procedió a caracterizar las películas finales mediante Espectroscopia FTIR, donde se hizo una comparación entre la película de ZnO con Nanopartículas de Ag y otra que solo tenía ZnO desde las semillas hasta los nanorods Fig 45.

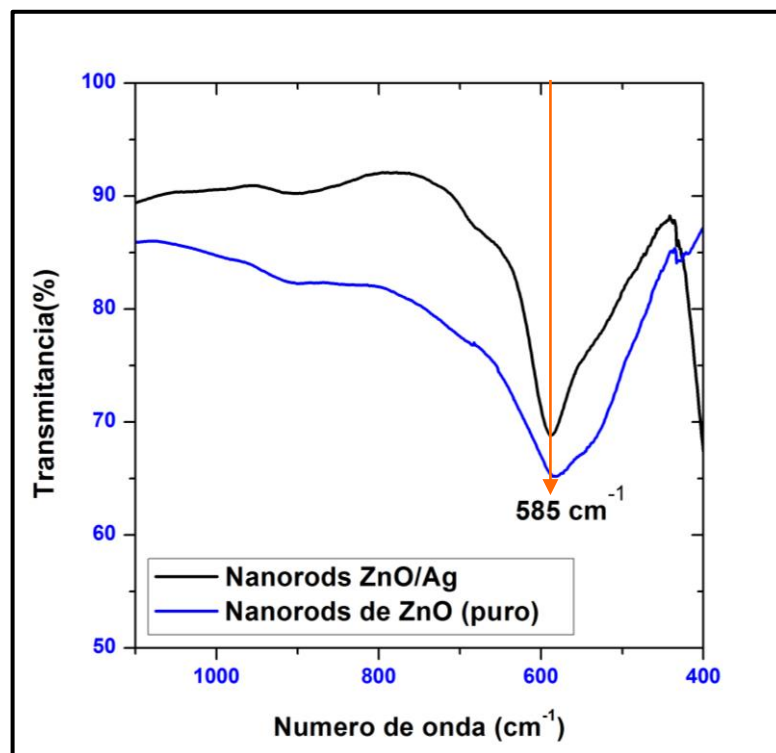


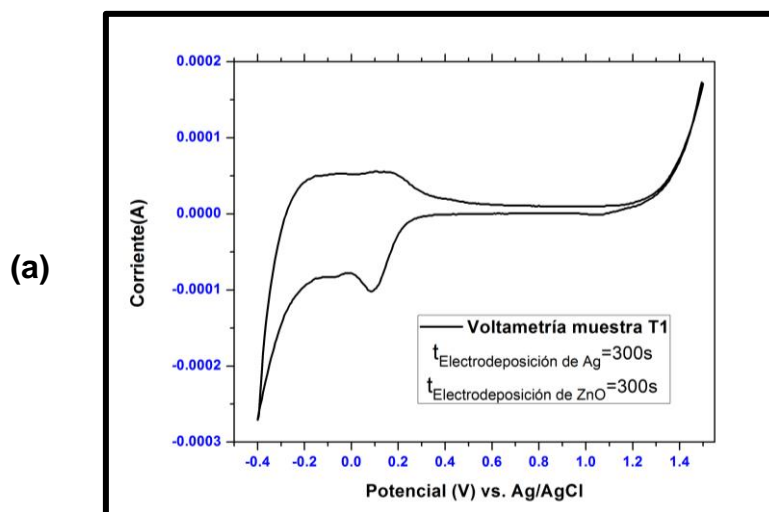
Figura 45. Espectro IR de dos muestra finales: nanorods de ZnO sobre Ag, comparándola con una muestra con Nanorods de ZnO sin tener Ag en la película.

Se observa un pico a 585 cm^{-1} característico de la vibración por estiramiento del enlace Zn-O en los nanorods ZnO, además se observa una mejor definición del pico cuando se tiene Ag en la estructura en comparación con la película que tuvo solo ZnO en su estructura.

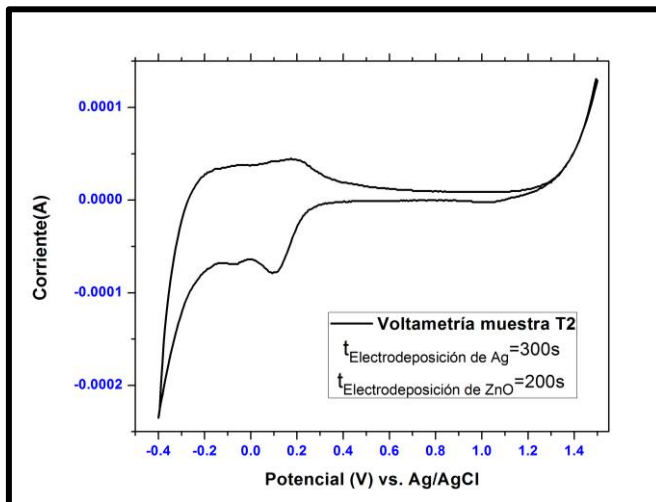
3.3.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LAS PELÍCULAS FINALES (NANORODS).

Otra caracterización que se hizo, fue por medio de la Voltametría cíclica en una solución de KNO_3 0,01 M, en la cual se trabajó con los nanorods ya sintetizados sobre las nanopartículas de Ag y la semillas de ZnO electrodepositadas, en la cual se varió la relación de tiempo de electrodeposición entre el ZnO y la Ag, para mostrar el efecto de las nanopartículas de Ag en la base de los nanorods, además se hizo lo mismo a unas muestras de nanorods de ZnO puro y a un sustrato de vidrio FTO (Fig. 46 y 47).

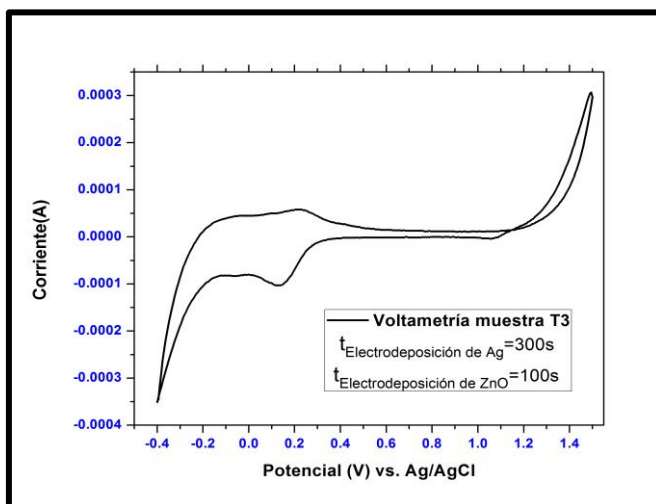
Figura 46. Voltagrama característicos de las películas finales, en medio de KNO_3 0,01 M, a 100 mV/s de las diferentes muestras: T1(a), T2(b), T3(c), T4(d).



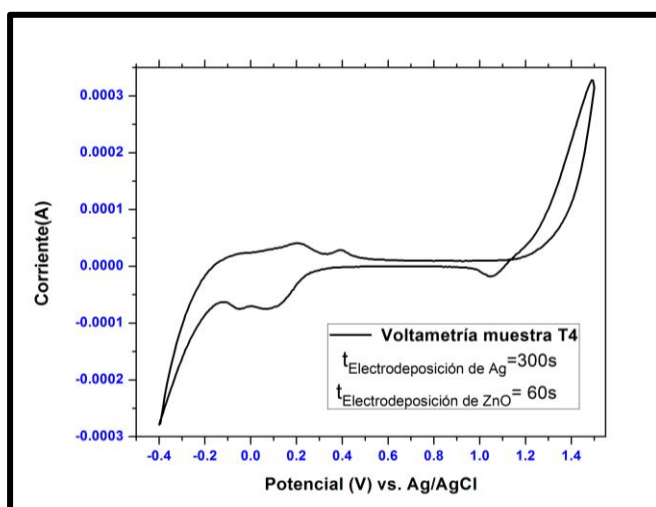
(b)



(c)



(d)



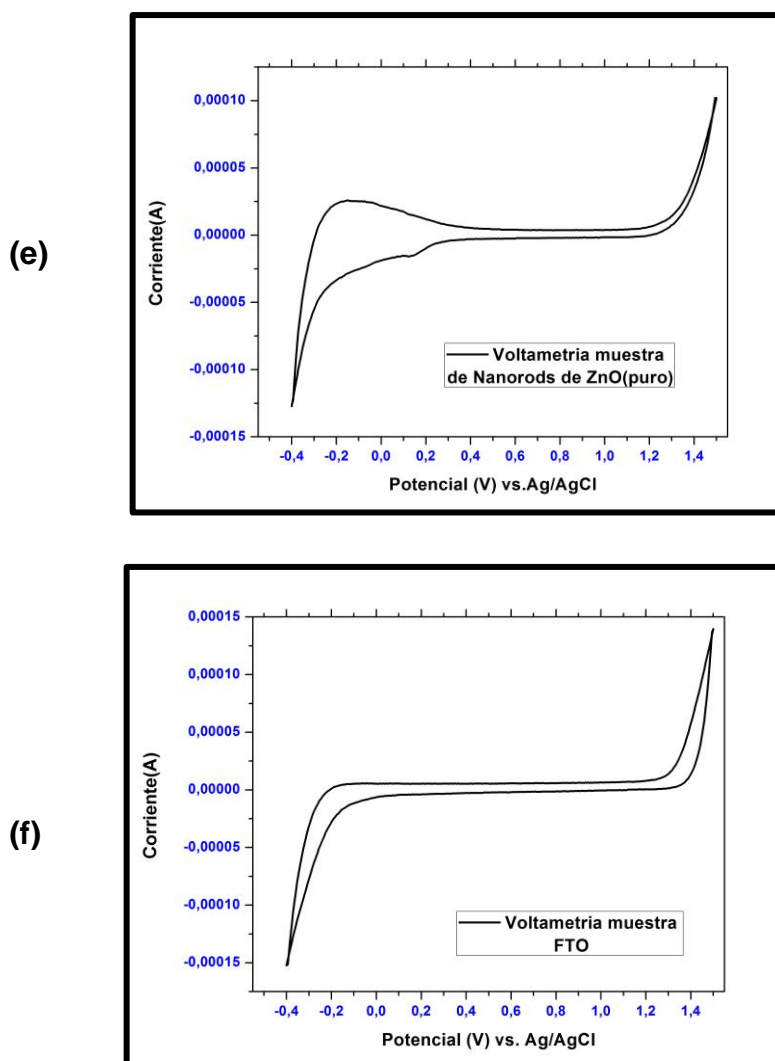
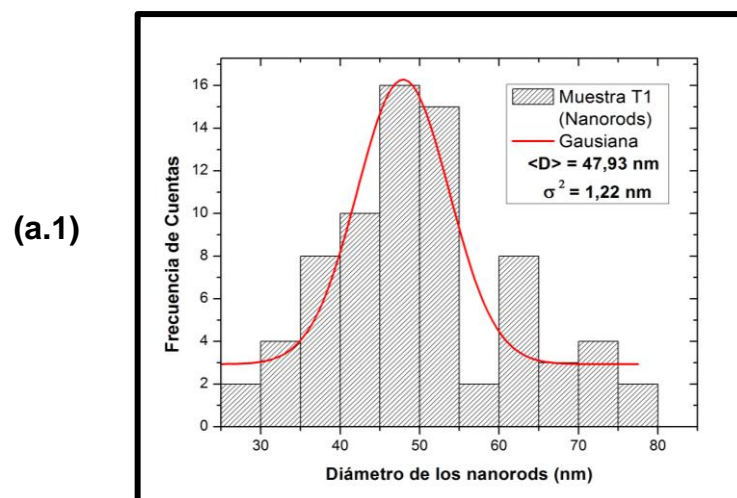
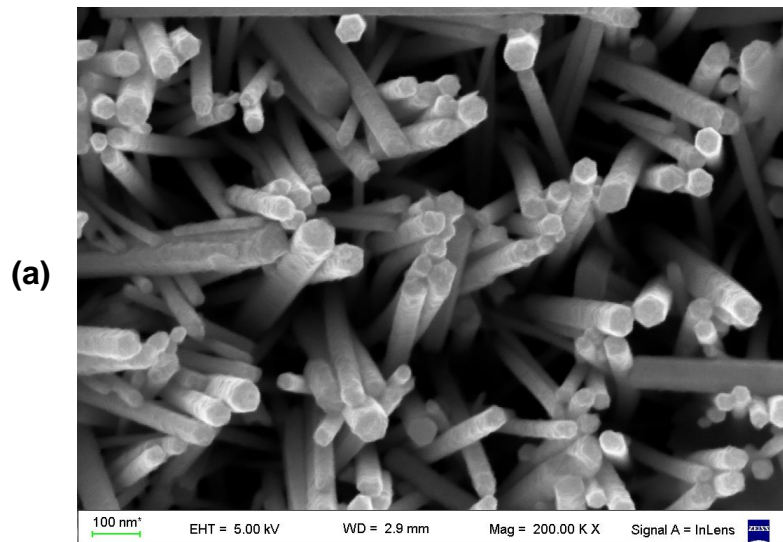


Figura 47. Voltagrama característicos del blanco con solo ZnO (e) y una con vidrio FTO (f), en medio de KNO_3 0,01 M, a 100 mV/s.

