



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DEL ZnO SOBRE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS”

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
NORA SOYUKI PORTILLO VÉLEZ

TUTOR PRINCIPAL
DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. ISAÍAS HERNÁNDEZ PÉREZ
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-AZCAPOTZALCO

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

A mis padres: *Leonor y Antonio*

A mis hermanos: *Yolanda, Amparo, Jaime, Ana Lilia, Oscar, Rogelio y Fanny*

A la familia Lara García: *Sofía, Hugo Hipólito, Hugo Alberto, Nayely, Tania y Cristina*

A Beto

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por permitirme formar parte de su comunidad así como al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por que en sus instalaciones fue desarrollado este proyecto de tesis.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su dirección en la realización de esta investigación, así como por toda la asesoría, orientación y confianza.

A la Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada y al Dr. Isaías Hernández Pérez, por formar parte del comité tutor.

Al Dr. Agileo Hernández Gordillo por su ayuda y colaboración en las mediciones de COT así como sus recomendaciones en el desarrollo de la investigación.

Al jurado de examen de grado Dr. Dwight Acosta, Dra. María del Pilar Constanza Ortega Bernal, Dr. Mario Fidel García Sánchez y Dr. Agileo Hernández Gordillo, por su disponibilidad y objetividad para evaluar el manuscrito.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) tanto por la beca otorgada para mis estudios de posgrado, como por la Beca Mixta para una estancia de investigación en el Politécnico de Turín, Italia.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) de la UNAM y al Programa de Movilidad Internacional de Estudiantes, por el apoyo económico para la estancia de investigación.

Al proyecto PAPIIT IN106015, al proyecto Functionalities of Bismuth based nanostructures, BisNano 125141, 263878. Al proyecto de Redes Temáticas CONACYT 2012 “Síntesis, caracterización y aplicación de nanocatalizadores sensibles a la luz visible para la degradación de contaminantes recalcitrantes en medios acuosos” No. 193883. Al proyecto PHOCSCLEEN (Photocatalytic Systems for Clean Energy and Environmental Applications) No. 318977.

Al Dr. Omar Novelo Peralta y al M. en C. Josué Esaú Romero Ibarra por la asesoría y apoyo en la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido. De igual manera al Dr. Mauro Raimondo por la obtención de microscopías en sección transversal en el Politécnico de Turín.

A la M. En C. Adriana Tejeda Cruz por la capacitación y asesoría en el manejo del difractor de rayos X.

Al Dr. Francisco Sánchez Arévalo por su asistencia en las mediciones de ángulo de contacto llevadas a cabo en el Laboratorio Mecánica y Micromecánica de Sólidos Complejos.

A la Dra. Mireille Vonlanthen por su apoyo en las mediciones de fluorescencia con el equipo Horiba Fluororlog 3.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón y al Sr. Juan Manuel García León por las facilidades otorgadas en las mediciones de perfilometría y el servicio de agua desionizada.

Al Ing. José Amauri Serrano Lázaro y al M. en C. Julio Alejandro Arana Trenado, por su colaboración en la obtención de las películas de ZnO por VLS y por las mediciones de fotoluminiscencia.

Al M. en C. Juan Carlos Medina por su apoyo en las mediciones de espesor por perfilometría.

A mis amigos del instituto: María Luisa, Lina, Carlos, Yanet, Ana Luz y Martha.

A mis amigos y compañeros de laboratorio: Laura, Alberto, Marisol, Fernanda, Neils, Iris, Alejandro, Eduardo y Julieta.

CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
INTRODUCCIÓN	iii
HIPÓTESIS	vii
OBJETIVOS	vii
I. Objetivo general	vii
II. Objetivos particulares	vii
CAPÍTULO 1 Marco Teórico	1
1.1 Estructura y propiedades del ZnO	1
1.2 Fotocatálisis heterogénea	5
1.3 Rocío pirolítico (spray pyrolysis)	17
CAPÍTULO 2 Metodología experimental	22
2.1 Sistema de depósito por rocío pirolítico	22
2.2 Depósito de películas	23
2.2.1 Limpieza y preparación de sustratos	23
2.2.2 Preparación de soluciones precursoras	23
2.2.3 Parámetros de depósito	24
2.2.4 Obtención de películas delgadas	24
2.3 Técnicas de caracterización de películas de ZnO	25
2.3.1 Difracción de rayos X	25
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido	26
2.3.3 Perfilometría	26
2.3.4 Espectrofotometría UV-vis	27
2.4 Evaluación fotocatalítica	28
2.4.1 Mojabilidad (Ángulo de contacto)	28
2.4.2 Degradación (Espectrofotometría UV-vis)	29
2.4.3 Mineralización (Carbono Orgánico Total)	29

2.4.4 Identificación de radicales hidroxilo (Espectroscopía de fluorescencia)	31
CAPÍTULO 3 Resultados	32
3.1 Determinación de los parámetros de depósito	32
3.2 Efecto del precursor (serie 1)	37
3.3 Efecto del disolvente (serie 2)	43
3.4 Efecto de la capa semilla (serie 3)	46
3.5 Evaluación de la Actividad Fotocatalítica.....	50
3.5.1 Velocidad de agitación (Régimen cinético).....	51
3.5.2 Prueba de mojabilidad fotoinducida	53
3.5.3 Evaluación fotocatalítica de las películas A2A, C2A y AC2M75 con diferente morfología.....	54
3.5.4 Prueba comparativa entre nano-barras obtenidas por rocío pirolítico y nano-alambres de ZnO obtenidos mediante VLS	61
3.5.5 Efecto del tiempo de depósito.....	64
3.5.6 Mineralización.....	68
3.5.7 Pruebas adicionales con películas con morfología de nano-hojuela (A2A)	72
DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS	78
CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructuras cristalinas del ZnO: a) tipo sal de roca (cúbica), b) tipo blenda de zinc (cúbica) y c) tipo wurtzita (hexagonal). Las esferas grises y negras representan a los átomos de Zn y O, respectivamente.	1
Figura 1.2 Representación esquemática de la estructura tipo wurtzita con los parámetros de red, el parámetro u , los ángulos de enlace α y β (109.47° en un cristal ideal) y tres clases de distancias para segundos vecinos b'_1 , b'_2 y b'_3	2
Figura 1.3 Orientaciones que son comúnmente usadas en la fase wurtzita, es decir los planos $(11\bar{2}0)$ y $(1\bar{1}00)$ y las direcciones asociadas que se muestran como proyecciones en el plano basal (0001)	3
1.4 Descripción de los procesos de depósito con el aumento de temperatura del sustrato.	19
Figura 2.1 Diagrama del sistema de depósito de películas delgadas por rocío pirolítico.	22
Figura 3.1 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas sobre diferentes sustratos: a) vidrio, b) cuarzo y c) silicio.	32
Figura 3.2 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas a partir de una solución de acetato de zinc 0.01 M y metanol, sobre diferentes sustratos: a) vidrio, b) cuarzo y c) silicio.	33
Figura 3.3 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio a partir de una solución de $Zn(Ac)_2$ 0.01 M y agua, con diferente pH: a) 6.7, b) 5 y c) 3.	34
Figura 3.4 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas sobre silicio a partir de una solución de $Zn(Ac)_2$ 0.01 M y agua, con diferente pH: a) 6.7, b) 5 y c) 3.	34
Figura 3.5 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio a partir de una solución de $ZnCl_2$ 0.05 M usando como disolvente: a) agua y b) metanol.	35
Figura 3.6 Patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO de la serie 1, obtenidas con diferentes concentraciones de las sales precursoras a) $Zn(Ac)_2$ y b) $ZnCl_2$	38
Figura 3.7 Espectros de transmitancia y gráficas de Tauc para determinar el ancho de banda prohibida de las películas depositadas a partir de (a, c) $Zn(Ac)_2$ y (b, d) $ZnCl_2$, para las tres diferentes concentraciones.	41
Figura 3.8 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO de la serie 1, obtenidas con diferente sal precursora ($Zn(Ac)_2$ arriba; $ZnCl_2$ abajo) y con concentraciones 0.05 M (a, d), 0.1 M (b, e) and 0.2 M (c, f) y agua como disolvente.	42
Figura 3.9 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO de la serie 2 ($Zn(Ac)_2$ arriba; $ZnCl_2$ abajo). La relación agua/metanol disminuye hacia la derecha: 100/0 (a, f), 75/25 (b, g), 50/50 (c, h), 25/75 (d, i), 0/100 (e, j).	44
Figura 3.10 Patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO de la serie 2: a) $Zn(Ac)_2$ y b) $ZnCl_2$ depositadas con diferentes relación agua/ metanol: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100. ...	45
Figura 3.11 Caracterización de la capa semilla de ZnO: a) Patrón de difracción de rayos X y b) microscopía electrónica de barrido.	47

Figura 3.12 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO de la serie 3 (Zn(Ac) ₂ capa semilla; ZnCl ₂ crecimiento de barras). La relación agua/metanol disminuye hacia la derecha: a) 100/0, b) 75/25, c) 50/50, d) 25/75 y e) 0/100.....	48
Figura 3.14 a) Patrón de difracción de rayos X de las películas de ZnO de la serie 3 depositadas con diferente relación agua/metanol: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100. b) Tamaño de cristal de las películas de las series 2 y 3.	48
Figura 3.15 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO con capa semilla y diferente concentración de ZnCl ₂ : a) AC1M75 (0.05 M), b) AC2M75 (0.1 M) y c) AC3M75 (0.2 M).	49
Figura 3.16 Microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de la película de ZnO AC2M75 con capa semilla y crecimiento de nano-barras.	50
Figura 3.17 a) Espectro de absorción del colorante anaranjado de metilo (AM) con diferentes concentraciones y b) curva de calibración.	51
Figura 3.18 Efecto de la velocidad de agitación en la rapidez inicial de degradación del anaranjado de metilo [C ₀ =4.25 ppm] utilizando la película A2A, a) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden y b) constante de rapidez de degradación en función de la velocidad de agitación.	52
Figura 3.19 a) Gráfica del ángulo de contacto de las películas y b) imágenes tomadas de la gota de agua sobre la superficie de las películas.	53
Figura 3.20 a) Curvas de degradación del anaranjado de metilo [C ₀ =3.27 ppm] y b) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.	54
Figura 3.21 Espectros de absorción del AM durante la reacción fotocatalítica utilizando las películas de ZnO a) con nano-hojuelas, b) nano-barras y c) nano-barras con capa semilla.	55
Figura 3.22 Constante de rapidez de reacción en función de la relación de intensidades I(101)/I(002).	56
Figura 3.23 Influencia de la longitud de nano-barra (para una radio fijo de 100 nm) y del radio de nano-barra (para una longitud fija de 500 nm) en la relación superficie-volumen.	58
Figura 3.24 Pruebas de ciclabilidad de las películas con diferente morfología.	59
Figura 3.25 a) Curvas de degradación de AM utilizando las películas A2A, C2A y AC2M75, b) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden y c) efecto de la concentración inicial de AM en la constante de rapidez inicial k.	60
Figura 3.26 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO a) nano-barras con capa semilla (AC2M75), b) crecimiento en el borde del sustrato de las nano-barras y c) nano-alambres, d) sección transversal de nano-alambres.	62
Figura 3.27 Curvas de degradación de AM [C ₀ =2.5 ppm] utilizando las películas con morfología de nano-barras y nano-alambres.	63
Figura 3.28 Curvas de degradación de AM [C ₀ =2.5 ppm], a) utilizando la película A2A obtenida a diferentes tiempos de depósito y b) C2A obtenida a diferentes tiempos de depósito; c) efecto del tiempo de depósito en la constante de rapidez inicial k.	65
Figura 3.29 Microscopía electrónica de barrido de las películas A2A con tiempo de depósito de a) 5, b) 10, c) 15 y d) 20 minutos; y C2A con tiempo de depósito de e) 5, f) 10, g) 15 y h) 20 minutos.	67
Figura 3.30 Porcentajes de degradación y mineralización de AM [C ₀ =5 ppm], utilizando las películas A2A y C2A.	68
Figura 3.31 Reacción entre el ácido tereftálico con el radical hidroxilo, dando paso a la formación del ácido 2-hidroxitereftálico.	69

Figura 3.32 Espectros de emisión de fluorescencia de la solución de ácido tereftálico sin irradiación UV y con diferentes tiempos de irradiación UV, utilizando como semiconductor las películas a) A2A (nano-hojuelas) y b) C2A (nano-barras).	70
Figura 3.33 Espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZnO con morfología de nano-hojuelas (A2A) y nano-barras (C2A).	71
Figura 3.34 a) Espectro de absorción del colorante índigo carmín (IC) con diferentes concentraciones y b) curva de calibración.	72
Figura 3.35 a) Curvas de degradación del IC con diferente concentración y b) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.	73
Figura 3.36 a) Curvas de degradación del AM con diferente concentración y b) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.	73
Figura 3.37 Porcentajes de degradación y mineralización de IC [$C_0=10$ ppm], utilizando la película con morfología de nano-hojuelas A2A.	74
Figura 3.38 Espectros de absorción del IC a diferentes tiempos durante la reacción fotocatalítica.	75
Figura 3.39 Prueba de ciclabilidad utilizando la película con morfología de nano-hojuelas A2A en la degradación de IC [$C_0=10$ ppm]. Porcentajes de degradación a los 30, 60 y 120 minutos de reacción.	76
Figura 3.40 Prueba de ciclabilidad utilizando la película con morfología de nano-hojuelas A2A en la degradación de IC [$C_0=5$ ppm]. Porcentajes de degradación a los 30, 60 y 120 minutos de reacción.	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades del óxido de zinc, fase hexagonal wurtzita [1].....	5
Tabla 1.2 Expresión y unidades para la constante de rapidez de reacción según su orden.....	12
Tabla 2.1 Reactivos y disolventes utilizados en la obtención de las películas de ZnO.....	24
Tabla 3.1 Nomenclatura de las películas depositadas de ZnO con base en parámetros de depósito.	36
Tabla 3.2 Parámetros de depósito de las películas de ZnO de la serie 1.....	37
Tabla 3.3 Coeficientes de textura de las películas de ZnO de la serie 1.....	39
Tabla 3.4 Propiedades de las películas de ZnO de la serie 1.....	40
Tabla 3.5 Parámetros de depósito de las películas de ZnO de la serie 2.....	43
Tabla 3.6 Parámetros de depósito de las películas de ZnO de la serie 3.....	47
Tabla 3.7 Constantes de rapidez de reacción y relación superficie-volumen para las películas de ZnO con diferente morfología.....	57
Tabla 3.8 Comparación de las constantes de rapidez de reacción para los colorantes AM e IC con diferentes concentraciones iniciales.....	74

RESUMEN

El crecimiento demográfico, la actividad industrial, el empleo de agentes agroquímicos y la acumulación de microorganismos dañinos han contribuido a la contaminación de los diferentes cuerpos de agua. En consecuencia se requiere el desarrollo de materiales y tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos de elevada toxicidad y estabilidad química. Uno de los métodos más efectivos para la remoción de compuestos orgánicos es la fotocatalisis, la cual hace uso de materiales que son fotoactivados y promueven reacciones de oxido-reducción para degradar a los contaminantes. El óxido de zinc ha demostrado ser un fotocatalizador efectivo y presenta la ventaja de una fácil reutilización si se obtiene en forma de película delgada. En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de ZnO con diferentes morfologías depositadas sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de rocío pirolítico neumático. Se analizó el efecto de la solución precursora (sal precursora, concentración y disolvente) como principal parámetro de depósito. Con acetato de zinc se obtuvo una morfología de hojuelas mientras que cloruro de zinc se obtienen barras hexagonales cuyo crecimiento se mejora notablemente con el depósito inicial de una capa semilla con acetato de zinc. Se estudió y comparó el efecto de las tres diferentes morfologías: hojuelas, barras y barras con capa semilla en su desempeño como fotocatalizador en la degradación de colorantes textiles con luz UV. Se encontró que las morfologías de barras logran la degradación de los contaminantes pero no su mineralización debido a la baja generación de radicales hidroxilo. En cambio, las hojuelas tiene la mayor actividad fotocatalítica logrando porcentajes de degradación y mineralización superiores al 90 y 50, respectivamente. Lo anterior se debió a la mayor superficie expuesta a la radiación y la eficiente producción de radiales hidroxilo.

Palabras clave: óxido de zinc, películas delgadas, rocío pirolítico neumático, fotocatalisis

ABSTRACT

Population growth, industrial activity, the use of agrochemicals and accumulation of harmful microorganisms have contributed to the contamination of the different bodies of water. Thus the development of materials and technologies for treating contaminated water by highly toxic and chemically stable compounds is required. One of the most effective methods for removing organic compounds is photocatalysis, which makes use of materials that are photoactivated and can promote redox reactions to degrade contaminants. Zinc oxide has proven to be an effective photocatalyst and has the advantage of easy reuse if it is obtained in thin film form. In this work, ZnO thin films with different morphologies were deposited on glass substrates by spray pyrolysis technique. The effect of the precursor solution (precursor salt, concentration and solvent) as the main deposition parameter was analyzed. When using zinc acetate a flake morphology was obtained, while using zinc chloride hexagonal bars were formed whose growth was remarkably improved with a previous deposition of a seed layer using zinc acetate. The effect of these three different morphologies: flakes, bars and bars with seed layer were studied and compared on its performance as photocatalysts in the degradation of textile dyes with UV light. It was found that bar morphologies achieve the degradation of contaminants but not a mineralization due to low generation of hydroxyl radicals. Instead, flake morphology showed the highest photocatalytic activity achieving degradation and mineralization percentages above 90 and 50, respectively. This was due to the greater surface area exposed to radiation and the efficient production of hydroxyl radicals.

Key words: zinc oxide, thin films, spray pyrolysis, photocatalysis

INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) ha demostrado ser un material sobresaliente que presenta propiedades semiconductoras así como piezoeléctricas y por lo cual ha sido ampliamente estudiado. Este interés se debe principalmente a perspectivas prometedoras en una amplia gama de aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, electroquímica, captación de energía y sensores de gases. El ZnO posee una banda de energía prohibida ancha, alta energía de enlace, alta movilidad de electrones, fuerte respuesta piezoeléctrica, estabilidad química y resistencia fotoquímica, además de no presentar características tóxicas [1]. Las tecnologías de crecimiento para este material resultan ser en su mayoría sencillas en comparación con otros semiconductores utilizados en nanotecnología, lo que ofrece significativamente costos más bajos de fabricación.

Se sabe que la estructura y morfología, así como el tamaño, forma y orientación de cristal juegan un papel importante en el rendimiento y las propiedades del ZnO. Por esta razón, hay una intensa investigación enfocada en el desarrollo y la síntesis de nuevas nano o micro estructuras de ZnO tales como hilos, barras, tubos, cintas, anillos, tetrápodos, fibras, esferas, agujas, estrellas, flores y otras morfologías complejas, con el fin de proporcionar funcionalidades mejoradas con uso potencial en electrónica, fotoquímica, sensores e incluso en medicina [2, 3].

El ZnO presenta una superficie con propiedades de gran interés, en donde se llevan a cabo procesos de transferencia electrónica debido a las especies generadas o adsorbidas en ésta. Por un lado, ha demostrado ser un material fotocatalítico eficiente debido a su notable actividad comparable con la del óxido de titanio (TiO_2) [4]. Esta propiedad ha sido ampliamente estudiada en la degradación de varios contaminantes tóxicos en agua (tales como colorantes, medicamentos, fenoles, etc.), mientras se expone a la luz UV. Por otro parte, es deseable tener el semiconductor anclado sobre un sustrato, para evitar los procesos adicionales como separación, recuperación y reciclaje del catalizador en forma de polvo disperso en el agua, una vez que ha finalizado el tratamiento [5].

La obtención de ZnO en forma de película delgada sobre un sustrato, puede reducir significativamente el número de sitios activos, que es un factor crítico en el proceso fotocatalítico. Con el fin de contrarrestar esta desventaja, se han realizado muchos esfuerzos para producir películas con morfologías que mejoran la actividad fotocatalítica. Una de las morfologías más populares para las películas de ZnO son las nano-barras. La razón es que el ZnO puede crecer verticalmente bien alineado en forma de barras hexagonales y *a priori*, esta disposición ordenada le confiere una área específica más alta [6]. No obstante, este crecimiento requiere un consumo de energía mayor comparado con el de un crecimiento aleatorio, independientemente del método de depósito. Algunos de los métodos para obtener nano-barras de ZnO son el vapor-líquido-sólido (VLS), el vapor-sólido (VS), y el depósito químico en fase vapor de metal-orgánicos (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), que necesitan temperaturas de 500 a 1500 °C [7, 8]. Están, por otra parte, los métodos de síntesis en fase de solución, como el hidrotermal, sol-gel y rocío pirolítico [9-11], que en general operan a temperaturas más bajas.

Entre estos métodos, el de rocío pirolítico es una buena alternativa para depositar películas de ZnO nanoestructuradas. Dentro de sus ventajas está su simplicidad y bajo costo que resultan de especial interés para la producción industrial. Otras ventajas son, que se puede depositar sobre una gran variedad de sustratos, se opera a temperaturas moderadas y presión atmosférica, la tasa de depósito y el espesor de las películas se pueden controlar fácilmente y ofrece una manera sencilla para incorporar otros elementos al ZnO [12].

La mayor parte de los trabajos reportados en relación con nano-barras de ZnO por rocío pirolítico utilizan diferentes tipos de catalizadores o agentes tensoactivos con la finalidad de controlar la morfología durante la síntesis. Por ejemplo, Cai y su grupo de trabajo reportaron la formación de nano-barras de ZnO utilizando aminas como surfactantes [13]. Dedova y colaboradores estudiaron el efecto de la adición de tiocarbamida en la formación de barras de ZnO [14]. Somnez et al. obtuvieron nano-barras de ZnO con la adición de tiourea; sin embargo, algunas propiedades ópticas se vieron deterioradas [15]. Htay obtuvo nano-alambres de ZnO utilizando nitrato de indio como catalizador,

para promover el crecimiento unidireccional de cristales [16]. Ranjith et al. reportaron el uso de la técnica de rocío pirolítico para depositar una capa de semilla de ZnO, pero las barras de ZnO se obtuvieron mediante un crecimiento en solución utilizando hexametilentetramina [17].

Además, hay otros factores que pueden afectar a las propiedades de las películas por rocío pirolítico [18-22]. Por ejemplo, Arca et al. reportó la influencia del tipo de sal precursora y del disolvente en la morfología de películas de ZnO [21]. Llegaron a la conclusión de que el uso de sales orgánicas favorece la formación de productos volátiles e inertes, dando una mejor uniformidad de la película, mientras que las sales inorgánicas pueden conducir a la formación de ácidos fuertes que inducen un ataque químico en la película y deteriora sus propiedades ópticas. Otro parámetro importante que puede afectar el crecimiento de nano-barras es el disolvente de la solución precursora. Tomakin investigó el efecto de cloruro de zinc disuelto en metanol o propanol sobre las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de micro-barras de ZnO y ZnO:Al [23]. Tomakin encontró que las películas producidas con metanol fueron más uniformes y tenían un diámetro mayor que las preparadas con propanol. El uso de diferentes disolventes de manera individual o como una mezcla se ha investigado para otros compuestos, tales como CeO₂ [24], y todos los estudios confirman el profundo impacto del disolvente en las propiedades de la película, en particular en las propiedades ópticas. Sin embargo, todavía no se han reportado los efectos de la solución precursora en las propiedades de la superficie de ZnO, tales como la actividad fotocatalítica y la humectabilidad fotoinducida.

A pesar del creciente interés de la aplicación de nanoestructuras de ZnO en la degradación fotocatalítica de contaminantes, la cuestión de cuál es la mejor morfología, sigue sin tener una respuesta concreta. La respuesta a esta pregunta no es trivial, porque una comparación directa de la actividad fotocatalítica de diferentes morfologías es bastante difícil debido a las diversas condiciones experimentales utilizadas por cada grupo de investigación (tipo de molécula para degradar, su concentración, condiciones de pH, la cantidad de carga del catalizador, tipo de luz, etc.). Por lo que en este trabajo se estudiaron de manera sistemática el efecto de la sal precursora, del disolvente y de la

concentración de la solución sobre la morfología obtenida en películas nanoestructuradas de ZnO depositadas por rocío pirolítico sin el uso de agentes surfactantes o catalizadores. Al modificar estos parámetros de depósito, se logró variar la morfología de nano-hojuelas a nano-barras, adicionalmente se investigaron sus propiedades estructurales y ópticas, para dilucidar cual morfología es mejor para su aplicación en fotocatalisis.

HIPÓTESIS

Las películas de ZnO con morfología de nano-barras, al crecer verticalmente y exhibir una mayor área de contacto, tienen una mayor actividad fotocatalítica, debido a que presentan una mayor cantidad de sitios activos para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas de óxido-reducción.

OBJETIVOS

I. Objetivo general

Estudiar el efecto de la morfología de películas delgadas de ZnO obtenidas por rocío pirolítico en su actividad fotocatalítica.

II. Objetivos particulares

- Estudiar el efecto del tipo de sal precursora, disolvente y concentración de la solución en la morfología de películas delgadas de ZnO, obtenidas mediante rocío pirolítico.
- Establecer las condiciones de depósito bajo las cuales se obtengan películas de ZnO con nanoestructura de barras alineadas verticalmente.
- Caracterizar la estructura y morfología, así como las propiedades ópticas de las películas depositadas de ZnO.
- Comparar la actividad fotocatalítica de las películas de ZnO con diferente morfología en la degradación de compuestos orgánicos contaminantes.
- Determinar la morfología de las películas de ZnO que es más adecuada para su aplicación en remediación de agua mediante procesos fotocatalíticos.

CAPÍTULO 1 Marco Teórico

En este capítulo se describen aspectos generales de la estructura y propiedades del ZnO. Posteriormente se mencionan los aspectos fundamentales de la fotocatalisis heterogénea. Por último se detalla la técnica de rocío pirolítico, así como los parámetros que influyen en el depósito de películas delgadas.

1.1 Estructura y propiedades del ZnO

La mayoría de los compuestos semiconductores binarios formados por elementos de los grupos IIB y VIA, exhiben una estructura cúbica o hexagonal, en donde cada anión está rodeado por 4 cationes en las esquinas de un tetraedro o viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica de un enlace de naturaleza covalente sp^3 pero estos compuestos también poseen un importante carácter iónico [25]. El ZnO es un compuesto semiconductor cuya naturaleza de enlace reside en la frontera de un semiconductor covalente y uno iónico.

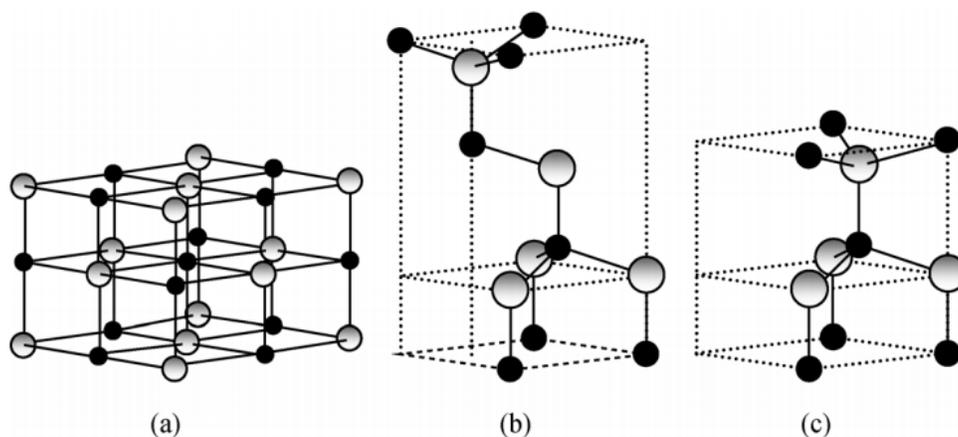


Figura 1.1 Estructuras cristalinas del ZnO: a) tipo sal de roca (cúbica), b) tipo blenda de zinc (cúbica) y c) tipo wurtzita (hexagonal). Las esferas grises y negras representan a los átomos de Zn y O, respectivamente.

Como se muestra en la Figura 1.1, las estructuras cristalinas para el ZnO son: cúbica tipo sal de roca, cúbica tipo blenda de zinc y hexagonal tipo wurtzita, En condiciones ambientales, la fase termodinámicamente estable es aquella con simetría wurtzita [26]. La estructura cúbica tipo blenda de zinc se puede estabilizar mediante un crecimiento sobre sustratos cúbicos y la tipo sal de roca puede obtenerse a presiones relativamente altas, como en el caso del GaN.

La estructura tipo wurtzita posee una celda unitaria hexagonal con parámetros de red a y c con relación $a/c=(8/3)^{1/2}=1.633$ (idealmente) y pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 en la notación de Schoenflies y $P6_3mc$ en la notación de Hermann-Mauguin [25]. Una representación esquemática de esta estructura se muestra en la Figura 1.2.

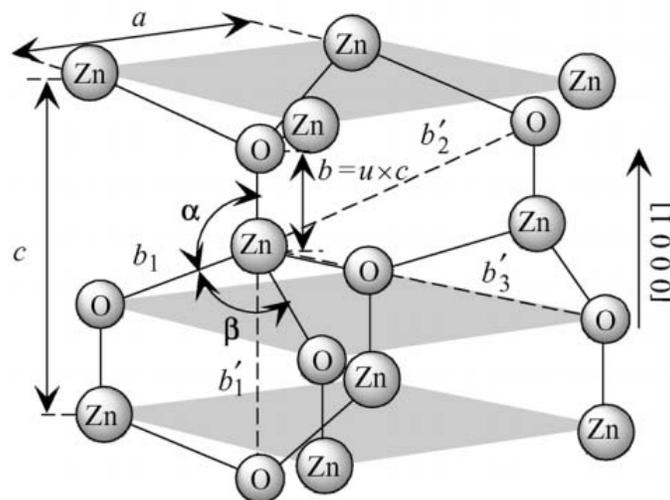


Figura 1.2 Representación esquemática de la estructura tipo wurtzita con los parámetros de red, el parámetro u , los ángulos de enlace α y β (109.47° en un cristal ideal) y tres clases de distancias para segundos vecinos b'_1 , b'_2 y b'_3 .

La estructura está formada por dos sub-redes hexagonales compactas inter-penetradas, cada una consiste de una clase de átomo (Zn u O) desplazada una respecto de la otra a lo largo del eje c por la cantidad $u=3/8=0.375$ en coordenadas fraccionarias. El parámetro interno u se define como la longitud del enlace paralelo al eje c (enlace anión-cation o distancia al átomo vecino más próximo) dividido por el parámetro de red c . El parámetro de

red del plano basal (la longitud del borde del hexágono) es representado por a ; mientras que el parámetro de red axial (altura de la celda unidad) perpendicular al plano basal es representado por c . Cada sub-red incluye 4 átomos por celda unitaria y cada átomo de una clase (átomo del grupo IIB) está rodeado por 4 átomos de la otra clase (grupo VIA) o viceversa, los cuales están coordinados en los bordes de un tetraedro [2].

La estructura hexagonal tipo wurtzita carece de un plano de inversión perpendicular al eje c , por lo que las superficies tendrán una polaridad asociada al Zn con una asignación de plano (0001) o $(0001)A$ o una polaridad asociada al O con una asignación de plano $(000\bar{1})$ o $(000\bar{1})B$. La distinción entre estas dos direcciones es esencial debido a la carga de polarización. Tres superficies y direcciones son de especial interés: los planos (0001) , $(11\bar{2}0)$ y $(1\bar{1}00)$ así como sus familias de direcciones asociadas $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ y $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, que se muestran en la Figura 1.3. El plano basal (0001) es la superficie termodinámicamente favorecida para el crecimiento del ZnO.

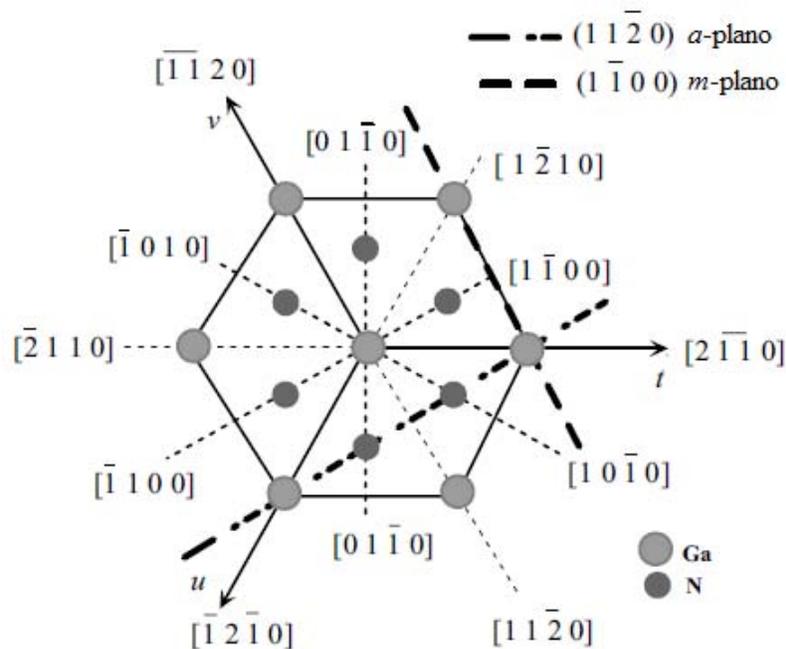


Figura 1.3 Orientaciones que son comúnmente usadas en la fase wurtzita, es decir los planos $(11\bar{2}0)$ y $(1\bar{1}00)$ y las direcciones asociadas que se muestran como proyecciones en el plano basal (0001) .

Esta polaridad es responsable de diversas propiedades en el ZnO, tales como la polarización espontánea, la piezoelectricidad así como el ser un factor importante en el crecimiento de cristales, generación de defectos, plasticidad, ataque químico, entre otras [27, 28].

A continuación se mencionan algunas de las propiedades del ZnO que lo distinguen de otros óxidos y semiconductores.

La banda prohibida puede ser del tipo directa o indirecta dependiendo de la posición relativa del mínimo de banda de conducción y el máximo de la banda de valencia en la zona de Brillouin. Para un material con banda directa ambos ocurren en la zona central donde $\mathbf{k}=0$ en el diagrama E- \mathbf{k} . En el caso de un material de banda indirecta el mínimo de la banda de conducción no se localiza en el $\mathbf{k}=0$. El ZnO es un semiconductor con una banda prohibida directa. El valor de esta banda prohibida es de 3.37 eV a temperatura ambiente con una alta energía de excitones. Esta energía de enlace, cuyo valor es de 60 meV, así como una energía térmica de 26 meV, garantizan una eficiente emisión de excitones a temperatura ambiente mediante una energía de excitación relativamente baja. Como consecuencia, el ZnO resulta ser muy atractivo en dispositivos con aplicaciones en optoelectrónica. El ancho de banda puede modularse mediante la incorporación de metales tales como Cd o Mg.

Algunas de las propiedades eléctricas del ZnO resultan complicadas de determinar debido a la diversa calidad que puede exhibir el material. La concentración de portadores de carga usualmente es de 10^{16} cm^{-3} . La masa efectiva del electrón es de $0.24 m_0$ y para el hueco es $0.59 m_0$. La movilidad Hall de electrones a 300 K para una conductividad tipo n es $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y para una conductividad tipo p es de $5\text{-}50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

El ZnO tiene una alta capacidad calorífica y conductividad térmica. La capacidad de calor específico está reportada alrededor de 40 J/K mol . La conductividad térmica es de 50 W/K m . También presenta un bajo coeficiente de expansión a temperatura ambiente entre $3\text{-}8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, el cual se incrementa con una mayor porosidad en el material [29].

A continuación, en la Tabla 1.1, se reportan algunos de los valores de las propiedades mencionadas del ZnO.

Tabla 1.1 Propiedades del óxido de zinc, fase hexagonal wurtzita [1].

Propiedad	Valor
Parámetros de red	a_0 : 0.32495 nm, c_0 : 0.52069 nm
Densidad	5.606 g/cm ³
Punto de fusión	1975 °C
Conductividad térmica	0.6, 1-1.2 W/cm K
Coefficiente de expansión lineal	a_0 : $6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, c_0 : $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción	2.008, 2.029
Ancho de banda prohibida	3.37 eV, directo
Concentración intrínseca de portadores	$<10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Masa efectiva de electrón	0.24 m_0
Movilidad Hall (electrón) a 300 K	200 cm ² /V s
Masa efectiva de hueco	0.59 m_0
Movilidad Hall (hueco) a 300 K	5-50 cm ² /V s

Otras propiedades que se presentan en el ZnO son aquellas en donde encuentra aplicación como sensor. El mecanismo de detección de los sensores basados en óxidos metálicos se fundamenta en el cambio en la conductividad eléctrica debido los procesos de interacción entre la superficie, las especies químicas reactivas y las moléculas del gas.

1.2 Fotocatálisis heterogénea

El crecimiento demográfico desmedido, la actividad industrial, el empleo indiscriminado de agentes agroquímicos (fertilizantes y plaguicidas) y la acumulación de microorganismos dañinos, han contribuido al deterioro del medio ambiente, así como a la contaminación de los diferentes cuerpos de agua (ríos, lagos, mares y océanos). Bajo la acción de factores externos (luz, temperatura, humedad, etc.), estas sustancias tóxicas pueden llegar a degradarse e incluso formar nuevas sustancias que pueden ser más tóxicas y que no pueden

eliminarse de manera natural o mediante procesos de remediación tradicionales (biológicos, coagulación-precipitación, cloración, etc.). Por lo que se requiere el desarrollo de nuevos materiales y métodos para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos de elevada toxicidad y estabilidad química.

Existe gran interés científico y práctico en llevar a cabo la oxidación de materia orgánica a un alto grado de mineralización a temperaturas relativamente bajas, especialmente en presencia de agentes oxidantes como oxígeno, ozono o peróxido de hidrógeno; esto aunado a una reducción significativa del consumo de energía en el proceso con el posible uso de luz solar [30].

La interacción de la luz con moléculas, así como los fenómenos involucrados, son actualmente de gran interés en el desarrollo de numerosas tecnologías. Diversos catalizadores semiconductores son conocidos por ser fotosensibles, lo que permite su activación por fotones. Una molécula foto-activada puede iniciar o influir en la velocidad de una reacción química mediante transferencia de energía o portadores de carga. Estas moléculas se conocen como fotocatalizadores y forman la columna vertebral de la fotocatalisis heterogénea.

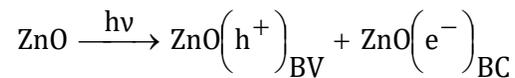
La fotocatalisis se define convencionalmente como la aceleración de la velocidad de una reacción química, inducida por la absorción de luz por un catalizador o molécula coexistente. Ésta puede ser la definición más ampliamente aceptada debido a que incluye la fotosensibilización. Generalmente, un fotocatalizador es un material que puede inducir la reacción después de la absorción eficiente de luz. Los semiconductores inorgánicos han sido reconocidos como los fotocatalizadores de mayor éxito en diversas aplicaciones. Estos últimos se producen en forma de óxidos, sulfuros, materiales compuestos y óxidos complejos. Algunos ejemplos de estos sólidos semiconductores utilizados en la fotocatalisis heterogénea incluyen el TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 , ZnS , CdTe , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, AgNO_3 y SrTiO_3 .

La catálisis heterogénea se lleva generalmente en cinco pasos independientes: transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador, adsorción de al menos uno de los reactivos, reacción en la fase adsorbida, desorción de los productos y la remoción de los productos de la interfase. La diferencia entre la catálisis convencional y la fotocatalisis es el

modo de activación del catalizador, en donde la activación térmica es ahora llevada a cabo por una activación fotónica.

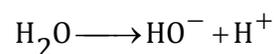
Para la reacción en la fase adsorbida, generalmente hay cuatro pasos esenciales en el mecanismo de fotocatalisis heterogénea en la superficie de un semiconductor: i) generación de portadores de carga, ii) captura de portadores de carga, iii) recombinación y iv) degradación de compuestos orgánicos.

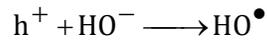
El primer paso es la generación de los portadores de carga en el semiconductor. En función de la irradiación, el ZnO puede absorber fotones con una energía $h\nu$ igual o mayor a su energía de banda prohibida (E_g), donde un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC). La excitación deja una vacancia electrónica o hueco al que por convención se le atribuye una carga positiva en la BV, teniéndose por lo tanto, un par hueco-electrón (h^+e^-) que actuará como portador de carga. En el caso del ZnO se tiene la siguiente expresión:



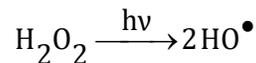
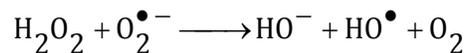
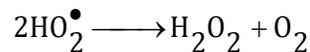
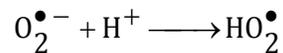
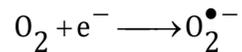
Después de su generación, los pares hueco-electrón pueden migrar del volumen del semiconductor a la superficie. En este camino, son capturados por estados sub-superficiales y superficiales del ZnO, por átomos intersticiales de Zn^{2+} , por vacancias de oxígeno o por especies adsorbidas en la superficie. La captura de portadores de carga es un proceso muy rápido (picosegundos), mientras que los tiempos de vida de los portadores de carga atrapados pueden ser muy largos [31].

El hueco puede directamente oxidar compuestos adsorbidos o reaccionar con especies donadoras de electrones, con H_2O o iones oxhidrilo (HO^-), formando posteriormente el radical hidroxilo (HO^\bullet) que resulta ser una de las especies de singular importancia ya que es un fuerte agente oxidante.

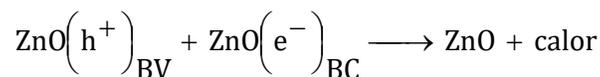




Por otro lado es importante para los electrones atrapados en la BC, ser consumidos por una especie aceptora de electrones, para evitar su recombinación con los huecos. Una especie eficiente que acepta electrones es el O_2 . A través de la reducción del O_2 con el electrón se generan especies reactivas $O_2^{\bullet-}$ (radical superóxido), junto con otras especies oxidantes como HO_2^\bullet (radical hidropéroxido) y H_2O_2 (peróxido de hidrógeno). Los radicales adicionales HO^\bullet son generados por las siguientes reacciones:



En competencia con la transferencia de carga de los pares hueco-electrón, está la posibilidad de que éstos se recombinen, lo cual puede ocurrir tanto en el volumen como en la superficie, teniendo como resultado la liberación de calor.



Este proceso de recombinación de portadores de carga presenta un tiempo característico de 10-100 ns. La transferencia de carga de huecos es lenta (100 ns), pero el paso más lento es la transferencia de carga de electrones (ms).

Todas las reacciones mencionadas anteriormente hacen notar el importante papel que desempeñan los pares hueco-electrón en la degradación fotocatalítica. Esencialmente los radicales HO^\bullet , HO_2^\bullet y O_2^\bullet y los huecos son especies intermediarias altamente reactivas, que van a atacar repetidamente en el sistema de reacción y en última instancia conducen a la completa mineralización de los contaminantes orgánicos que se encuentren adsorbidos o en la interface [32].

Existen varios parámetros operacionales que influyen de manera cualitativa y cuantitativa en el proceso fotocatalítico. A continuación se mencionan los más importantes [33-35].

Intensidad de la luz y longitud de onda: La luz UV provee los fotones requeridos para la transferencia electrónica de la BV a la BC en el fotocatalizador. La energía de un fotón está relacionada con su longitud de onda y la energía total suministrada al proceso depende de la intensidad de la luz. El efecto fotoquímico de fuentes de luz con diferentes longitudes de onda de emisión tiene una consecuencia profunda en la rapidez de reacción fotocatalítica, dependiendo del tipo de fotocatalizador. El espectro electromagnético correspondiente a la irradiación UV puede ser clasificado como UV-A, UV-B y UV-C, de acuerdo con su longitud de onda de emisión. El UV-A tiene una longitud de onda que se extiende desde 315 hasta 400 nm (3.10 - 3.94 eV), mientras que la radiación UV-B tiene una longitud de onda entre 280-315 nm (3.94 - 4.43 eV) y el UV-C varía de 100 a 280 nm (4.43 - 12.4 eV). Se ha encontrado una relación proporcional entre la rapidez de reacción y la intensidad de la luz de la forma [36]:

$$r \propto I^p \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde el exponente p puede variar entre 1 y 0.5 de la siguiente manera: intensidad baja $p=1$, intensidad media $1 < p < 0.5$ y por último intensidad alta $p=0.5$.

Cantidad de fotocatalizador: La rapidez de reacción está fuertemente influenciada por la concentración del fotocatalizador. Se ha observado un aumento proporcional en la degradación con la cantidad de catalizador. En general, la concentración óptima debe determinarse, con el fin de evitar un uso excesivo y asegurar la absorción eficiente de fotones. Usando un exceso de fotocatalizador, se da lugar a la dispersión de la luz que resulta desfavorable y a una reducción de la penetración de la luz en la solución. Por otro lado, existe una importante correlación entre la superficie del fotocatalizador y su interacción con las moléculas del contaminante. Las reacciones de óxido-reducción sólo tienen lugar en la fase adsorbida del contaminante con el semiconductor, por lo que un parámetro muy importante que influye en el rendimiento fotocatalítico es la morfología de la superficie y sus propiedades, que son únicas en cada semiconductor.

Concentración del contaminante: Bajo las mismas condiciones de operación, una variación en la concentración inicial del contaminante resultará en diferentes tiempos de irradiación para alcanzar una completa decoloración y/o mineralización. Una concentración excesiva de contaminante saturará la superficie del fotocatalizador, reduciendo la eficiencia fotónica lo que conduce a su desactivación. Las moléculas orgánicas que pueden adsorberse eficazmente en la superficie del fotocatalizador serán más susceptibles a sufrir una oxidación directa. Por lo tanto la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos depende del grupo sustituyente. En general, las moléculas con grupo aceptor de electrones como nitrobenzeno y ácido benzoico, presentan una mayor adsorción en la oscuridad en comparación con aquellos con grupos donantes de electrones.

pH y temperatura: El pH es uno de los parámetros de funcionamiento más importantes que afectan la carga superficial de las partículas de fotocatalizador, el tamaño de los agregados de fotocatalizador, así como las posiciones de las bandas de conducción y de valencia. En general, el aumento de la temperatura incrementa la recombinación de portadores de carga y favorece el proceso de desorción de las especies y/o reactivos adsorbidos, lo que resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica. Lo anterior está en conformidad con la ecuación de Arrhenius, en donde la constante aparente de rapidez de reacción de primer orden K_{app} aumenta con el inverso de la temperatura en la expresión $\exp(-1/T)$.

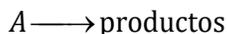
El mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica de muchos compuestos orgánicos como colorantes se propone con base en las diferentes técnicas de análisis (cromatografía de líquidos, espectrofotometría UV-vis, espectrofotometría de fluorescencia) durante el proceso fotocatalítico. J. Kaur usando nanopartículas de ZnO dopadas con metales de transición (Mn, Co y Cu) propuso un mecanismo para la degradación del anaranjado de metilo (AM), según el cual se inicia por el ataque de radicales HO• resultando en una sustitución aromática en uno de los anillos de benceno del AM con el grupo hidroxilo. El siguiente paso es una desmetilación de los compuestos intermedios previamente formados, debido a la ruptura heterolítica del enlace C-N del grupo dimetil-amino, que conduce a la sustitución del grupo metilo, por átomos de hidrógeno. Estos nuevos intermediarios se someten a la eliminación del grupo adicional OH unido a anillos de benceno, seguido por una nueva desmetilación del grupo dimetil-amino original. El siguiente paso es la ruptura del enlace azo (-N=N-) dando lugar a numerosos compuestos intermedios. Estos compuestos intermedios son atacados por más radicales HO• para dar lugar a productos de degradación de bajo peso molecular [37].

En general, deben ser consideradas a fondo las propiedades de la superficie, la cristalinidad y estructura de banda electrónica del fotocatalizador para tener un sistema fotocatalítico eficiente y estable [38]. El aumento en la actividad fotocatalítica se ha estudiado mediante la incorporación de iones metálicos que actúan como centros de captura de los electrones fotogenerados, inhibiendo su recombinación con los huecos.

El ZnO ha tenido un uso extendido como fotocatalizador, y se le ha utilizado en gran parte de los trabajos realizados en forma de nanopartículas o soportado como película delgada. Existen pocos trabajos realizados con películas en donde se enfocan a estudiar nano-barras de ZnO como superficie fotocatalítica. B. Rajbongshi evaluó el desempeño fotocatalítico de nano-barras de ZnO modificadas con Co obtenidas por el método hidrotermal pero no soportadas en un sustrato, para la degradación del colorante azul de metileno y fenol [39]. S. Shinde, mediante la técnica de rocío pirolítico depositó ZnO e incorporó Ag, obteniendo una superficie compacta, uniforme y libre de porosidad pero sin presentar crecimiento vertical, para su aplicación en la degradación de anaranjado ácido 7 [40].

Conceptos cinéticos en fotocatalisis heterogénea

Si consideramos la reacción fotocatalítica de A :



La tasa de desaparición de A , puede ser expresada por la ecuación diferencial:

$$r = \frac{-d[A]}{dt} = k[\text{reactivo}]^n$$

En donde r es la rapidez de reacción, k es la constante de rapidez de reacción y el exponente n es el orden de reacción. Una reacción puede ser de primer, segundo o tercer orden dependiendo del valor de n (1, 2 o 3 respectivamente). La constante k también puede ser de primer, segundo o tercer orden y se puede usar para comparar la rapidez de diferentes reacciones.

Si el tiempo se mide en segundos, las unidades de la rapidez de reacción r son $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Las unidades de k varían con el tipo de reacción y su orden. En la Tabla 1.2 se enlistan las expresiones de la constante de rapidez de reacción y sus respectivas unidades en función de n .

Tabla 1.2 Expresión y unidades para la constante de rapidez de reacción según su orden.

Orden de reacción	Expresión	Unidades de k
0	$r(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}) = k[A]^0 = k$	$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
1	$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})}{[A](\text{mol dm}^{-3})}$	s^{-1}
2	$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})}{[A]^2(\text{mol dm}^{-3})^2}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
3	$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})}{[A]^3(\text{mol dm}^{-3})^3}$	$\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$

Como el tiempo es usualmente medido en minutos durante los experimentos, es común que las constantes de rapidez de reacción se reporten en min^{-1} . De igual forma, la concentración suele expresarse en ppm o mg/L.

Muchos de los procesos fotocatalíticos se han descrito por diferentes modelos cinéticos. Como la mayoría de los procesos estudiados son monitoreados con base en la desaparición de las especies iniciales nos referimos a sus esquemas cinéticos como modelos de desintegración. Los modelos más comunes de desintegración que se observan en estudios de fotocatalisis son de cero y primer orden. Básicamente, la velocidad de una reacción de orden cero no varía con la concentración. En otras palabras, un cambio en la concentración no da lugar a ningún cambio en la velocidad de reacción. En este caso, la expresión de rapidez diferencial de la desaparición de cualquier molécula reactante A está dada por:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0$$

$$d[A] = -kdt$$

Integrando entre los límites de concentración $[A]_0$ y $[A]_t$ y los tiempos $t=0$ y $t=t$, tenemos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$[A]_t - [A]_0 = -kt$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

Si comparamos esta última expresión con la ecuación de una línea recta $y=mx+c$, al graficar $[A]_t$ versus t se tendrá una recta cuya ordenada al origen es igual a $[A]_0$ y la pendiente será igual a $-k$.

Por otro lado, la rapidez de reacción de primer orden depende de la concentración de solo un reactivo, y está dada por la expresión:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^1$$

Agrupando los términos que involucran a la concentración tenemos:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Si la concentración de A al tiempo $t=0$ s es $[A]_0$ y a cualquier tiempo $t=t$ s la concentración es $[A]_t$, la ecuación diferencial se puede integrar dentro de los límites como sigue:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

Como en el caso de orden cero, si se compara la expresión anterior con la ecuación de una línea recta, al graficar $\ln[A]_t$ versus t nos dará una recta cuya pendiente es $-k$, la ordenada al origen será $\ln[A]_0$.

También se puede representar en forma exponencial, para mostrar la relación entre un decaimiento de primer orden de la concentración y el tiempo.

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$$

Reacciones con pseudo-órdenes

El término *pseudo* se ha utilizado comúnmente para prefijar el orden de una reacción debido a que alguno de los reactivos en sistemas catalíticos actúa como catalizador y su concentración se mantiene más o menos sin cambios, de manera que en lugar de tener una reacción de segundo orden, por ejemplo, se observa una reacción de pseudo-primer orden. Del mismo modo cuando un reactivo está en exceso, la superficie del catalizador se cubre en su totalidad y su desaparición no depende de la concentración.

Si una sustancia A sufre una transformación tal que su concentración aparente se mantiene constante durante el proceso, la siguiente expresión es válida:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

Si $[A]$ es constante, la tasa de cambio se puede expresar como:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'$$

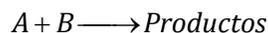
$$-d[A] = k'dt$$

Donde k' es la constante de rapidez aparente o de pseudo orden cero. Si la concentración de A medida al tiempo $t=0$ es $[A]_0$ y a cualquier tiempo $t=t$ la concentración es $[A]_t$, la rapidez se puede integrar dentro de esos límites de la siguiente manera:

$$\int_{[A]_t}^{[A]_0} d[A] = -k' \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$[A]_t = [A]_0 - k't$$

Por otro lado, si consideramos las dos especies reaccionantes A y B que se combinan para formar productos:



Si la concentración de A y B al inicio de la reacción son $[A]$ y $[B]$. Entonces,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

Asumiendo que $[B] \gg [A]$ o en otras palabras $[B]$ es constante,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'[A]$$

Donde k' es la constante de rapidez observada o de pseudo-primer orden. Por lo tanto, la mayor diferencia entre pseudo-primer orden y primer orden es la constante de rapidez.

Mojabilidad fotoinducida

Otro fenómeno que puede ocurrir simultáneamente al exponer a radiación UV la superficie de un semiconductor es el de la mojabilidad, la cual generalmente se evalúa a través del ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie del fotocatalizador. El ángulo de contacto se define como el ángulo que se forma entre la superficie sólida y la línea tangente de la fase líquida en la interface sólido-líquido-gas [41]. Cuando una película delgada de un óxido semiconductor como TiO_2 o ZnO se ilumina con luz UV el ángulo de contacto de una gota de agua disminuye en comparación con la superficie no iluminada, generándose así una superficie hidrofílica.

En este caso, los huecos y los electrones se generan como se explicó previamente, pero reaccionan de una manera diferente. En el caso del TiO_2 , los electrones tienden a reducir los cationes de Ti(IV) al estado Ti(III) y los huecos oxidan a los aniones O^{2-} . En el proceso, se expulsan átomos de oxígeno, propiciando la creación de vacancias de oxígeno. Las moléculas de agua pueden ocupar estas vacancias de oxígeno produciendo grupos adsorbidos OH, que tienden a hacer que la superficie aumente su carácter hidrófilo. Cuanto más tiempo se ilumina la superficie con luz UV, el ángulo de contacto se aproxima a cero, lo que significa que el agua tiene ahora una tendencia a extenderse o mojar perfectamente toda la superficie del semiconductor [42, 43].

1.3 Rocío pirolítico (spray pyrolysis)

El rocío pirolítico es una técnica en la cual una película delgada se deposita por medio de la atomización de una solución precursora sobre una superficie caliente, en donde los precursores reaccionan para formar un compuesto químico deseado. Desde la presentación del trabajo de Chamberlin y Skarman [44] en 1966 sobre películas de CdS para celdas solares, se han investigado una gran variedad de materiales obtenidos mediante rocío pirolítico.

El depósito de películas delgadas por rocío pirolítico puede dividirse en tres etapas principales: atomización de la solución precursora, la transportación del aerosol generado y la descomposición del precursor en la superficie del sustrato.

Atomización de la solución precursora: La atomización de la solución precursora en forma de gotas comúnmente se lleva a cabo mediante dispositivos neumáticos o ultrasónicos. Un dispositivo neumático generalmente tiene un atomizador de dos fluidos en donde la solución líquida pasa junto con un gas presurizado, en donde, las fuerzas de presión superan la tensión superficial del líquido, lo que resulta en la formación de gotas que son arrojadas instantáneamente hacia la superficie. Por otro lado, la atomización ultrasónica se basa en la vibración y efectos de cavitación inducidos por la exposición de una solución líquida a un ultrasonido de frecuencia suficiente (típicamente de unas decenas kHz a 1 MHz). El aerosol es dirigido con ayuda de un gas portador y/o director hacia el sustrato.

Las películas delgadas generalmente resultan del depósito de gotas con tamaños que van desde el rango micrométrico al sub-micrométrico. Si se atomiza la solución por medio de nebulización ultrasónica se obtiene una distribución de gotas más uniforme.

Trasporte del aerosol: Esto se lleva a cabo con ayuda de un gas portador. Las gotas pulverizadas pueden experimentar la evaporación del disolvente durante el transporte hasta el sustrato. Esto conduce a una reducción del tamaño de las gotas y a crear un gradiente de concentración. El precursor precipita en la superficie de la gota, cuando la

concentración de superficie excede el límite de solubilidad. Esto resulta en la formación de una costra porosa y partículas huecas, que aumentan la rugosidad de la película.

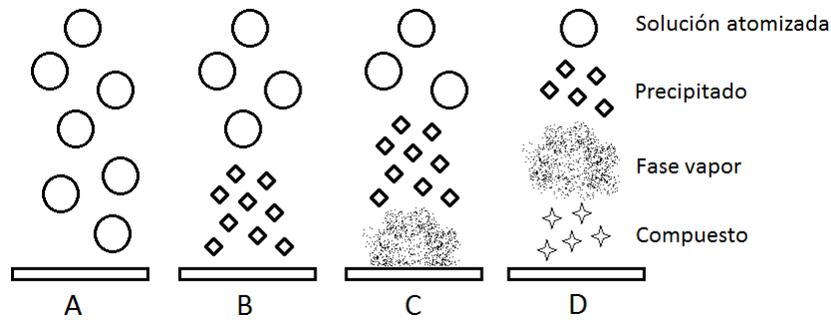
Depósito y descomposición del precursor: Muchos procesos se llevan a cabo simultáneamente cuando las gotas golpean la superficie del sustrato: evaporación del disolvente residual, difusión de las gotas, y descomposición del precursor. Vigié y Spitz [45] proponen los siguientes procesos que se llevan a cabo con el aumento de la temperatura del sustrato, como se muestra en la Figura 1.4:

(A) En el régimen más bajo de temperatura las gotas llegan y se difunden sobre el sustrato, donde se evapora el disolvente, se descompone el precursor y forma el compuesto. Si la temperatura es muy baja puede ocurrir que no todo el disolvente se evapore y no se obtenga el compuesto deseado en su totalidad o se presenten problemas de adherencia.

(B) A temperaturas mayores a la de ebullición, el disolvente se evapora durante el transporte de las gotas y el precursor incide sobre el sustrato en forma de un precipitado seco, donde se produce su descomposición.

(C) A temperaturas incluso superiores el disolvente también se evapora antes de que la gota llegue al sustrato. A medida que se aproxima al sustrato, el precursor en forma de precipitado seco se funde y vaporiza pero al llegar a la superficie, se difunde y descompone formando los compuestos deseados. Esta es una reacción clásica de CVD (*Chemical Vapor Deposition*), lo que resulta en una película de alta calidad y una alta probabilidad de adherencia.

(D) A temperaturas más altas se sigue el mismo proceso anterior, solo que la formación del compuesto deseado se da aún en la fase vapor, llegando éste en forma sólida al sustrato donde sólo se deposita.



1.4 Descripción de los procesos de depósito con el aumento de temperatura del sustrato.

Un equipo de rocío pirolítico generalmente está compuesto por un sistema de rocío y atomización (neumático o ultrasónico), un calentador del sustrato con controlador de temperatura, un compresor de aire o tanque del gas portador y rotámetros para medir el flujo de la solución precursora y del gas [12]. El requisito para obtener películas delgadas de buena calidad es la optimización de los parámetros de depósito principalmente: la concentración de la solución precursora, la temperatura y los flujos de aire y de solución.

La solución precursora afectará principalmente la morfología y propiedades de la película depositada; el soluto debe ser compatible con el disolvente, de tal modo que la solución sea estable a presión y temperatura ambientes; también pueden agregarse algunos aditivos o modificar el pH a la solución precursora. Por otro lado, la temperatura de evaporación del disolvente y de descomposición del soluto deben ser bajas comparadas con la temperatura de pirólisis, asegurando que la reacción química de los materiales precursores se lleve a cabo.

La concentración de la solución determina la cantidad del compuesto precursor que reacciona sobre la superficie del sustrato. Si la concentración es baja, menor a 0.01 M, la cinética de depósito es muy lenta y las películas son muy delgadas; por el contrario si es muy alta, por ejemplo algunas decenas de mol/L, la solución se vuelve muy viscosa reduciendo la eficiencia del rociado, además de que, la energía proporcionada podría no ser suficiente para la descomposición de los precursores, incorporándose éstos a la película depositada.

La tasa de flujo de gas determinará el tamaño de las gotas, mientras mayor sea la tasa de flujo de gas, menor será el tamaño de las gotas que se produzcan; generalmente no excede los 15 L/min debido a que, la turbulencia generada provocaría inestabilidad y un aumento en el tamaño de las gotas, con la consecuente deficiencia en la calidad de las películas depositadas.

La tasa de flujo de solución determina la cantidad de solución que incide sobre la superficie del sustrato por unidad de tiempo. Una tasa de flujo de solución grande provocará una evaporación lenta del disolvente generando una película formada principalmente por los compuestos precursores sin que hayan alcanzado a reaccionar. Si, por el contrario, es muy pequeña los tiempos de depósito tendrían que aumentar considerablemente para obtener una película de espesor adecuado.

Existen numerosos reportes sobre el crecimiento y la obtención de diversas morfologías de ZnO en forma de película delgada, mediante el depósito por rocío pirolítico. S. S. Shinde y colaboradores lograron obtener películas uniformes formadas por granos pequeños o plaquetas sobre vidrio usando acetato de zinc como precursor y una temperatura de 450°C; además estudiaron la variación de la concentración de la solución precursora (0.05-0.15 M) en las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y térmicas [46]. E. Sonmez et al. partiendo de ZnCl₂ como precursor obtuvo nano-barras de ZnO sobre vidrio y concluyó que la adición de tiourea reduce el diámetro y aumenta su longitud, mientras que por otro lado se deterioran sus propiedades ópticas [15]. Y. Cai y colaboradores utilizaron el método de rocío pirolítico ultrasónico y obtuvieron un arreglo de barras de ZnO de 9 μm sobre sustratos de cuarzo, mediante un depósito inicial de “semillas” de ZnO utilizando como precursor acetato de zinc y hexametilentetramina y un posterior crecimiento de las mismas con ZnCl₂ con monoetanolamina, por un tiempo total de hasta 3 h [13]. La adición de aminas a la solución precursora tiene como objetivo inhibir el crecimiento de ciertas direcciones del ZnO [14] y promover el crecimiento en la dirección [0001].

Se ha estudiado la incorporación de otros elementos en películas de ZnO, para investigar el cambio en sus propiedades físicas y químicas. Destacan elementos metálicos como Al que incrementa la conductividad eléctrica y eficiencia fotocatalítica sin afectar la transparencia

óptica [47-49]; Mg que incrementa el valor de la banda prohibida y también se incrementa la actividad fotocatalítica [50]; Sn incrementa el ancho de banda prohibida y la resistividad eléctrica [51]; Fe reduce el ancho de la banda prohibida y con el incremento de la cantidad del metal, se incrementa la conductividad eléctrica [52], además se mejora la calidad cristalina y la transmitancia óptica [53]. De acuerdo con lo anterior, se observa que el método de rocío pirolítico es capaz de proporcionar una metodología de síntesis sencilla, con gran reproducibilidad y bajo costo.

CAPÍTULO 2 Metodología experimental

En este capítulo se describe el sistema de rocío pirolítico neumático y la metodología que se empleó en la preparación de las películas delgadas de ZnO. Se detallan los parámetros de depósito estudiados. Posteriormente se mencionan las características y las condiciones de operación de los equipos utilizados en la caracterización estructural, morfológica y óptica. Por último se puntualiza la metodología que se lleva a cabo para la evaluación fotocatalítica de las películas.

2.1 Sistema de depósito por rocío pirolítico

El sistema está instalado dentro de una cámara de acrílico y consta de un compresor de aire, boquilla de atomización (1/4JAU-SS, Spraying Systems Co.), la cual se sitúa a una distancia vertical de 30 cm del sustrato, un baño de estaño con una placa de calentamiento que usa 5 resistencias de 500 W a 120 V, termopar y controlador de temperatura, rotámetro para aire, rotámetro para solución precursora y extractor de gases. En la Figura 2.1 se puede observar un diagrama de las partes que forman el sistema.

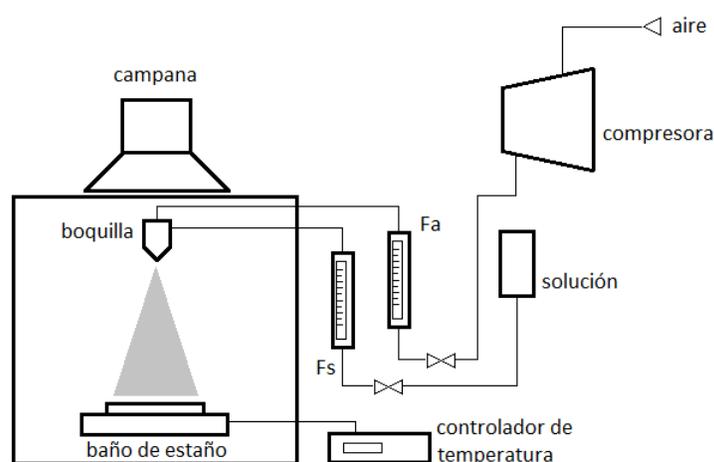


Figura 2.1 Diagrama del sistema de depósito de películas delgadas por rocío pirolítico.

2.2 Depósito de películas

El procedimiento para depositar las películas delgadas de ZnO implica la limpieza de los sustratos, preparación de las soluciones precursoras y poner en funcionamiento el sistema de rocío pirolítico. A continuación se describe de manera detallada la metodología para obtener las películas.