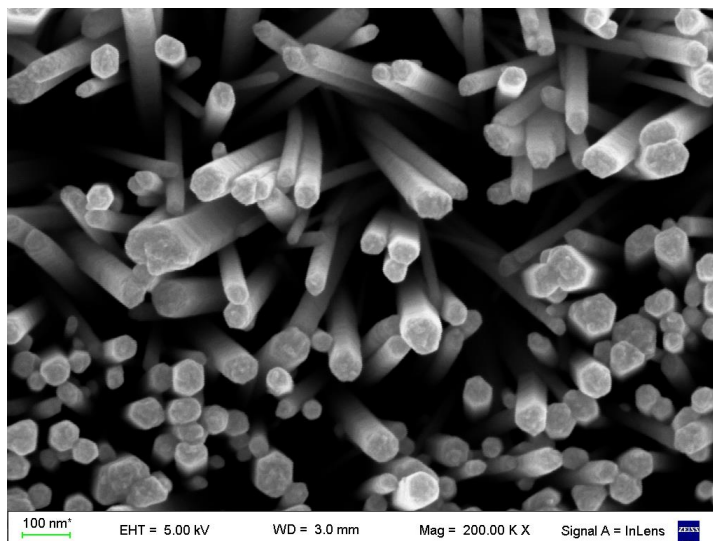
Como se puede observar los picos que aparecen entre -0,05 V y 0,1 V no aparecen en la Voltametría cíclica de la película de ZnO puro y el vidrio FTO solo, denotando una nueva forma estructurada con Ag en la base de esta película, además de tener otros dos picos más cuando se tiene una mayor presencia de Ag en la muestra (T4).

3.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS PELÍCULAS FINALES (NANORODS).

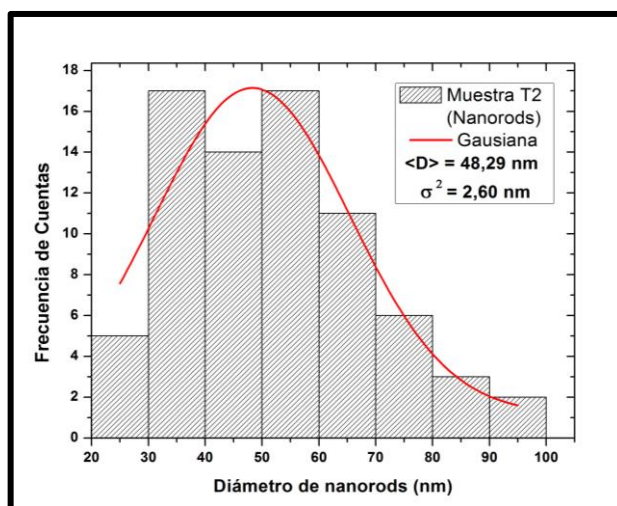
El estudio morfológico de los nanorods de ZnO sintetizado sobre las nanopartículas de Ag y las semillas de ZnO fueron hechas mediante el uso del Scanning Electronic Microscopy (SEM), (Fig. 48)



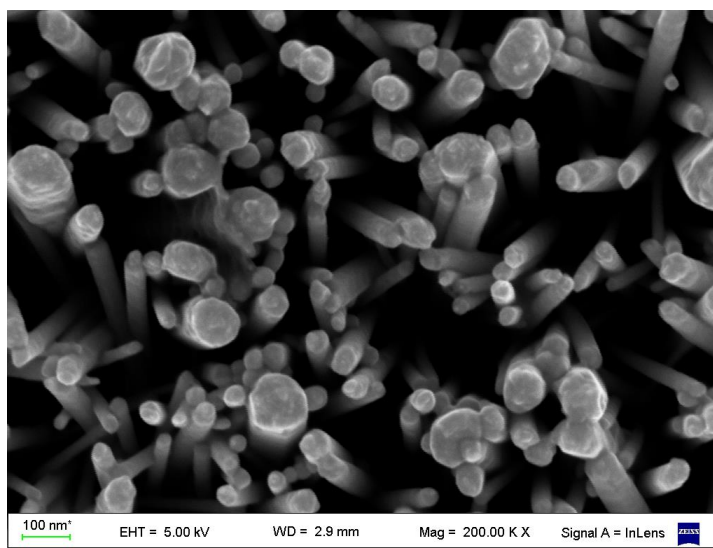
(b)



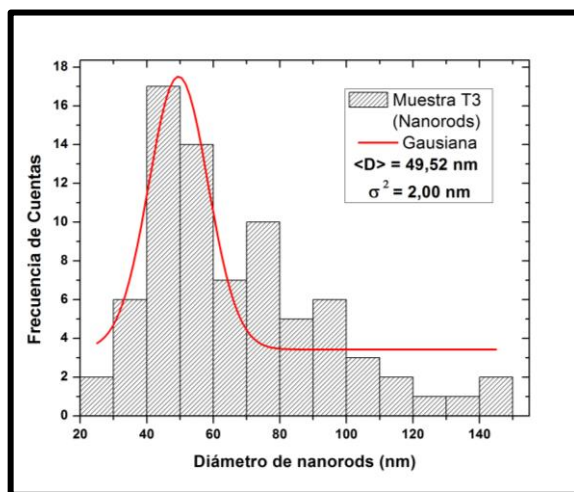
(b.1)



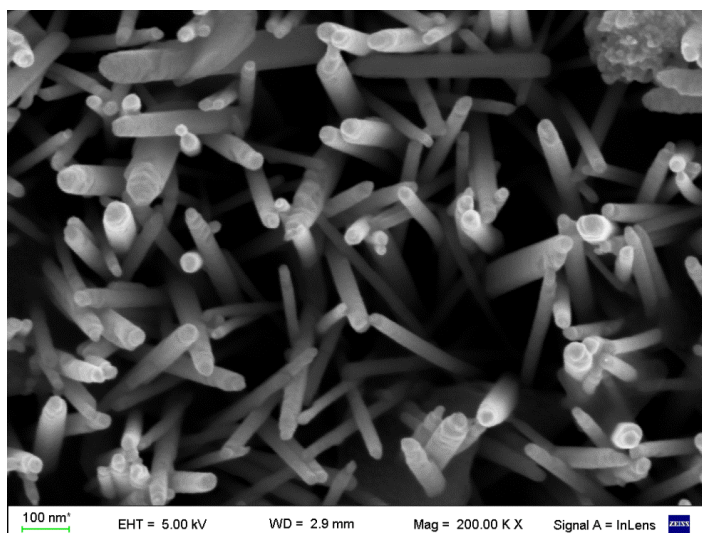
(c)



(c.1)



(d)



(d.1)

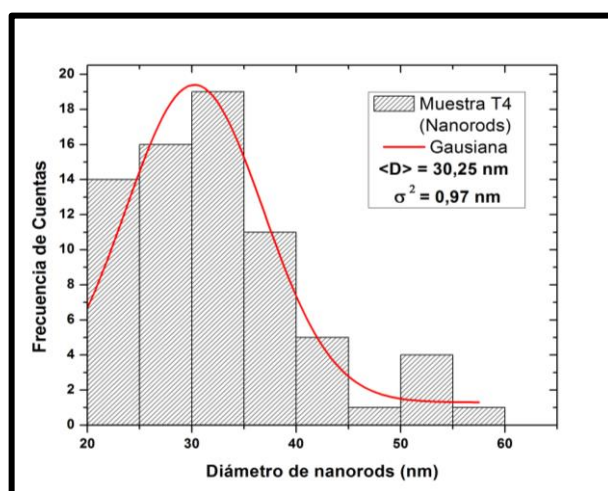


Figura 48. Micrografía (SEM) de los nanorods de ZnO de las muestras T1 (a), T2(b), T3(c), T4 (d) y su tamaño promedio de partícula, (a.1), (b.1), (c.1), (d.1) respectivamente.

Además se realizó una micrografía a la película que solo contenía ZnO (sin nanopartículas de Ag) Fig. 49.

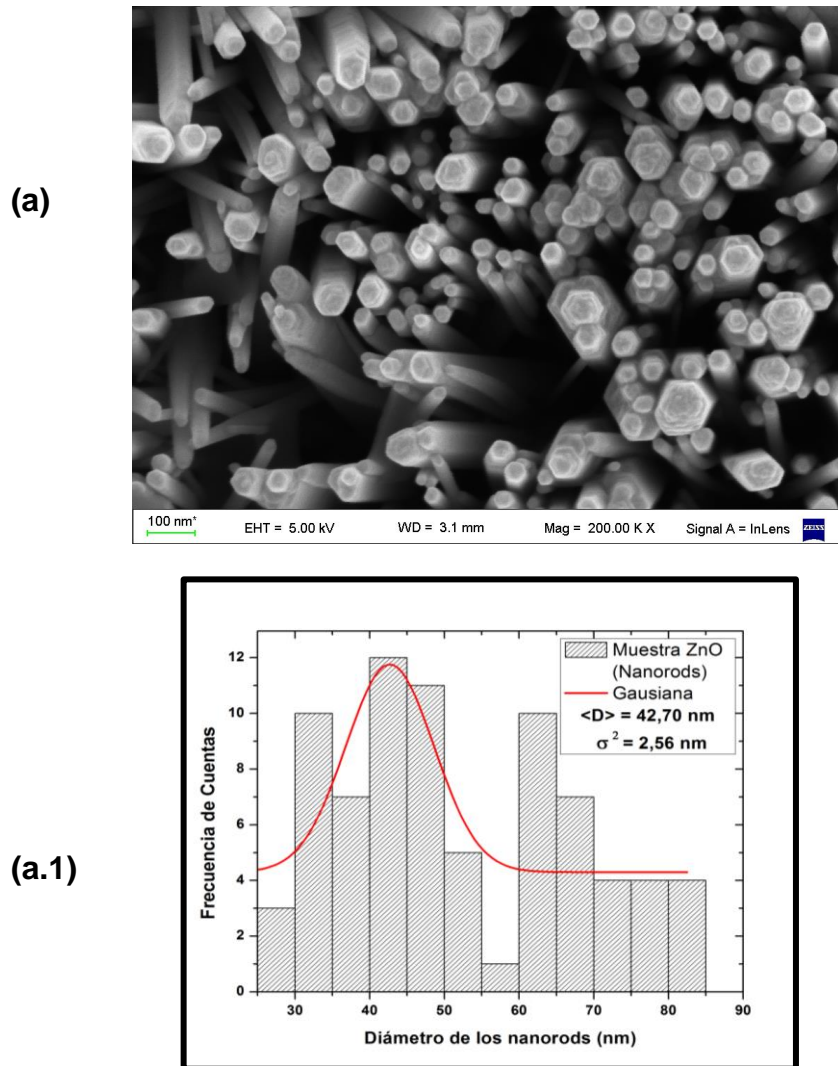


Figura 49. Micrografía (SEM) de los nanorods de ZnO (a) y su tamaño promedio de diámetro, (a.1)

De las micrografías se puede obtener una tendencia a formar nanorods cilíndricos al aumentar el tiempo de electrodeposición de Ag en las películas, la cual

también tienen una cierta tendencia en el aumento del radio promedio (hasta la muestra T3) y se corrobora la forma hexagonal de los nanorods de ZnO (puros) la cual tiene un tamaño de radio promedio de 42,7 nm.

3.3.3. MEDICIONES FOTOELECTROQUÍMICA DE LAS PELICULAS

FINALES.