2.2.1 Limpieza y preparación de sustratos

Se utilizó vidrio Corning como sustrato, el cual se corta en piezas de 1 cm² para las pruebas de caracterización y en piezas de 2.5 x 1.25 cm² para las pruebas de fotocátalisis. Los sustratos se someten a un proceso de lavado en un baño ultrasónico durante 10 minutos consecutivamente con cada uno de los siguientes disolventes: tricloroetileno, acetona y metanol, y finalmente se secan con nitrógeno. Posteriormente se les aplica una capa de grafito en la cara que estará en contacto con el estaño durante el depósito para evitar que el metal se adhiera al vidrio.

2.2.2 Preparación de soluciones precursoras

Con el fin de estudiar el efecto de la solución precursora en la morfología superficial de las películas de ZnO, se obtuvieron películas con dos tipos de sales precursoras, una orgánica (acetato de zinc) y otra inorgánica (cloruro de zinc); asimismo se analizó el efecto de dos disolventes, agua y metanol, así como diferentes proporciones de ambos en la solución. Las soluciones precursoras se utilizaron a su pH natural y solo para eliminar la formación de precipitados o la turbidez de la solución precursora se adicionaron algunas gotas de ácido acético glacial. La solución de acetato de zinc presentó un pH de 6.4 ± 0.3 y la de cloruro de zinc un valor de $\text{pH} = 5 \pm 0.2$.

Las características de los reactivos utilizados se presentan en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Reactivos y disolventes utilizados en la obtención de las películas de ZnO.

Compuesto	Fórmula química	Peso molecular	Pureza
Acetato de zinc dihidratado	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.51 g/mol	Sigma-Aldrich 98%
Cloruro de zinc	ZnCl_2	136.29 g/mol	Alfa Aesar 97%
Metanol	CH_3OH	32.04 g/mol	Meyer
Ácido acético glacial	CH_3OOH	60.05 g/mol	J. T. Baker
Agua desionizada	H_2O	18 g/mol	

2.2.3 Parámetros de depósito

Para poder establecer las condiciones óptimas de depósito, se estudiaron los parámetros ya mencionados: tipo de sal precursora, concentración de la solución precursora, disolvente y tasa de flujo de aire y solución. La temperatura de depósito se mantuvo fija en 450 °C, asegurando la completa descomposición de los precursores.

2.2.4 Obtención de películas delgadas

Una vez preparada la solución precursora, los sustratos lavados y secos, y con el sistema en funcionamiento, es decir, la temperatura del baño de estaño y los flujos correspondientes, se abren los flujos para inundar el sistema con la solución precursora y asegurar que el primer rocío que llega al sustrato es de la solución precursora y no del agua de lavado. Posteriormente se cierran los flujos y se colocan los sustratos en el baño de estaño, dejando pasar 5 minutos para que lleguen a un equilibrio térmico. El tiempo inicia cuando se abre la llave de paso de la solución precursora y el rocío cae sobre el sustrato caliente. Al cerrar la llave se detiene el tiempo y se mide el volumen de solución precursora gastado para calcular el gasto de solución.

2.3 Técnicas de caracterización de películas de ZnO

A continuación se describen brevemente las técnicas que se utilizaron para llevar a cabo la caracterización morfológica, estructural y óptica de las películas delgadas de ZnO. También se describen las técnicas utilizadas durante la evaluación fotocatalítica para degradar los compuestos orgánicos contaminantes.

2.3.1 Difracción de rayos X

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa una muestra cristalina. Cuando el haz incide sobre un cristal, provocará que los átomos que lo conforman dispersen a la onda incidente, tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción. Dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 2.1}$$

La información que proporciona el patrón de difracción de rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la posición de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura del cristal.

Mediante difracción de rayos X se determinó la fase cristalina, tamaño de cristal, coeficiente de textura y orientación de las películas de ZnO. Se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima IV (Cu K α radiación $\lambda=0.15418$ nm).

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) utiliza un haz de electrones para generar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Permite la observación y caracterización superficial del material inorgánico y orgánico. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos-X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies. Esta caracterización se realizó empleando un equipo JEOL JSM-7600F, electrones secundarios (SEI), con un rango de magnificación entre 1,000 y 100,000 aumentos, para determinar morfología, espesor y composición superficial. El voltaje de aceleración fue de 5 kV.

2.3.3 Perfilometría

Esta técnica requiere que la muestra presente un escalón en la película y utiliza un indentador o punta de diamante (tipo stylus) y permite medir espesor y rugosidad, ya que el equipo pone en contacto con la muestra el indentador, el cual recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud del barrido y la magnitud de la fuerza puede variar en función de las características de la muestra). El indentador está conectado a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determinan cambios en el espesor. La medición del espesor y rugosidad de la película se determinará con un Perfilómetro Dektak IIA. El instrumento tiene una resolución vertical de 0.5 nm y una longitud de barrido entre 0.5 mm y 30 mm.

2.3.4 Espectrofotetría UV-vis

La espectrofotetría de absorción molecular ultravioleta visible, comúnmente llamada espectrofotetría UV-vis, es una técnica basada en la medición de absorción de radiación UV (195-400 nm) o visible (400-780 nm) por determinadas moléculas. Esta absorción se produce por la excitación de los electrones de enlace, lo que provoca transiciones electrónicas a longitudes de ondas características de la estructura molecular de un compuesto, por lo tanto, la longitud de onda de los máximos de absorción se puede relacionar con los enlaces de las especies absorbentes.

La transmitancia (T) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I_t , y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_0 , y se representa normalmente en forma porcentual:

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \quad \text{Ec. 2.2}$$

La relación entre %T y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa. La absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de 1/T, en consecuencia:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Para soluciones, la cantidad de luz absorbida depende la naturaleza de la sustancia, su concentración y la distancia que recorre la luz, por lo que la absorbancia (A) se define por la Ley de Lambert-Beer como:

$$A = \epsilon cl \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde ϵ es el coeficiente molar de extinción, c es la concentración molar de la solución, así como l es la distancia en cm.

La caracterización óptica, determinación del ancho de banda prohibida así como el seguimiento de la concentración del compuesto orgánico a degradar (colorante textil) se determinó por espectrofotometría UV-vis, usando un espectrómetro UV-vis Shimadzu modelo UV-1800 haciendo un barrido de 200 a 800 nm.

2.4 Evaluación fotocatalítica

La evaluación de las películas de ZnO se realizó mediante la degradación de colorantes textiles con el fin de comparar el desempeño de las morfologías obtenidas. Estos compuestos son altamente resistentes incluso a la degradación microbiana por lo que son difíciles de eliminar con tratamientos convencionales. Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos). Los grupos cromóforos más comunes son los azo, carbonilo, metilo, nitro y grupos quinoídes. Los colorantes utilizados fueron el anaranjado de metilo ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, Sigma-Aldrich 85%) y el índigo carmín ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$, Sigma-Aldrich 85%).

2.4.1 Mojabilidad (Ángulo de contacto)

El ángulo de contacto es una propiedad superficial de los sólidos que cuantifica su tendencia a ser mojado por un líquido, como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida que se presentan en muchas operaciones industriales. La mojabilidad fotoinducida se estudió a temperatura ambiente midiendo el ángulo de contacto. Una gota de agua 0.5 μ L se colocó sobre la superficie de la película y se capturaron fotografías con una cámara CCD Thorlabs DCC1545C monocromática acoplada a un objetivo Mitutoyo 2X. El ángulo de contacto de las películas se midió antes y después de 15 min de irradiación con la luz UV.

2.4.2 Degradación (Espectrofotometría UV-vis)

Para poder monitorear la degradación del compuesto, se prepararon soluciones acuosas del colorante y se determinó su curva estándar o de calibración. A partir de una solución concentrada se prepararon diluciones para tener diferentes concentraciones y se midió la absorbancia en su longitud de onda máxima mediante espectrofotometría UV-vis.

Para las pruebas de degradación, se vierten 10 mL de la solución del colorante en un vial de borosilicato y se introducen las películas depositadas de ZnO. Posteriormente se coloca bajo agitación en obscuridad por 30 minutos para determinar si existe adsorción del colorante en la película. Una vez determinado el grado de adsorción, se inicia la irradiación con luz UV (9 W, 26 W/m²) con un máximo de emisión en 380 nm. La absorbancia se mide en diferentes intervalos de tiempo durante 4 horas.

Para cuantificar el porcentaje de decoloración del colorante con base en la absorbancia máxima, se utilizó la Ecuación 2.5, donde A_0 es la absorbancia inicial del colorante antes de ponerlo bajo la luz UV y A es la absorbancia medida a diferentes tiempos.

$$\% \text{ Degradación} = \left(1 - \left(\frac{A_0}{A} \right) \right) * 100 \quad \text{Ec. 2.5}$$

La constante de rapidez de reacción k , se determinó a partir de los datos cinéticos obtenidos y haciendo un ajuste a un modelo de pseudo-primer orden.

2.4.3 Mineralización (Carbono Orgánico Total)

Existen dos tipos de carbono presentes en el agua: orgánico e inorgánico. El carbono inorgánico (CI) solo tiene enlaces con el oxígeno, como en el dióxido de carbono, bicarbonatos o carbonatos. El carbono orgánico (COT) puede tener enlaces con un gran número de elementos diferentes como el hidrógeno, el nitrógeno así como otros átomos de carbono. En conjunto estos conforman el carbono total (CT) y tienen la relación $COT=CT-CI$.

La medida de la cantidad de materia orgánica se puede establecer directamente a través del COT. En el valor del COT contribuyen distintas sustancias, desde compuestos de origen natural, fruto de la actividad de los vegetales y animales (aminas, ácidos húmicos y fúlvicos, urea, etc.) hasta compuestos sintéticos presentes como resultado de la actividad humana (detergentes, pesticidas, fertilizantes, etc.).

El método para determinar el COT se basa en una oxidación catalítica a 680°C. Como producto de la combustión se genera agua que se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO₂. Este CO₂ se transporta empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojo no dispersivo. De esta forma se calcula CT. El CI se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO₂ y el cual es analizado por el detector. El COT se puede establecer por diferencia de los anteriores (CT-CI) o aproximando el CONP (Carbono Orgánico No Purgable) al COT (cuando CI<<COT). En este caso, el CONP se obtiene a partir de una acidificación de la muestra para eliminar todo el CI y una posterior agitación para eliminar todo el carbono orgánico purgable, entonces la muestra acidificada y agitada se introduce en el tubo de combustión donde es oxidada para formar CO₂.

Para evaluar la mineralización del colorante se determina el COT, con referencia en estándares de biftalato de potasio y carbonato/bicarbonato de sodio y sus respectivas curvas de calibración. Las mediciones se realizaron en un equipo Shimadzu modelo TOC-L, con una columna de alta sensibilidad, por lo cual, para llevar a cabo la medición se realizaron diluciones con agua cero Shimadzu (COT < 100 ppb).

Para determinar el porcentaje de mineralización del colorante con base en el contenido de COT máxima, se utilizó la Ecuación 2.6, donde COT₀ es el contenido de carbono inicial del colorante antes de ponerlo bajo la luz UV y COT es el contenido de carbono medido a diferentes tiempos.

$$\% \text{ mineralización} = \left(1 - \left(\frac{\text{COT}}{\text{COT}_0} \right) \right) * 100 \quad \text{Ec. 2.6}$$

2.4.4 Identificación de radicales hidroxilo (Espectroscopía de fluorescencia)

Las moléculas tienen diferentes estados llamados niveles de energía. La espectrometría de fluorescencia se refiere principalmente a estados vibracionales y electrónicos. En general, las moléculas tendrán un estado electrónico basal (un estado de baja energía), y un estado electrónico excitado de mayor energía. Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes estados vibracionales.

En la espectroscopía de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

En un experimento típico, se miden las diferentes frecuencias de luz fluorescente emitida por una muestra, manteniendo la luz de excitación a una longitud de onda constante. A esto se le llama espectro de emisión. Un espectro de excitación se mide mediante el registro de una serie de espectros de emisión utilizando luz de diferentes longitudes de onda.

Para esta prueba se preparó una solución de ácido tereftálico (10^{-5} M) en donde se introdujo una película de ZnO. Se inicia la irradiación UV, tomando una alícuota a diferentes tiempos para medir su espectro de emisión de fluorescencia y determinar la presencia de radicales hidroxilo, con la formación del compuesto ácido 2-hidroxitereftálico. Se utilizó un espectrofluorímetro Fluorolog 3, Horiba, con lámpara de Xe con longitud de onda de excitación de 350 nm.

CAPÍTULO 3 Resultados

En este capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos en esta investigación. En la primera parte se presentan los resultados de las caracterizaciones estructural, morfológica, óptica de las películas delgadas de ZnO depositadas por rocío pirolítico. En la segunda parte se abordan las pruebas de evaluación fotocatalítica y su estudio cinético.

3.1 Determinación de los parámetros de depósito

Los primeros depósitos de películas de ZnO se realizaron para tener una idea de la morfología que se obtiene y poder establecer las condiciones y parámetros de depósito y con esto establecer una metodología para la síntesis del material. En estas pruebas se utilizó acetato de zinc como sal precursora con una concentración de 0.01 M y como disolvente agua. La solución final se utilizó a su pH natural que es de 6.7. La temperatura de depósito fue de 450 °C. Los depósitos se realizaron sobre tres diferentes sustratos: vidrio, cuarzo y silicio. Como se puede observar en la Figura 3.1, el sustrato tiene un efecto importante en el crecimiento y la morfología del ZnO.

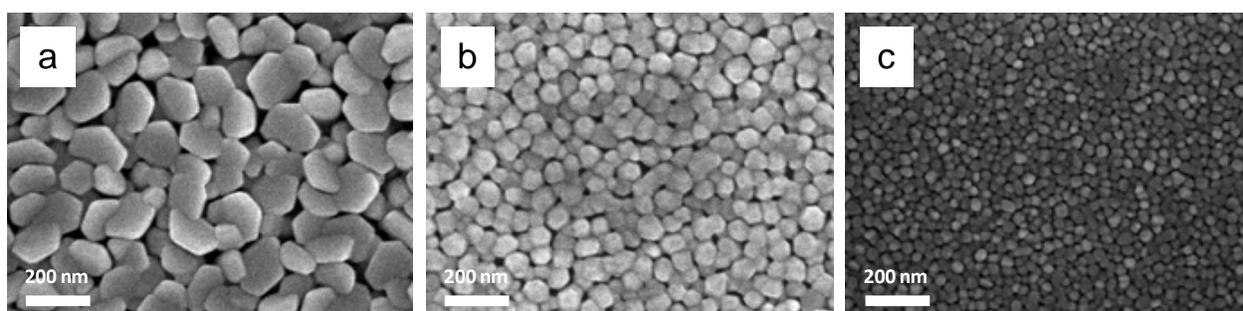


Figura 3.1 *Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas sobre diferentes sustratos: a) vidrio, b) cuarzo y c) silicio.*

Sobre vidrio se observa una morfología de placas irregulares pero algunas presentan forma hexagonal con tamaños entre 150 y 200 nm (Figura 3.1-a), en el caso del cuarzo se obtiene

una morfología de granos con dimensiones entre 70 y 100 nm (Figura 3-1-b) y sobre silicio la película es uniforme y los granos tienen dimensiones por debajo de los 60 nm (Figura 3.1-c).

Posteriormente se repitieron estos depósitos bajo las mismas condiciones a excepción del disolvente el cual se cambió por metanol. El pH de la solución precursora fue 6.4. En la Figura 3.2, se observa el cambio que ocurre en la morfología de las películas depositadas. En la película depositada sobre vidrio, la morfología cambia notablemente obteniéndose en este caso granos pequeños (Figura 3.2-a). En el caso del cuarzo, no se forma una película uniforme y las nano-estructuras son irregulares en forma y tamaño (Figura 3.2-b). Finalmente, sobre silicio es donde se observa una menor cobertura del sustrato y un cambio drástico en la morfología de pequeños granos a estructuras irregulares y de tamaños superiores a 200 nm.

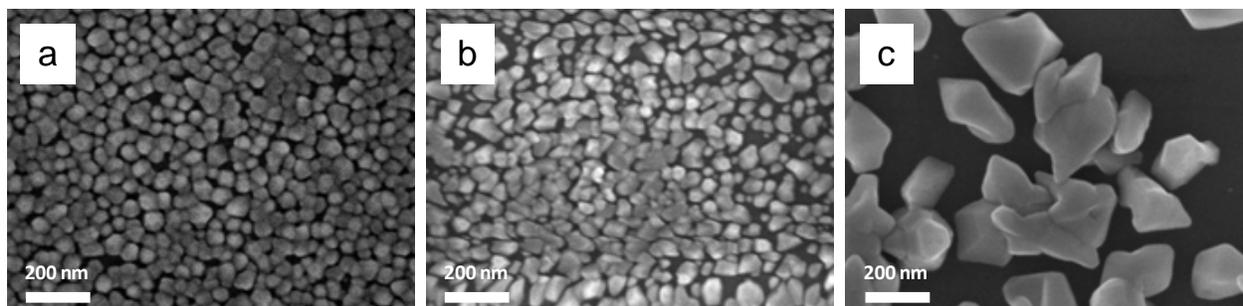


Figura 3.2 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas a partir de una solución de acetato de zinc 0.01 M y metanol, sobre diferentes sustratos: a) vidrio, b) cuarzo y c) silicio.

Los siguientes depósitos se realizaron sobre vidrio y modificando el pH de la solución de acetato de zinc 0.01 M. Con la adición de unas gotas de ácido clorhídrico se prepararon soluciones con pH de 3 y 5. En la Figura 3.3 se compara la película depositada con la solución en su pH natural (Figura 3.3-a), en donde la morfología que se obtiene se ve modificada drásticamente de placas de 150 nm a estructuras con tamaños incluso superiores a 1 μm al variar el pH. Para la solución con pH=5 (Figura 3.3-b) se observa poca cobertura del sustrato y la morfología está constituida por estructuras irregulares con tamaños de 500 nm, pero al bajar aun más el pH a un valor de 3, se aprecia el crecimiento

de barras, algunas con forma hexagonal y longitud de $1\ \mu\text{m}$, pero la cobertura del sustrato sigue siendo baja (Figura 3.3-c).

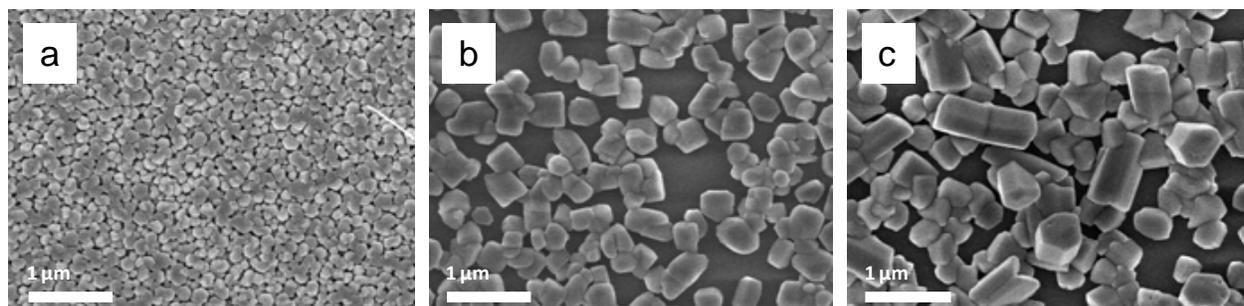


Figura 3.3 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio a partir de una solución de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 0.01 M y agua, con diferente pH: a) 6.7, b) 5 y c) 3.

Un efecto similar se encontró al realizar los depósitos con solución de acetato de zinc a diferente pH sobre silicio. La morfología de las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de silicio es diferente a la que se obtiene sobre vidrio. Al bajar el valor de pH de la solución precursora, sobre el silicio se obtienen estructuras con forma de prismas hexagonales, cuyo tamaño es de alrededor de $300\ \text{nm}$ (Figura 3.4-b) puede crecer hasta $1\ \mu\text{m}$ (Figura 3.4-c). Sin embargo, como en los depósitos sobre vidrio, gran parte del sustrato queda sin película.

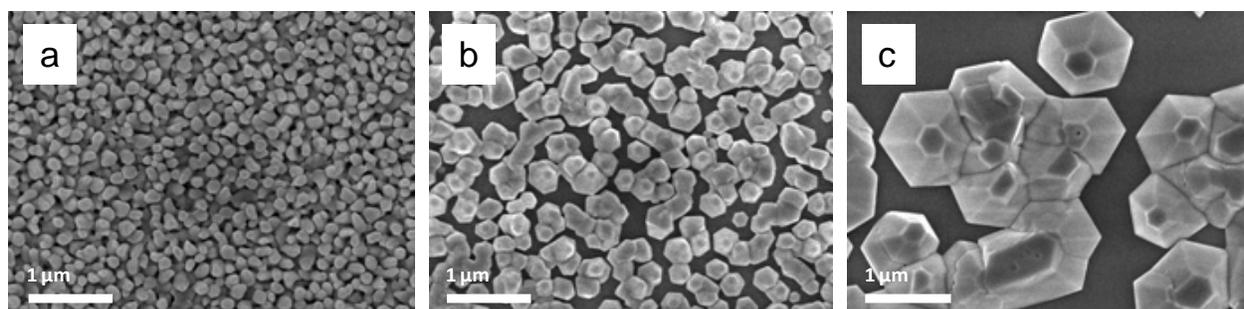


Figura 3.4 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas sobre silicio a partir de una solución de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 0.01 M y agua, con diferente pH: a) 6.7, b) 5 y c) 3.

Para fines prácticos, el uso de cuarzo y silicio como sustrato sólo fue utilizado para estudiar la morfología de las películas. Como se observó en las imágenes de microscopía electrónica de barrido, existe una influencia del sustrato sobre la morfología del ZnO, ya que su

estructura superficial influye en el mecanismo de nucleación y crecimiento de las nanoestructuras en la película. Debido a que la principal aplicación de las películas de ZnO en este trabajo es como fotocatalizador, los depósitos posteriores se realizaron sobre los sustratos de vidrio, que es un material de menor costo comparado con el cuarzo y el silicio.

Finalmente, se realizaron depósitos con otra sal precursora: cloruro de zinc. Se encontró que la morfología de las películas utilizando este precursor es de estructuras hexagonales, que en algunos casos son placas y/o barras. Como en los casos anteriores al usar agua como disolvente se logra una mayor cobertura del sustrato que con el metanol (Figura 3.5-b).

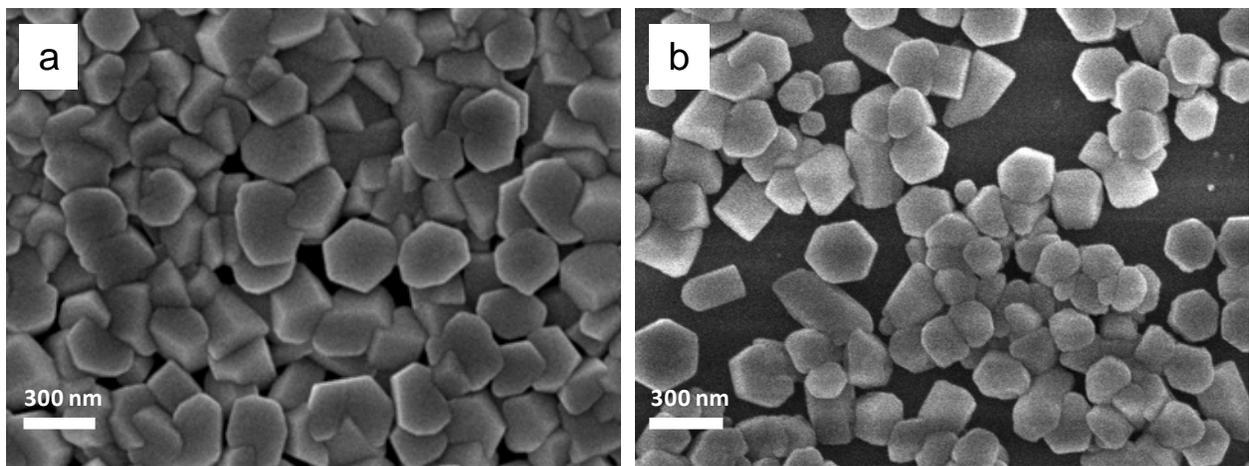


Figura 3.5 *Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio a partir de una solución de ZnCl₂ 0.05 M usando como disolvente: a) agua y b) metanol.*

El propósito de esta investigación es comparar el efecto de la morfología de películas de ZnO obtenidas por rocío pirolítico en la actividad fotocatalítica. Para esto se propusieron una serie de depósitos que tienen como objetivo tanto estudiar el efecto de los parámetros de depósito mencionados en el Capítulo 2 (tipo de sal precursora, concentración de la solución precursora, disolvente y tasa de depósito) como obtener nano-barras de ZnO que presenten un crecimiento vertical, y con esto una mayor superficie.

A continuación se describen las series de depósitos realizadas: serie 1, para estudiar el efecto de la sal precursora y su concentración en la morfología del ZnO; serie 2, para estudiar el efecto del disolvente y serie 3, para estudiar el efecto de una capa semilla en el crecimiento de nano-barras de ZnO.

Identificación de las películas

El nombre asignado a las películas obtenidas está basado en algunos de los parámetros de depósito que se utilizaron para su obtención. Las películas depositadas a partir de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, llevan al inicio la letra "A", mientras que las depositadas a partir de ZnCl_2 , inician con una "C". El segundo carácter es un número y corresponde con la concentración de la solución precursora. El tercero corresponde al disolvente utilizado. Las películas obtenidas con agua como disolvente, se indica con "A", mientras que para aquellas con metanol, llevarán la letra "M" así como su porcentaje en una relación volumen/volumen. Por ejemplo, la película identificada como C2A, se depositó a partir de una solución de ZnCl_2 , una concentración 0.1 M y el disolvente fue agua.

Tabla 3.1 Nomenclatura de las películas depositadas de ZnO con base en parámetros de depósito.

Sal precursora	Concentración	Disolvente
A = Acetato de zinc	1 = 0.05 M	A = agua
C = Cloruro de zinc	2 = 0.1 M	M25 = 25 % v/v de metanol
AC = Acetato + Cloruro	3 = 0.2 M	M50 = 50 % v/v de metanol
		M75 = 75 % v/v de metanol
		M100 = 100 % metanol

3.2 Efecto del precursor (serie 1)

Como primer paso se estudió el efecto de la sal precursora y su concentración en la morfología de las películas de ZnO. Para esto se obtuvieron películas con parámetros de depósito ya establecidos: la temperatura de depósito fue de 450°C asegurando la descomposición del precursor y la obtención de películas con fase única. El flujo aire fue de 1034 mL/min y el flujo de solución rociado o gasto se calcula con base en el volumen de solución usado y el tiempo de depósito. El tiempo de depósito para esta serie fue de 15 minutos.

Tabla 3.2 Parámetros de depósito de las películas de ZnO de la serie 1.

Película	Concentración [M]	Precursor	Disolvente	Gasto de solución [mL/min]
A1A	0.05	Acetato de zinc	Agua	5.2
A2A	0.1	Acetato de zinc	Agua	5.2
A3A	0.2	Acetato de zinc	Agua	4.8
C1A	0.05	Cloruro de zinc	Agua	4.9
C2A	0.1	Cloruro de zinc	Agua	4.8
C3A	0.2	Cloruro de zinc	Agua	5.0

El patrón de difracción de rayos X de las películas se presenta en la Figura 3.6 en donde se observan las reflexiones (100), (002), (101), (102) (110), (103) y (112), que son características de la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO, de acuerdo con la carta cristalográfica PDF 00-036-1451. En la Figura 3.6-a se observan los patrones de difracción de las películas depositadas con la sal precursora $Zn(Ac)_2$ con diferente concentración. La película A1A (concentración 0.05 M) presenta dos reflexiones principales, la (101) y (002) casi con la misma intensidad. Al aumentar la concentración a 0.1 y 0.2 M, en las películas A2A y A3A, respectivamente, la reflexión (101) aumenta su intensidad. Para las películas depositadas con $ZnCl_2$ como sal precursora, se observa que para las tres diferentes

concentraciones 0.05, 0.1 y 0.2 M la reflexión más intensa siempre es la (002). Lo anterior nos sugiere un crecimiento preferencial perpendicular al plano asociado, como se observa en la Figura 3.6-b.

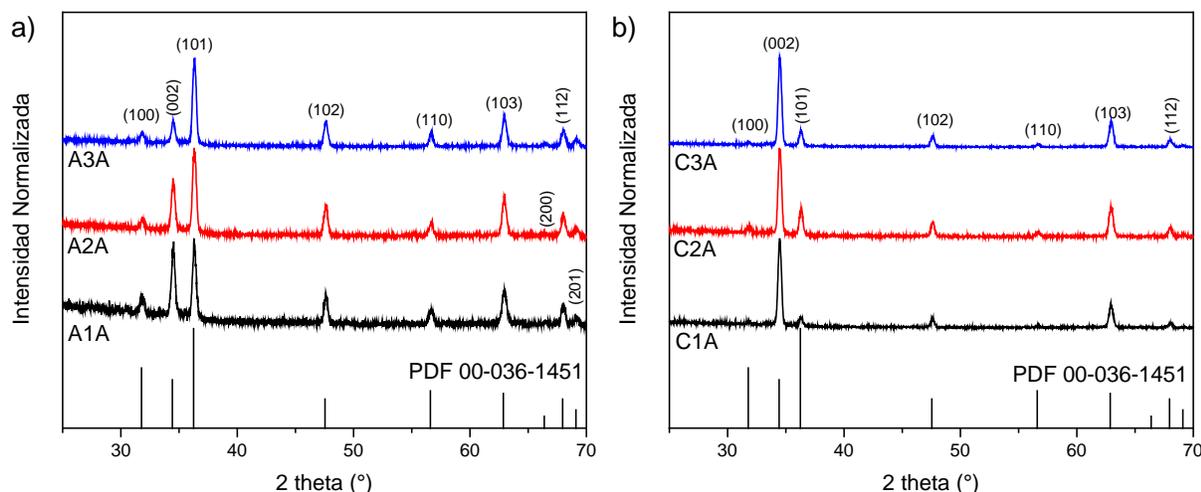


Figura 3.6 Patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO de la serie 1, obtenidas con diferentes concentraciones de las sales precursoras a) $Zn(Ac)_2$ y b) $ZnCl_2$.

Para poder confirmar una orientación preferencial y caracterizarla semi-cuantitativamente se determinó el coeficiente de textura ($TC_{(hkl)}$). En la ciencia de materiales, la textura es la distribución de las orientaciones cristalográficas de una muestra poli-cristalina. Este coeficiente representa la textura en un plano en particular, y su desviación de una muestra estándar implica una orientación preferencial de crecimiento. Se calculó con las reflexiones (002), (101), (102) y (103) por ser las más intensas y se utilizó la Ecuación 3.1 que define al coeficiente de textura [54]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_N I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad obtenida de las películas en el plano (hkl), $I_{0(hkl)}$ es la intensidad tomada del patrón de referencia y N es el numero de difracciones consideradas. Como se puede ver en la Tabla 3.3, las películas depositadas con $ZnCl_2$ presentan TC cercano y/o

mayores a 2 para la reflexión (002), revelando la abundancia de cristales orientados en la dirección (002) y un crecimiento preferencial a largo del eje *c*. En el caso de las películas A1A, A2A y A3A los valores son cercanos al valor de 1, lo que significa el crecimiento de una película con cristales orientados aleatoriamente.

Tabla 3.3 Coeficientes de textura de las películas de ZnO de la serie 1.

Película	TC(002)	TC(101)	TC(102)	TC(103)
A1A	1.35	0.6	1.09	0.94
A2A	1.02	0.67	1.13	1.17
A3A	0.65	0.9	1.25	1.18
C1A	2.32	1.12	1.52	1.02
C2A	1.95	0.29	0.68	1.07
C3A	2.20	0.18	0.57	1.03

También se determinó el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer [55]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde β es el ancho a la altura media de la reflexión o FWHM por sus siglas en inglés (full width at half maximum), λ es la longitud de onda de rayos X y θ es el ángulo de Bragg. Los valores β utilizados fueron los de las reflexiones: (002), (101), (102) y (103) por ser las más intensas en todas las películas.. Los tamaños de cristal en las películas A1A, A2A y A3A están entre 37 y 42 nm, mientras que para las películas C1A, C2A y C3A entre 44 y 46 nm. El espesor y la rugosidad de las películas de la serie 1 fueron medidas por perfilometría. Se observa que para una concentración 0.05 M, las películas tienen los valores de espesor y rugosidad más bajos. A medida que la concentración se incrementa a 0.1 y 0.2 M, las películas son más gruesas. Para aquellas con una concentración 0.2 M la apariencia es blanquecina y opaca, ya que la luz es en gran parte dispersada por las superficies con rugosidades altas. Los valores promedio se reporta a continuación en la Tabla 3.4

Tabla 3.4 Propiedades de las películas de ZnO de la serie 1.

Película	Tamaño de cristal [nm]	Espesor [nm]	Rugosidad [nm]	Ancho de banda prohibida [eV]
A1A	37±6	210±5	48±3	3.28
A2A	38±2	370±7	64±9	3.27
A3A	42±10	851±28	153±5	3.23
C1A	44±8	335±3	84±4	3.23
C2A	46±7	480±107	94±12	3.23
C3A	44±5	719±46	163±14	3.24

Los espectros de transmitancia de la serie 1, se muestran en la Figura 3.7 en donde se aprecia que las películas A1A, A2A y A3A presentan porcentajes de transmitancia entre el 88 y 74 para A1A y A2A en la región visible, mientras que las películas A3A, C1A, C2A y C3A exhiben valores máximos entre 69 y 77 en 800 nm, pero van disminuyendo hacia la región UV.

El ancho de banda prohibida (E_g) de las películas fue determinado con la ecuación de Tauc [56]:

$$(\alpha hv)^2 = D(hv - E_g) \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde α es el coeficiente de absorción del material, hv es la energía del foton, E_g es el ancho de la banda prohibida y D es una constante. En cuanto a los valores del ancho de banda prohibida determinados, no se encontró una diferencia significativa y el valor promedio fue 3.26 ± 0.02 eV y 3.22 ± 0.01 eV cuando el precursor es $Zn(Ac)_2$ y $ZnCl_2$ respectivamente.

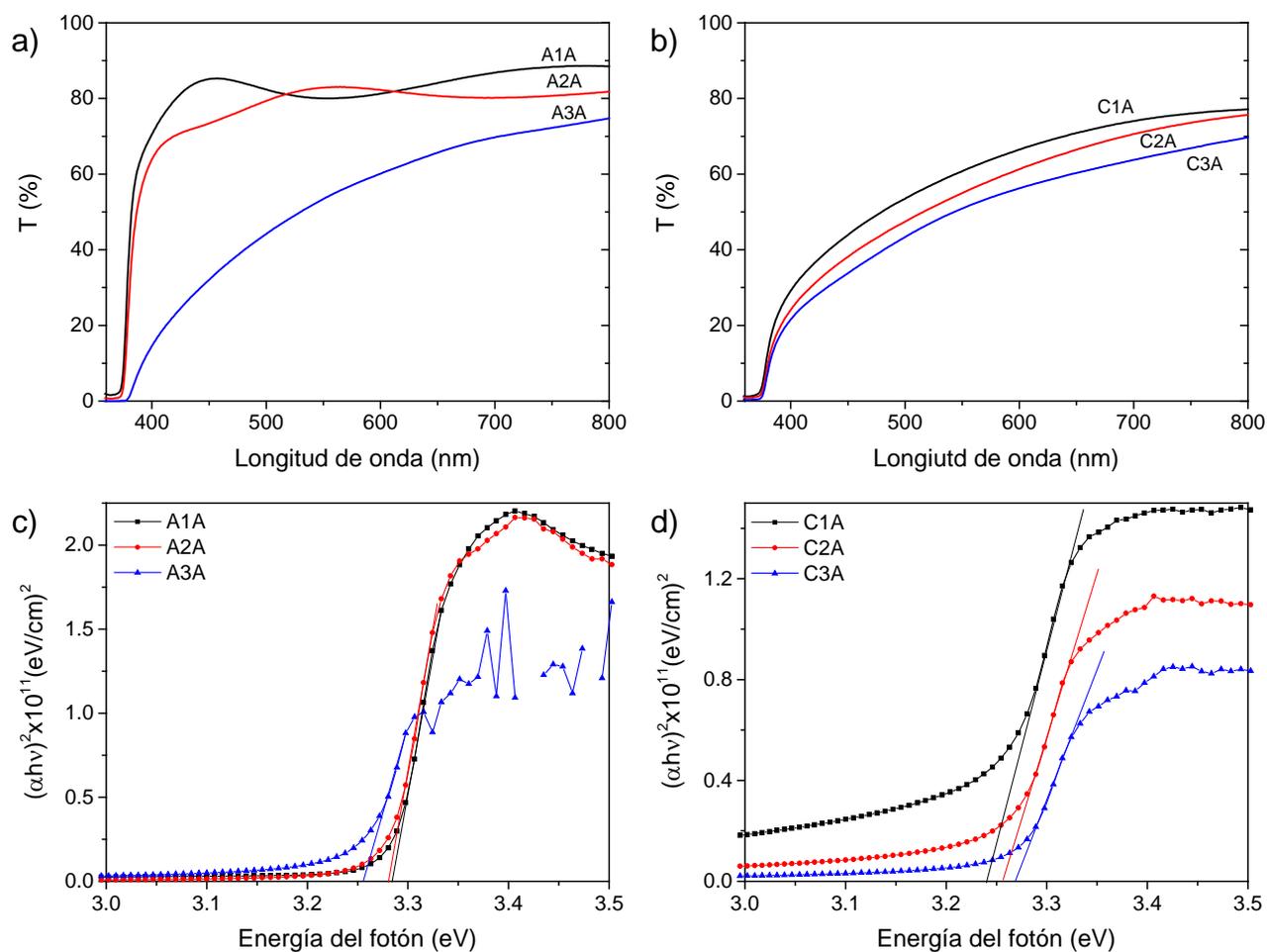


Figura 3.7 Espectros de transmitancia y gráficas de Tauc para determinar el ancho de banda prohibida de las películas depositadas a partir de (a, c) $Zn(Ac)_2$ y (b, d) $ZnCl_2$, para las tres diferentes concentraciones.

El efecto de la sal precursora en la morfología de las películas se observa en las microscopías de la Figura 3.8. Las películas depositadas con $Zn(Ac)_2$ y la concentración más baja (0.05 M) presentan una morfología homogénea con estructuras en forma de hojuelas (Figura 3.8-a). Estas nano-hojuelas exhiben una longitud de hasta 200 nm y un ancho de 30 nm, en promedio. A medida que la concentración de precursor se incrementa, se forma una película más gruesa y algunas formas irregulares con forma de espiga comienzan a crecer (Figura 3.8-b, c). Por otro lado, para el precursor $ZnCl_2$, se obtiene un crecimiento bien definido con morfología de prismas hexagonales (Figura 3.8-d, e, f). Con el aumento de la

concentración del precursor estas estructuras hexagonales presentan tamaños más grandes.

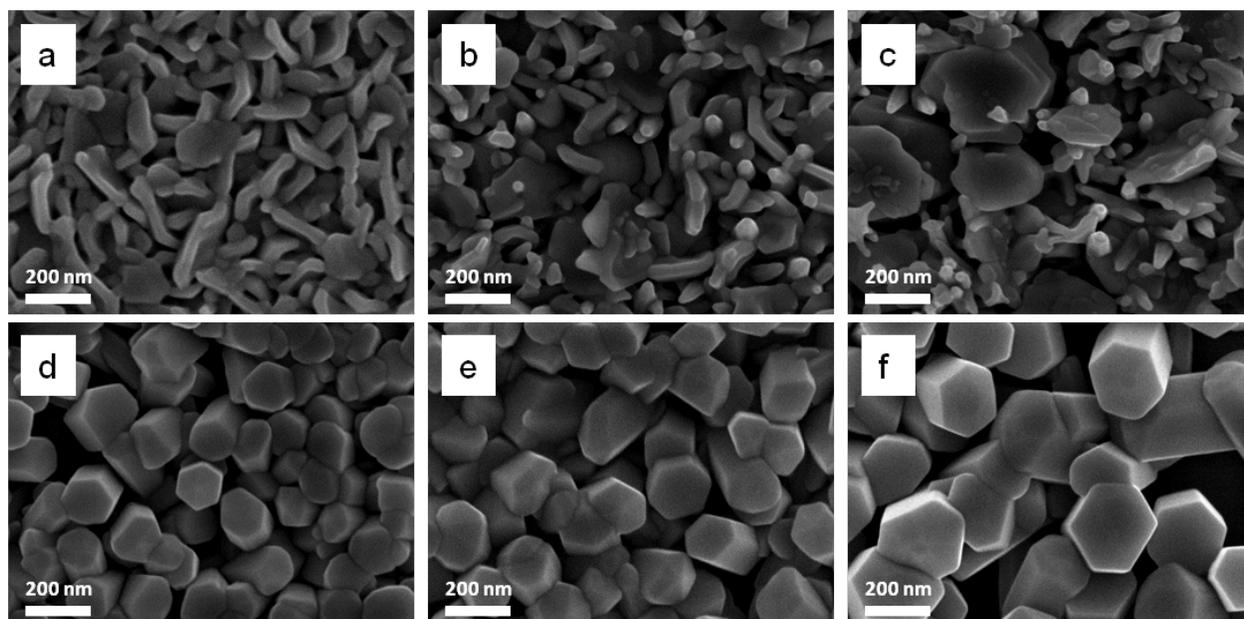


Figura 3.8 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO de la serie 1, obtenidas con diferente sal precursora ($Zn(Ac)_2$ arriba; $ZnCl_2$ abajo) y con concentraciones 0.05 M (a, d), 0.1 M (b, e) and 0.2 M (c, f) y agua como disolvente.

Estas morfologías (hojuelas y barras) pueden atribuirse a diferentes valores en la entalpía de disociación de las sales precursoras, que conducen a un mecanismo de crecimiento en particular. La solución de $Zn(Ac)_2$ (0.1 kcal/mol) experimenta una rápida disociación al llegar a la superficie caliente y el ZnO se deposita sobre el sustrato con una orientación de cristales al azar. Mientras que para la solución de $ZnCl_2$ (30 kcal/mol) puede iniciarse la nucleación y dar tiempo para que el ZnO crezca sobre el sustrato perpendicular al plano (002) debido a esta mayor entalpía de disociación [57]. Adicionalmente en el caso del $ZnCl_2$, está presente la formación del HCl gaseoso como subproducto durante el proceso pirólitico. De acuerdo con Smith [58], en la región de pirólisis, moléculas de HCl actúan como un agente estabilizador durante el crecimiento de las películas mediante la reducción de la energía de superficies polares, lo que inhibe el crecimiento en ciertas direcciones y controla la forma de las nanoestructuras.

3.3 Efecto del disolvente (serie 2)

Para analizar la influencia del disolvente en la morfología de las películas se realizó una segunda serie de depósitos. Se utilizaron las mismas sales precursoras: $Zn(Ac)_2$ y $ZnCl_2$. Pero como disolvente se empleó una mezcla de agua/metanol con diferente relación en porcentaje volumen/volumen. Recordando, la nomenclatura de esta serie incluye una letra “A” para indicar que el disolvente es agua y una “M” cuando es metanol en una proporción específica indicada por el número al final.

Tabla 3.5 Parámetros de depósito de las películas de ZnO de la serie 2.

Precursor: Acetato de Zinc 0.05 M			Precursor: Cloruro de Zinc 0.05 M		
Película	Disolvente: H ₂ O/Metanol v/v	Gasto de solución [mL/min]	Película	Disolvente: H ₂ O/Metanol v/v	Gasto de solución [mL/min]
A1A	100/0	5.2	C1A	100/0	4.9
A1M25	75/25	3.3	C1M25	75/25	3.5
A1M50	50/50	3.4	C1M50	50/50	3.5
A1M75	25/75	4.2	C1M75	25/75	4.2
A1M100	0/100	7.6	C1M100	0/100	8.3

El efecto del disolvente en la morfología de las películas se observa en la Figura 3.9. Utilizando el precursor $Zn(Ac)_2$, la morfología de nano-hojuelas irregulares (Figura 3.9-a) obtenidas cuando el disolvente es agua se ve modificada con la adición de metanol en la mezcla a placas hexagonales inter-penetradas (Figura 3.9-b, c) y finalmente llegan a ser pequeños granos irregulares (Figura 3.9-d, e).

En el caso del precursor $ZnCl_2$, no solo la morfología se ve afectada sino que también la cobertura del sustrato se reduce al incorporar el metanol a la mezcla disolvente. Cuando el disolvente es agua, el sustrato se cubre completamente por la película de ZnO con morfología de barras hexagonales (Figura 3.9-f). Para la mezcla agua/metanol=75/25, estas barras ahora son más delgadas con diámetros de unos 60 nm y crecen más espaciadas, ya

que el sustrato aun se puede apreciar en la imagen (Figura 3.9-g). En el caso de la relación 50/50 hay una coexistencia de barras delgadas y gruesas en una proporción similar (Figura 3.9-h). Sin embargo para las mezclas con relación 25/75 y 0/100, el ZnO crece como barras gruesas y más irregulares perdiendo la forma hexagonal y dejando mucho más espacio del sustrato sin ser cubierto por la película (Figura 3.9-i, j).

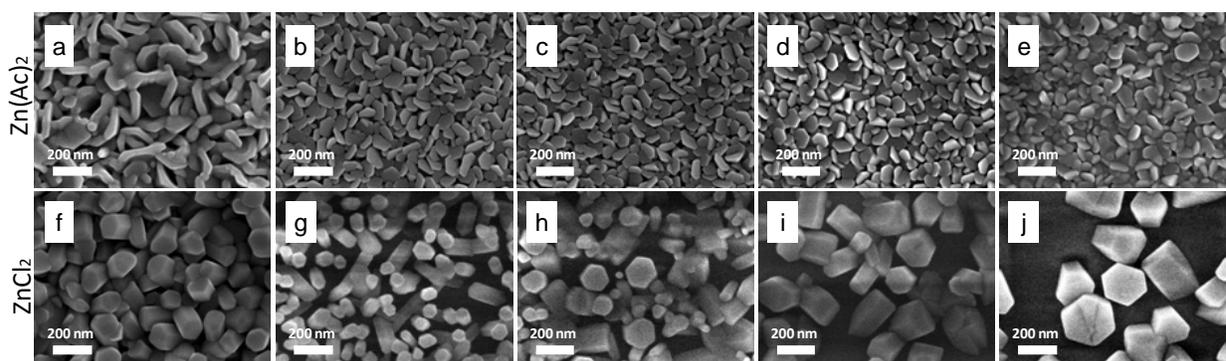
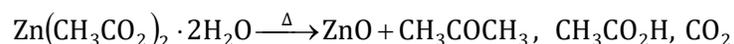


Figura 3.9 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO de la serie 2 ($Zn(Ac)_2$ arriba; $ZnCl_2$ abajo). La relación agua/metanol disminuye hacia la derecha: 100/0 (a, f), 75/25 (b, g), 50/50 (c, h), 25/75 (d, i), 0/100 (e, j).

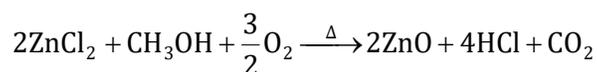
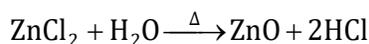
Este efecto puede explicarse debido a la diferente tasa de evaporación de cada disolvente. La entalpía de vaporización del metanol es 35 kJ/mol, mientras que para el agua es de 40 kJ/mol. Esta diferencia afecta el proceso de formación de la película, y cuando la mezcla disolvente contiene metanol, el rocío generado se evapora más rápido en su camino desde la boquilla hacia el sustrato caliente, permitiendo que una solución más concentrada llegue a la superficie del vidrio y forme sitios localizados para la nucleación y crecimiento del ZnO.

Adicionalmente, como previamente se explicó, la sal precursora sigue teniendo un papel importante debido a la diferencia en la reacción pirolítica de descomposición de cada precursor. En el caso del $Zn(Ac)_2$ la siguiente reacción se lleva a cabo [21]:



En donde la formación del ZnO es acompañada de sub-productos como acetona, ácido acético y dióxido de carbono. Estas especies son altamente volátiles y permiten a los iones Zn reaccionar con el oxígeno presente para formar el ZnO. Cuando se utiliza $ZnCl_2$, la

reacción de descomposición produce HCl, tanto con el metanol como con el agua como se representa a continuación:



Este sub-producto, además de influenciar en la forma de las nanoestructuras de ZnO mediante la adsorción en superficies específicas del ZnO, tiene efecto negativo sobre el cubrimiento del sustrato. Arca y colaboradores explicaron que la presencia de HCl puede inducir un ataque químico en la superficie de la película, dando como resultado una película no continua cuando se usa ZnCl_2 como precursor [21]. En las películas aquí obtenidas usando ZnCl_2 , se observa que el sustrato no se cubre en su totalidad y esto se hace más evidente cuando se incrementa la cantidad de metanol, como se puede observar en la Figura 3.9-i, j. Esto puede deberse a un efecto conjunto de una mayor cantidad de HCl que se produce, así como a la mayor volatilidad del metanol, que se refleja en la menor llegada de solución al sustrato en comparación con el agua.

A continuación se presentan los patrones de difracción de rayos X de la serie 2 en la Figura 3.10.

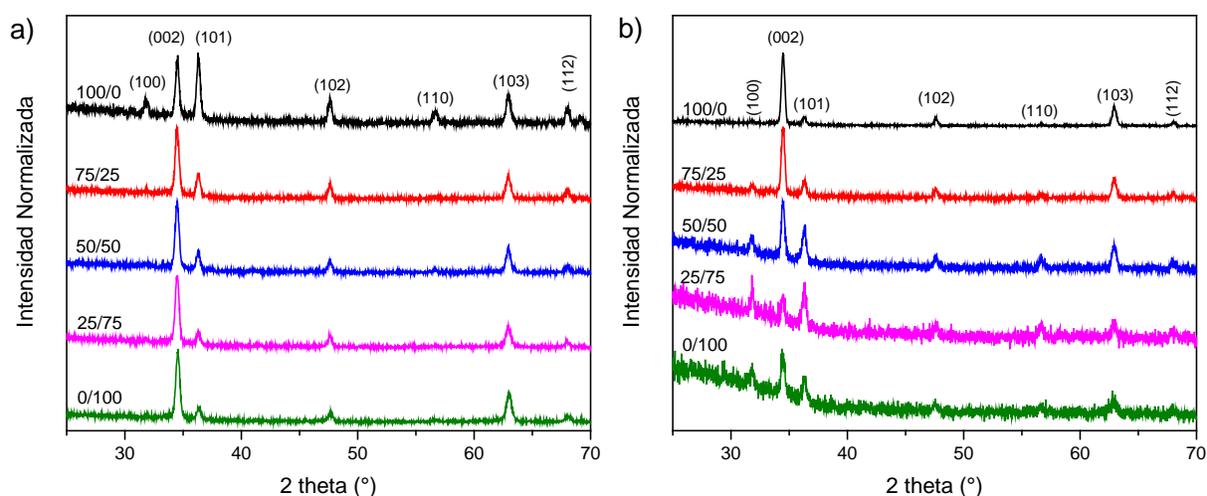


Figura 3.10 Patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO de la serie 2: a) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ y b) ZnCl_2 depositadas con diferentes relación agua/ metanol: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100.

Las películas depositadas con proporciones de agua/metanol de 25/75 y 0/100, presentan una banda ancha asociada con el vidrio amorfo utilizado como sustrato lo que también confirma el efecto que tiene el metanol en la mezcla disolvente, en la cobertura efectiva del sustrato.

Por otro lado, el metanol en la mezcla de disolventes también provoca una disminución en el tamaño de cristal de las películas. En aquellas obtenidas con $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, los tamaños de cristal determinados por Scherrer van de 37 a 21 nm, mientras que para el ZnCl_2 van de 44 a 22nm, esto lo podemos ver más adelante, en la gráfica de la Figura 3.13-b.

3.4 Efecto de la capa semilla (serie 3)

La producción de nano-barras de ZnO mediante métodos en disolución (hidrotermal, rocío pirolítico, sol-gel, baño químico, entre otros) a menudo requiere el uso de una capa semilla [59-61]. Las características de la capa semilla determinan el crecimiento y alineación de las nano-barras. Li y colaboradores investigaron el efecto del método de depósito, la temperatura y el espesor de la capa semilla en las propiedades estructurales en arreglos de nano-barras de ZnO [62]. Ellos encontraron que las nano-barras pueden crecer independientemente del tipo de capa semilla, pero una mejor cristalinidad les confiere un mayor grado de alineación y densidad de nano-barras. Wang et al., por otro lado, demostró que sin una capa semilla, las nano-barras crecen de manera dispersa y al azar sobre un sustrato de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) [63].

Con el propósito de mejorar el crecimiento de las nano-barras de ZnO obtenidas hasta ahora, se realizó el depósito de una tercera serie de películas. Esta serie consistió en el depósito de una capa semilla (con $\text{Zn}(\text{Ac})_2$) seguido por el crecimiento de nano-barras (con ZnCl_2) como se detalla en la Tabla 3.6. La capa semilla se depositó con las condiciones de la película A1M75, es decir, una concentración 0.05 M con relación agua/metanol=25/75.

Tabla 3.6 Parámetros de depósito de las películas de ZnO de la serie 3.

Película	Disolvente: H ₂ O/CH ₃ OH	Precursor	Concentración [M]	Gasto de solución [mL/min]
AC1A	100/0	Zn(Ac) ₂	0.05 M	5.6
AC1M25	75/25	(capa semilla)	0.05 M	4.5
AC1M50	50/50	+	0.05 M	3.6
AC1M75	25/75	ZnCl ₂	0.05 M	4.1
AC1B	0/100	(barras)	0.05 M	6.6

Como se observa en la Figura 3.11-a, se sigue conservando la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO y la morfología es de pequeños granos con dimensiones promedio inferiores a los 100 nm (Figura 3.11-b). Esta capa semilla tuvo un espesor de 97 ± 6 nm. Posteriormente la solución precursora para realizar el crecimiento de las barras fue con ZnCl₂ y las diferentes mezclas de disolvente agua/metanol.

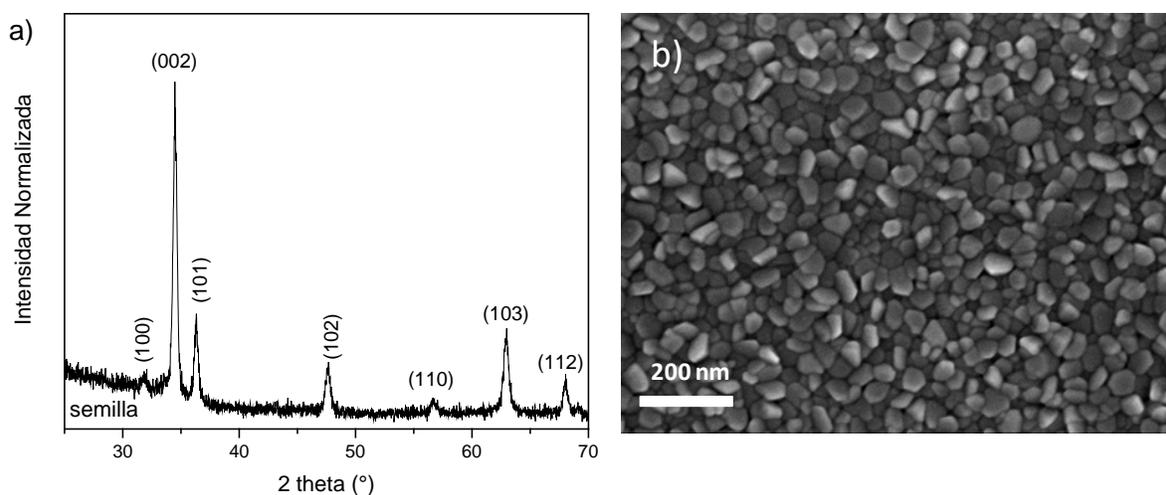


Figura 3.11 Caracterización de la capa semilla de ZnO: a) Patrón de difracción de rayos X y b) microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 3.12 se muestran las microscopías de esta serie de depósitos, en donde se puede observar que con una mayor cantidad de agua en la mezcla disolvente se obtienen

barras con mayores diámetros (Figuras 3.12-a, b) que aquellas en las que el metanol está en mayor proporción. (Figuras 3.12-c, d, e). Es importante mencionar que la capa semilla presenta un crecimiento a lo largo del plano (002), revelado por el patrón de difracción de rayos X mostrado en la Figura 3.11-a, el cual favorece el crecimiento de las nano-barras y la cobertura total del sustrato.

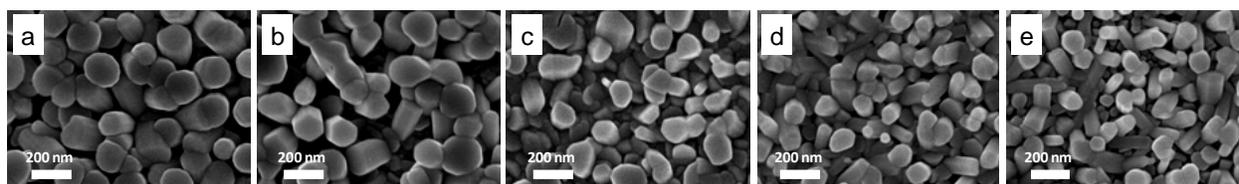


Figura 3.12 Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO de la serie 3 ($Zn(Ac)_2$ capa semilla; $ZnCl_2$ crecimiento de barras). La relación agua/metanol disminuye hacia la derecha: a) 100/0, b) 75/25, c) 50/50, d) 25/75 y e) 0/100.

Así mismo, las películas de la serie 3 conserva la fase hexagonal y los tamaños de cristal se mantienen entre 30 y 36 nm (Figura 3.13-a, b). A diferencia de las películas de la serie 2, en donde se observa que el tamaño de cristal disminuye en mayor medida con el aumento de la cantidad de metanol en la mezcla de disolventes.

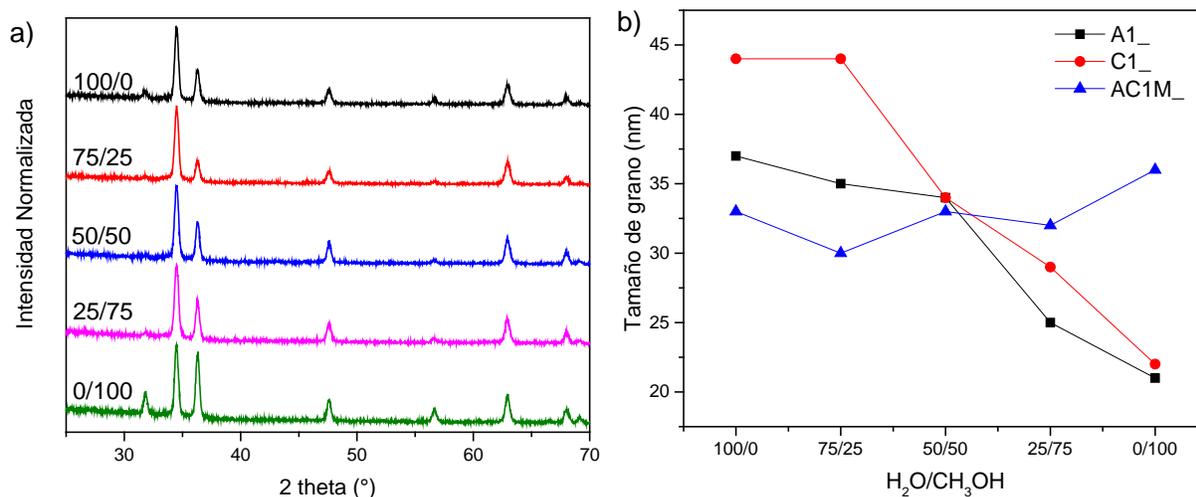


Figura 3.13 a) Patrón de difracción de rayos X de las películas de ZnO de la serie 3 depositadas con diferente relación agua/metanol: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100. b) Tamaño de cristal de las películas de las series 2 y 3.

Adicionalmente para esta serie, se realizaron tres depósitos probando la solución precursora de ZnCl_2 con las 3 concentraciones (0.05, 0.1 y 0.2 M) en una mezcla agua/metanol con relación 25/75. La relación agua/metanol=25/75 fue seleccionada debido a que las barras presentan diámetros menores, al igual que la relación 0/100, pero se tiene un menor consumo de metanol. En la Figura 3.14 se muestra la microscopía electrónica de barrido de las películas obtenidas.

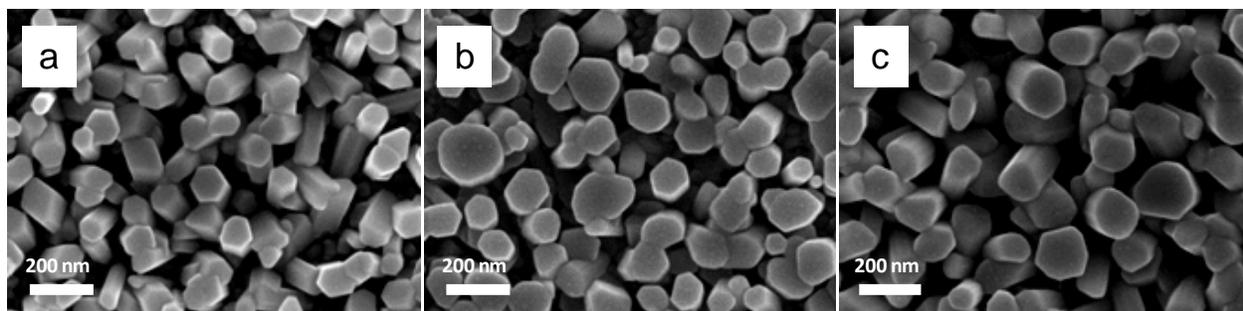


Figura 3.14 *Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO con capa semilla y diferente concentración de ZnCl_2 : a) AC1M75 (0.05 M), b) AC2M75 (0.1 M) y c) AC3M75 (0.2 M).*

Se encontró que las barras van aumentando el tamaño de su diámetro a medida que la concentración de precursor se incrementa. También se observa que con una concentración 0.1 M de ZnCl_2 , se obtiene un crecimiento más alineado y vertical (Figura 3.14-b).

En la Figura 3.15, se presenta una imagen de microscopía electrónica de la sección transversal de la película AC2M75, en donde se puede diferenciar claramente a la capa semilla y las nano-barras. La capa semilla tiene un espesor de unos 150 nm y las barras crecen de 250 a 300 nm.

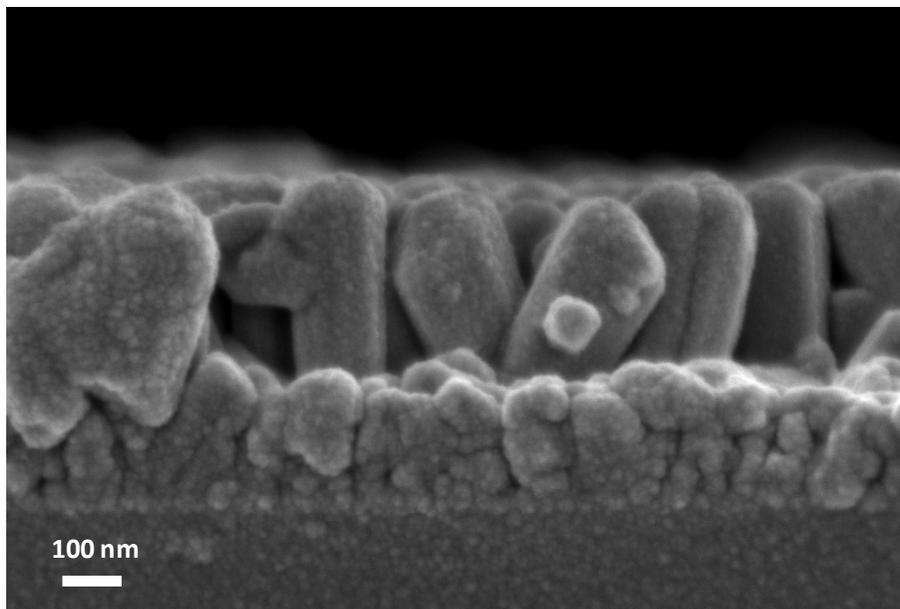


Figura 3.15 *Microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de la película de ZnO AC2M75 con capa semilla y crecimiento de nano-barras.*

La película AC2M75 demostró tener el crecimiento de barras más ordenado y vertical, por lo cual, las condiciones de depósito de esta película fueron utilizadas para reproducir su obtención y posteriormente probar su desempeño como fotocatalizador. Para comparar la actividad fotocatalítica de esta película, se realizó la evaluación con las películas con morfologías de nano-hojuelas y nano-barras sin capa semilla, depositadas con la misma concentración de solución precursora de 0.1 M. Recordando que el objetivo del trabajo es estudiar el efecto de la morfología de películas delgadas de ZnO obtenidas por rocío pirolítico en su actividad fotocatalítica. Por lo tanto las películas a evaluar en la degradación de colorantes textiles son A2A (nano-hojuelas), C2A (nano-barras) y AC2M75 (nano-barras con capa semilla).

3.5 Evaluación de la Actividad Fotocatalítica

Como se menciona en el Capítulo 2, para poder llevar a cabo los experimentos de fotodegradación, es necesario tener una curva de calibración del compuesto a degradar.

En la Figura 3.16 se presentan los espectros de absorción del colorante anaranjado de metilo (AM) a diferente concentración, así como la de la curva de calibración.

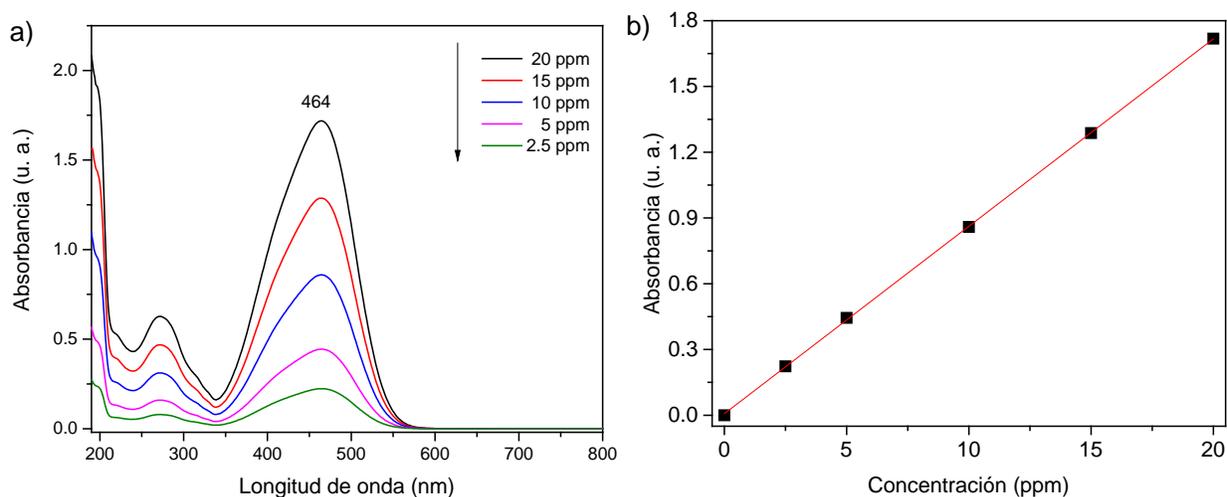


Figura 3.16 a) Espectro de absorción del colorante anaranjado de metilo (AM) con diferentes concentraciones y b) curva de calibración.