Las mediciones fotoelectroquímicas se hicieron con una fuente de luz, provenientes de una lámpara Interelec (20W), la cual contiene el siguiente espectro de radiación Fig. 50:

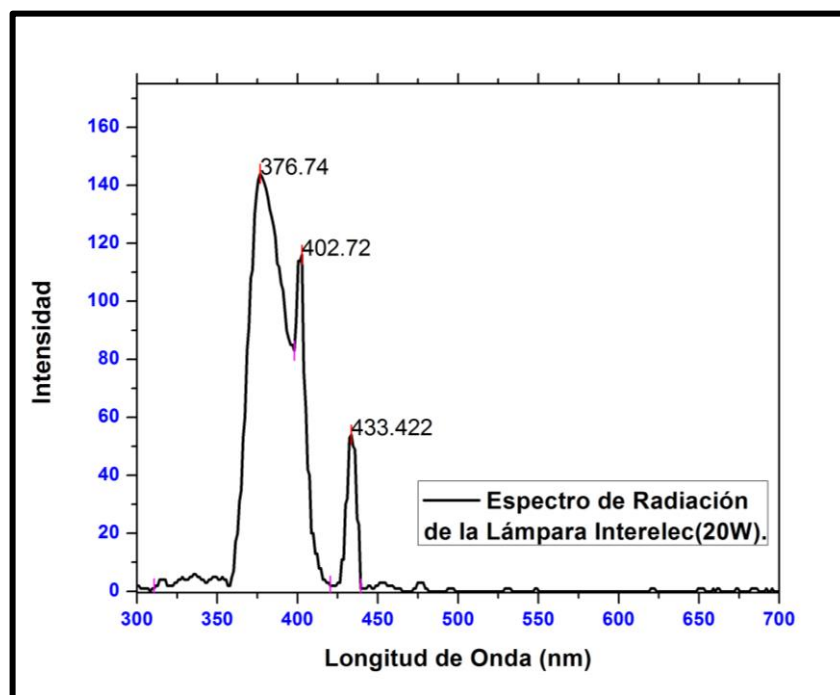
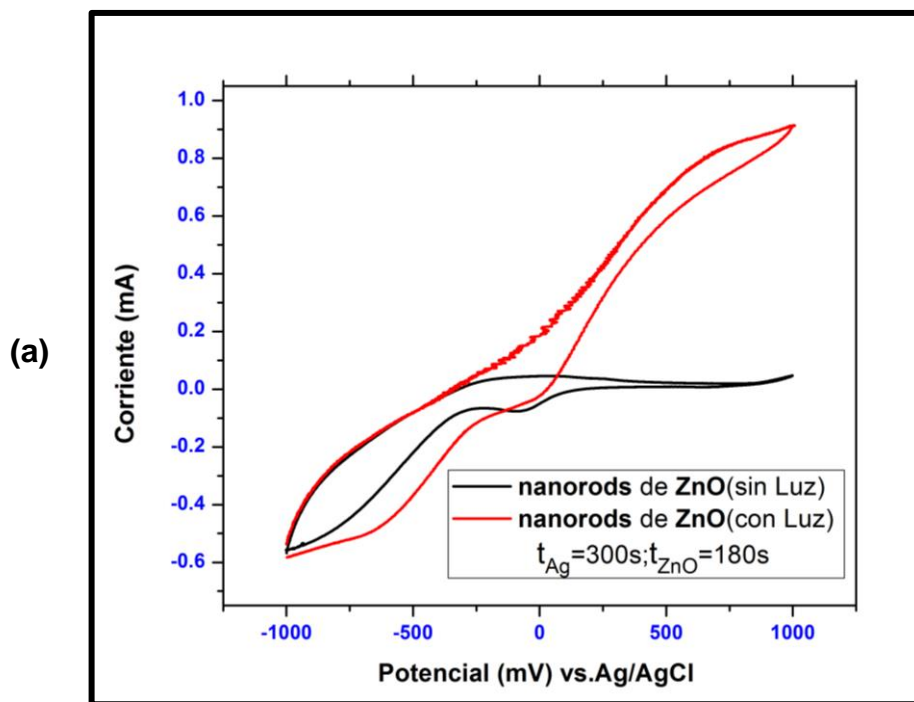


Figura 50. Espectro de radiación de la Lámpara utilizada para los estudios Fotoelectroquímicos.

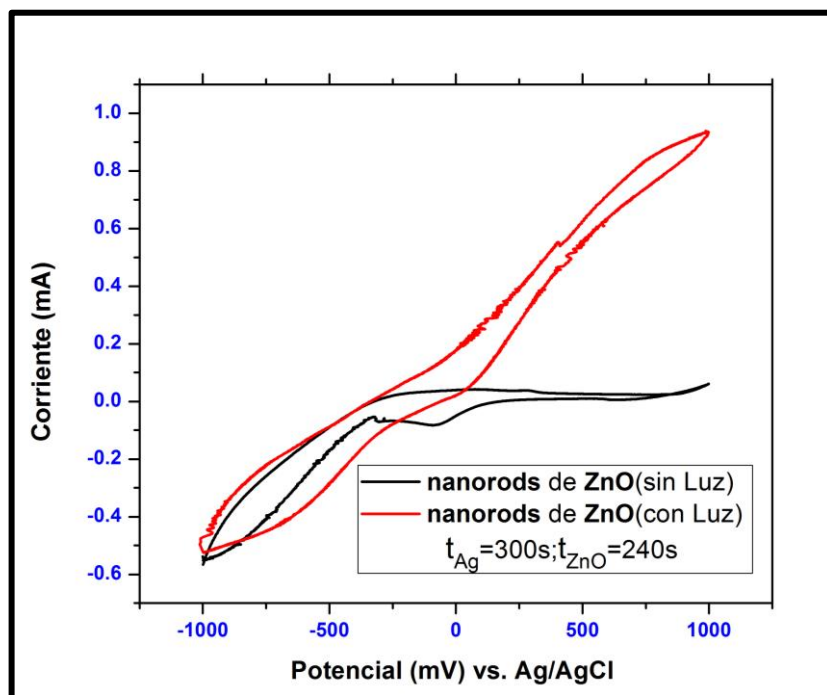
Como se observa en el espectro el rango de trabajo está en los límites de la radiación UV y los inicios del rango del Visible (376nm - 433nm).

Se utilizó el Potenciostato/Galvanostato modelo TEQ_04, para las mediciones de Voltametría cuando se incide la fuente de Luz en la película.

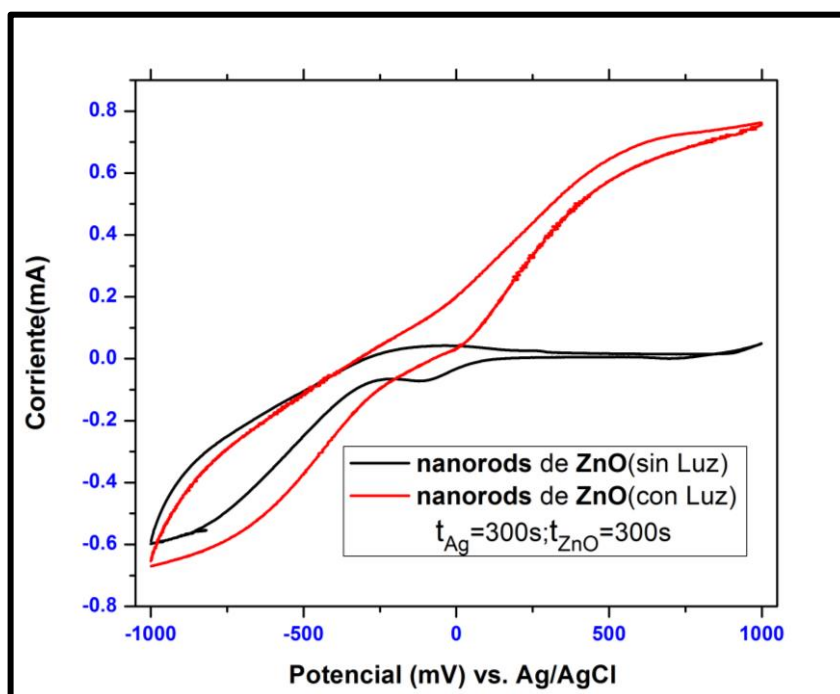
Se encontró que al incidir la fuente de luz sobre la película final, la corriente aumenta al recorrer potenciales más positivos, Fig. 51



(b)



(c)



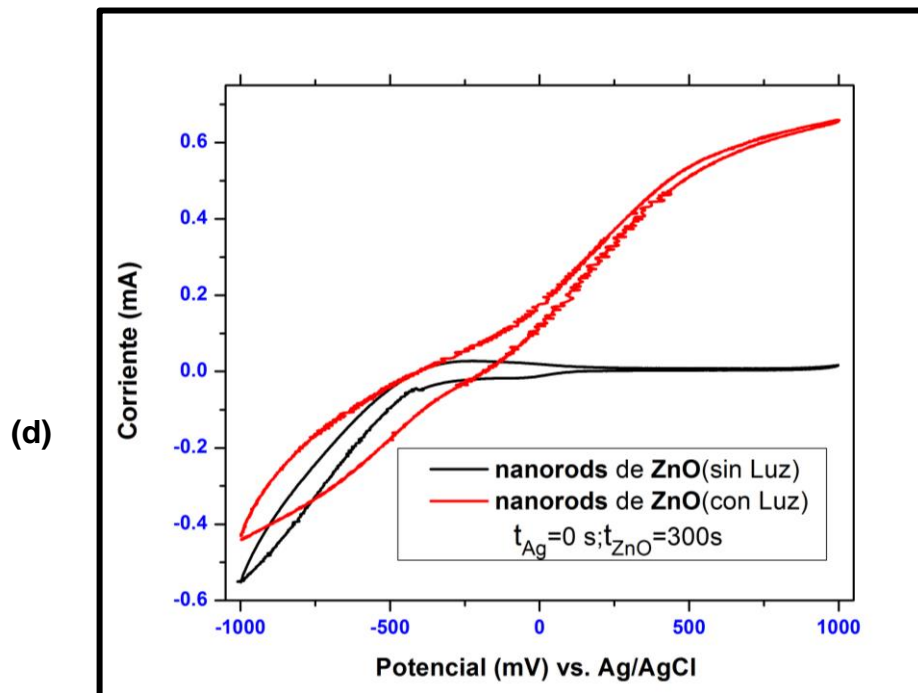


Figura 51. Voltametría cíclica de las películas finales a diferentes tiempos de deposición de ZnO como semillas (a, b, c, d) con incidencia de Luz y a oscuras, en medio de KNO_3 1mM , a 50 mV/s.

Las Voltametría cíclicas nos muestran el efecto que provoca la luz sobre las películas de nanorods, se obtienen dos detalles:

- I. Todas las películas que contienen Ag producen un mayor flujo de corriente eléctrica a potenciales positivos, respecto a la película que solo contiene nanorods de ZnO (Fig.51 (d)).
- II. A menor tiempo de deposición de semillas de ZnO se obtiene mayor flujo de corriente eléctrica (llamada también Fotocorriente) ya que la película que contiene mayor tiempo de deposición de semillas de ZnO (Fig.51(c)) se asemeja más a la película que solo contiene los nanorods de ZnO (Fig.51 (d)).

3.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS PELÍCULAS FINALES.

Se analizó la película de nanorods mediante DRX de la cual se obtuvo el siguiente difractograma:

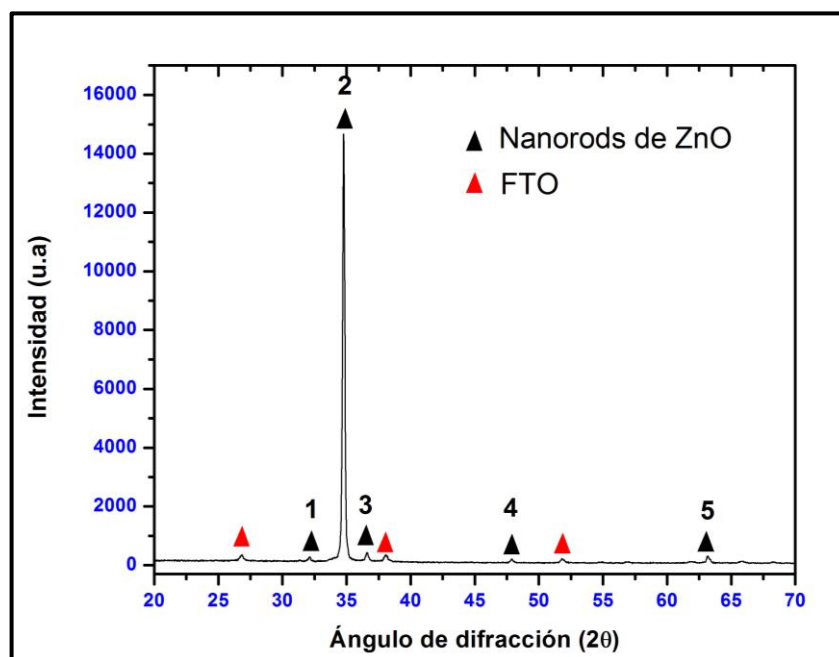


Figura 52. Difracción de Rayos X de la película de nanorods de ZnO.

Donde se diferencian los siguientes picos:

Tabla Nº 10. Ángulos y direcciones de planos cristalinos del DRX de la película de ZnO

Número de pico	2θ (°)	Dirección de plano cristalino
1	32,11	(100)
2	34,77	(002)
3	36,63	(101)
4	47,89	(102)
5	63,17	(103)

Se observa una mayor intensidad en el pico del plano cristalino de (002), corroborando un crecimiento preferencial en ese plano (forma de los nanorods), además se obtiene la fase zincita (de acuerdo a los picos que aparecen) en las películas finales corroborando la estructura hexagonal del ZnO.

3.4. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO USANDO LAS PELÍCULAS FINALES.

Para el uso Fotocatalítico se sintetizaron películas, variando esta vez la cantidad de Ag ($t_{\text{electrodeposición}}=100, 200, 300, 400$ s) depositada sobre las semillas de ZnO, manteniendo constante el tiempo de deposición de ZnO ($t = 240$ s) la cual según la caracterizaciones fotoelectroquímicas se obtuvo una mayor fotocorriente, obteniéndose los siguientes resultados por espectrofotometría en la región del visible (el azul de metileno tiene un pico muy definido a 663,5 nm).