Se observa el cambio en el espectro de absorción de la solución del colorante AM para las diferentes concentraciones, así como el máximo en 464 nm. Las concentraciones del colorante a las cuales se llevaran a cabo las pruebas fotocatalíticas con las películas depositadas van de 2.5 ppm a 20 ppm, en donde los valores de absorbancia medidos de las soluciones preparadas mantienen un comportamiento lineal.

3.5.1 Velocidad de agitación (Régimen cinético)

Para poder asegurar que la reacción fotocatalítica está operando en un régimen cinético óptimo, es decir, que la reacción de degradación no está gobernada por procesos de difusión externa, se evaluó la reacción utilizando una película de ZnO con diferentes velocidades de agitación.

En la Figura 3.17, se grafican los resultados obtenidos en donde se aprecia claramente que la agitación aumenta notablemente la rapidez del proceso fotocatalítico, debido a que

acelera el proceso de transferencia de masa de la fase fluida hacia los sitios activos de la película de ZnO y viceversa.

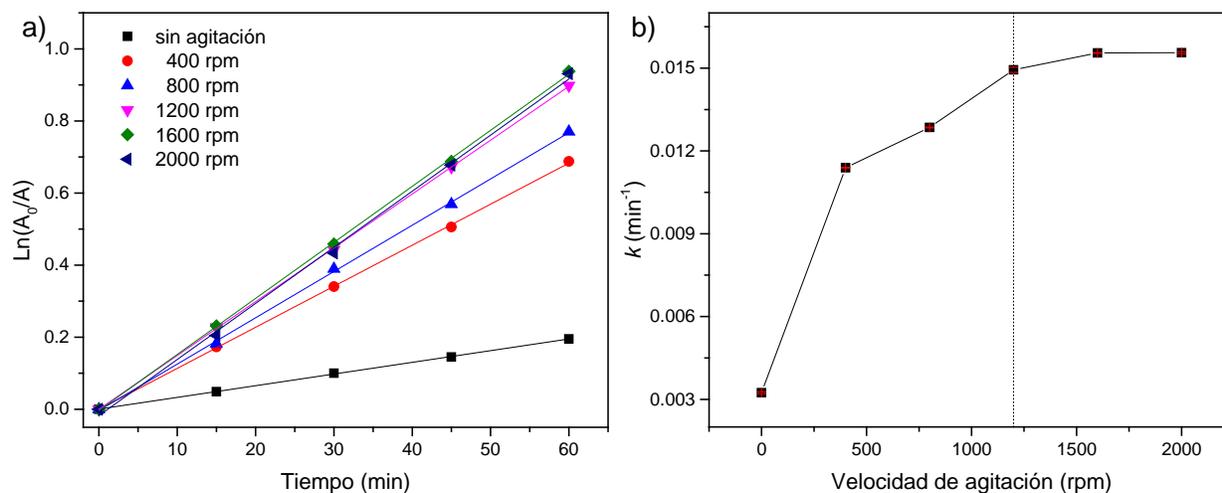


Figura 3.17 Efecto de la velocidad de agitación en la rapidez inicial de degradación del anaranjado de metilo [$C_0=4.25$ ppm] utilizando la película A2A, a) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden y b) constante de rapidez de degradación en función de la velocidad de agitación.

Se observa que la constante de rapidez para la reacción sin agitación ($k=0.0032 \text{ min}^{-1}$) aumenta su valor 3.5 veces cuando se tiene una velocidad de agitación de 400 rpm en el sistema ($k=0.0114 \text{ min}^{-1}$). Al aumentar las rpm el incremento en el valor de la k es menor de 800 rpm ($k=0.0129 \text{ min}^{-1}$) a 1200 rpm ($k=0.015 \text{ min}^{-1}$). Para 1600 y 2000 rpm ya no se observa un cambio significativo ($k=0.0156 \text{ min}^{-1}$), por lo que ya no se presenta la influencia de la difusión externa, como se aprecia en la Figura 3.17-b. Por lo tanto, la velocidad de agitación en las siguientes pruebas fotocatalíticas fue de 1600 rpm.

A continuación se presentan los resultados de la evaluación de tres de las películas depositadas con diferente morfología para poder comparar su actividad fotocatalítica. De acuerdo con la caracterización realizada, las muestras seleccionadas fueron: A2A (con una morfología de nano-hojuelas), C2A (con una morfología de nano-barras) y AC2M75 (con

una morfología de nano-barras crecidas sobre una capa semilla). Además estas películas presentan un tamaño intermedio en las nanoestructuras obtenidas.

3.5.2 Prueba de mojabilidad fotoinducida

Debido a que la fotocatalisis heterogénea es un fenómeno de superficie, se midió el ángulo de contacto que se forma entre la superficie de la película y una gota de agua bajo la influencia de luz UV. Para esto las películas se mantuvieron en completa oscuridad por un día, después se les determinó el ángulo de contacto. Posteriormente se irradiaron con luz UV por 10 minutos y se volvió a medir el ángulo. Como se muestra en la Figura 3.18 las tres diferentes morfologías exhiben una naturaleza hidrofóbica al tener ángulos de contacto de 84, 67 y 61° antes de la irradiación.

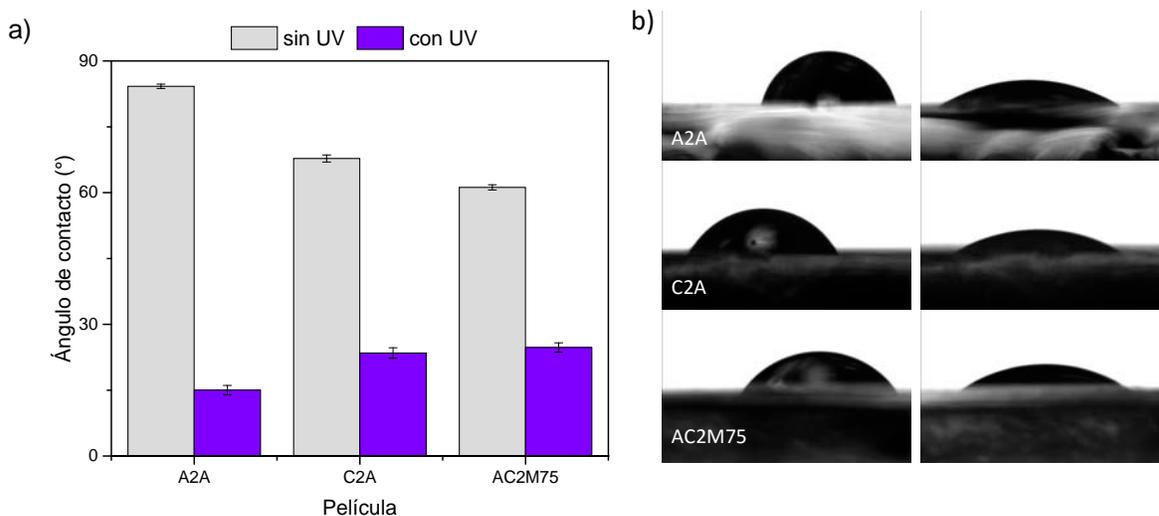


Figura 3.18 a) Gráfica del ángulo de contacto de las películas y b) imágenes tomadas de la gota de agua sobre la superficie de las películas.

La luz UV promueve la creación de pares hueco-electrón y en consecuencia se forman defectos como Zn^+ y vacancias de oxígeno a partir de la interacción de los electrones foto-generados con iones metálicos de la red Zn^{2+} y de los huecos con el oxígeno de la red O^{2-} [64]. Posteriormente, especies generadas por la disociación del agua y especies de oxígeno

compiten para adsorberse en estos defectos. La adsorción de especies hidroxilos es mayormente favorecida cinéticamente que la de especies de oxígeno [65, 66] y en consecuencia el carácter hidrofílico de la superficie del ZnO aumenta. Los ángulos de contacto medidos posterior a esta hidroxilación inducida por UV son 15, 23 and 24°, para A2A, C2A y AC2M75, respectivamente. La película con morfología de nano-hojuelas mostró un mayor cambio en el ángulo de contacto después de la iluminación, lo que sugiere que en su superficie se están formando una mayor cantidad de sitios en donde se lleva a cabo la adsorción de hidroxilos.

3.5.3 Evaluación fotocatalítica de las películas A2A, C2A y AC2M75 con diferente morfología

En la Figura 3.19 se presenta la curva de degradación del anaranjado de metilo, en donde se observa que después de 30 minutos en obscuridad y agitación, la relación A/A_0 prácticamente se mantiene en 1, lo que indica que no se presenta una adsorción significativa del colorante y el proceso de degradación inicia una vez que el sistema (película de ZnO y solución del colorante) comienza a ser irradiado con luz UV.

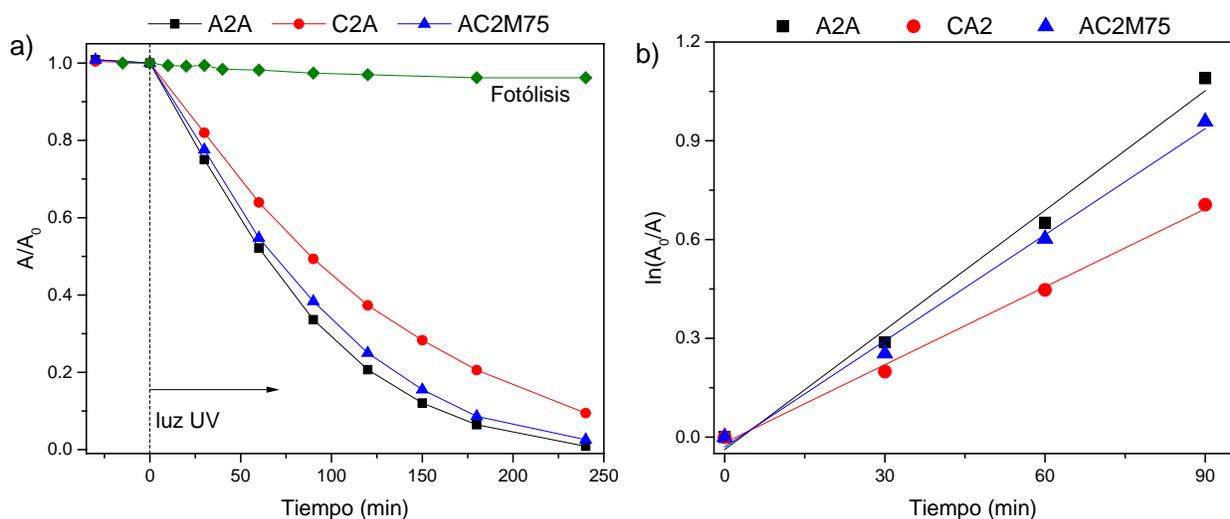


Figura 3.19 a) Curvas de degradación del anaranjado de metilo [$C_0=3.27$ ppm] y b) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.

Después de un tiempo de 4 h, la película C2A logra un 90.5 % de degradación mientras que la AC2M75 alcanza un 97 %. El mayor porcentaje de degradación obtenido fue por la película A2A con el 99 %. Por lo tanto, podemos decir que la capa semilla, que induce un crecimiento controlado de nano-barras de ZnO en la película AC2M75, tiene un efecto positivo en el desempeño fotocatalítico, si se compara con el de la película C2A, en donde las nano-barras crecen de manera más aleatoria. Las constantes de rapidez de reacción calculadas confirman lo anterior, siendo los valores obtenidos $k=0.0121 \text{ min}^{-1}$ para A2A, $k=0.0107 \text{ min}^{-1}$ para AC2M75 y $k=0.0079 \text{ min}^{-1}$ para C2A.

En la Figura 3.20 se muestran los espectros de absorción durante la reacción fotocatalítica

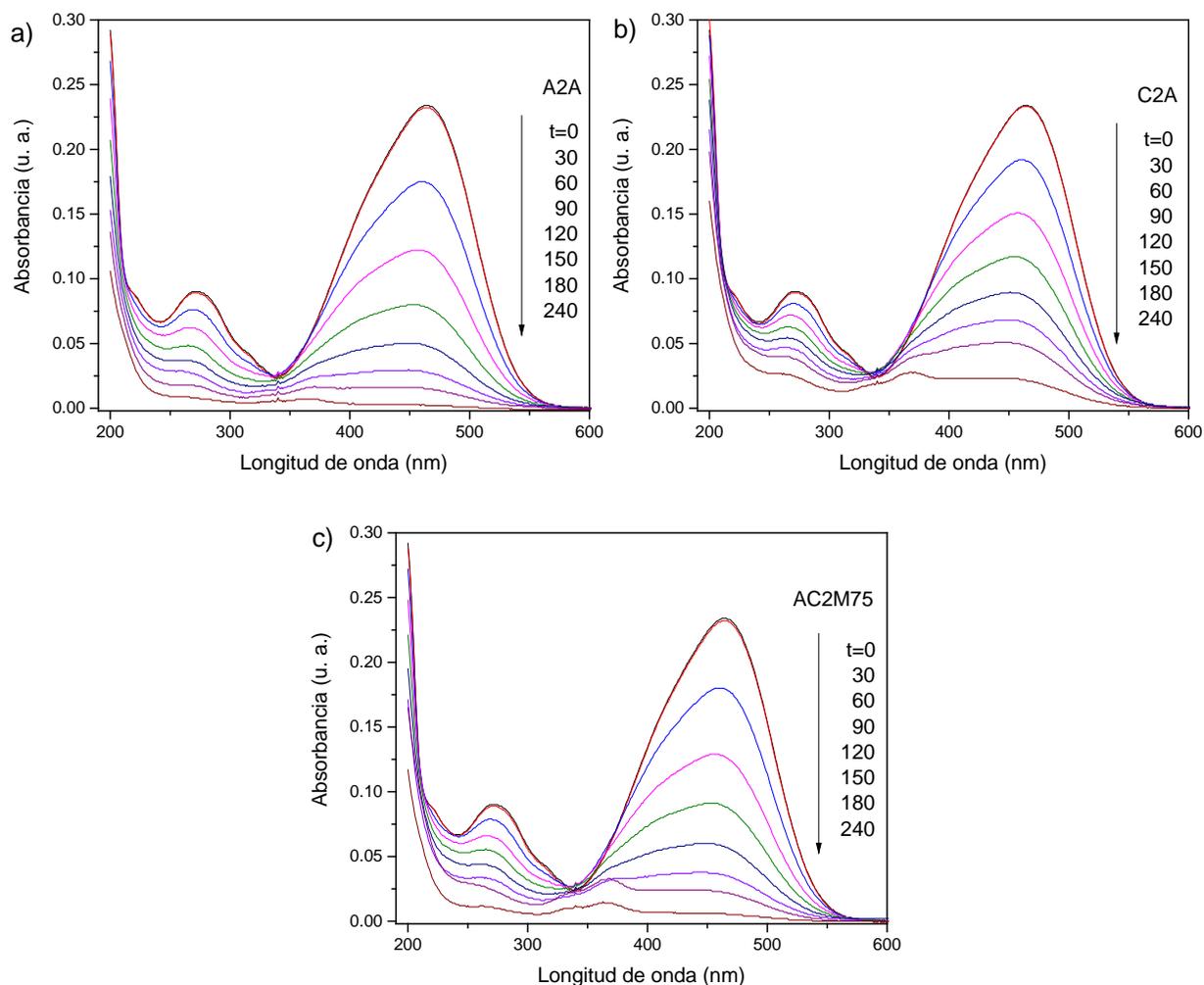


Figura 3.20 Espectros de absorción del AM durante la reacción fotocatalítica utilizando las películas de ZnO a) con nano-hojuelas, b) nano-barras y c) nano-barras con capa semilla.

Se observa que la película A2A, con morfología de nano-hojuelas es capaz de degradar al grupo cromóforo asociado a la banda en 464 nm, y a su vez logra reducir en mayor medida la intensidad de las señales en la región UV correspondiente a los sub-productos, comparado con las películas con nano-barras

Este resultado indica que la morfología es un factor importante para las reacciones fotocatalíticas, revelando que la morfología de nano-hojuelas es más eficaz, como se puede apreciar en la Figura 3.21, donde la constante de rapidez de reacción se grafica respecto a la relación de intensidades de los planos (101)/(002) obtenidos por difracción de rayos X. Donde una relación baja indica una fuerte orientación a lo largo del eje c o en la dirección [0001], mientras que una relación más grande nos indica lo opuesto, donde no hay un crecimiento preferencial y la orientación es al azar.

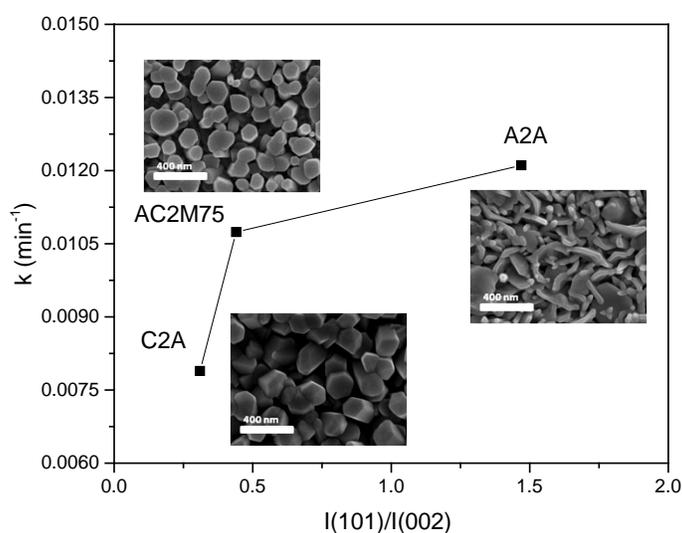


Figura 3.21 Constante de rapidez de reacción en función de la relación de intensidades $I(101)/I(002)$.

Con el objetivo de tener una idea del desempeño fotocatalítico de las películas con respecto a resultados obtenidos en otros grupos, se encontraron un par de trabajos en los cuales se utilizó el mismo colorante textil. Por ejemplo, Chen et al. [67] probaron nanopartículas de ZnO para degradar anaranjado de metilo (AM) con una concentración de 5 mg/L obteniendo una $k=0.0638 \text{ min}^{-1}$ la cual es 6 veces mayor que la constante $k=0.0121 \text{ min}^{-1}$

obtenida en este trabajo con la película A2A. Sin embargo la masa de catalizador en el trabajo de Chen es de 25 mg de nanopartículas de ZnO en 10 mL de AM contra la película A2A de 2 mg en 10 mL de AM con 3.27 mg/L. En el trabajo de Kaur et al. [68] se reporta que para una concentración similar de AM (3.27 mg/L) obtienen una $k=0.0876 \text{ min}^{-1}$ usando también ZnO en forma de nanopartículas con una carga de catalizador de 10 mg en 10 mL del colorante. Como se puede ver, hacer una comparación directa no es factible, pero a pesar de las diferentes condiciones, cabe destacar el buen desempeño de la película con morfología de nano-hojuelas, considerando que la muestra está en forma de película delgada, donde es importante mencionar que las nanoestructuras están ancladas a un sustrato y el área expuesta es solo la más superficial.

Adicionalmente, se estimó la relación superficie-volumen (S/V) a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido y los valores se reportan en la Tabla 3.7. Esta relación, que es mayor en la película de nano-hojuelas claramente ayuda a explicar la efectividad de la película en la reacción fotocatalítica en comparación con las películas con morfología de nano-barras. De hecho, esta relación superficie-volumen muestra una correlación directa con la tendencia que presentan los valores de las constantes de rapidez de reacción, confirmando que la morfología de nano-hojuelas es más fotoactiva debido al gran número de facetas activas que están expuestas a las moléculas del colorante así como a la radiación UV.

Tabla 3.7 Constantes de rapidez de reacción y relación superficie-volumen para las películas de ZnO con diferente morfología.

Película	Morfología	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Superficie/volumen (nm^{-1})
A2A	Nano-hojuelas	0.0121	0.061
C2A	Nano-barras	0.0079	0.035
AC2M75	Nano-barras (con capa semilla)	0.0107	0.041

Otros autores han encontrado resultados similares, en los cuales morfologías como nano-placas, nano-láminas o cristales con una gran relación de intensidades (101)/(002) en los planos de difracción, presentan una mayor actividad fotocatalítica que morfologías de nano-

barras [69-71] quienes atribuyen este comportamiento a la presencia de una mayor proporción de superficies o caras polares.

Analizando más a fondo la relación superficie-volumen que pueden presentar las nano-barras, es posible observar que a medida que las dimensiones de las barras disminuyen (diámetro y longitud), esta relación aumenta, mientras que para mayores dimensiones la relación disminuye drásticamente. Este resultado se representa en la Figura 3.22, donde las estimaciones se realizaron para un diámetro fijo con diferentes longitudes de las barras así como para una longitud fija con diferentes diámetros. Es importante notar que el diámetro de las barras tiene un mayor efecto en la relación superficie-volumen que la longitud, dicho efecto es casi por un factor de 10.

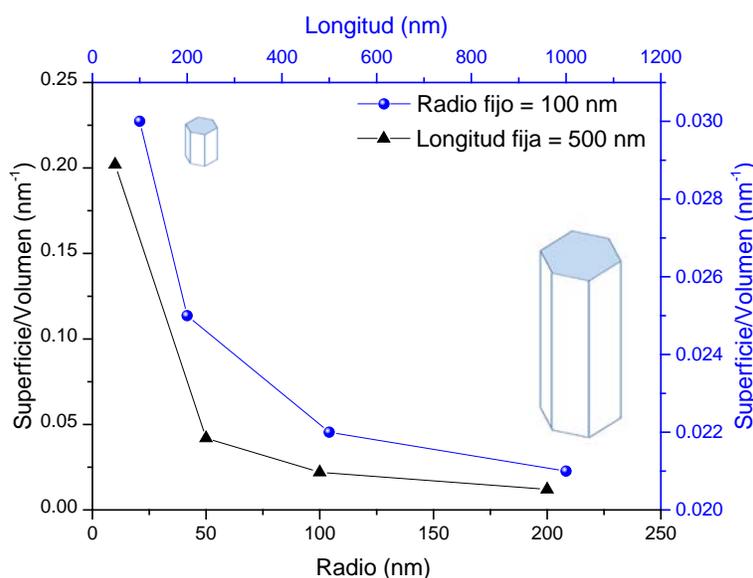


Figura 3.22 Influencia de la longitud de nano-barra (para una radio fijo de 100 nm) y del radio de nano-barra (para una longitud fija de 500 nm) en la relación superficie-volumen.

Para complementar este análisis, las mismas películas se reutilizaron en 4 ciclos de degradación, sin someterlas a tratamiento térmico (Figura 3.23). Se encontró que las películas muestran una buena actividad fotocatalítica durante los cuatro ciclos, pero la película A2A obtuvo la mayor degradación en un menor tiempo comparado con las películas con morfología de nano-barras (C2A y AC2M75).

También es claro que la diferencia de la actividad entre ambas morfologías no es muy grande, pero desde un punto de vista energético, la muestra A2A resulta más conveniente y rentable. Esta morfología de nano-hojuelas es fácil de obtener en un tiempo de depósito corto bajo condiciones relativamente simples, que dan un consumo de energía de 625 Wh, mientras que la morfología de nano-barras sobre una capa semilla requiere un tiempo de depósito tres veces mayor, así como condiciones más controladas durante el depósito, que dan un consumo energético de 1600 Wh, 2.5 veces mayor al de las hojuelas. Por estas razones la morfología de nano-hojuelas obtenidas por rocío pirolítico resulta más adecuada para sistemas fotocatalíticos que pueden ser escalables y aplicables en el tratamiento de agua.

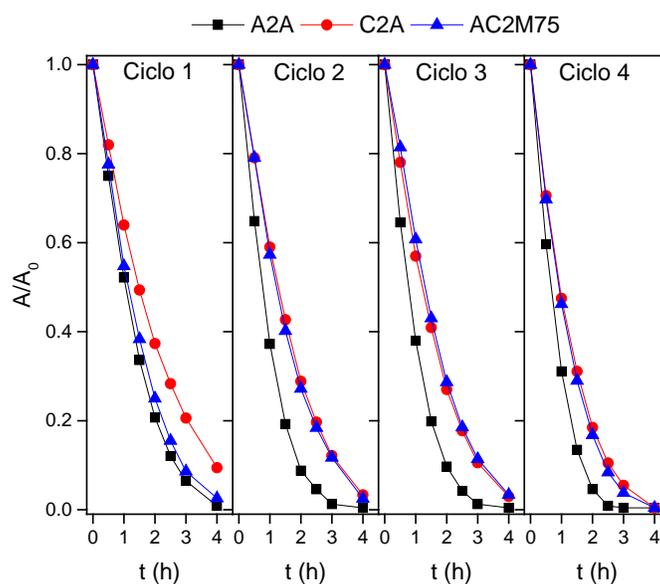


Figura 3.23 Pruebas de ciclabilidad de las películas con diferente morfología.

Finalmente se evaluó el efecto de la concentración inicial de AM (Figura 3.24-a, b), así como el seguimiento de la fotólisis del mismo, encontrando que éste presenta una estabilidad ante la presencia de la luz UV y que su degradación sólo es activada por la interacción del semiconductor con la irradiación. También se encontró que para la concentración más baja (2.5 ppm), el proceso fotocatalítico es más rápido y a medida que la concentración se incrementa el proceso se ve inhibido por la presencia de una mayor cantidad de moléculas

del contaminante que compiten por los sitios activos de la superficie del ZnO. Esto se confirma con los valores de la constante de rapidez inicial calculados y graficados contra la concentración de AM en la Figura 3.24-c.

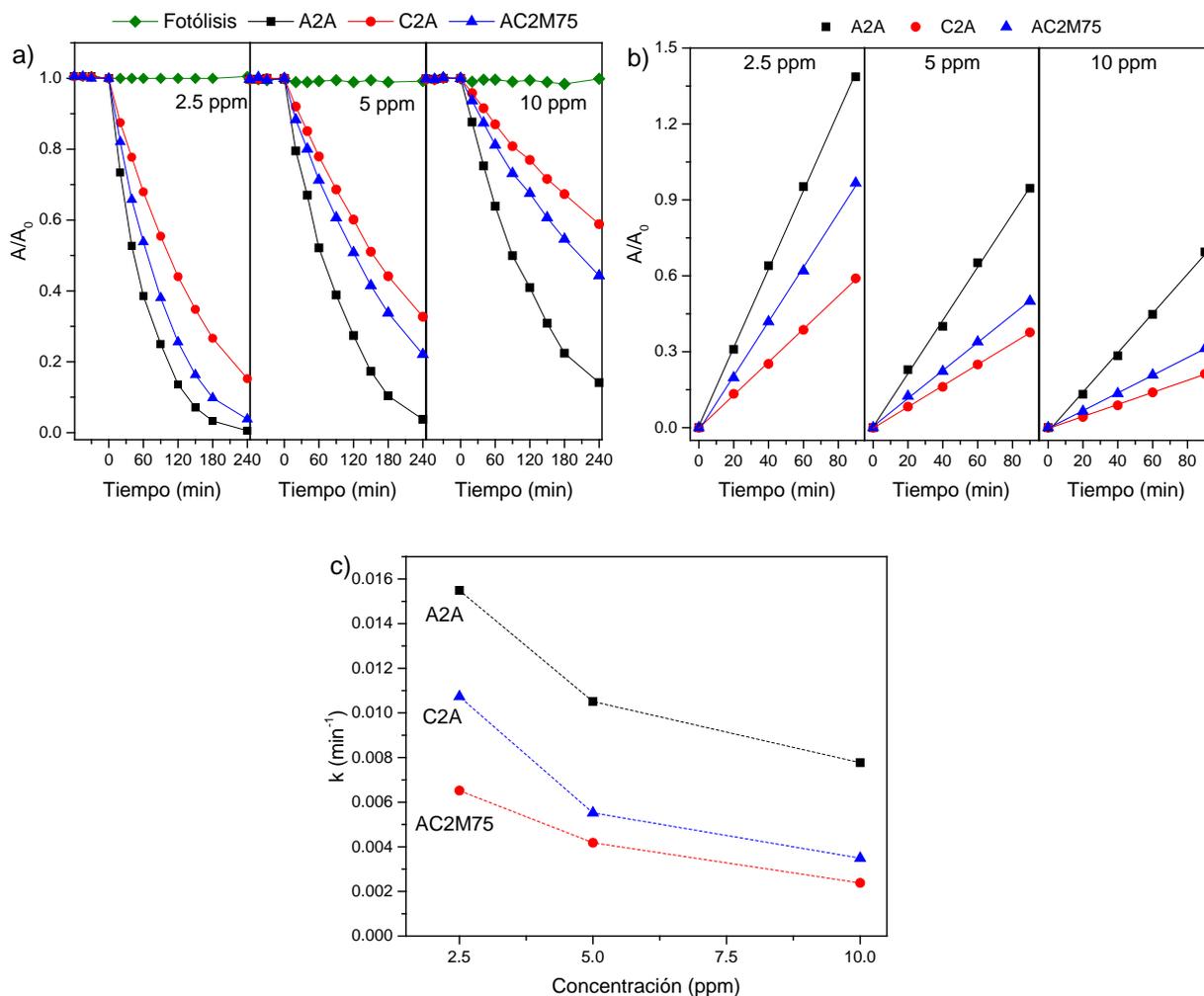


Figura 3.24 a) Curvas de degradación de AM utilizando las películas A2A, C2A y AC2M75, b) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden y c) efecto de la concentración inicial de AM en la constante de rapidez inicial k .

3.5.4 Prueba comparativa entre nano-barras obtenidas por rocío pirolítico y nano-alambres de ZnO obtenidos mediante VLS

Para poder constatar el efecto de las dimensiones (diámetro y longitud) de las nano-barras en la actividad fotocatalítica, se llevó a cabo una prueba para comparar la actividad fotocatalítica de las nano-barras de ZnO obtenidas en este trabajo (película AC2M75) con la de nano-alambres de ZnO crecidos mediante el método vapor-líquido-sólido (VLS). Esta técnica permite obtener nano-alambres muy largos y muy delgados, dimensiones que no se logran fácilmente por otras técnicas, incluyendo la de rocío pirolítico. El método VLS consiste en el uso de un metal noble como catalizador en el cual se adsorben los reactantes en fase gas, formando gotas que al saturarse dan paso a la formación de los nano-alambres. Este método requiere de condiciones especiales: un sustrato de cuarzo, una capa “semilla” de ZnO:Al, oro como catalizador, ZnO en polvo, y grafito como agente reductor, además de una temperatura de 900°C y una atmósfera controlada de argón [72, 73]. Las películas de nano-alambres fueron sintetizadas en el Laboratorio de Crecimiento de Materiales Avanzados para Energías Renovables del IIM-UNAM.

En la Figura 3.25 se observan los tamaños de las nano-barras y de los nano-alambres. Como ya se describió anteriormente, las películas de ZnO con nano-barras y capa semilla presentan un espesor de 500 nm a 1 μm y con diámetros en las barras que van desde 80 a 150 nm. Los nano-alambres presentan un crecimiento bastante ordenado y vertical, tienen menores diámetros (~ 60 nm) y una mayor longitud (de 1 hasta 3 μm) en comparación con las nano-barras.

También es posible observar (Figuras 3.25-a, c) que la densidad de las nano-barras es mayor que la de los nano-alambres más largos. Sin embargo las nano-barras llegan a fusionarse o crecer unas sobre otras lo que limita que sigan creciendo verticalmente. En la Figura 3.25-b se observa el crecimiento de las nano-barras en el borde del sustrato, sin realizar un corte. En esta zona las barras son más gruesas y tienen una terminación piramidal a diferencia del crecimiento que exhiben sobre el sustrato en donde la terminación es plana. Por otro lado, en la sección transversal de los nano-alambres (Figura

3.25-d) se aprecia que su crecimiento es muy variado, algunos crecen apenas 1 μm y otros alcanzan las 3 μm .

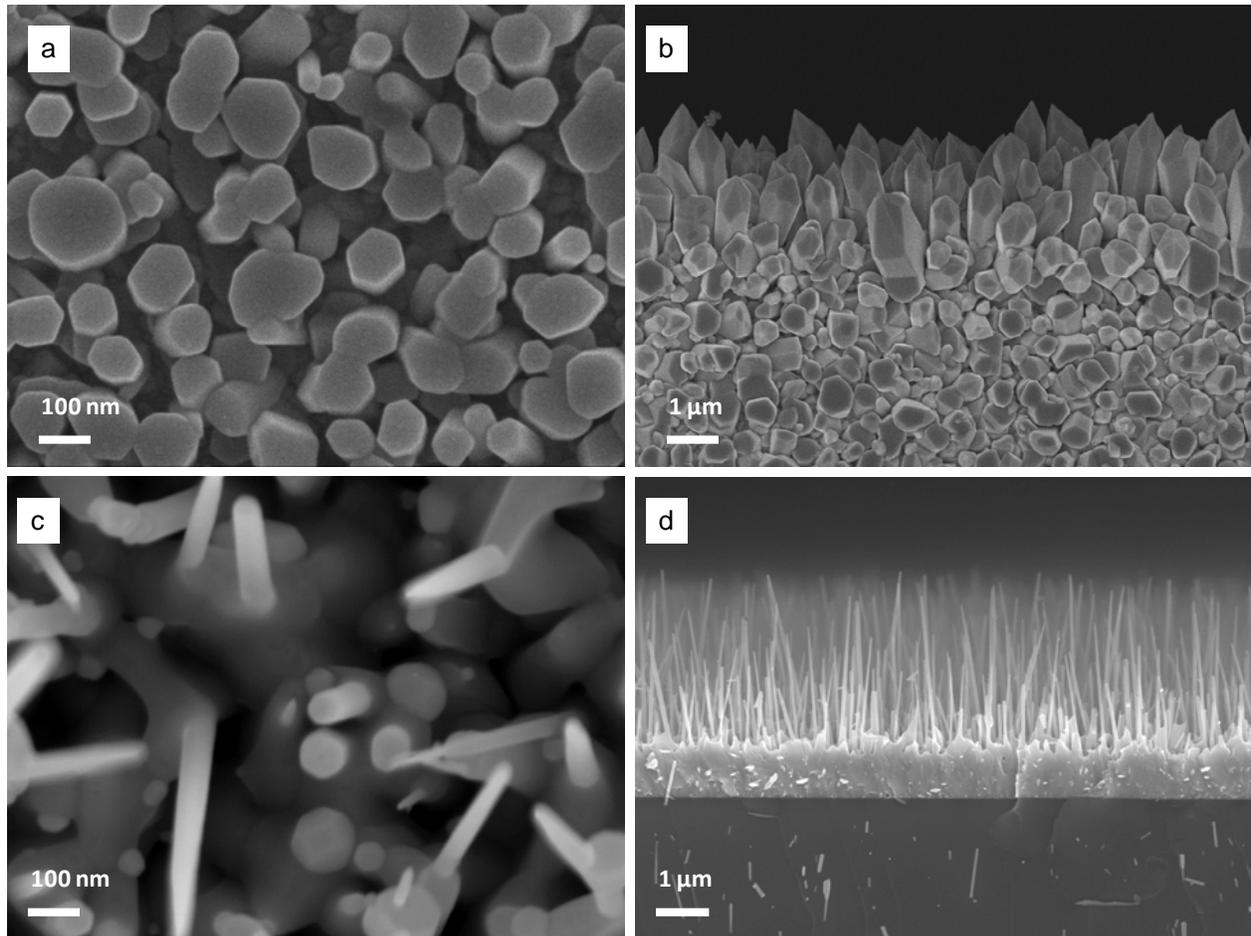


Figura 3.25 *Microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnO a) nano-barras con capa semilla (AC2M75), b) crecimiento en el borde del sustrato de las nano-barras y c) nano-alambres, d) sección transversal de nano-alambres.*

Se realizó la degradación de AM con una concentración de 2.5 ppm. Las curvas de degradación se muestran en la Figura 3.26, en donde se encontró que los nano-alambres tuvieron una cinética de degradación superior a las nano-barras. Los nano-alambres tienen diámetros inferiores y longitudes de mayor tamaño que las nano-barras, y con esto una mayor área de contacto ($4.7 \times 10^6 \text{ nm}^2$ contra $1.2 \times 10^6 \text{ nm}^2$ de las nano-barras), por lo cual

exhibieron una mejor actividad fotocatalítica. Al determinar la relación S/V para los nano-alambres, se obtuvo un valor de 0.068 nm^{-1} , el cual es superior al de las nano-barras con semilla (0.035 nm^{-1}), al de las nano-barras sin semilla (0.041 nm^{-1}) e incluso un poco mayor que el de las nano-hojuelas (0.061 nm^{-1}), valores reportados en la Tabla 3.7.

Por otro lado, la superficie activa de las nano-barras se ve reducida debido a que las mismas estructuras obstruyen la exposición de ciertas caras a la radiación UV y al mismo tiempo crea problemas difusivos para la adsorción y desorción del colorante y sus productos. A su vez en las nano-barras, que no logran tener una longitud superior a una micra, se da un crecimiento denso en donde las barras incluso llegan a fusionarse, disminuyendo su superficie expuesta.

Se debe mencionar que el desempeño de la película de nano-alambres también puede estar influenciado por la presencia del oro. Este metal en forma de nanopartícula es capaz de incrementar la eficiencia en la separación de portadores de carga, extender la absorción de la luz y facilitar la creación de pares hueco-electrón mediante la resonancia del plasmón superficial (RPS) [74, 75].

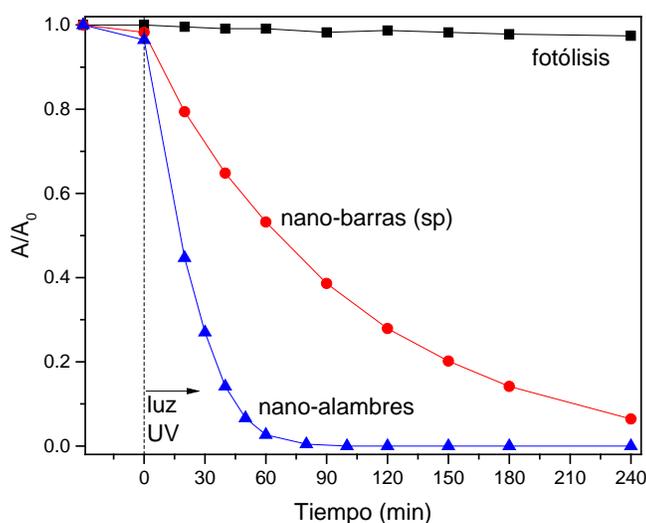


Figura 3.26 Curvas de degradación de AM [$C_0=2.5 \text{ ppm}$] utilizando las películas con morfología de nano-barras y nano-alambres.

Con los resultados anteriores, podemos afirmar, que la morfología de las películas de ZnO sí tiene un rol importante en la actividad fotocatalítica. La característica fundamental para aumentar la actividad fotocatalítica es la superficie expuesta de las nanoestructuras. En el caso de las nano-barras, la superficie que participa en las reacciones sólo es la que se encuentra en la parte superior de las barras, pues en su base, las estructuras aparecen más aglomeradas y fusionadas unas con otras. Por el contrario, como los nano-alambres crecen con diferentes longitudes se generan espacios que dejan libres todas sus caras, favoreciendo un mayor contacto con el compuesto a degradar.

Por lo tanto es importante obtener nano-estructuras con dimensiones adecuadas, en donde la superficie expuesta sea aprovechada al máximo. Esto también se presenta en las películas con morfología de nano-hojuelas, que al tener un crecimiento aleatorio dejan muchas caras expuestas tanto a la radiación como a la fase fluida llevándose a cabo de manera eficiente el proceso fotocatalítico.

Por otro lado, la obtención de nano-barras y nano-alambres (por ambos métodos) involucran procesos que resultan mucho más costosos que la producción de nano-hojuelas, lo que representa una enorme ventaja para esta última si se piensa en una aplicación a una mayor escala para la remoción de contaminantes orgánicos en agua mediante fotocátalisis.

3.5.5 Efecto del tiempo de depósito

Con base en los resultados obtenidos hasta ahora, las siguientes pruebas de actividad fotocatalítica se realizaron solamente con las películas A2A (nano-hojuelas) y C2A (nano-barras) para hacer una comparación entre las morfologías más diferentes. Esto debido a que la película AC2M75, exhibió una actividad muy parecida a C2A, además de que su depósito implica un mayor tiempo y gasto energético.

Para conocer el efecto que el tiempo de depósito de las películas tiene en la actividad fotocatalítica, se realizó el depósito de las películas A2A y C2A con tiempos de depósito de:

5, 10, 15 y 20 minutos. Posteriormente se llevo a cabo su evaluación fotocatalítica en la degradación del colorante anaranjado de metilo.

En la Figura 3.27-a, se presentan las curvas de degradación del colorante, en donde se aprecia que el crecimiento de la película alcanza un valor adecuado en el proceso fotocatalítico para la película A2A con morfología de nano-hojuelas, en donde, la actividad es similar para los tiempos de depósito de 10, 15 y 20 minutos.

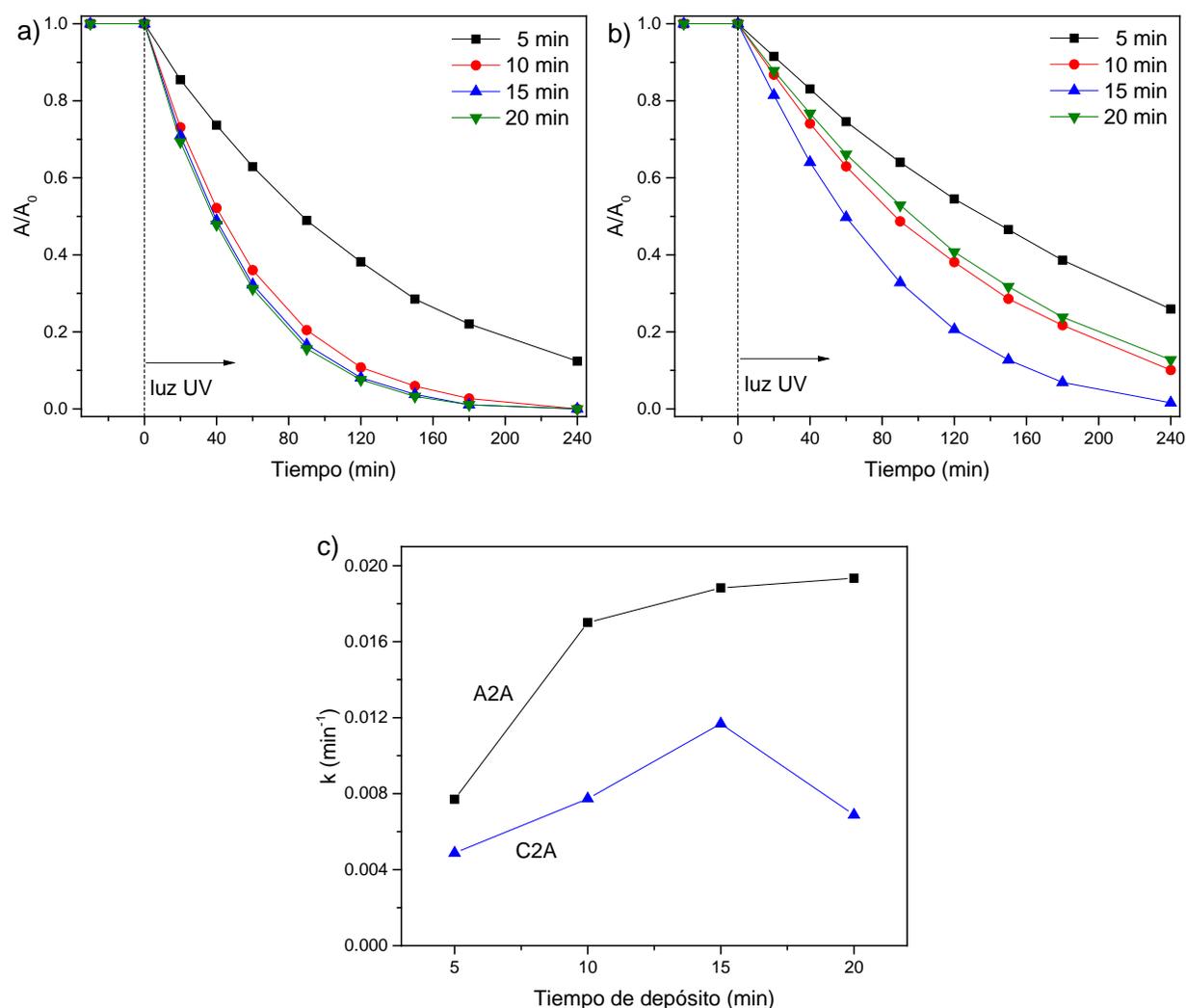


Figura 3.27 Curvas de degradación de AM [$C_0=2.5$ ppm], a) utilizando la película A2A obtenida a diferentes tiempos de depósito y b) C2A obtenida a diferentes tiempos de depósito; c) efecto del tiempo de depósito en la constante de rapidez inicial k .

En el caso de la película C2A (Figura 3.27-b), se encuentra que el tiempo de depósito óptimo es de 15 minutos. También se observa una disminución en la actividad fotocatalítica para la película C2A con un tiempo de depósito de 20 minutos.

A pesar de lo anterior, si se compara con A2A, esta morfología de nano-hojuelas sigue superando el resultado de las nano-barras. Lo anterior se confirma con los valores de k en función del tiempo de depósito para ambas morfologías. Para la película A2A, se observa que a partir de 10 minutos de depósito se llega a un valor crítico en donde los valores de k calculados ya no varían demasiado, lo que implica, que no es necesario extender el tiempo de depósito a 15 o 20 minutos, reduciéndose así el costo económico y energético. En el caso de la película C2A el mejor resultado se confirma para un tiempo 15 minutos de depósito.

Para poder explicar la actividad fotocatalítica que presentaron las películas con diferentes tiempos de depósito, se obtuvieron sus microscopías electrónicas de barrido para determinar si la morfología se modifica, y si este cambio influye en su desempeño como fotocatalizador. En la Figura 3.28 se compara la morfología obtenida de las películas A2A y C2A a los diferentes tiempos de depósito.

La película A2A con un tiempo de depósito de 5 minutos presenta un crecimiento aleatorio tanto de nano-hojuelas como de estructuras con terminación en punta (Figura 3.28-a). Al incrementar el tiempo de depósito a 10 minutos el tamaño de las estructuras aumenta ligeramente (Figura 3.28-b) y para los tiempos de depósito de 15 y 20 minutos se presenta una aglomeración de las nano-hojuelas (Figura. 3.28-c, d). Se observa que a medida que se aumenta el tiempo de depósito, se obtiene una película con una mayor cantidad de ZnO, en donde las nano-hojuelas dejan de crecer en forma aislada y comienzan un proceso de coalescencia, con el cual no se incrementa la superficie expuesta. Por esta razón, la actividad fotocatalítica que se obtiene con 10 minutos de depósito ya no aumenta considerablemente para las películas depositadas por 15 y 20 minutos.

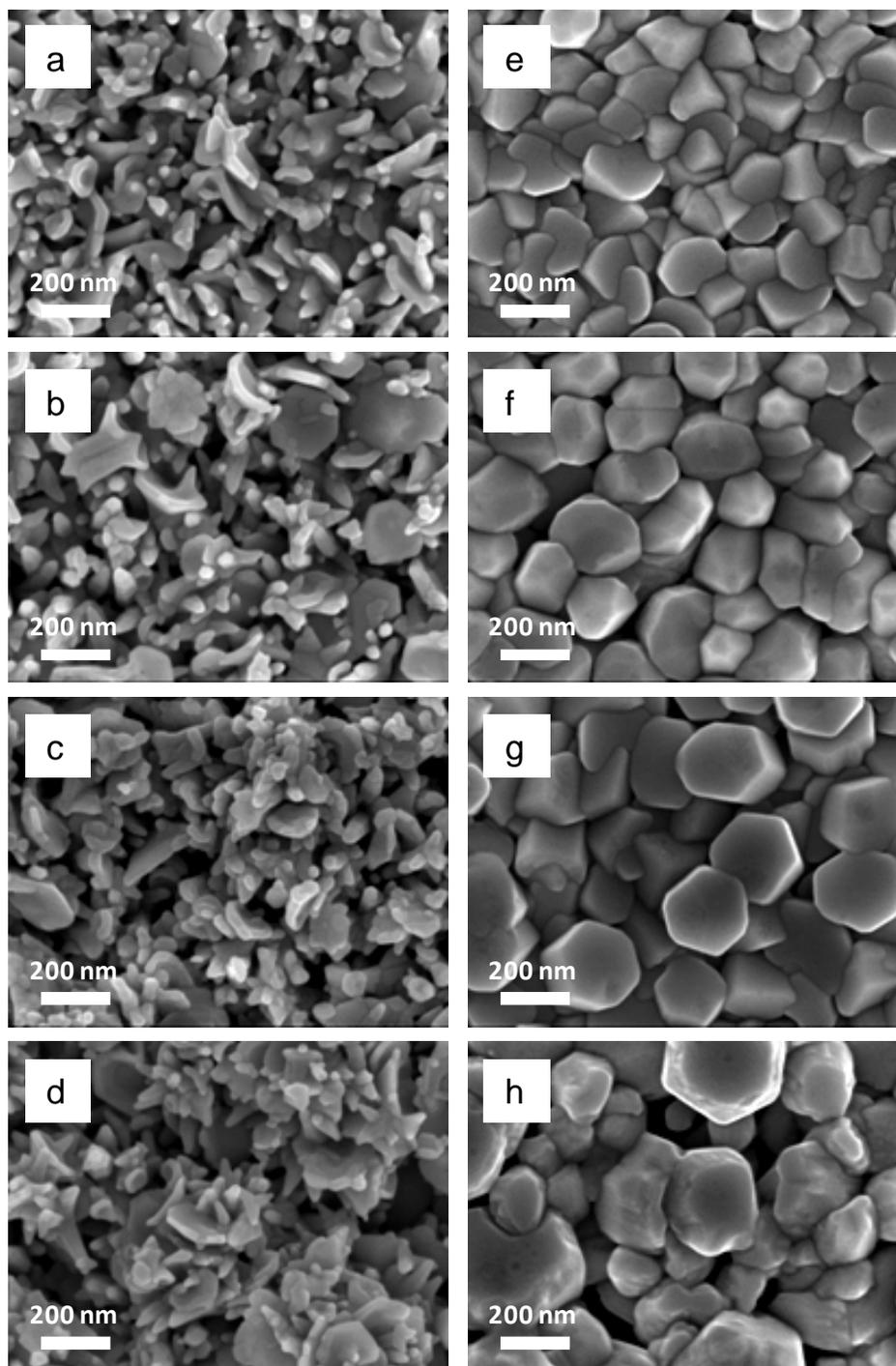


Figura 3.28 *Microscopía electrónica de barrido de las películas A2A con tiempo de depósito de a) 5, b) 10, c) 15 y d) 20 minutos; y C2A con tiempo de depósito de e) 5, f) 10, g) 15 y h) 20 minutos.*

En el caso de la película C2A, a los 5 minutos de depósito se logra un cubrimiento total del sustrato con estructuras con forma hexagonal (Fig. 3.28-e) las cuales comienzan a crecer y presentan dimensiones mayores en las películas con 10 minutos de depósito (Fig. 3.28-f). Para los 15 minutos se puede observar el crecimiento vertical de las nano-barras (Fig. 3.28-g). Finalmente cuando se realiza el depósito de la película por 20 minutos, la geometría hexagonal de las nano-barras se pierde porque el crecimiento deja de ser vertical y comienza a predominar el crecimiento lateral, lo que origina estructuras irregulares o barras fusionadas unas con otras lo que deja menos superficie expuesta (Fig. 3.28-h). Esto último puede explicar la disminución de actividad fotocatalítica de la película C2A con tiempo de depósito de 20 minutos.

3.5.6 Mineralización

A continuación se llevó a cabo una prueba de degradación seleccionando las películas A2A (10 min) y C2A (15 min) para determinar el porcentaje de mineralización que se alcanza, mediante la medición del carbono orgánico total (COT). En la Figura 3.29 se presentan las curvas del porcentaje de degradación, así como los porcentajes de mineralización durante 4 horas.

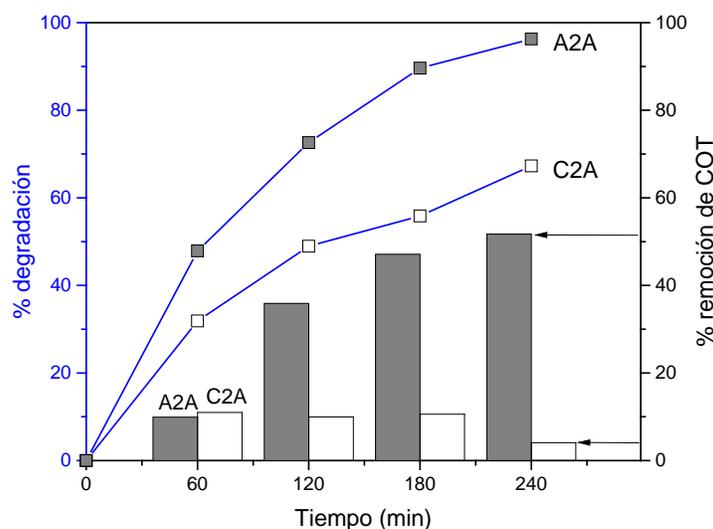


Figura 3.29 Porcentajes de degradación y mineralización de AM [$C_0=5$ ppm], utilizando las películas A2A y C2A.

Se puede observar que la película A2A presenta un 96% en degradación y el 51% de mineralización. Por otro lado, la película C2A alcanza a degradar el AM solo en un 67% y el porcentaje de mineralización que alcanzó fue del 11%, esto significa que el compuesto sólo se degrada parcialmente, no se mineraliza.

Hasta ahora, se ha comparado la actividad fotocatalítica de las películas con morfología de hojuelas y barras, con base en la degradación observada mediante espectrofotometría UV-vis. Al medir el COT presente en la solución de AM antes y después de la reacción, podemos ver que la morfología de la película está influyendo en gran medida en que el compuesto logre un grado de mineralización. Lo que nos hace pensar que en la superficie, tanto de las hojuelas como de las barras, se están generando en diferente medida los radicales responsables de llevar a cabo la mineralización de la molécula. Por esta razón se determinó la presencia de radicales hidroxilo en cada película, mediante el método de cuantificación del ácido tereftálico.

La técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR) es la única técnica que específicamente detecta en forma directa espines no apareados; sin embargo, esta técnica presenta algunas limitaciones, como la baja sensibilidad en medios acuosos a temperatura ambiente. La técnica de fluorescencia es una buena alternativa para la identificación del radical hidroxilo debido a su alta sensibilidad, a su respuesta lineal en un rango de concentraciones de especies reactivas del oxígeno y a su bajo fondo fluorescente [76]. El radical hidroxilo puede identificarse debido a la fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico, que se forma entre el radical hidroxilo y el ácido tereftálico [77, 78], como se ilustra en la Figura 3.30. Dichos radicales se forman al irradiar con luz UV un semiconductor y generarse los portadores de carga.

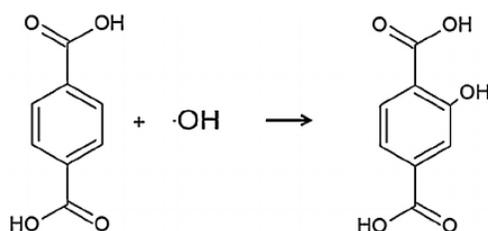


Figura 3.30 *Reacción entre el ácido tereftálico con el radical hidroxilo, dando paso a la formación del ácido 2-hidroxitereftálico.*

Para esta prueba se preparó una solución de ácido tereftálico (10^{-5} M), se tomaron 20 mL en 3 viales, en uno se introdujo la película A2A, en otro la C2A y el último fue usado como control. Se inició la irradiación UV y midió el espectro de emisión de fluorescencia a los 15, 30 y 60 minutos, así como del control. Como se ve en la Figura 3.31-a, b, que hay una señal en 398 nm correspondiente al ácido tereftálico que se va viendo opacada por un incremento gradual en la señal de fluorescencia en 425 nm correspondiente al ácido 2-hidroxitereftálico al aumentar el tiempo de irradiación UV. Este comportamiento está presente en ambas películas, sin embargo la señal es más del doble de intensa en la morfología de nano-hojuelas que en las nano-barras, lo que nos indica que la velocidad de generación de radicales hidroxilo en la superficie del ZnO es mayor en las nano-hojuelas.

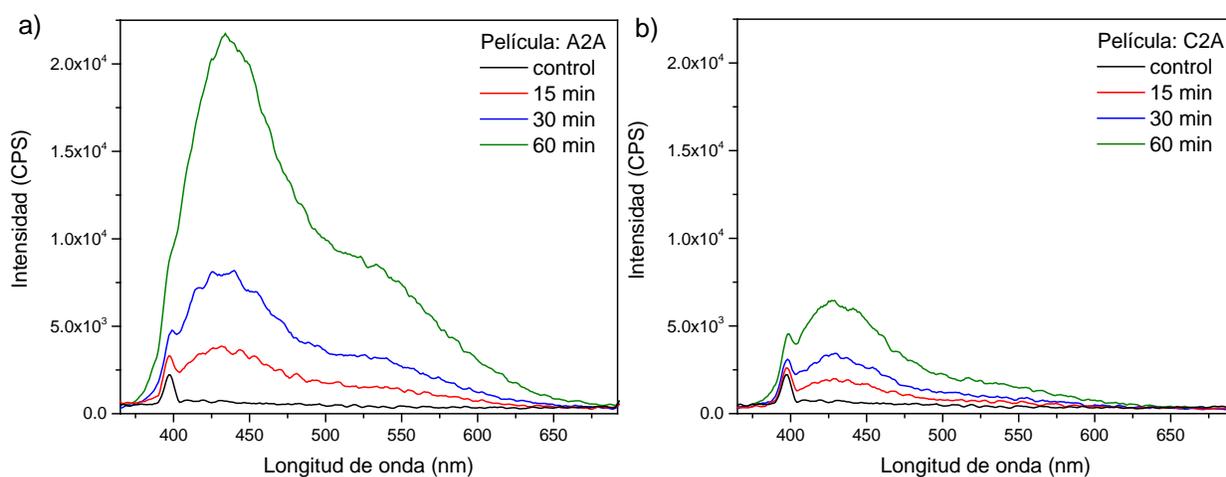


Figura 3.31 Espectros de emisión de fluorescencia de la solución de ácido tereftálico sin irradiación UV y con diferentes tiempos de irradiación UV, utilizando como semiconductor las películas a) A2A (nano-hojuelas) y b) C2A (nano-barras).

Los resultados anteriores sugieren que existe una diferencia importante en la superficie de las películas de ZnO, además de la morfología exhibida por las nano-estructuras. La superficie de las nano-hojuelas es capaz de producir una mayor cantidad de radicales hidroxilo que las nano-barras, a pesar de tener la misma estructura cristalina del ZnO. Esta diferencia puede estar relacionada con la presencia de defectos y/o estados en la superficie del material.

La espectroscopía de fotoluminiscencia se emplea generalmente para investigar los procesos de recombinación radiativa (emisión), debido a los excitones, defectos, y niveles de impurezas en los semiconductores. Por lo cual se determinaron las propiedades fotoluminiscentes de las películas a temperatura ambiente, utilizando un láser de He-Cd ($\lambda=325$ nm, 20 mW).

La Figura 3.32 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZnO, que consisten principalmente de dos bandas de emisión. Una emisión está en la región del ultravioleta en 384 nm y una fuerte emisión en el verde a 520 nm. La emisión UV corresponde a la banda cerca del borde de emisión. Se atribuye a la recombinación excitónica y se asocia con la calidad cristalina de ZnO, lo que sugiere la presencia de defectos en el cristal [79]. La emisión en el verde representa los defectos de niveles profundos. Estos defectos son comúnmente vacancias de oxígeno o átomos intersticiales de zinc [80] y se asocian con una baja actividad fotocatalítica, ya que puede actuar como una trampa para los portadores de carga fotogenerados. El predominio de la emisión visible en las nano-barras (C2A) también está relacionado con una mayor recombinación que en las películas de SA, lo cual no es deseable en un semiconductor fotocatalítico.

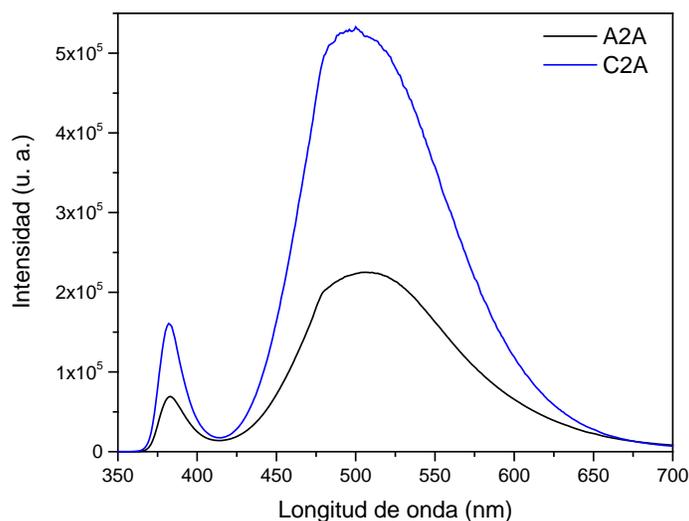


Figura 3.32 *Espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZnO con morfología de nano-hojuelas (A2A) y nano-barras (C2A).*

3.5.7 Pruebas adicionales con películas con morfología de nano-hojuela (A2A)

Debido a que la película con morfología de nano-hojuelas es la que ha presentado el mejor desempeño en el proceso fotocatalítico, ésta se eligió para hacer pruebas con diferente concentración inicial del colorante AM, así como con otra clase de colorante. El siguiente compuesto contaminante a probar es el colorante índigo carmín (IC), cuya curva de calibración, se muestra en la Figura 3.33.

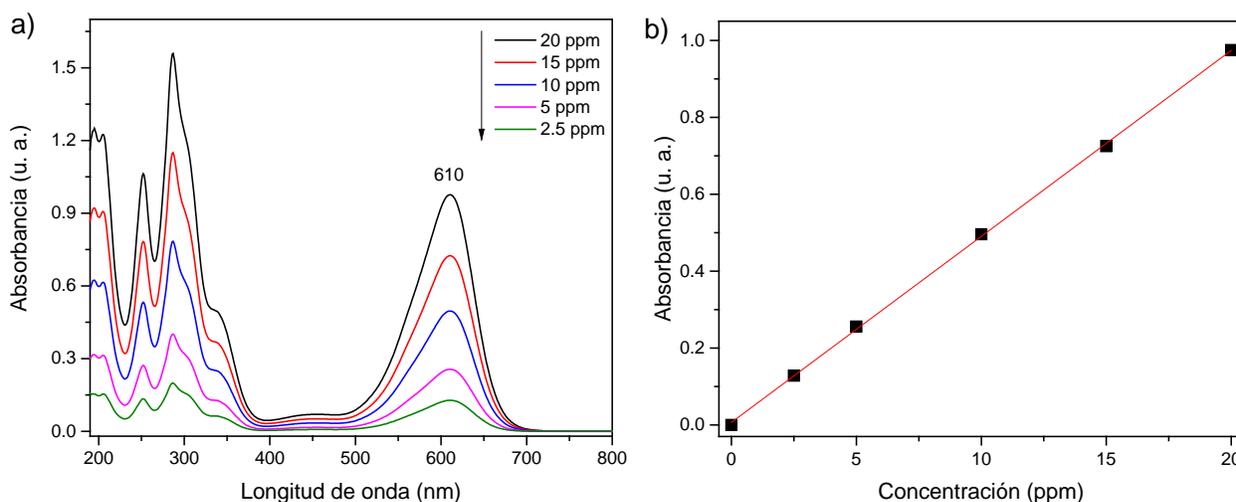


Figura 3.33 a) Espectro de absorción del colorante índigo carmín (IC) con diferentes concentraciones y b) curva de calibración.

Se observa el cambio en el espectro de absorción de la solución del colorante IC para las diferentes concentraciones, así como el máximo en 610 nm. Las concentraciones del colorante a las cuales se llevaran a cabo las pruebas fotocatalíticas con las películas depositadas van de 2.5 ppm a 20 ppm, en donde los valores de absorbancia medidos de las soluciones preparadas mantienen un comportamiento lineal.

Con base en pruebas preliminares, es posible degradar hasta 20 ppm de IC, por lo cual se realizó la evaluación fotocatalítica con la película A2A, con soluciones de 5, 10 15 y 20 ppm de IC. Las curvas de degradación se presentan en la Figura 3.34. Bajas concentraciones del colorante son fácilmente degradadas, pero concentraciones arriba de 10 ppm tienen una cinética de degradación más lenta.

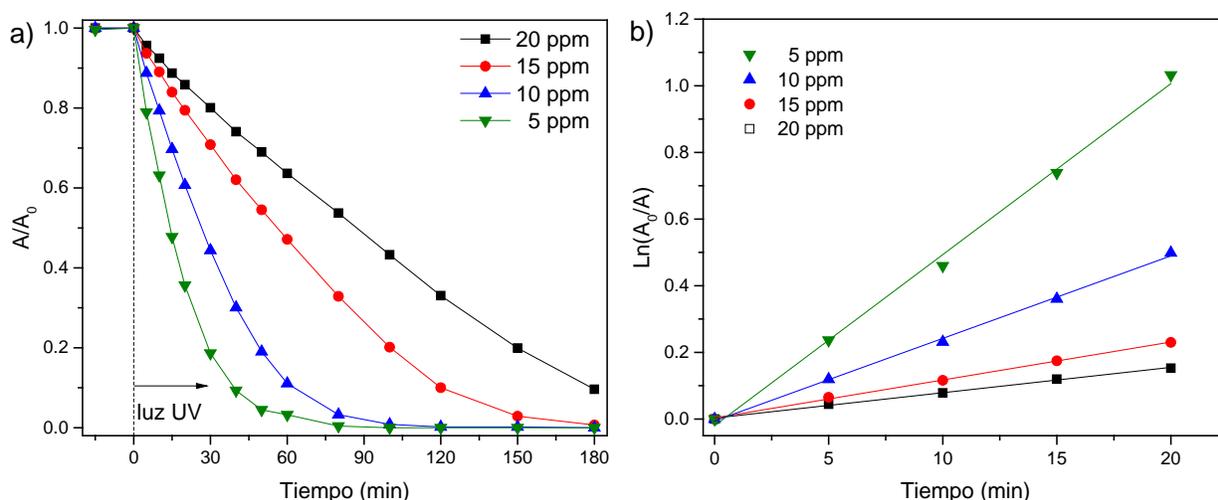


Figura 3.34 a) Curvas de degradación del IC con diferente concentración y b) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.