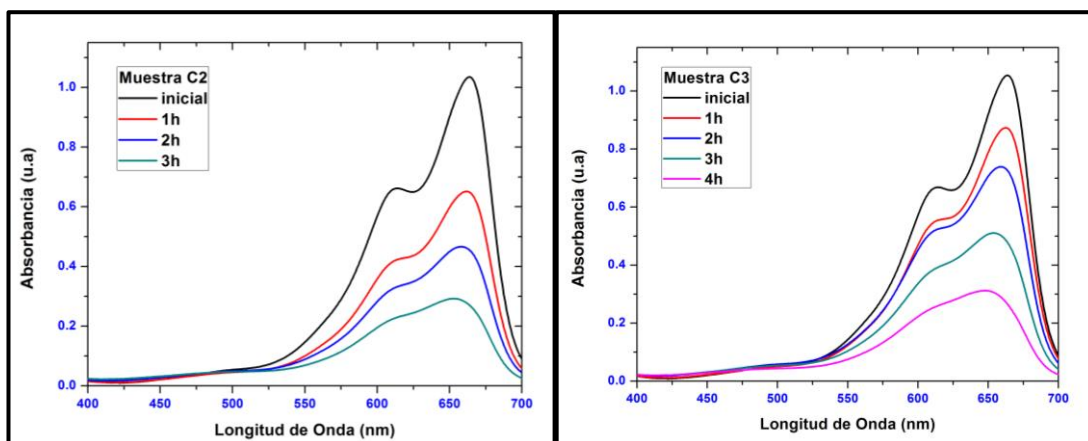
Se trabajó con las siguientes muestras:

Tabla Nº 11. Datos de las muestras utilizadas en la degradación Fotocatalítica del Azul de metileno

Nombre de Muestra	Tiempo de electrodeposición (s)	
	Óxido de Zinc (ZnO)	Plata (Ag)
C2	240	100
C3	240	200
C4	240	300
C5	240	400
Blanco	240	0

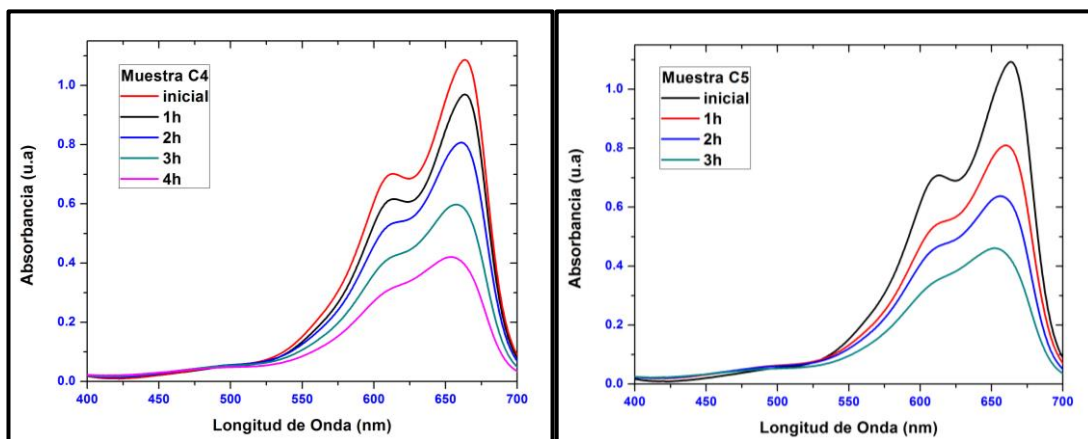
Con las cuales se trabajó bajo la solución de azul de metileno durante varias horas con incidencia de la lámpara Ultravitalux , simulando un día común de radiación solar.

El barrido espectral de cada muestra fue:



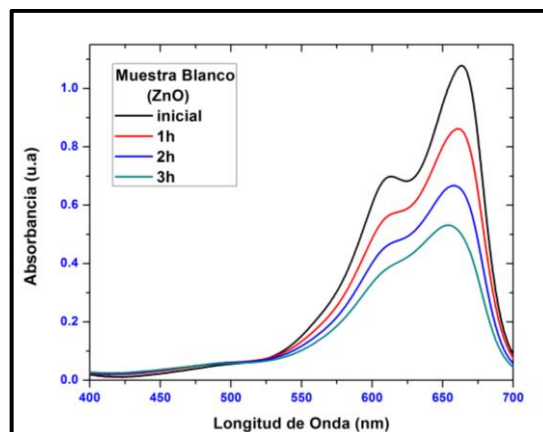
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 53. Barrido Espectral de los cambios de concentración del azul de metileno de acuerdo al tiempo de exposición a la luz y del tipo de muestra usada C2(a),C3(b),C4(c),C5(d),Blanco(e).

A partir de los datos de la absorbancia máxima de la banda mejor definida que está ubicada a una longitud de onda $\lambda = 663,5$ nm característico del azul de metileno se obtiene la siguiente tabla de absorbancias de acuerdo al tipo de muestra utilizado y el tiempo de exposición a la luz:

Tabla N° 12. Datos de las Absorbancias máximas a 663,5 nm del azul de metileno en función al tiempo de exposición a lámpara Uv.

Tiempo de exposición a la luz (min)	Muestras(Absorbancia máxima)				
	C2	C3	C4	C5	Blanco
0	1.0351	1.05419	1.08675	1.09271	1.07831
60	0.6497	0.87263	0.97000	0.80117	0.85676
120	0.4565	0.72759	0.80251	0.61403	0.65194
180	0.2718	0.47984	0.58191	0.42262	0.49804
240		0.26674	0.39417		

Con estos datos se evaluó la relación entre la concentración inicial (C_0), $t=0\text{min}$, y las concentraciones en función al tiempo, la cual se relaciona como: $\frac{C(t)}{C_0} = \frac{A(t)}{A_0}$, donde $A(t)$ es la absorbancia máxima en el tiempo t , así que se toma un nuevo factor de análisis ($\frac{C(t)}{C_0}$).

Tabla N° 13. Datos del factor $\frac{C(t)}{C_0}$ en función al tiempo de exposición.

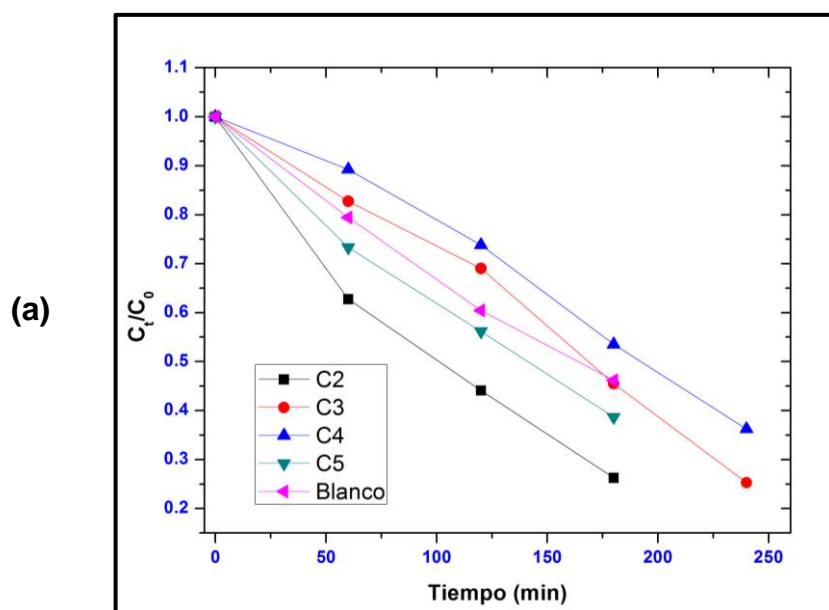
Tiempo de exposición a la luz(min)	$\frac{C(t)}{C_0}$				
	C2	C3	C4	C5	Blanco
0	1	1	1	1	1
60	0.6277	0.82777	0.89257	0.73319	0.79454
120	0.4410	0.69019	0.73845	0.56193	0.60459
180	0.2626	0.45517	0.53546	0.38676	0.46187
240		0.25303	0.36270		

Se graficó la función $\frac{C(t)}{C_0}$ vs. t (min), pero no todas las muestras cumplen una linealidad con esa función, así que se trabajó también con el logaritmo natural de $\frac{C(t)}{C_0}$ para evaluar mejor todas las muestras así que se obtuvo otra tabla de datos:

Tabla N° 14. Datos del factor $\ln \frac{C(t)}{C_0}$ en función al tiempo de exposición.

Tiempo de exposición a la luz(min)	$\ln \frac{C(t)}{C_0}$				
	C2	C3	C4	C5	Blanco
0	0	0	0	0	0
60	-0.46569	-0.18902	-0.11365	-0.31035	-0.22999
120	-0.8187	-0.37079	-0.30320	-0.57638	-0.50320
180	-1.33712	-0.78708	-0.62463	-0.94995	-0.77247
240		-1.37425	-1.01418		

Las tablas N°13 y 14 indica dos formas de cinética de reacción y de acuerdo al tipo de muestra, se relaciona mejor linealmente a una que a la otra, en este caso las muestras que están sombreadas de color plomo se adecuan más a ese tipo de cinética, así tenemos que las muestras **C2, C5 y el Blanco** contienen una mejor linealidad cuando se trabaja en función de $\ln \frac{C(t)}{C_0}$ y las muestras **C3 y C4** tienen una mejor linealidad cuando se trabaja en función de $\frac{C(t)}{C_0}$, todo esto se corrobora a partir de las siguientes graficas:



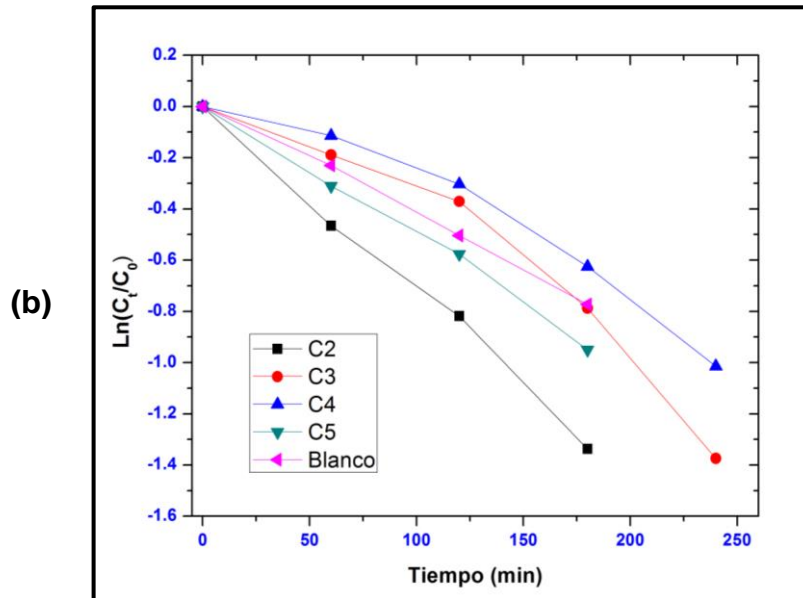


Figura 54. Degradación del azul de metileno en función de los factores $\frac{C_t}{C_0}$ (a), $\ln \frac{C_t}{C_0}$ (b) y el tiempo de exposición a la luz.

De acuerdo a la Figura 54(a) los que tienen más linealidad son las muestras C3 y C4 las otras tienen una pendiente más suave y variable, lo que nos lleva a ver la Fig.54(b) en la cual se les aplicó el logaritmo natural para encontrar una mejor linealidad para las otras muestras, observándose una mayor linealidad con las muestras C2, C5 y el Blanco, luego se procedió a obtener las ecuaciones de velocidad de la fotocatalisis de cada muestra (tabla 15).

Las ecuaciones obtenidas muestran una diferencia un probable cambio en la cinética de la fotocatalisis en cada muestra.

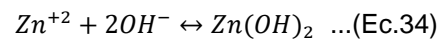
Tabla N° 15. Ordenes de reacción de acuerdo a la ecuación de velocidad de degradación de cada muestra utilizada.

Muestra	Ecuación	Orden de Reacción
Blanco	$Ln \frac{C_t}{C_0} = 0.01218 - 0.00432(t)$	1
C2	$Ln \frac{C_t}{C_0} = -7.2355 \times 10^{-4} - 0.00727(t)$	1
C3	$\frac{C_t}{C_0} = 1.01854 - 0.00311(t)$	0
C4	$\frac{C_t}{C_0} = 1.03218 - 0.00272(t)$	0
C5	$Ln \frac{C_t}{C_0} = 0.00821 - 0.00519(t)$	1

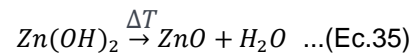
CUARTA PARTE
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La síntesis electroquímica de ZnO en soluciones acuosas conteniendo iones Zn^{+2} y una fuente de iones OH^- , consiste en la electroreducción de un precursor que genere iones hidróxido, seguida por la precipitación de $Zn(OH)_2$ y su deshidratación a ZnO [21].

La reacción fundamental en la electrodeposición de ZnO está basada en la reducción de un precursor de OH^- , seguido por la reacción con Zn^{+2} de acuerdo al esquema:



El hidróxido de zinc formado en esta reacción reversible es transformado a elevadas temperaturas hasta ZnO. [22]



Es por ello que es importante la acidez del medio (pH) debido a que limita la estabilidad de $Zn(OH)_2$ y ZnO tal como se observa en la figura N° 55

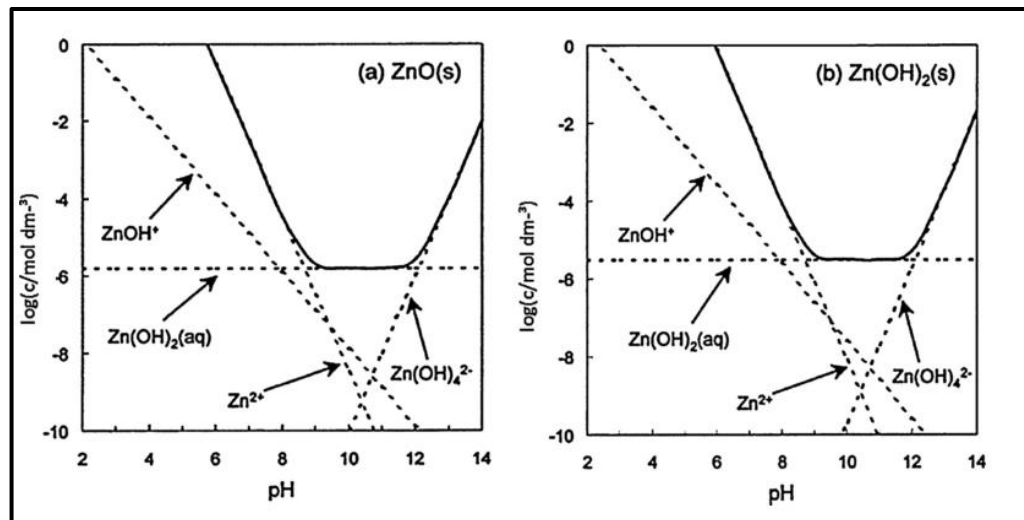


Figura 55. Diagrama de estabilidad de fases de ZnO y $Zn(OH)_2$ en medio acuoso a 25°C. [22]

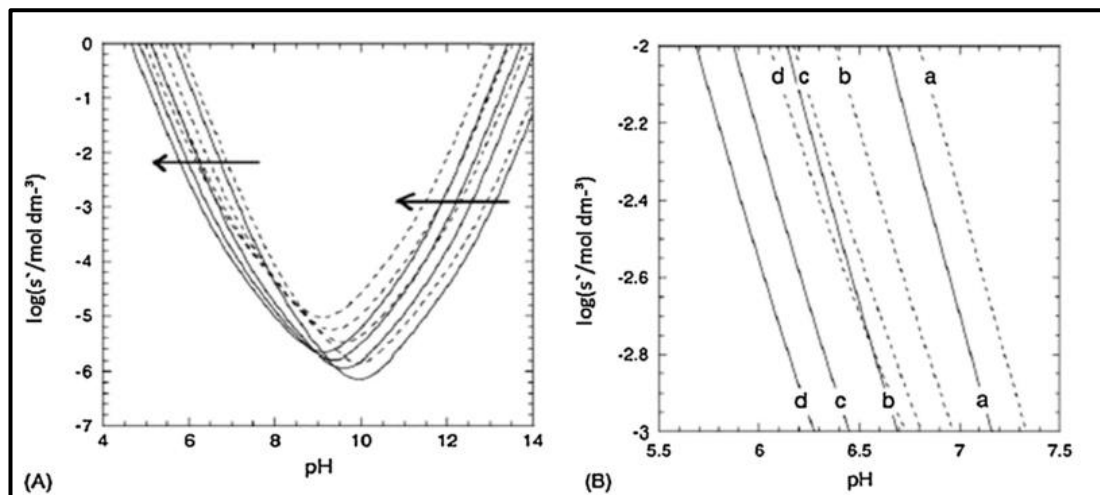


Figura 56. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de Zn (II), (A) diagrama completo, (B) una sección del diagrama ,dentro de los cuales se encuentra: (a) a 25°C, (b) a 50°C, (c) a 70°C, (d) a 90°C. [22]

A partir de estas graficas (Fig.55 y 56) se puede deducir lo siguiente:

- En solución acuosa a 25°C solo se puede formar ZnO e Zn(OH)_2 en concentraciones de Zn(II) por encima de $10^{-5.9}$ M y $10^{-5.6}$ M respectivamente.
- Además la restricción del pH por encima de estas concentraciones permite saber qué tipo de especies hay en la solución de acuerdo a la concentración de Zn(II), por ejemplo a una concentración de Zn(II) de 10^{-4} M se tendrá las especies Zn^{+2} y Zn(OH)^+ a $\text{pH} < 8$, la formación de ZnO e Zn(OH)_2 estará en el rango de pH de [8-13] y a $\text{pH} > 13$ se tendrá las especies de Zn(OH)_4^{-2} . [22]

En la figura 56 se observa que la curva va cambiando hacia valores de pH más bajos cuando se incrementa la temperatura. Por ejemplo se forma ZnO e Zn(OH)_2 en el rango de pH de 8,5 -11,2 a la temperatura de 25°C, pero a la temperatura de 75°C ese mismo rango de pH es de [7,8-10,5].

Por lo tanto en la electrodeposición de las semillas de ZnO, la concentración que se usó de acetato de zinc fue de 0.1 M, y la temperatura de 70 °C y el pH inicial

que se trabajó (casi neutro) se puede fácilmente llegar a la región de formación de ZnO al aumentar el pH en el cátodo por la formación de OH⁻.

También se puede observar el mismo fenómeno para la formación de los Nanorods pero en este caso no se encuentra en la zona casi neutra, sino en la zona más básica, pH entre 12-13, donde se encuentra las especies $Zn(OH)_4^{2-}$ y $Zn(OH)_3^-$ en menor grado, y al aumentar la temperatura (se trabajó a 90°C) pasa a la zona de formación de ZnO.

La característica de la estructura hexagonal del ZnO muestra 2 tipos de planos cristalinos: los planos polares y los planos apolares.

En los planos polares tenemos al plano superior [0001] que está cargado positivamente y exhibe una alta energía superficial. Por lo tanto los aniones de la solución (OH⁻, $Zn(OH)_4^{2-}$, de $Zn(OH)_3^-$) son atraídos a esa cara y deben ser adsorbidos en esta cara polar lo que resulta en un rápido crecimiento a lo largo de la dirección [0001]. El segundo plano polar está cargado negativamente, por sus terminaciones de O⁻ [000 $\bar{1}$] y es el plano de la base, junto a estos 2 planos polares en la estructura wurtzita se pueden distinguir otros planos secundarios apolares como: [01 $\bar{1}$ 0] y [0 $\bar{1}$ 10], los cuales se pueden observar en la figura 57.

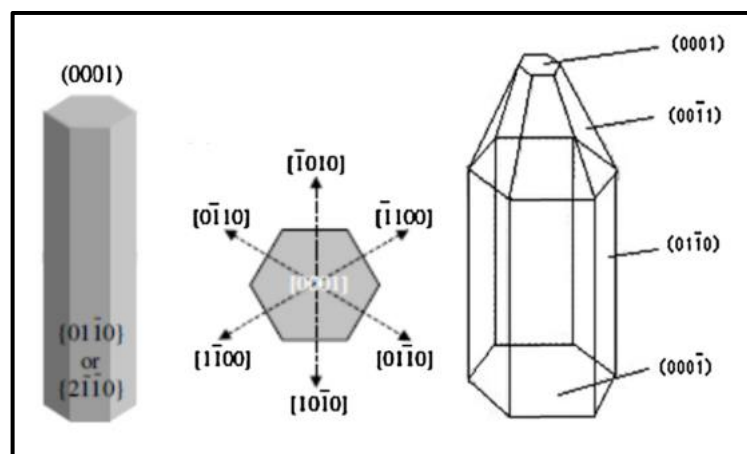


Figura 57. Caras cristalinas de una estructura cristalina de ZnO. [22]

Lo que concuerda con la forma de crecimiento (en forma axial) de los nanorods en la Fig. 48 y 49 debido al pH final (12-13) presente en el proceso de formación, produciendo los Hidroxo-complejos de zinc que ayudan en el crecimiento axial de los nanorods.

En el método electroquímico los parámetros que influyen en la forma de crecimiento y la orientación del ZnO son:

- El tipo y concentración de precursores de ZnO.
- El potencial o la densidad de corriente
- El pretratamiento de los sustratos.
- La presencia de diferentes aditivos orgánicos.

El potencial de formación es primordial en el proceso a mayor potencial de formación de la película, es mayor la velocidad de crecimiento de la película [73], como se observa en la figura N°58:

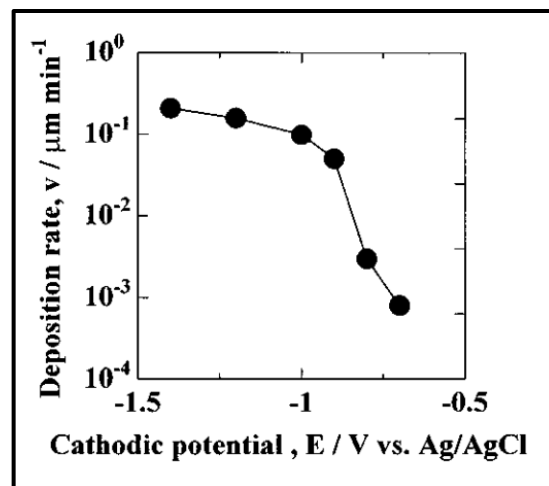


Figura 58. Dependencia de la velocidad de deposición de las películas de ZnO en potenciales catódicos. [73]

Lo que corrobora la rápida formación de la película de las semillas de ZnO cuando se trabajó a -1,1 V.

El incremento de la densidad de corriente catódica aumenta la densidad de centros de nucleación. Esto puede conducir a la disminución del tamaño de las nanopartículas de ZnO después del depósito. [74]

Pero en la muestra electrodepositadas (ver fig.34) no se observó ese fenómeno, debido a que tuvo un mayor efecto el alto potencial que se usó y así como el precursor utilizado.

La transformación de $Zn(OH)_2$ hacia ZnO toma lugar a altas temperaturas debido a la lenta deshidratación de la capa de hidróxido, que se forma al inicio en el electrodo, a temperatura ambiente. Este proceso ocurre después de cierto tiempo de inducción, pero que al aumentar la temperatura disminuye drásticamente.

Además la deshidratación del $Zn(OH)_2$ a altas temperaturas se da la formación de islas policristalinas como se observa en la figura 59. [22]

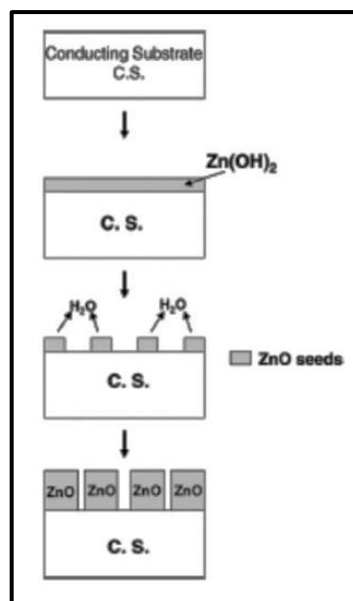
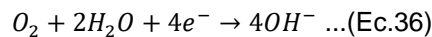


Figura 59. Diferentes etapas de formación del ZnO en el sustrato conductor. [22]

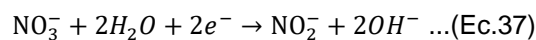
En la deposición electroquímica de ZnO, la concentración interfacial de iones OH^- puede ser ajustado por la reducción de diferentes precursores, como el oxígeno (O_2), los iones nitrato (NO_3^-).

La presencia de oxígeno molecular en la solución es debido a que el proceso se realiza en ambientes aeróbicos, en los cuales se tiene una alta solubilidad de O₂ que está alrededor de 1mM a 25°C y 0,8 mM a 80°C.

La electroreducción del oxígeno a iones hidróxido es una reacción que necesita de 4 electrones:



El ion nitrato puede provocar la siguiente reacción a partir de:



La presencia de Zn⁺² hace que los iones OH⁻ generados en electrodo sean consumidos generando la precipitación de ZnO. [22]

La precipitación de ZnO es cinéticamente rápida y por lo tanto, la velocidad de crecimiento de las semillas (razón de su longitud) depende de la relación de las concentraciones de [OH⁻] y [Zn⁺²] sobre el sustrato.

Cuando la concentración de iones Zn⁺² se mantiene constante solo depende de la velocidad de generación de OH⁻ y la difusión de los iones Zn⁺² hacia los electrodos.