En el caso del AM, las curvas de degradación tienen una caída más suave (Figura 3.35-a), comparadas con las IC, poniendo de manifiesto la importancia de la naturaleza química del contaminante en el proceso fotocatalítico. El AM es un colorante tipo azo, en donde este enlace contiene dos grupos que preceden de aminas aromáticas, semejantes a la anilina. Mientras que el IC es un colorante aniónico.

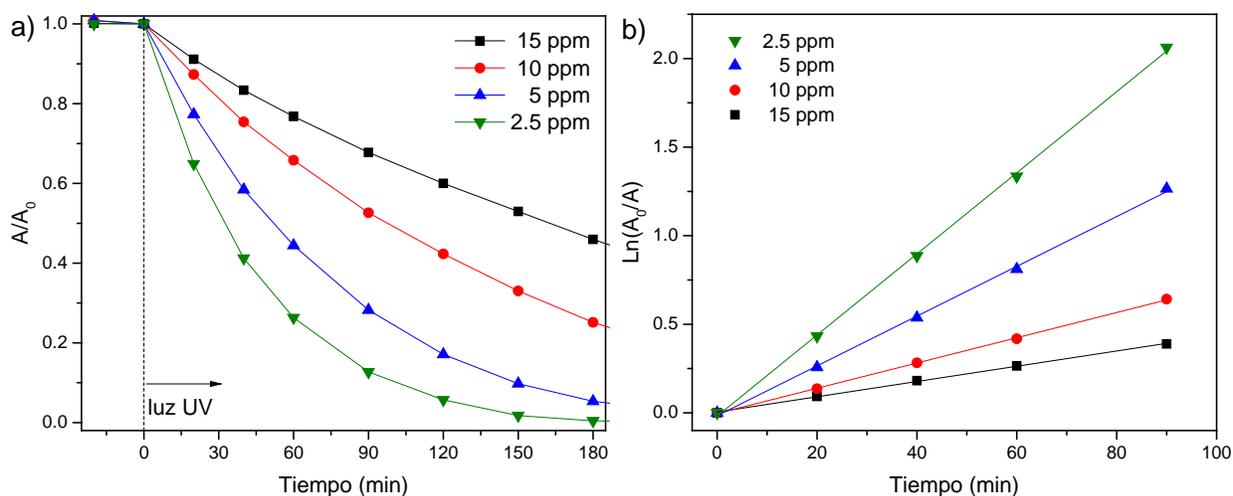


Figura 3.35 a) Curvas de degradación del AM con diferente concentración y b) ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.

En la Tabla 3.8, se comparan las constantes de rapidez de reacción calculadas para los dos colorantes. Para una concentración de 5 ppm, la k del IC es 3.6 veces la k del AM, para 10 ppm es 3.4 y para 15 ppm es 2.6.

Tabla 3.8 Comparación de las constantes de rapidez de reacción para los colorantes AM e IC con diferentes concentraciones iniciales.

Concentración inicial (ppm)	k (min ⁻¹)	
	Anaranjado de metilo, AM	Índigo Carmín, IC
2.5	0.0229	-
5	0.01406	0.05133
10	0.00713	0.02477
15	0.00431	0.01139
20	-	0.00761

Se seleccionó la concentración de 10 ppm de IC, para hacer el seguimiento de la degradación y mineralización mediante la medición del COT. En la Figura 3.36 se grafican los resultados obtenidos. Se puede apreciar que a los 120 minutos se alcanza un 98% en la degradación de la solución con 10 ppm de IC y un 53% en mineralización, y para los 180 minutos se logra mineralizar el 60% y la decoloración total.

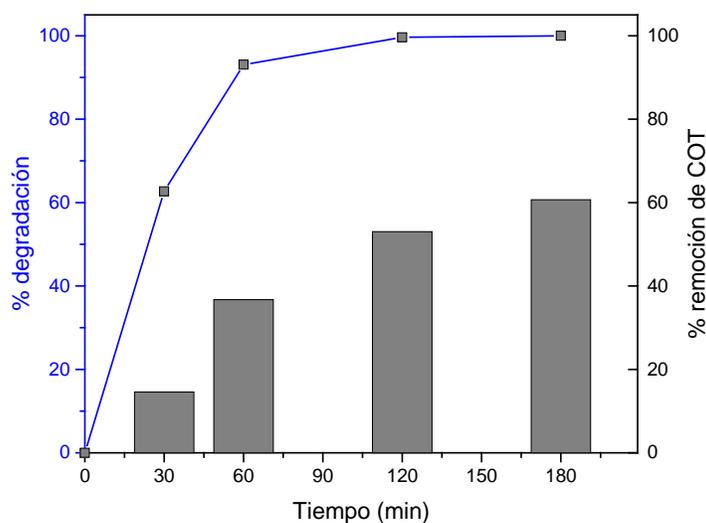


Figura 3.36 Porcentajes de degradación y mineralización de IC [$C_0=10$ ppm], utilizando la película con morfología de nano-hojuelas A2A.

Por otro lado, en la Figura 3.36 también se observa que el porcentaje de mineralización llega a un punto máximo, en el cual se ha llegado a la formación de sub-productos altamente estables que ya no pueden ser degradados. A su vez, la concentración de estos sub-productos es muy pequeña y el proceso de difusión desde la fase fluida a la superficie del semiconductor se ve inhibido. Esto se puede observar en la Figura 3.37, en donde después de 180 min de reacción la banda en 610 nm desaparece totalmente, pero de las señales entre 380 y 190 nm reducen su intensidad y solo permanece una banda entre 280 y 190 nm, que se puede asociar con intermediarios de bajo peso molecular. Vautier y colaboradores [81] estudiaron la degradación de IC y encontraron que estos intermediarios o sub-productos pueden ser diferentes ácidos de bajo peso molecular como ácido acético, ácido glicólico y ácido oxálico.

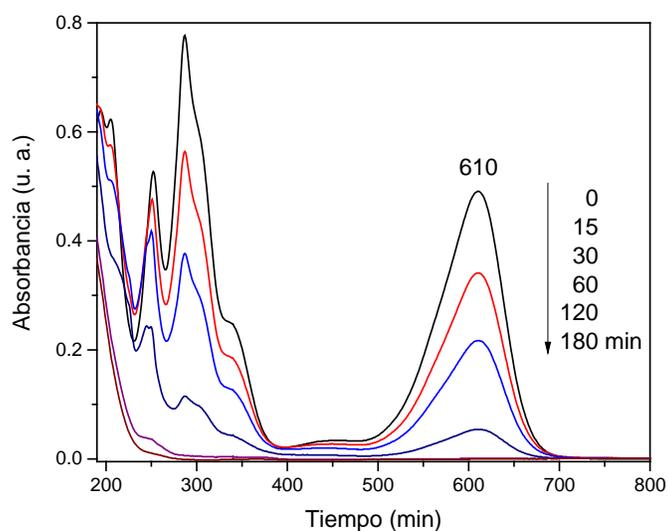


Figura 3.37 Espectros de absorción del IC a diferentes tiempos durante la reacción fotocatalítica.

Por último, para confirmar la ciclabilidad de la película A2A, se realizó la degradación del colorante IC con concentraciones de 5 y 10 ppm. Se comenzó realizando 5 ciclos, en donde se utilizó la misma película sin ser sometida a tratamiento térmico. Para la concentración de 10 ppm se observó una disminución de la actividad fotocatalítica, en donde en el primer ciclo se alcanza un porcentaje de degradación del 97.3 % y decae al 85.6 % para el quinto

ciclo, como se observa a continuación en la Figura 3.38. Esta disminución paulatina de su eficiencia de degradación puede estar asociada a la adsorción de una fracción del colorante en la superficie de la película, causando que esos sitios ya no estén activos (envenenamiento del catalizador).

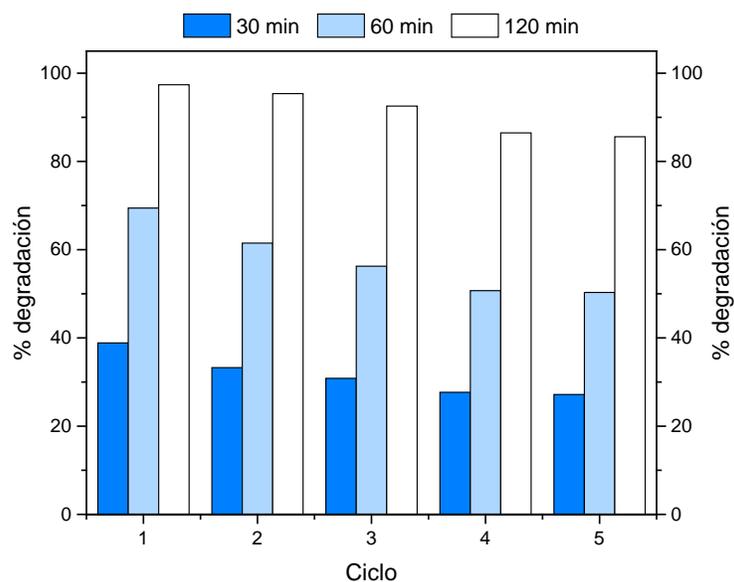


Figura 3.38 Prueba de ciclabilidad utilizando la película con morfología de nano-hojuelas A2A en la degradación de IC [$C_0=10$ ppm]. Porcentajes de degradación a los 30, 60 y 120 minutos de reacción.

En el caso de la prueba realizada con 5 ppm en el primer ciclo se logra degradar el 99.6 % del colorante y para el quinto ciclo se mantiene la actividad llegando a una degradación del 99.2 %. Al observar que la actividad fotocatalítica de la película A2A no bajó considerablemente, se continuó realizando ciclos de degradación con 5 ppm de IC. En la Figura 3.39 se observan los porcentajes de degradación alcanzados en 30, 60 y 120 minutos para los 10 ciclos. Se puede ver que a pesar de que el porcentaje de degradación que se alcanza a los 30 y 60 minutos disminuye con cada ciclo, al final de la reacción, es decir a los 120 minutos se logra llegar a porcentajes superiores al 98 % de degradación.

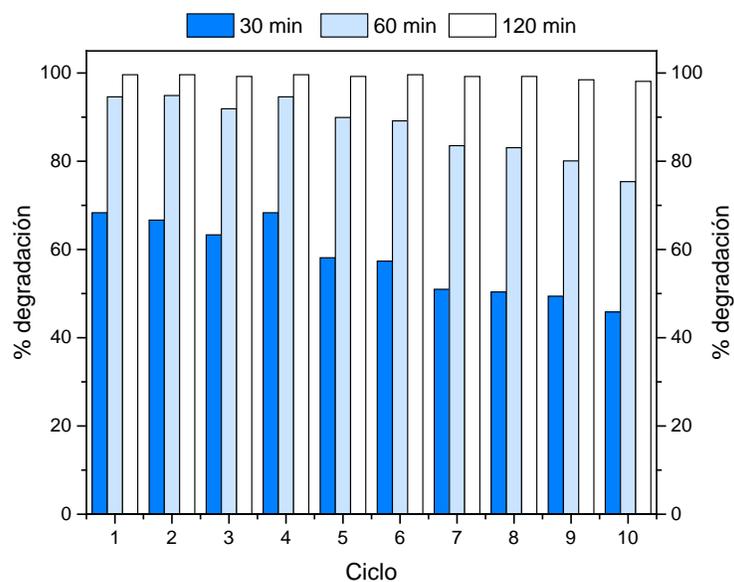


Figura 3.39 Prueba de ciclabilidad utilizando la película con morfología de nano-hojuelas A2A en la degradación de IC [$C_0=5$ ppm]. Porcentajes de degradación a los 30, 60 y 120 minutos de reacción.

Por lo tanto, se confirma que la actividad fotocatalítica de las películas de ZnO con morfología de nano-hojuela se mantiene durante 5 ciclos para una concentración de 10 ppm y para una concentración de 5 ppm es posible someter a la película a un mayor número de ciclos.

DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

La técnica de rocío pirolítico se considera una técnica simple, económica y versátil que ha conducido a la obtención de una gran variedad de materiales en forma de películas delgadas. En el presente trabajo esta técnica permitió controlar la morfología de películas delgadas de ZnO, mediante el ajuste de la solución precursora como principal parámetro de depósito. Cabe destacar que, a diferencia de la mayoría de los trabajos publicados, no se utilizó ningún tipo de catalizador o reactivo adicional que participara en la obtención de las morfologías.

Los resultados obtenidos demuestran que la morfología de la película de ZnO está determinada en primer lugar por el tipo de sal precursora y en segundo por el disolvente. Debido a la naturaleza fisicoquímica del precursor, una morfología de nano-hojuelas se obtiene con acetato de zinc, mientras que la sal inorgánica (ZnCl_2) conduce a la formación de nano-barras hexagonales. El disolvente tiene una importante influencia en el tamaño de las nano-estructuras, donde una mayor proporción de metanol en la mezcla disolvente conlleva a la obtención de dimensiones menores. Sin embargo, para el ZnCl_2 , con el metanol no se obtiene una cobertura total del sustrato. Considerando lo anterior, el depósito sobre una capa “semilla” promueve un crecimiento ordenado de nano-barras y asegura la total cobertura del sustrato.

Para los tres diferentes tipos y morfologías de las películas: nano-hojuelas, nano-barras y nano-barras con capa semilla, se obtiene una estructura hexagonal wurzita del ZnO (PDF 00-036-1451), en donde las reflexiones principales y el coeficiente de textura nos indican un crecimiento diferente para cada morfología. De esta manera las películas con nano-barras presentan un crecimiento preferencial a lo largo del plano (002) mientras que el crecimiento de las películas con nano-hojuelas es más aleatorio.

No se presentaron diferencias considerables entre los valores del ancho de la brecha prohibida (3.23-3.28 eV) mientras que los porcentajes de transmitancia de las películas con nano-hojuelas en el intervalo de 800 a 500 nm fueron superiores a los de las nano-barras.

Por lo que, la principal diferencia entre las películas respecto a la evaluación fotocatalítica efectivamente es la morfología y la superficie expuesta de las nano-estructuras.

Para las pruebas de evaluación fotocatalítica se estableció una velocidad de agitación óptima (1600 rpm), para evitar los problemas de difusión externa y asegurar que se trabaja en el régimen cinético de la reacción. De los resultados obtenidos en las pruebas de degradación fotocatalítica con el colorante anaranjado de metilo, el mejor desempeño lo tuvieron las películas con morfología de nano-hojuelas. Las morfologías de nano-barras con y sin la capa semilla mostraron un desempeño similar entre sí.

La hipótesis establecida, en donde las películas con morfología de nano-barras deberían exhibir una mayor superficie debido a que las barras son estructuras bien definidas y por lo tanto ser más activas que una morfología aleatoria, no se comprobó para las dimensiones de nano-barras que se lograron obtener por la técnica de rocío pirolítico. Sin embargo, en las películas de nano-alambres sintetizadas por VLS, las estructuras obtenidas tienen diámetros mucho menores (~ 60 nm) y son mucho más largas (de 1 a 3 μm), esto hace que la superficie expuesta sea casi 4 veces mayor que la de las nano-barras, por lo que su actividad fotocatalítica sí fue mayor alcanzando un 100% de degradación del colorante en 90 minutos, mientras que las nano-barras llegaron a un 92% en 240 minutos.

No fue posible llevar a cabo la determinación del área de contacto o superficie expuesta de las películas mediante la adsorción de nitrógeno. Por lo cual se realizó un estimado mediante determinación geométrica de la relación superficie-volumen (S/V), en donde dicha relación presentó el siguiente orden: nano-hojuelas > nano-barras (con capa semilla) > nano-barras. De esta manera se confirmó que la morfología aleatoria de nano-hojuelas exhibe mayor área efectiva que las nano-barras, favoreciendo las reacciones fotocatalíticas.

El resultado de una mayor actividad fotocatalítica en las nano-hojuelas es atribuido en primera instancia a una mayor área de contacto expuesta en esta morfología. En esta superficie se lleva a cabo el proceso fotocatalítico, comenzando con la absorción de la luz y la creación de los pares hueco-electrón, que conducen a la formación de radicales hidroxilo que son los radicales con el mayor poder oxidante que participan en la degradación del colorante.

El efecto de la capa semilla en las películas con nano-barras se reflejó en un crecimiento más homogéneo a lo largo de la superficie del sustrato, sin embargo, esto no se tradujo en una mejoría significativa en su desempeño como fotocatalizador. Además su obtención implica un mayor tiempo y costo, que son un factor importante a considerar en un material para su aplicación a nivel industrial.

Además de poseer una mayor superficie de contacto, las películas con morfología de nano-hojuelas, presentaron una rapidez de formación de radicales hidroxilo notablemente superior a la morfología de nano-barras. Por otro lado, mediante las pruebas de fotoluminiscencia, las películas de nano-barras exhibieron una mayor cantidad de defectos, que actúan como trampas para los pares hueco-electrón fotogenerados, con lo cual no se logra una suficiente producción de los radicales hidroxilo. Es por esto que a pesar de que ambas morfologías logran una degradación en la solución del colorante, sólo las nano-hojuelas logran un grado importante de mineralización. Este comportamiento fue el mismo tanto para el colorante anaranjado de metilo como para el índigo carmín.

Se debe recordar que el desarrollo de tecnologías para el tratamiento de agua no debe generar altos costos, con el fin de que sean realmente aplicadas e implementadas. Tomando esto en consideración, las películas delgadas de ZnO con morfología de nano-hojuela resultan ser la opción más adecuada para su aplicación en la remediación de agua mediante fotocátalisis. Las razones se pueden resumir de la siguiente manera. Primero han demostrado el mejor desempeño en la degradación fotocatalítica de dos diferentes tipos de colorantes textiles. Segundo, la obtención de esta morfología resulta ser más sencilla y económica. Finalmente exhiben buenas propiedades de ciclabilidad sin perder su eficiencia como fotocatalizador.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se investigó sistemáticamente el efecto del tipo de precursor, la concentración y el disolvente en la morfología que exhiben las películas delgadas de ZnO depositadas por la técnica de rocío pirolítico. Con base en los resultados obtenidos podemos concluir lo siguiente:

Las películas depositadas presentaron como fase única a la hexagonal wurtzita del ZnO.

Mediante el uso de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ como precursor y agua como disolvente, las películas presentan morfología de nano-hojuelas, mientras que una morfología de nano-barras se logra con el precursor ZnCl_2 .

El aumento en la concentración de la sal precursora provoca la formación de estructuras con mayor tamaño y películas más gruesas.

La adición de metanol en la mezcla disolvente provoca una reducción en los tamaños de las nano estructuras tanto de hojuelas como en las barras.

La adición de metanol en la mezcla disolvente en las películas con morfología de nano-barras, tiene un efecto negativo en la cobertura completa del sustrato. Sin embargo, la presencia de una capa semilla de ZnO favorece el crecimiento de las nano-barras.

Se determinó que sin el uso de tensoactivos o catalizadores en la solución precursora no es posible obtener nano-barras de mayor longitud simplemente incrementando el tiempo de depósito, pues las estructuras crecen con mayor rapidez en sus dimensiones laterales que verticalmente.

Las tres diferentes morfologías: nano-hojuelas, nano-barras y nano-barras con capa semilla presentan buena actividad fotocatalítica, sin embargo la morfología de nano-hojuelas tiene un desempeño superior al de las nano-barras.

La relación superficie-volumen de las nano-hojuelas es mayor que la de las nano-barras y por lo tanto tienen un mayor número de sitios activos en donde se llevan a cabo las reacciones fotocatalíticas.

La superficie de las nano-estructuras debe estar lo más expuesta posible para llevarse a cabo de manera eficiente tanto la absorción de la radiación como los procesos de adsorción y desorción de las especies involucradas en el proceso fotocatalítico.

Las películas con morfología de nano-hojuelas, demostraron ser capaces de poseer una mayor rapidez de formación de radicales hidroxilo que las películas con morfología de nano-barras.

Las películas con morfología de nano-barras exhibieron una mayor cantidad de defectos superficiales, que actúan como trampas para los portadores de carga fotogenerados.

Las películas con morfología de nano-hojuelas son capaces de degradar y mineralizar los colorantes AM e IC, pero las nano-barras sólo logran una degradación de dichos compuestos.

Las películas con morfología de nano-hojuelas pueden ser reutilizadas obteniendo un alto porcentaje de degradación al menos por 10 ciclos.

Las películas con morfología de nano-hojuelas son más rentables para las aplicaciones de tratamiento de aguas que las películas con morfología nano-barra, debido a que su obtención implica un menor costo económico.

REFERENCIAS

1. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Recent progress in processing and properties of ZnO*. Progress in Materials Science, 50 (2005) 293-340.
2. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 98 (2005) 041301-103.
3. Z. L. Wang, *Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology*. ACS Nano, 2 (2008) 1987-1992.
4. S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 77 (2003) 65-82.
5. L. Wang, Y. Zheng, X. Li, W. Dong, W. Tang, B. Chen, C. Li, X. Li, T. Zhang, W. Xu, *Nanostructured porous ZnO film with enhanced photocatalytic activity*. Thin Solid Films, 519 (2011) 5673-5678.
6. S. Anas, S. Rahul, K. B. Babitha, R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, *Microwave accelerated synthesis of zinc oxide nanoplates and their enhanced photocatalytic activity under UV and solar illuminations*. Applied Surface Science, 355 (2015) 98-103.
7. Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, D. Y. Goswami, *Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires*. Journal of Nanomaterials, 2012 (2012) 22.
8. Y. Gyu-Chul, W. Chunrui, P. Won Il, *ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications*. Semiconductor Science and Technology, 20 (2005) S22.
9. A. Umar, M. S. Akhtar, A. Al-Hajry, M. S. Al-Assiri, N. Y. Almehbad, *Hydrothermally grown ZnO nanoflowers for environmental remediation and clean energy applications*. Materials Research Bulletin, 47 (2012) 2407-2414.
10. H. Yuan, L. Zhang, M. Xu, X. Du, *Effect of sol pH on microstructures, optical and magnetic properties of (Co,Fe)-codoped ZnO films synthesized by sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 651 (2015) 571-577.
11. K. Karthick, K. Vijayalakshmi, *High quality ZnO film prepared on ITO substrate for H₂ sensing application*. Journal of Luminescence, 161 (2015) 431-436.
12. P. S. Patil, *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. Materials Chemistry and Physics, 59 (1999) 185-198.
13. Y. Cai, X. Li, P. Sun, B. Wang, F. Liu, P. Cheng, S. Du, G. Lu, *Ordered ZnO nanorod array film driven by ultrasonic spray pyrolysis and its optical properties*. Materials Letters, 112 (2013) 36-38.
14. T. Dedova, O. Volobujeva, J. Klauson, A. Mere, M. Krunk, *ZnO nanorods via spray deposition of solutions containing zinc chloride and thiocarbamide*. Nanoscale Research Letters, 2 (2007) 391 - 396.
15. E. Sonmez, T. Karacali, A. E. Ekinci, M. Ertugrul, *Optical properties of ZnO nanorods on glass via spray deposition of solution containing zinc chloride and thiourea*. Nanotechnology, IEEE Transactions on, 10 (2011) 532-536.

16. M. Htay, Y. Tani, Y. Hashimoto, K. Ito, *Synthesis of optical quality ZnO nanowires utilizing ultrasonic spray pyrolysis*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20 (2009) 341-345.
17. K. S. Ranjith, R. Geethu, K. P. Vijayakumar, R. T. Rajendrakumar, *Control of interconnected ZnO nanowires to vertically aligned ZnO nanorod arrays by tailoring the underlying spray deposited ZnO seed layer*. Materials Research Bulletin, 60 (2014) 584-588.
18. M. Bizarro, J. C. Alonso, A. Ortiz, *The effect of the process conditions on the synthesis of zirconium-aluminum oxide thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis*. Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) F179-F184.
19. B. A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J. C. Bernède, *Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90 (2006) 1381-1392.
20. E. Karber, T. Raadik, T. Dedova, J. Krustok, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks, *Photoluminescence of spray pyrolysis deposited ZnO nanorods*. Nanoscale Research Letters, 6 (2011) 359.
21. E. Arca, K. Fleischer, I. V. Shvets, *Influence of the precursors and chemical composition of the solution on the properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 21074-21081.
22. S. B. Weber, H. L. Lein, T. Grande, M. A. Einarsrud, *Influence of the precursor solution chemistry on the deposition of thick coatings by spray pyrolysis*. Surface and Coatings Technology, 221 (2013) 53-58.
23. M. Tomakin, *Structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO microrods obtained by spray pyrolysis method using different solvents*. Superlattices and Microstructures, 51 (2012) 372-380.
24. R. Suresh, V. Ponnuswamy, R. Mariappan, *Effect of solvent and substrate temperature on morphology of cerium oxide thin films by simple nebuliser spray pyrolysis technique*. Materials Technology, 30 (2015) 12-22.
25. H. Morkoç, Ü. Özgür, *General properties of ZnO*, in *Zinc Oxide*. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-76.
26. A. Ashrafi, C. Jagadish, *Review of zinc blende ZnO: Stability of metastable ZnO phases*. Journal of Applied Physics, 102 (2007) 071101.
27. Y.-B. Hahn, *Zinc oxide nanostructures and their applications*. Korean Journal of Chemical Engineering, 28 (2011) 1797-1813.
28. O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, *STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0 0 0 1)-Zn, (0 0 0 1)-O, (1 0 1 0), and (1 1 2 0) surfaces*. Surface Science, 519 (2002) 201-217.
29. A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. Chemical Engineering Journal, 185-186 (2012) 1-22.
30. R. V. Prihod'ko, N. M. Soboleva, *Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment*. Journal of Chemistry, 2013 (2013) 8.
31. L. Zhang, H. H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, *Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13 (2012) 263-276.

32. S.-M. Lam, J.-C. Sin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review*. *Desalination and Water Treatment*, 41 (2012) 131-169.
33. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. *Water Research*, 44 (2010) 2997-3027.
34. D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, *Photocatalytic degradation for environmental applications – a review*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77 (2002) 102-116.
35. U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
36. C. S. Turchi, D. F. Ollis, *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack*. *Journal of Catalysis*, 122 (1990) 178-192.
37. J. Kaur, S. Singhal, *Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of Methyl Orange*. *Ceramics International*, 40 (2014) 7417-7424.
38. Y. Qu, X. Duan, *Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts*. *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 2568-2580.
39. B. M. Rajbongshi, S. K. Samdarshi, *ZnO and Co-ZnO nanorods—Complementary role of oxygen vacancy in photocatalytic activity of under UV and visible radiation flux*. *Materials Science and Engineering: B*, 182 (2014) 21-28.
40. S. S. Shinde, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, *Oxidative degradation of acid orange 7 using Ag-doped zinc oxide thin films*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 117 (2012) 262-268.
41. H. Kazuhito, I. Hiroshi, F. Akira, *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2005) 8269.
42. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.
43. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1-21.
44. R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, *Chemical spray deposition process for inorganic films*. *Journal of The Electrochemical Society*, 113 (1966) 86-89.
45. J. C. Vigié, J. Spitz, *Chemical vapor deposition at low temperatures*. *Journal of The Electrochemical Society*, 122 (1975) 585-588.
46. S. S. Shinde, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, *Structural, optical, electrical and thermal properties of zinc oxide thin films by chemical spray pyrolysis*. *Journal of Molecular Structure*, 1021 (2012) 123-129.
47. G. Kenanakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, *Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on the morphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis*. *Thin Solid Films*, 555 (2014) 62-67.
48. M. Ajili, N. Jebbari, N. Kamoun Turki, M. Castagné, *Effect of Al-doped on physical properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis on SnO₂: F/glass*. *EPJ Web of Conferences*, 29 (2012) 00002.

49. M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduño-Wilches, J. C. Alonso, A. Ortiz, *Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties*. *Catalysis Today*, 166 (2011) 129-134.
50. M. Boshta, M. O. Abou-Helal, D. Ghoneim, N. A. Mohsen, R. A. Zaghlool, *The photocatalytic activity of sprayed Zn_{1-x}Mg_xO thin films*. *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) 271-274.
51. N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M. S. Aida, M. Ghers, *Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films*. *Journal of Alloys and Compounds*, 593 (2014) 148-153.
52. K. Pandiaturai, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan, *ZnO nanospheres to nanorods – Morphology transition via Fe-doping*. *Superlattices and Microstructures*, 62 (2013) 39-46.
53. S. M. Salaken, E. Farzana, J. Podder, *Effect of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis*. *Journal of Semiconductors*, 34 (2013) 073003.
54. C. Barrett, Massalski, T. B., *Structure of metals*. 3rd ed. 1980, Oxford, UK: Pergamon Press. 654.
55. B. C. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*. 2nd ed. Metallurgy Series. 1978, MA: Addison-Wesley Publishing Company. 569.
56. J. Tauc, *Optical properties of solids*, ed. J.T. ED. 1966, New York: Academic Press. 277.
57. N. Lehraki, M. S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties*. *Current Applied Physics*, 12 (2012) 1283-1287.
58. A. Smith, R. Rodriguez-Clemente, *Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl*. *Thin Solid Films*, 345 (1999) 192-196.
59. B. İközler, S. M. Peker, *Effect of the seed layer thickness on the stability of ZnO nanorod arrays*. *Thin Solid Films*, 558 (2014) 149-159.
60. S. C. Choi, S. H. Sohn, *Effects of a Seed Layer and Sn Ion Modification on the ZnO Nanorods in Dye-Sensitized Solar Cells*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 602 (2014) 72-80.
61. N. Guo, X. Q. Wei, R. R. Zhao, X. J. Xu, *Preparation and optical properties of Mg-doped ZnO nanorods*. *Applied Surface Science*, 317 (2014) 400-404.
62. C. Li, G. Fang, J. Li, L. Ai, B. Dong, X. Zhao, *Effect of Seed Layer on Structural Properties of ZnO Nanorod Arrays Grown by Vapor-Phase Transport*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 990-995.
63. M. Wang, C. Xing, K. Cao, L. Meng, J. Liu, *Alignment-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75 (2014) 808-817.
64. V. Khranovskyy, T. Ekblad, R. Yakimova, L. Hultman, *Surface morphology effects on the light-controlled wettability of ZnO nanostructures*. *Applied Surface Science*, 258 (2012) 8146-8152.
65. X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, *Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films*. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 62-63.

66. R.-D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films*. The Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 1984-1990.
67. C. Chen, J. Liu, P. Liu, B. Yu, *Investigation of photocatalytic degradation of methyl orange by using nano-sized ZnO catalysts*. Advances in Chemical Engineering and Science, Vol.01No.01 (2011) 6.
68. J. Kaur, S. Bansal, S. Singhal, *Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method*. Physica B: Condensed Matter, 416 (2013) 33-38.
69. C. Ye, Y. Bando, G. Shen, D. Golberg, *Thickness-dependent photocatalytic performance of ZnO nanoplatelets*. The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 15146-15151.
70. A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S. C. Tsang, *Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity*. Journal of the American Chemical Society, 131 (2009) 12540-12541.
71. J. Hynek, V. Kalousek, R. Žouželka, P. Bezdička, P. Dzik, J. Rathouský, J. Demel, K. Lang, *High photocatalytic activity of transparent films composed of ZnO nanosheets*. Langmuir, 30 (2014) 380-386.
72. J. A. Arana Trenado, *Obtención y caracterización de las propiedades ópticas y estructurales de nanoalambres de óxido de zinc*, in *Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales*. 2016, Universidad Nacional Autónoma de México: Ciudad de México. p. 95.
73. F. Güell, J. O. Ossó, A. R. Goñi, A. Cornet, J. R. Morante, *Synthesis and optical spectroscopy of ZnO nanowires*. Superlattices and Microstructures, 45 (2009) 271-276.
74. X. Liu, Z. Li, W. Zhao, C. Zhao, J. Yang, Y. Wang, *Zinc Oxide nanorod/Au composite arrays and their enhanced photocatalytic properties*. Journal of Colloid and Interface Science, 432 (2014) 170-175.
75. X. Lang, X. Chen, J. Zhao, *Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations*. Chemical Society Reviews, 43 (2014) 473-486.
76. G. Bartosz, *Use of spectroscopic probes for detection of reactive oxygen species*. Clinica Chimica Acta, 368 (2006) 53-76.
77. K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique*. Electrochemistry Communications, 2 (2000) 207-210.
78. K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 134 (2000) 139-142.
79. B. Madavali, H.-S. Kim, S.-J. Hong, *Thermally decomposition of high quality flower-like ZnO nanorods from zinc acetate dihydrate*. Materials Letters, 132 (2014) 342-345.
80. N. Karak, P. K. Samanta, T. K. Kundu, *Green photoluminescence from highly oriented ZnO thin film for photovoltaic application*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 124 (2013) 6227-6230.
81. M. Vautier, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine*. Journal of Catalysis, 201 (2001) 46-59.