Se tiene que tener en cuenta el coeficiente de difusión de Zn⁺²(que se encuentra entre 6,2 – 7,4 x10⁻⁶ cm².s⁻¹ en una solución de ZnCl₂) que es mucho más bajo que el coeficiente de difusión del oxígeno molecular el cual es de 3,4x10⁻⁵ cm².s⁻¹ a 75 °C y 2,1x10⁻⁵ cm².s⁻¹ a 25°C.

Lo cual indicaría que reaccionaría más rápido el oxígeno a altas temperaturas sobre el electrodo, produciendo OH⁻ hasta la llegada del Zn⁺² al electrodo.

Si la producción de iones hidróxido es mucho más rápida que el transporte de Zn⁺², la mayoría de iones Zn⁺² llegan al electrodo y son consumidos en la reacción con los iones OH⁻ adsorbidos en la superficie, lo cual promueve el crecimiento del eje longitudinal. Cuando la razón de estos dos procesos es del mismo orden, el crecimiento ocurre en ambos ejes (longitudinal y transversal) formando semillas más anchas, como se puede observar en la figura 60:

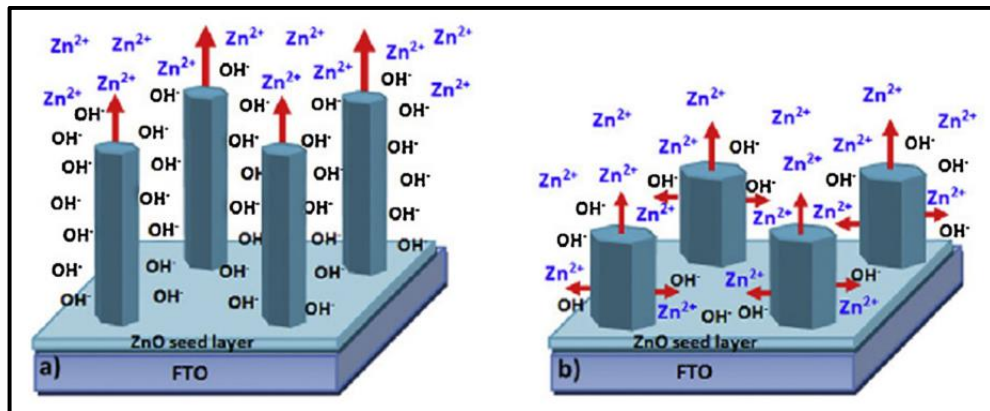


Figura 60. Mecanismo de crecimiento de las películas de ZnO en dos diferentes formas, (a) la difusión de Zn⁺² es más lenta que la formación de OH⁻, (b) cuando estos 2 procesos son del mismo orden.^[22]

La velocidad de difusión de Zn⁺² depende de la gradiente de concentración, debido a esto a mayor concentración de iones Zn⁺², se forman estructuras más anchas que en forma de varillas.^[22]

El rango de concentraciones para obtener semillas en formas de varillas usando ZnCl₂ está entre 5x10⁻⁵M – 5x10⁻³ M, a mayores concentraciones aumentan su diámetro tendiendo a la coalescencia, hasta llegar a formar estructuras tipo hojas a una concentración de 5x10⁻²M de Zn⁺².^[22]

El mecanismo de la figura 60(b) es la que más se acerca a la formación de hojas que se obtienen en la electrodeposición de las semillas antes de calcinar (fig. 34) y está de acuerdo con la teoría anteriormente presentada en la cual a mayor concentración se forman partículas más grandes en forma de hojas, ya que se trabajó a una concentración de 0,1M.

Otro fenómeno que presenta es el problema del Contraíón ya que cuando se usa ZnCl₂ en presencia de KCl, el ion Cl⁻ actúa como un agente bloqueante de ciertas caras y mejora el crecimiento de las otras caras, esto se explica debido a que la preferencia de adsorción del ion Cl⁻ es por la cara cargada positivamente, la cual tiene terminaciones de Zn [0001] y esto hace que mejore el crecimiento en los planos laterales.^[22]

Esto puede explicar por qué se forman estructura tipo hojas en las semillas antes de calcinar, ya que los iones acetato (CH₃COO⁻) son muy buenos acomplejante del Zn y la cara

cargada positivamente atraería y enlazaría a su superficie los iones acetato, provocando el crecimiento por las otras caras.

A un pH casi neutro de la solución de la solución se encuentran presentes las formas de iones: Zn^{+2} y el complejo $Zn(OH)^+$ los cuales pueden ser adsorbidos por el electrodo polarizado negativamente, estos iones reaccionarían rápidamente con la generación de OH^- dando lugar al crecimiento de ZnO en ambas direcciones (lateral y vertical). Esto sucede en el periodo inicial de la deposición, si los iones Zn^{+2} están en exceso en la solución, este régimen de crecimiento ocurre durante largo periodo de tiempo.

Las Voltametría Cíclica (Fig. 30) nos muestra un pico de reducción del precursor de hidróxido que puede ser O_2 o NO_3^- y otro que se debe a la formación de ZnO en la superficie.

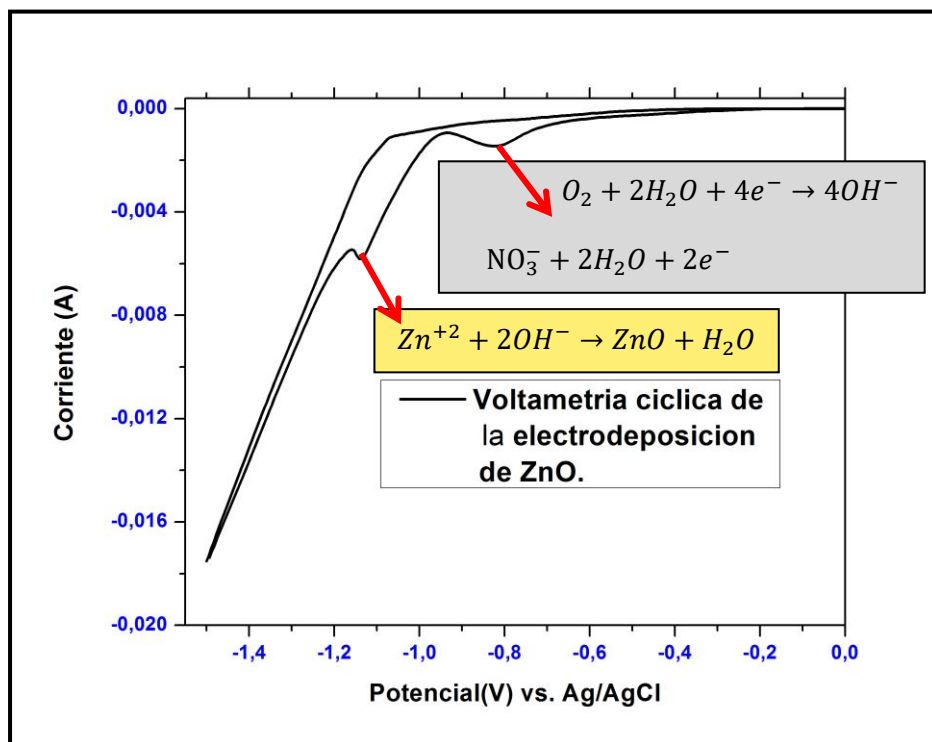


Figura 30. Voltagrama Cíclico de la electrodeposición de ZnO en el vidrio FTO a 50mV/s, 70°C, con una ventana de Potencial de [-1,5V; 0 V].

La Cronoamperometría de la deposición de ZnO muestra el inicio de la nucleación sobre la superficie del electrodo, y el crecimiento de una nueva fase, luego que la corriente

llega a su máximo valor decae hasta tener una corriente constante y comenzar el otro proceso, el de crecimiento. [8]

La transmitancia que se realizó a las películas de semillas de ZnO formadas sobre el vidrio FTO y mostradas en la figura N° 33, se corroboran con la figura N° 61 mostrada en el referencia [75] :

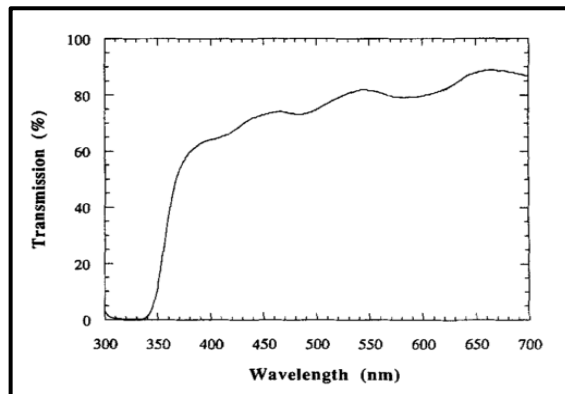


Figura 61. Espectro de trasmisión óptica de una película Electrodepositada (~0.6 μm de espesor) depositado en un vidrio FTO. [75]

El crecimiento cristalino de los nanorods hexagonales lo largo de la dirección [0001] presentan una alta intensidad en el pico de $2\theta = 34,4^\circ$ en una difracción de rayos X. [22] Lo cual coincide con el difractograma hecho a las películas finales y que se puede observar en la figura 52.

En la deposición electroquímica de las nanopartículas de Ag se observa una formación de estructura cristalinas es casi esféricas y esto es debido al uso del surfactante (PVP) en el medio de deposición.

Los reactivos orgánicos encapsuladores como el PVP son usados para la síntesis en forma selectiva de Nanopartículas metálicas, por que manipulan el crecimiento por adherencia selectiva a ciertos planos cristalinos, además el PVP tiene un buen antecedente ya que se usa como aditivo alimenticio no toxico, con lo cual se puede muy bien usar. [76]

La forma estructural en la deposición de Ag puede ser modificada por dos variables: la densidad de corriente “J” y la relación molar R.

$$R = \frac{n_{PVP}}{Ag} (\text{monomero}) \dots(\text{Ec.38})$$

Analizando cada variable se encuentra que:

Una alta densidad de corriente produce Ag en forma ramificada (dendritas) en cambio a bajas densidades de corriente dan aglomerados de partículas compactas. Es muy similar al cambio de la intensidad de un agente reductor en sistemas de reducciones químicas, así tenemos formas isotrópicas (aglomerados compactos) con un reductor lento mientras que para formar dendritas se trabaja con reductores fuertes.^[76] Para el caso de la Nanopartícula sintetizadas en este trabajo ,se vio que la densidad de corrientes fueron muy bajas ya que se trabajó con concentraciones muy bajas de Ag (0,2 mM).

Con respecto a la relación R, a mayores valores hay una tendencia a formar estructuras esféricas más pequeñas $R > 100$.^[76]

Lo cual corrobora calculando el valor de R en nuestra síntesis se obtuvo un $R \sim 180$ lo cual apoya la teoría de por qué se da formas esféricas.

El proceso de síntesis de la nanopartículas sobre el vidrio FTO se puede observar en forma parecida en la figura 62 de la referencia ^[76]:

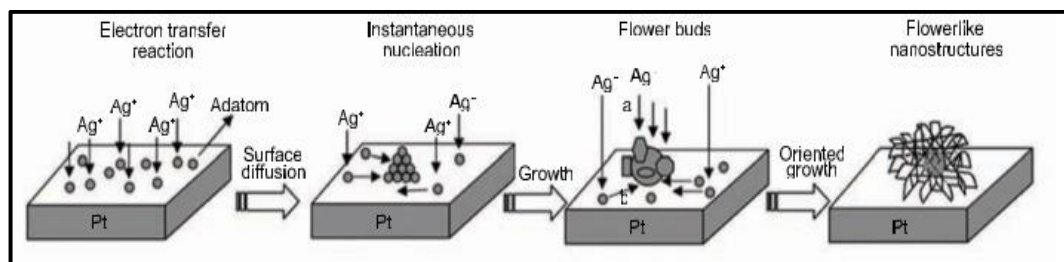


Figura 62. Formación de la nanopartículas sobre un sustrato conductor. ^[76]

Solo que las nanopartículas llegan a la tercera etapa y están sobre la superficie del FTO.

Además se ha logrado encontrar que a mayores concentraciones de Ag^+ el crecimiento es mayor, aumentando el tamaño de las nanopartículas. ^[76]

Se identificó el pico de reducción de Ag, esta película se produce debido a que la formación de las semillas de ZnO es nanoporosa, lo cual puede otorgar una adhesión de las nanopartículas de Ag en esa superficie, se tomó como pico de electrodeposición a $-0,4$ V y se formó la película con la coloración característica de las nanopartículas de plata, pero para mejorar la adhesión se realizó un tratamiento térmico a 160 °C lo cual permitiría una mejor difusión en la superficie de la película.

El espectro de absorción de Ag exhibe una banda de absorción de alrededor de 420 nm debido a la resonancia del plasmón superficial. [76]

El pico de absorción se muestra en la transmitancia realizada a las nanopartículas de Ag depositadas sobre las semillas de ZnO (fig.39) que está cercano a los 430 nm.

Para mejorar la eficiencia del proceso de electrodeposición de Ag se le adiciona un reductor químico como el citrato de sodio. [77]

La Voltametría hecha para la electrodeposición de Ag (Fig37) tiene una similitud con la figura N° 63 de la referencia [78]:

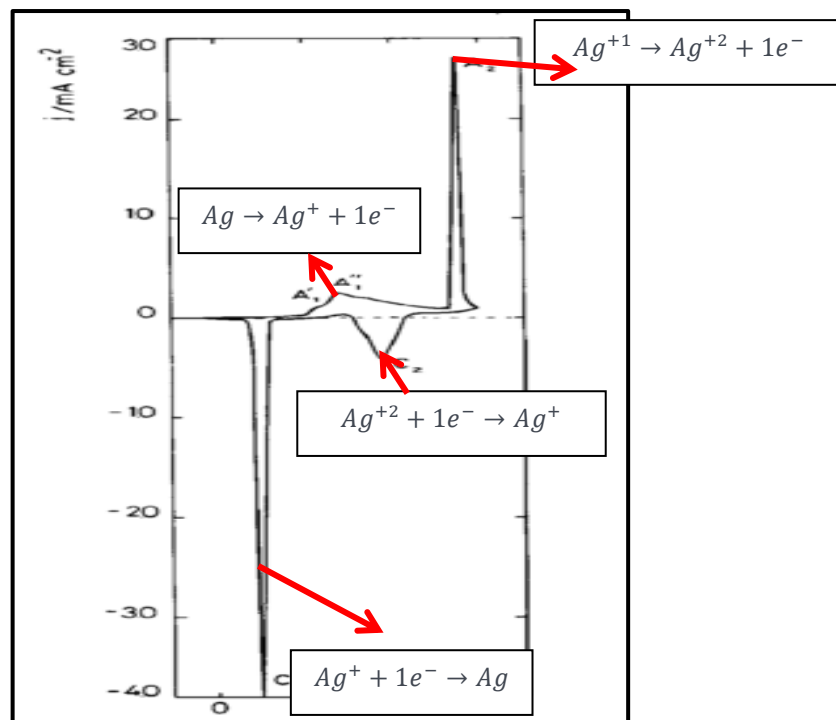


Figura 63. Voltametría de un electrodo policristalino de Ag en una solución de NaOH $0.1M$ a $0.5mV/s$. [78]

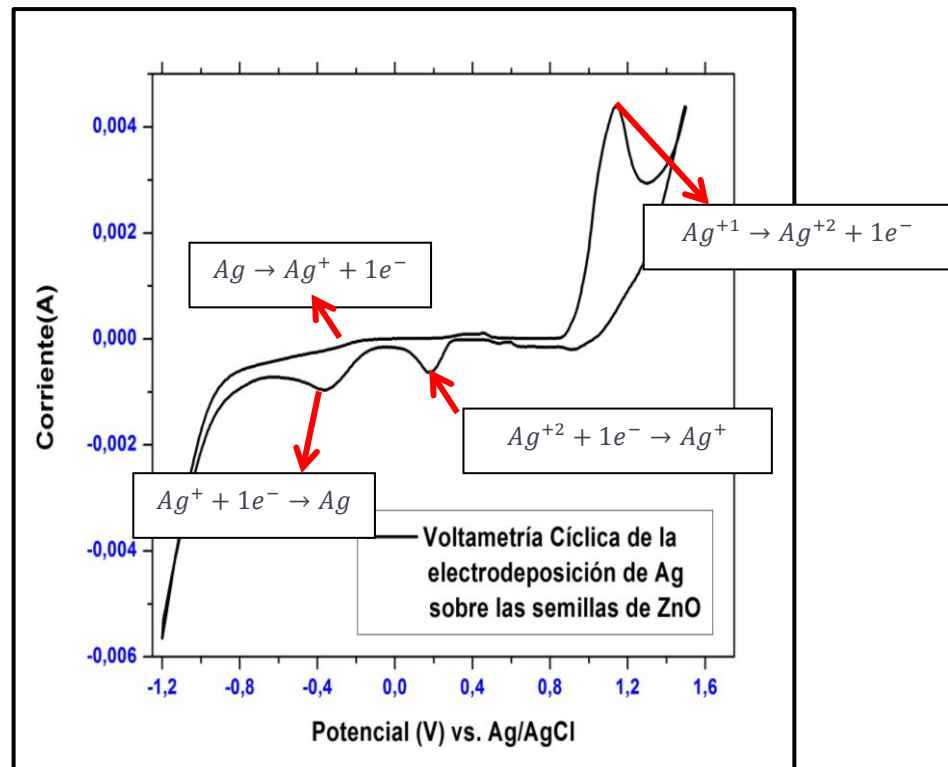


Figura 37. Voltagrama Cíclico de la formación de Ag sobre las semillas de ZnO ,50mV/s, a 60°C, con una ventana de Potencial de [-1,2V; 1,5 V].

Las caracterizaciones que se hicieron a las películas finales fueron los espectros de IR y los Voltagramas, donde se pudo identificar el pico de ZnO a 585 cm^{-1} verificando que en la superficie está presente la película de ZnO, y en los Voltagramas ,se trabajó con una ventana de potencial de -0,4 V a 1,5 V para poder verificar la presencia de las nanopartículas de Ag en la base de los nanorods de ZnO, esto se verifica ya que presentan un pico de oxidación que se mostró en la gráfica (Fig. 46) de la Voltametría de la Ag, además hay un efecto visible cuando hay mayor cantidad de semillas de ZnO en la base de la película, desapareciendo algunos picos, que si se presentan cuando la película de semillas de ZnO es más delgada, además comparándolos con los Voltagramas de solo ZnO y FTO (Fig. 47) se corrobora que esos picos son propios de la base conformada por las semillas de ZnO y Ag.

Se observa otros picos a -0,05 V y 0,1 V, los cuales probablemente son picos debido a la formación de Oxido de Ag (I) en la superficie donde se encuentran las semillas de ZnO.

También se observó el cambio de morfología hexagonal a cilíndrica de lo nanorods de ZnO en la películas finales (Fig.48, 49) debido a la mayor presencia de Ag.

Por otro lado, la Voltametría hecha a las películas finales aplicando una radiación UV, se observa cómo hay un aumento de fotocorriente debido a la presencia de Ag, esto debido a una mayor cantidad de electrones que puedan contribuir en los saltos electrónicos en el band gap del ZnO suscitados al incidir luz UV y parte del visible, mejorando la intensidad de fotocorriente al tener mayor presencia de Ag en la película.

Respecto a la degradación de Azul de metileno, este proceso se realiza debido a la formación de ROS (especies reactivas de oxígeno) en la superficie del ZnO, provocando la ruptura de las moléculas del colorante. Según la cinética que se obtuvo para las diferentes muestras:

Tabla N° 15. Ordenes de reacción de acuerdo a la ecuación de velocidad de degradación de cada muestra utilizada.

Muestra	Ecuación	Orden de Reacción
Blanco	$Ln \frac{C_t}{C_0} = 0.01218 - 0.00432(t)$	1
C2	$Ln \frac{C_t}{C_0} = -7.2355 \times 10^{-4} - 0.00727(t)$	1
C3	$\frac{C_t}{C_0} = 1.01854 - 0.00311(t)$	0
C4	$\frac{C_t}{C_0} = 1.03218 - 0.00272(t)$	0
C5	$Ln \frac{C_t}{C_0} = 0.00821 - 0.00519(t)$	1

Vemos dos tipos de cinética y de acuerdo a la relación de $\frac{C_t}{C_0}$ se obtendrá resultados diferentes, por ejemplo si deseamos degradar el colorante hasta una relación de concentración de $\frac{C_t}{C_0} = 10^{-3}$ se tendrá que utilizar los siguientes tiempos:

Tabla N° 16. Tabla de tiempos de degradación de acuerdo a una relación de $C_t/C_0 = 10^{-3}$ (a) y a $C_t/C_0 = 1/3$ (b)

Muestra	Ecuación	Tiempo para degradar ($\frac{C_t}{C_0} = 10^{-3}$)
Blanco	$Ln \frac{C_t}{C_0} = 0.01218 - 0.00432(t)$	1602 min
C2	$Ln \frac{C_t}{C_0} = -7.2355 \times 10^{-4} - 0.00727(t)$	950 min
C3	$\frac{C_t}{C_0} = 1.01854 - 0.00311(t)$	327 min
C4	$\frac{C_t}{C_0} = 1.03218 - 0.00272(t)$	379 min
C5	$Ln \frac{C_t}{C_0} = 0.00821 - 0.00519(t)$	1331 min

(a)

Muestra	Ecuación	Tiempo para degradar ($\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{3}$)
Blanco	$Ln \frac{C_t}{C_0} = 0.01218 - 0.00432(t)$	257 min
C2	$Ln \frac{C_t}{C_0} = -7.2355 \times 10^{-4} - 0.00727(t)$	151 min
C3	$\frac{C_t}{C_0} = 1.01854 - 0.00311(t)$	220 min
C4	$\frac{C_t}{C_0} = 1.03218 - 0.00272(t)$	257 min
C5	$Ln \frac{C_t}{C_0} = 0.00821 - 0.00519(t)$	213 min

(b)

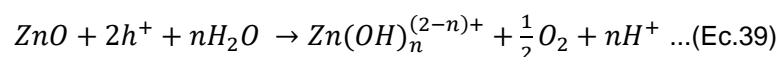
Lo cual nos indica que C3 tendría un mejor resultado cuando se desee llegar a bajas concentraciones, pero si se trabajara con una relación de $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{3}$ tendríamos otro resultado.

De acuerdo a la tabla 16(b) se invierte lo que se dijo antes ahora las muestras C3 y C4 son las que tienen los mayores tiempo de degradación, de aquí resulta que para tiempo cortos de tiempo se degradará más colorante con las películas C2 y C5 pero si se trabaja con tiempos más largos se podrá degradar más colorante con las muestras C3 y C4, además de tener una mejora con respecto al blanco en toda las muestras.

Esta mejora fotocatalítica de la Ag sobre el ZnO se puede deber a que mejora la separación entre los electrones fotogenerados y los huecos provocados en el ZnO, además la superficie con Nanopartículas de Ag mejoran la quimisorción de O₂ en la película.^[47]

Se propuso un modelo cinético de las curvas de velocidad, las muestras C3 y C4 degradan mucho más colorante que las muestras C2 Y C5 esto debido a que:

➤ 1º la muestra C2 tiene la menor cantidad de Ag depositada y trabajaría como un sumidero de electrones para evitar la fotocorrosión:



Y también en la recombinación del ZnO pero como tiene poca cantidad no es tan efectiva.

➤ 2º las muestras C3 y C4 tienen la cantidad adecuada de Ag que permite mejorar las propiedades fotocatalítica del ZnO debido a que actúa (Ag) como sumidero de electrones evitando la recombinación y la fotocorrosión además de mejorar la quimisorción de O₂ en su superficie para mejorar la producción de ·OH en la fotocatalisis.

➤ 3º la muestra C5 tiene la mayor cantidad de Ag en la películas de ZnO provocando la disminución de área activa del ZnO y probablemente aumentar la recombinación^[26] del mismo lo que desfavorece la fotocatalisis con el pasar del tiempo.

CONCLUSIONES.

1. Con la aplicación de las técnicas de electrodeposición y baño químico se logró la síntesis de las películas de nanorods de ZnO sobre las semillas de ZnO/Ag, las cuales fueron caracterizándose en cada etapa de crecimiento mediante espectroscopia UV-Vis presentándose las bandas características de la Ag (430 nm) y ZnO (365 nm), Microscopia Electrónica de Barrido para observar el cambio morfológico desde las semillas hasta los nanorods, EDS para reconocer la espectro atómico de Zn, O y Ag, Difracción de Rayos X para determinar la estructura cristalina (tipo wurzita) que presenta las películas, FTIR encontrando el pico de vibración del enlace Zn-O a 582 cm^{-1} , Voltametría cíclica con el fin de reconocer el efecto de la Ag sobre la película al momento de incidir la luz UV, observándose el cambio en el aumento de la fotocorriente.
2. Se evaluó la actividad fotocatalítica de todas las muestras que contienen Ag y se mostró una mejor actividad de degradación frente a la muestra que contiene solo ZnO. Así mismo la degradación fotocatalítica del azul de metileno permite observar que las muestras C2 y C5 fueron degradados en menor tiempo en comparación de las muestras C3 y C4, pero de acuerdo al modelo cinético propuesto, al aumentar los tiempos de exposición de las muestras C3 y C4 estas presentan una mejor degradación en comparación de las muestras C2 y C5, esto debido a problemas de recombinación y disminución del área superficial del semiconductor (alta cantidad de Ag presente en la película).

SUGERENCIAS Y MODIFICACIONES FUTURAS.

1. Obtener una mayor área transformando esos nanorods en nanotubos mediante un tratamiento químico.
2. Analizar la concentración de carbono mineralizado en las muestras de azul de metileno para obtener una secuencia de degradación.
3. Se probará su aplicación fotocatalítica en la acción bactericida o como una posible celda solar por sus aplicaciones con la radiación UV y el visible.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Ávalos, A., Haza, A., Mateo, D. & Morales, P. Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Rev. Complut. Ciencias Vet.* **7**, 2–6 (2013).
2. Luo, C., Zhang, Y., Zeng, X., Zeng, Y. & Wang, Y. The role of poly (ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **288**, 444–448 (2005).
3. Rodríguez-González, B., Burrows, A., Watanabe, M., Kiely, C. J. & Liz Marzán, L. M. Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties. *J. Mater. Chem.* **15**, 1755 (2005).
4. Bockris, J. . M. & Reddy, A. K. N. *Electroquímica Moderna.* (Reverté, 1979).
5. Mónica M. Moya Forero. Preparación electroquímica de capas Nanoestructuradas de ZnO para aplicaciones fotovoltaicas. (Universidad Politécnica de València, 2012).
6. Cynthia G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry.* (Elsevier B.V, 2007).
7. Skoog, D., West, D. & Holler, J. *Fundamentos de Química Analítica.* (Reverté, 1997).
8. Khelladi, M. R., Mentar, L., Boubatra, M. & Azizi, A. Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures. *Mater. Lett.* **67**, 331–333 (2012).
9. Kapoor, S. Preparation , Characterization , and Surface Modification of Silver Particles. *Langmuir* **14**, 1021–1025 (1998).
10. Zhao, Y., Jiang, Y. & Fang, Y. Spectroscopy property of Ag nanoparticles. *Spectrochim. Acta Part A* **65**, 1003–1006 (2006).
11. Pal, S. *et al.* Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli. *Appl. Enviromental Microbiol.* **73**, 1712–1720 (2007).

12. Slistan-Grijalva, A. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol. *Mater. Res. Bull.* **43**, 90–96 (2008).
13. An, J., Zhang, M., Wang, S. & Tang, J. Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP. *LWT* **41**, 1100–1107 (2008).
14. Morones, J. R. *et al.* The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* **16**, 2346–2353 (2005).
15. Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (Springer, 2007).
16. Hu, M. *et al.* Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1084–1094 (2006).
17. Scholl, J. A., Koh, A. L. & Dionne, J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature* **483**, 421–427 (2012).
18. Wang, T. & Lin, W. Electro-optically modulated localized surface plasmon resonance biosensors with gold nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 173903(1-3) (2006).
19. Cruz, D. A. *et al.* NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE : UNA RELACIÓN PROFUNDA METALLIC NANOPARTICLES AND SURFACE PLASMONS : A DEEP RELATIONSHIP. **3**, 67–78 (2012).
20. Bohren, C. F. & Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (John Wiley & Sons, Inc., 1998).
21. Londoño, A., Jurado, J. & Vargas, C. Estudio Vibracional de Nanoestructuras de ZnO Sinterizadas por Reacción en Estado Sólido. *Rev. Colomb. Física* **44**, 71–75 (2012).
22. Skompska, M. & Zarębska, K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates – a Review. *Electrochim. Acta* **127**, 467–488

- (2014).
23. Li, W.-J., Shi, E.-W., Zhong, W.-Z. & Yin, Z.-W. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth* **203**, 186–196 (1999).
 24. Yamabi, S. & Imai, H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* **12**, 3773–3778 (2002).
 25. Jr., K. J. B. *Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis. New and Future Developments in Catalysis* (Elsevier B.V., 2013). doi:10.1016/B978-0-444-53874-1.00009-3
 26. Ren, C. *et al.* Synthesis of Ag / ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance. *J. Hazard. Mater.* **182**, 123–129 (2010).
 27. Lv, J., Gong, W., Huang, K., Zhu, J. & Meng, F. Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol – gel method. *Superlattices Microstruct.* **50**, 98–106 (2011).
 28. Pierre, A. C. *Introduction To Sol-Gel Processing*. (Kluwer Academic Publishers, 1998).
 29. Sharma, S., Vyas, S., Periasamy, C. & Chakrabarti, P. Structural and optical characterization of ZnO thin films for optoelectronic device applications by RF sputtering technique. *Superlattices Microstruct.* **75**, 378–389 (2014).
 30. Usha, K. *et al.* Development of multilayered nanocrystalline TiO₂ thin films for photovoltaic application. *Opt. Mater. (Amst)*. **36**, 1070–1075 (2014).
 31. Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Sol. Energy* **77**, 445–459 (2004).
 32. Kim, E. S., Hwang, G., Gamal El-Din, M. & Liu, Y. Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced

- water treatment. *J. Memb. Sci.* **394–395**, 37–48 (2012).
33. Delgado, G. T., Romero, C. I. Z., Hernández, S. A. M., Pérez, R. C. & Angel, O. Z. Optical and structural properties of the sol – gel-prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 55–59 (2009).
 34. Wellings, J. S., Chaure, N. B., Heavens, S. N. & Dharmadasa, I. M. Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films* **516**, 3893–3898 (2008).
 35. Kaneva, N., Bojinova, A., Papazova, K. & Dimitrov, D. Effect of thickness on the photocatalytic properties of ZnO thin films. **47**, 395–401 (2015).
 36. Kaneva, N. V, Dimitrov, D. T. & Dushkin, C. D. Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 8113–8120 (2011).
 37. Zhang, Y., Zhang, Z., Lin, B., Fu, Z. & Xu, J. Effects of Ag Doping on the Photoluminescence of ZnO Films Grown on Si Substrates. *J. Phys. Chem. B* **109**, 19200–19203 (2005).
 38. Chu, D., Masuda, Y., Ohji, T. & Kato, K. Formation and Photocatalytic Application of ZnO Nanotubes Using Aqueous Solution. *Langmuir Artic.* **26**, 2811–2815 (2010).
 39. Zhang, X., Zhao, J., Wang, S. & Dai, H. Shape-dependent localized surface plasmon enhanced photocatalytic effect of ZnO nanorods decorated with Ag. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 8238–8245 (2014).
 40. Pauporte, T. & Rathousky, J. Electrodeposited Mesoporous ZnO Thin Films as Efficient Photocatalysts for the Degradation of Dye Pollutants. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7639–7644 (2007).
 41. Ali, A. M., Emanuelsson, E. A. C. & Patterson, D. A. Photocatalysis with nanostructured zinc oxide thin films : The relationship between morphology and

- photocatalytic activity under oxygen limited and oxygen rich conditions and evidence for a Mars Van Krevelen mechanism. *Appl. Catal. B Environ.* **97**, 168–181 (2010).
42. Mekasuwandumrong, O., Pawinrat, P., Praserttham, P. & Panpranot, J. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. *Chem. Eng. J.* **164**, 77–84 (2010).
 43. Jia Long yang, An, S. J., Park, W. Il, Yi, G.-C. & Choi, W. Photocatalysis Using ZnO Thin Films and Nanoneedles Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **16**, 1661–1664 (2004).
 44. Sathishkumar, P., Sweena, R., Wu, J. J. & Anandan, S. Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* **171**, 136–140 (2011).
 45. Kumar, R. *et al.* Ferromagnetism and metal-semiconducting transition in Fe-doped ZnO thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 155002 (2008).
 46. Gacic, M. *et al.* Magnetism of Co-doped ZnO thin films. *Phys. Rev. B* **75**, 205206(1-8) (2007).
 47. Xie, W. *et al.* Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 149–155 (2010).
 48. Yang, Z. *et al.* Facile synthesis of Ag / ZnO heterostructures assisted by UV irradiation : Highly photocatalytic property and enhanced photostability. *Mater. Res. Bull.* **46**, 1625–1631 (2011).
 49. Li, W. *et al.* Oxygen vacancies induced ferromagnetism in Ag-N codoped ZnO thin films. *Mater. Lett.* **143**, 128–130 (2015).
 50. Jayram, N. D. *et al.* Superhydrophobic Ag decorated ZnO nanostructured thin film as

- effective surface enhanced Raman scattering substrates. *Appl. Surf. Sci.* **355**, 969–977 (2015).
51. Faisal, M. *et al.* Mesoporous Ag/ZnO multilayer films prepared by repeated spin-coating for enhancing its photonic efficiencies. *Surf. Coatings Technol.* **263**, 44–53 (2015).
52. Ho Kim, J., Hwan Lee, J., Kim, S. W., Yoo, Y. Z. & Seong, T. Y. Highly flexible ZnO/Ag/ZnO conducting electrode for organic photonic devices. *Ceram. Int.* **41**, 7146–7150 (2015).
53. Inamdar, S. I. & Rajpure, K. Y. High-performance metal-semiconductor-metal UV photodetector based on spray deposited ZnO thin films. *J. Alloys Compd.* **595**, 55–59 (2014).
54. Shaikh, S. K., Inamdar, S. I., Ganbavle, V. V. & Rajpure, K. Y. Chemical bath deposited ZnO thin film based UV photoconductive detector. *J. Alloys Compd.* **664**, 242–249 (2016).
55. Karyaoui, M. *et al.* Some physical investigations on silver-doped ZnO sprayed thin films. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **30**, 255–262 (2015).
56. Dongale, T. D. *et al.* Development of Ag/ZnO/FTO thin film memristor using aqueous chemical route. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40**, 523–526 (2015).
57. U, S. P., Mishra, S. K. & Gupta, B. D. Surface Plasmon Resonance Based Fiber Optic Chlorine Gas Sensor Utilizing Ag / Zno Thin Film. in *Photonics 2014: 12th International Conference on Fiber Optics and Photonics* 50–52 (2014).
58. Dehimi, M. *et al.* Effects of low Ag doping on physical and optical waveguide properties of highly oriented sol-gel zno thin films. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2015**, 1–10 (2015).
59. Sutanto, H., Wibowo, S., Nurhasanah, I., Hidayanto, E. & Hadiyanto, H. Ag Doped

- ZnO Thin Films Synthesized by Spray Coating Technique for Methylene Blue Photodegradation under UV Irradiation. *Int. J. Chem. Eng.* **2016**, 1–6 (2016).
60. Sarkar, A., Gogurla, N., Bhaktha, B. N. S. & Ray, S. K. Plasmonic enhanced optical characteristics of Ag nanostructured ZnO thin films. *Mater. Res. Express* **3**, 046403 1-6 (2016).
61. Kim, A., Won, Y., Woo, K., Kim, C. H. & Moon, J. Highly Transparent Low Resistance ZnO / Ag Nanowire / ZnO Composite Electrode for Thin Film Solar Cells. *ACS Nano* **7**, 1081–1091 (2013).
62. Lee, J. W., Kim, Y. H. & Park, C. W. Electrical and Optical Properties of ZnO:Ag Thin-Films Depend on Lamination Formation by DC Magnetron Sputtering. *Adv. Mater. Res.* **1110**, 211–217 (2015).
63. Pingarrón Carrazón, J. M. & Sánchez Batanero, P. *Química Electroanalítica: fundamentos y aplicaciones*. (Síntesis, 1999).
64. Förster, H. UV / VIS Spectroscopy. *Mol. Sieves* **4**, 337–426 (2004).
65. Skoog, D., Holler, F. J. & Crouch, S. *Principios de análisis instrumental*. (Cengage learnig, 2008).
66. D.Shindo & Oikawa, T. *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. (Springer, 2002).
67. Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2004). doi:10.1002/0470011149
68. Guiner, A. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. (Courier Corporation, 1994).
69. Hernandez, H., Yepes, P. & Sanchez, H. *Fundamentos de Cristalografía*. (ELIZCOM, 2006).

70. Berruet, M. & Vázquez, M. Electrodeposition of single and duplex layers of ZnO with different morphologies and electrical properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **13**, 239–244 (2010).
71. Bian, J. *et al.* Electrodeposition of silver nanoparticle arrays on ITO coated glass and their application as reproducible surface-enhanced Raman scattering substrate. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 1831–1835 (2011).
72. Rodríguez, J., Paraguay-Delgado, F., López, A., Alarcón, J. & Estrada, W. Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water. *Thin Solid Films* **519**, 729–735 (2010).
73. Izaki, M. & Omi, T. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2439–2440 (1996).
74. Wei, S., Lian, J., Chen, X. & Jiang, Q. Effects of seed layer on the structure and property of zinc oxide thin films electrochemically deposited on ITO-coated glass. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 6605–6610 (2008).
75. Peulon, S. & Lincot, D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Adv. Mater.* **8**, 166 (1996).
76. Meng, X. K., Tang, S. C. & Vongehr, S. Invited Review A Review on Diverse Silver Nanostructures. *J. Mater. Sci. Technol.* **26**, 487–522 (2010).
77. Marta Siek, A. K., Anna Kelm, T. R., Robert Holyst, M. O. & Niedziolka-Jonsson, J. Electrodeposition for preparation of efficient surface-enhanced Raman scattering-active silver nanoparticle substrates for neurotransmitter detection. *Electrochim. Acta* **89**, 284–291 (2013).
78. Salvarezza, R. C., Gomez Becerra, J. & Arvia, A. J. KINETICS AND MECHANISM OF THE SILVER (I) OXIDE TO SILVER (II) OXIDE LAYER ELECTROOXIDATION REACTION. *Electrochim. Acta* **33**, 1753–1759 (1988).