Research Article

Sprayed Pyrolyzed ZnO Films with Nanoflake and Nanorod Morphologies and Their Photocatalytic Activity

Nora S. Portillo-Vélez^{1,2} and Monserrat Bizarro¹

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, 04510 Coyoacán, DF, Mexico

²Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, 04510 Coyoacán, DF, Mexico

Correspondence should be addressed to Monserrat Bizarro; monserrat@iim.unam.mx

Received 23 February 2016; Revised 11 April 2016; Accepted 13 April 2016

Academic Editor: Yogendra Mishra

Copyright © 2016 N. S. Portillo-Vélez and M. Bizarro. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

There is an increasing interest on the application of ZnO nanorods in photocatalysis and many growth methods have been applied, in particular the spray pyrolysis technique which is attractive for large scale production. However it is interesting to know if the nanorod morphology is the best considering its photocatalytic activity, stability, and cost effectiveness compared to a nonoriented growth. In this work we present a systematic study of the effect of the precursor solution (type of salt, solvent, and concentration) on the morphology of sprayed ZnO films to obtain nanoflakes and nanorods without the use of surfactants or catalysts. The surface properties and structural characteristics of these types of films were investigated to elucidate which morphology is more favorable for photocatalytic applications. Wettability and photocatalytic experiments were carried out in the same conditions. After UV irradiation both morphologies became hydrophilic and achieved a dye discoloration efficiency higher than 90%; however, the nanoflake morphology provided the highest photocatalytic performance (99% dye discoloration) and stability and the lowest energy consumption during the synthesis process. The surface-to-volume ratio revealed that the nanoflake morphology is more adequate for photocatalytic water treatment applications and that the thin nanorods should be preferred over the large ones.

1. Introduction

It is well known that the structure and morphology as well as size, shape, and orientation of crystallites play an important role in the performance and properties of zinc oxide (ZnO). This is why intensive research has been focused on developing and synthesizing novel ZnO nanostructures like nanowires, nanorods, nanotubes, nanobelts, and nanorings [1], nanotrapods [2], nanofibers [3], nano- and microspheres [4], nano- and microneedles [5], star and flower shaped structures [6], and other complex morphologies [7] and arrays (such as nanoforest [8]), in order to provide enhanced functionalities with potential use in electronics, photochemistry, sensors, and even medicine. Furthermore, ZnO has a simple crystal-growth technology, resulting in a potentially lower cost for ZnO-based devices [9]. One of its promising applications is for environmental remediation due to its remarkable photocatalytic activity comparable to TiO₂ [10]. This property

has been widely studied for the degradation of several toxic pollutants in water (such as dyes, drugs, and phenols) while it is exposed to UV light. In spite of the high photocatalytic activity of ZnO nanostructures with different morphologies, for water treatment applications it is desirable to have the semiconductor anchored onto a substrate. This is to avoid the separation processes of the catalyst powder from the water once it has been treated. However, obtaining ZnO as a thin film significantly reduces the active surface area which is critical for the catalytic process. In order to counteract this disadvantage, many efforts have been done to produce films with convenient nanostructures that enhance the photocatalytic activity. One of the most popular morphologies for ZnO films is the nanorods. The reason is that ZnO can nicely grow as vertically aligned hexagonal rods and *a priori* this ordered arrangement has a higher surface area [11]. However, this specific ordered growth requires higher energy than a random growth, independently of the deposition method.

Some of the typical methods to obtain ZnO nanorods are the Vapor-Liquid-Solid (VLS), the Vapor-Solid (VS), and Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), which need temperatures from 500 to 1500°C [12, 13]. There are, on the other hand, the solution phase synthesis methods, such as the hydrothermal, sol-gel, and spray pyrolysis [14–16], which in general need lower temperatures for the deposition. Among these chemical syntheses, the spray pyrolysis method (SP) is a good alternative to obtain ZnO nanostructured films. Within its advantages, its simplicity and low cost are of special interest for industrial production. However, most of the reported works concerning ZnO nanorods by SP use different kind of catalysts or surfactants during the synthesis. For instance, Cai et al. reported the formation of very large ZnO nanorods by SP using hexamethylenetetramine and monoethanolamine as surfactants [17]. Dedova and collaborators studied the addition effect of thiocarbamide in the ZnO rods formation [18]. Somnez et al. synthesized thinner ZnO nanorods with thiourea addition; however some optical properties were deteriorated. Htay et al. obtained ZnO nanowires using indium nitrate as a catalyst to promote unidirectional crystal growth by ultrasonic SP [19]. Ranjith et al. reported the use of SP technique to deposit a seed layer, but ZnO nanorods were obtained by solution growth using hexamethylenetetramine (5 h, 97°C) [20].

Additionally, there are several factors that may affect the properties of sprayed pyrolyzed films [21–26]. For instance, Arca et al. reported that the type of precursor salt and the solvent influence the surface morphology of ZnO films and, therefore, their optical properties [25]. They concluded that the use of organic salts favor the formation of volatile and inert products, giving better film uniformity, while inorganic salts can lead to the formation of strong acids that induce chemical etching on the film deteriorating the optical quality of the coating. Another crucial parameter that may affect the growth of nanorods by SP is the solvent of the precursor solution. Tomakin investigated the effect of dissolving zinc chloride in either methanol or propanol in the structural, morphological, and optical properties of ZnO and ZnO:Al microrods [27]. Tomakin found that films produced with methanol were more uniform and the microrods had a larger diameter than those prepared with propanol. The use of different solvents separately or as a mixture has been investigated for other compounds, such as CeO₂ [28], and all the studies confirm the profound impact of the solvent on the film's properties, particularly the optical properties. Nevertheless, the effects of these parameters on the ZnO surface properties, such as the photocatalytic activity and the photoinduced wettability, have not yet been reported.

Despite the growing interest of the application of ZnO nanostructures on the photocatalytic degradation of pollutants, the question of which morphology is the best remains unanswered. The answer to this question is not trivial because a direct comparison of the photocatalytic activity of different morphologies is quite difficult due to the different experimental conditions used by each research group (type of molecule to degrade, its concentration, pH conditions, quantity of catalyst load, type of light, etc.).

In this work we systematically studied the effect of the precursor salt, solvent, and concentration of the precursor solution on the morphology of sprayed ZnO nanostructured films without the use of surfactants. By tuning these deposition parameters we could vary the morphology from nanoflakes to nanorods; we investigated their surface properties such as the photoinduced wettability and the photocatalytic activity to elucidate which morphology is better for photocatalytic water treatment applications.

2. Experimental Details

Pneumatic spray pyrolysis technique was employed to prepare ZnO films. The spray system uses a 1/4JAU-SS air atomizing nozzle, from Spraying Systems Co. The nozzle was kept at a constant distance from the substrate (30 cm) for all the samples. The substrates used were corning glass slides (3 cm²) that were cleaned consecutively in an ultrasonic bath with trichloroethylene, acetone, and methanol for 5 min, each solvent. The substrates were dried with compressed nitrogen.

The films were deposited at a fixed substrate temperature of 450°C with a gas flow rate of 1024 mL/min and a solution flow rate of 3.7 mL/min. Before being sprayed, the substrates were placed on a tin bath until they reached a uniform temperature. The deposition time was of 15 minutes in each case. No further annealing was necessary.

Three different sets of depositions were carried out according to the following description. The first set of samples was devoted to analyzing the effect of the precursor salt and its concentration using zinc acetate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 98% purity from Sigma-Aldrich, ZnAc) and zinc chloride (ZnCl₂, 98% purity from Alfa Aesar) dissolved in deionized water with concentrations 0.05, 0.1, and 0.2 M (see Table 1, Set 1). The second set of samples was prepared to study the effect of the solvent varying the water/methanol ratio (v/v%) (see Table 1, Set 2). The precursor solutions had a concentration of 0.05 M for both ZnAc and ZnCl₂. The water/methanol ratio mixtures studied were 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, and 0/100. Finally, for the third set of samples the deposition was achieved in two steps: first a ZnO seed layer of ZnAc (0.05 M dissolved in water/methanol 25/75) and immediately after the growth of ZnO nanorods using ZnCl₂ (0.05 M) dissolved in the same water/methanol ratio (see Table 1, Set 3).

The films were analyzed by X-ray diffraction by using a Rigaku Ultima IV system with thin film mode attachment diffractometer (Cu K α radiation λ = 0.15418 nm). The morphological analysis was carried out using a JEOL 7600F scanning electron microscope. The optical properties of the films were studied using a Shimadzu 1800 UV-Vis spectrophotometer. The thickness and roughness were measured with a Veeco model Dektak 150 profilometer.

The photoinduced wettability was studied at room temperature by measuring the contact angle. A 0.5 μ L water droplet was placed on the film's surface and optical photographs were captured using a Thorlabs DCC1545C CCD monochromatic camera coupled to a Mitutoyo 2x objective. Contact angle of the films was measured before and after 15 min of irradiation with the UV light.

TABLE 1: Deposition conditions of the ZnO films.

Set 1			
Sample name	Concentration (M)	Precursor	Solvent
A1A	0.05	Zinc acetate	H ₂ O
A2A	0.1		
A3A	0.2		
C1A	0.05	Zinc chloride	H ₂ O
C2A	0.1		
C3A	0.2		
Set 2			
Precursor zinc acetate 0.05 M		Precursor zinc chloride 0.05 M	
Sample name	Solvent: H ₂ O/MeOH	Sample name	Solvent: H ₂ O/MeOH
A1A	100/0	C1A	100/0
A1M25	75/25	C1M25	75/25
A1M50	50/50	C1M50	50/50
A1M75	25/75	C1M75	25/75
A1M100	0/100	C1M100	0/100
Set 3			
Sample name	Solvent: H ₂ O/MeOH	Precursor	Concentration
AC1A	100/0	Zinc acetate + zinc chloride	0.05 M
AC1M25	75/25		0.05 M
AC1M50	50/50		0.05 M
AC1M75	25/75		0.05 M
AC1M100	0/100		0.05 M

The photocatalytic activity of the films was evaluated by the degradation of a methyl orange solution (MO, C₁₄H₁₄N₃NaOH₃S, from Sigma-Aldrich, 85% purity) with a concentration of 10⁻⁵ M. The samples were immersed in 10 mL of the dye solution (at its natural pH = 6.5) and left 30 min in the dark with constant stirring to reach the equilibrium. Then they were irradiated with a 9 Watt UV lamp with irradiance of 26 Wm⁻² and its emission centered at 380 nm in a reactor setup described elsewhere [29]. The degradation was measured by monitoring the absorption spectrum of the dye solution each 30 min, with a Shimadzu 1800 UV-Vis spectrophotometer.

3. Results and Discussion

3.1. Structure and Morphology. The crystalline structure of the films of Set 1 showed that, with both precursors, ZnAc (samples names starting with “A”) and ZnCl₂ (samples names starting with “C”), the hexagonal wurtzite phase of ZnO is obtained (ICDD data base PDF 00-036-1451) with the characteristic reflections (100), (002), (101), (102), (110), (103), and (112) as can be seen in Figure 1. For Set 1 the film with ZnAc 0.05 M (A1A) presents two principal reflections approximately with the same intensity, (002) and (101), but as the precursor concentration increases, the intensity of the peak at (101) exceeds that of the (002), indicating a change in the film’s growth. By using the inorganic precursor, the (002) peak is the most intense reflection for the three different concentrations. This indicates that a preferential growth perpendicular to the associated plane is occurring,

as can be observed in Figure 1(b). The texture coefficient (TC_(hkl)) was determined from these reflections, in order to confirm the preferential orientation and characterize it quantitatively. TC_(hkl) represents the texture in a particular plane, whose deviation from the standard sample implies a preferred orientation of growth. The TC_(hkl) was calculated from the following equation [30]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{(1/N) \sum_N I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}, \quad (1)$$

where $I_{(hkl)}$ is the intensity obtained from the films of a plane (hkl), $I_{0(hkl)}$ is the intensity taken from the reference pattern, and N is the number of diffraction peaks considered. As can be seen in Table 2, the films deposited from ZnCl₂ show texture coefficients higher than 1 for the (002) reflection, revealing the abundance of crystallites oriented along (002) direction and the preferred growth along the c -axis. In the case of the films A1A, A2A, and A3A (prepared with ZnAc in different concentrations), the values are close to 1 meaning a film with randomly oriented crystallites.

The crystallite sizes were estimated using Scherrer’s formula [31]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

where β is the width at half maximum intensity (FWHM) of the peak, λ is the X-ray wavelength, and θ is Bragg’s angle. The FWHM values used were those for the reflections: (002), (101), (102), and (103) as they were the most intense in all

TABLE 2: Texture coefficients, grain size, thickness, roughness, and band gap of the films deposited with different concentrations of the precursors (Set 1).

Sample name	A1A	A2A	A3A	C1A	C2A	C3A
TC(002)	1.35	1.02	0.65	2.32	1.95	2.20
TC(101)	0.60	0.67	0.90	0.12	0.29	0.18
TC(102)	1.09	1.13	1.25	0.52	0.68	0.57
TC(103)	0.94	1.17	1.18	1.02	1.07	1.03
Grain size (nm)	37 ± 6	38 ± 2	42 ± 10	44 ± 8	46 ± 7	44 ± 5
Thickness (nm)	210 ± 5	370 ± 7	851 ± 28	335 ± 3	480 ± 107	719 ± 46
Roughness (nm)	48 ± 3	64 ± 9	153 ± 5	84 ± 4	94 ± 12	163 ± 14
Band gap (eV)	3.28	3.27	3.23	3.23	3.23	3.24

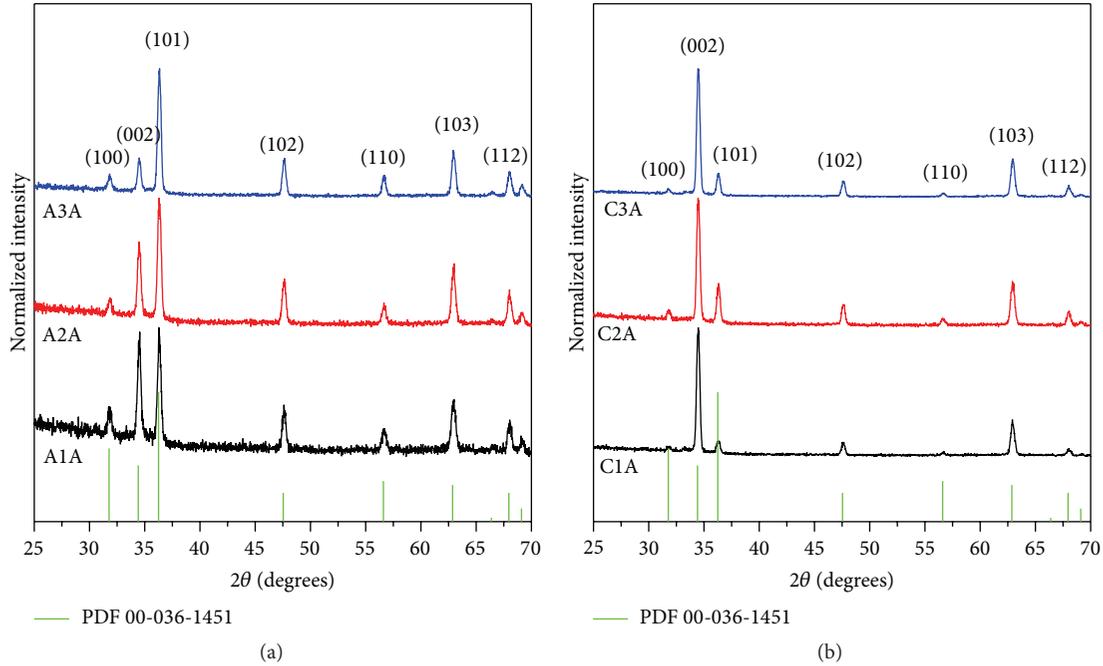


FIGURE 1: XRD spectra of ZnO films of Set 1 obtained with (a) ZnAc and (b) ZnCl₂ precursor.

the samples; the mean value obtained is reported in Table 2. The sizes are around 37 and 42 nm for the films prepared with ZnAc (A1A, A2A, and A3A). While for those prepared with ZnCl₂ at different concentrations (C1A, C2A, and C3A) the values were found between 44 and 46 nm.

The thickness (d) and roughness of the samples of Set 1 were measured by profilometry and are shown in Table 2. It can be observed that for the lowest precursor concentration (0.05 M) the films have the less thickness and roughness values. As the concentration is increased the films become denser and thicker. The films with a 0.2 M precursor concentration look opaque and whitish as the light is dispersed more for larger roughness. The optical transmittance (spectra not shown) was slightly lower for the films with chloride ($\sim 70\%$) than for the films with acetate ($\sim 80\%$), and their optical gap (E_g) was 3.26 ± 0.02 and 3.22 ± 0.01 eV for the films grown with ZnAc and ZnCl₂, respectively.

The effect of the precursor in the morphology was observed by SEM and is shown in Figure 2. For the ZnAc

precursor with the lowest concentration, the morphology is homogeneous and randomly oriented with a nanoflake-like shape with lengths under 200 nm and 30 nm width in average (Figure 2(a)). As the ZnAc concentration is increased a denser structure is formed and some irregular spike-like shapes start to appear (Figures 2(b) and 2(c)). On the other hand, for the ZnCl₂ precursor well-defined hexagonal columnar growth is obtained (Figures 2(d), 2(e), and 2(f)); when the concentration of ZnCl₂ increases the hexagonal shapes grow and can duplicate their size. These morphologies (plates and rods) can be attributed to the different values of the dissociation enthalpy that may conduct a particular growth mechanism. ZnAc solution (0.1 kcal/mol) undergoes a fast dissociation before reaching the surface and ZnO is only depositing over the substrate with a random crystal orientation, as observed in Figure 1(a). On the other hand, ZnCl₂ solution (30 kcal/mol) can initiate the nucleation leaving time for the films to grow on the substrate along the (002) plane due to its higher dissociation enthalpy [32], as

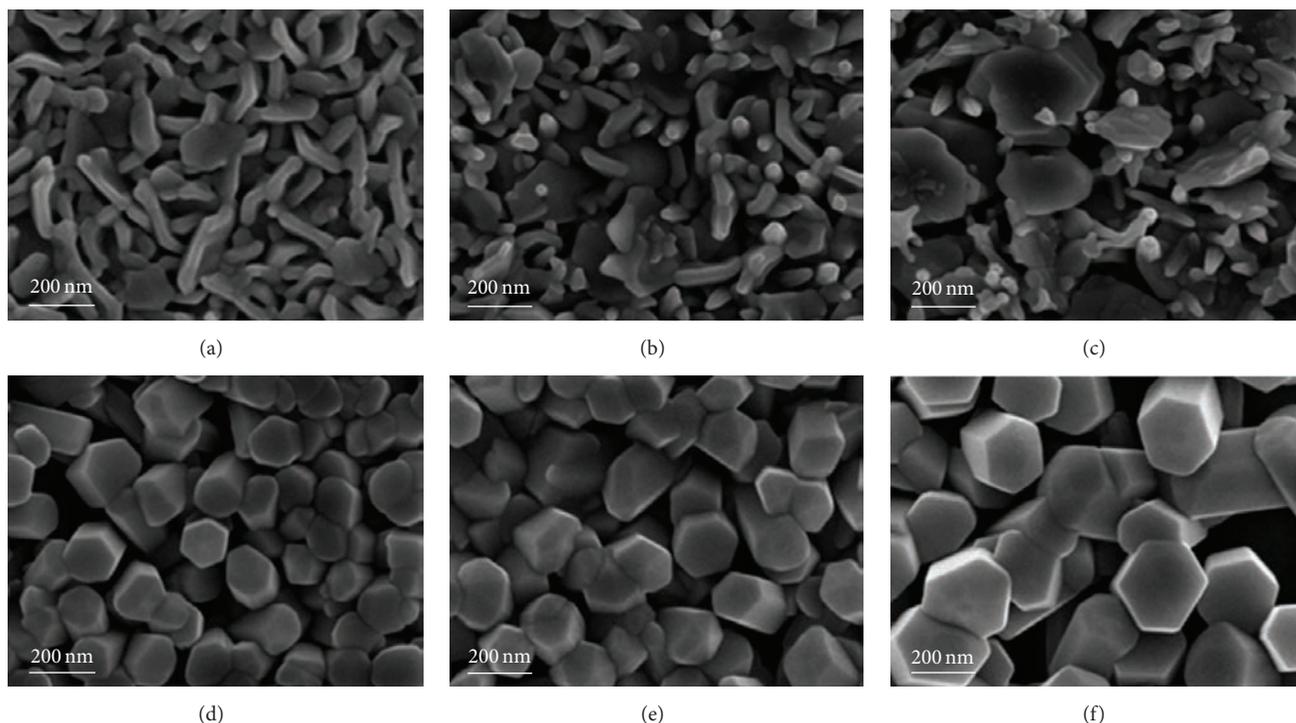


FIGURE 2: SEM images of ZnO films of Set 1 obtained with different precursors (ZnAc (a–c); ZnCl₂ (d–f)) and concentrations 0.05 M (a, d), 0.1 M (b, e), and 0.2 M (c, f) dissolved in water.

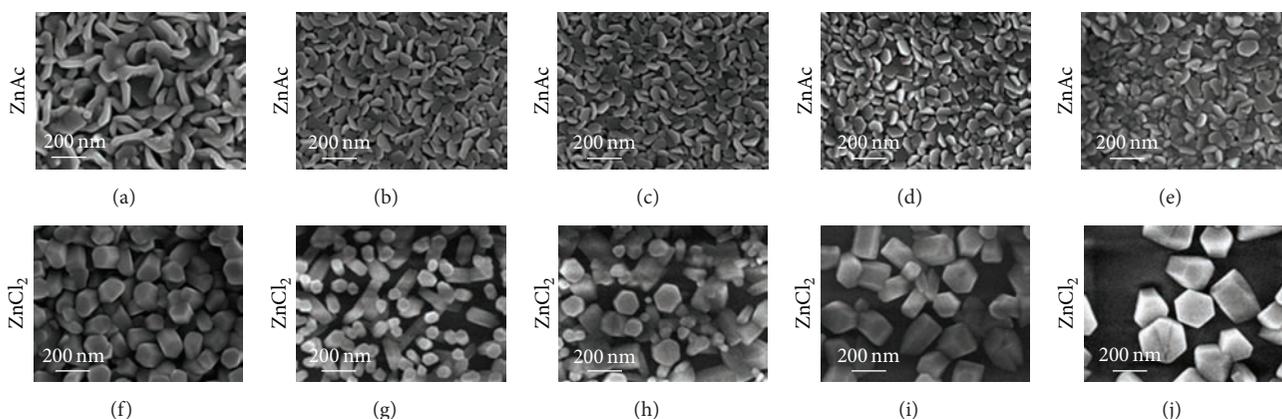


FIGURE 3: SEM images of ZnO films of Set 2, where the effect of the solvent is observed. The water/methanol ratio decreases to the right, that is, 100/0 (a, f), 75/25 (b, g), 50/50 (c, h), 25/75 (d, i), and 0/100 (e, j).

observed by XRD (Figure 1(b)). Additionally, in the case of ZnCl₂, the formation of HCl as subproduct occurs during the pyrolytic process. According to Smith and Rodriguez-Clemente [33], at the pyrolysis region, HCl vapor molecules act as a capping agent during the film growth by lowering the specific surface energy of polar faces; this slows down their growth and controls the shape of the nanostructures.

The influence of the solvent in the films morphology can be observed in the SEM images of Set 2 in Figure 3; the nomenclature used for this set includes an “A” for water solvent and “M” for methanol at a specific proportion indicated by the number at the end. For the ZnAc precursor

the morphology is modified from the irregular nanoflakes (Figure 3(a)) to interpenetrated hexagonal plates (Figures 3(b) and 3(c)) and finally they become small irregular grains (Figures 3(d) and 3(e)). In the case of ZnCl₂ precursor, not only the morphology is affected but also the substrate coverage is reduced when the quantity of methanol increases. When deionized water was used as solvent it was found that the substrate was completely covered and the ZnO morphology is formed by hexagonal rods (Figure 3(f)). For the mixture of water/methanol 75/25 these rods are now thinner and spaced with diameters of ~60 nm, but the substrate appears in the background (Figure 3(g)). For the 50/50

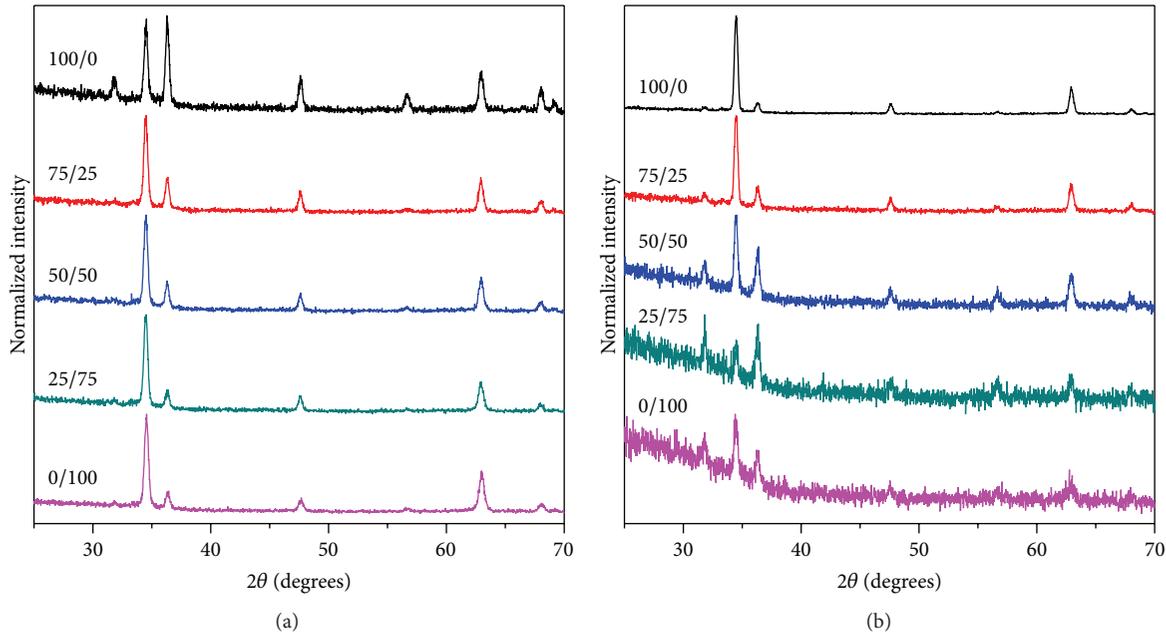
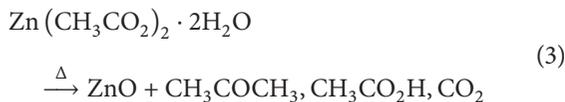


FIGURE 4: XRD spectra of ZnO films of Set 2: (a) ZnAc and (b) ZnCl₂ precursor deposited with different water/methanol ratios: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, and 0/100.

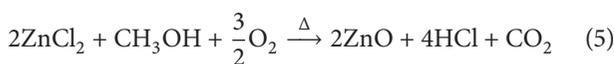
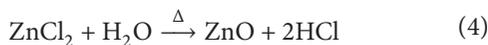
water/methanol ratio, thick and thin rods are coexisting in the same proportion (Figure 3(h)). However, for water-methanol ratios of 25/75 and 0/100, ZnO grows as thick rods larger than 150 nm in diameter, but leaving much uncovered space on the substrate (Figures 3(i) and 3(j)). This effect is explained due to the rate of evaporation of each solvent. The vaporization enthalpy of methanol is 35 kJ/mol, while for water this value is 40 kJ/mol. This difference affects the film's formation process; when the precursor solution contains methanol, the generated spray evaporates faster in its way from the nozzle to the hot substrate, leaving a concentrated solution that arrives to the glass surface and forms localized nucleation sites for ZnO growth.

Additionally, as we previously explained, the precursor salt has an important role, due to the different pyrolytic decomposition reactions of each precursor. In the case of zinc acetate the following reaction (see (3)) takes place [25]:



where the formation of ZnO is accompanied with products such as acetone, acetic acid, and carbon dioxide. These subproducts are highly volatile, thus leaving the Zn ions to react with the present oxygen to form the oxide.

When zinc chloride is used, the decomposition reaction produces HCl for both water (see (4)) and methanol (see (5)) as follows:



This product, in addition to influencing the shape of ZnO nanostructures by the adsorption in specific ZnO faces, plays another important role. Arca et al. explained that the presence of HCl induces a chemical etching of the substrate surface, having as a consequence a poor surface morphology of the films grown using ZnCl₂ [25]. In our films this etching is more evident for the samples prepared with the highest methanol concentrations, as can be seen in Figures 3(i) and 3(j). This is confirmed by XRD pattern of Set 2 in Figure 4(b), where films deposited with 25/75 and 0/100 water/methanol ratios exhibit a broad band associated with the amorphous glass substrate. Methanol in the solvent mixture provoked a decrease in the grain size of the films, for those grown either from ZnAc or from ZnCl₂, going from 37 to 21 nm and from 44 to 22 nm, respectively, as can be seen in Figure 6(b).

The production of ZnO nanorods by solution methods (hydrothermal, spray pyrolysis, sol-gel, wet chemical, etc.) often requires the use of a seed layer [34–36]. The characteristics of the seed layer determine the growth and alignment of the nanorods. Li et al. investigated the effect of different deposition methods, the deposition temperature, and the thickness of the seed layer on the structural properties of ZnO nanorods arrays [37]. They found that ZnO nanorods can grow independently of the type of seed layer, but a better crystallinity gives higher degree of alignment and density of the nanorods. Wang et al. showed that without the seed layer the nanorods grow dispersed and randomly on a bare FTO substrate [38]. In order to improve the growth of nanorods, we deposited the third set of samples that consisted of a seed layer (using ZnAc) and the nanorods (grown with ZnCl₂; see Table 1, Set 3). The seed layer had a thickness about 97 ± 6 nm. Figure 5 shows the SEM images of the films deposited on a seed layer with different water/methanol ratios

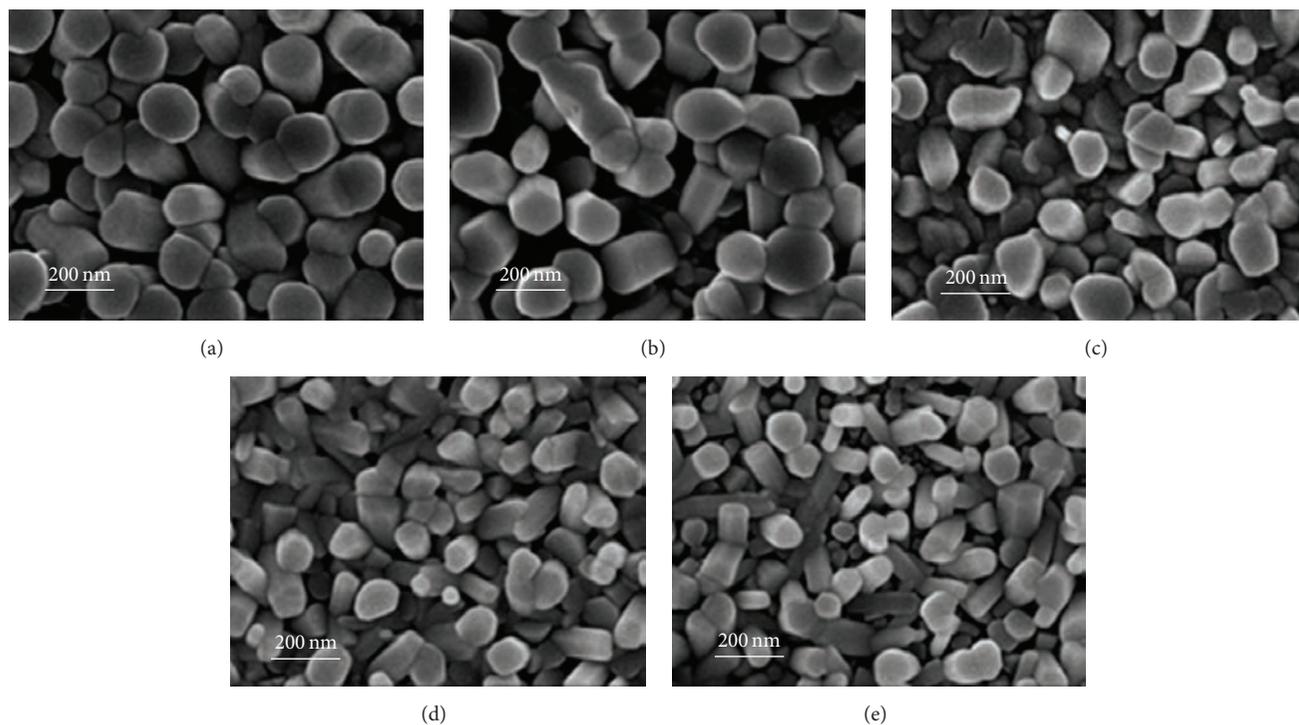


FIGURE 5: SEM images for the films deposited in two steps (Set 3) with different solvent composition water/methanol: (a) 100/0, (b) 50/50, (c) 50/50, (d) 25/75, and (e) 0/100.

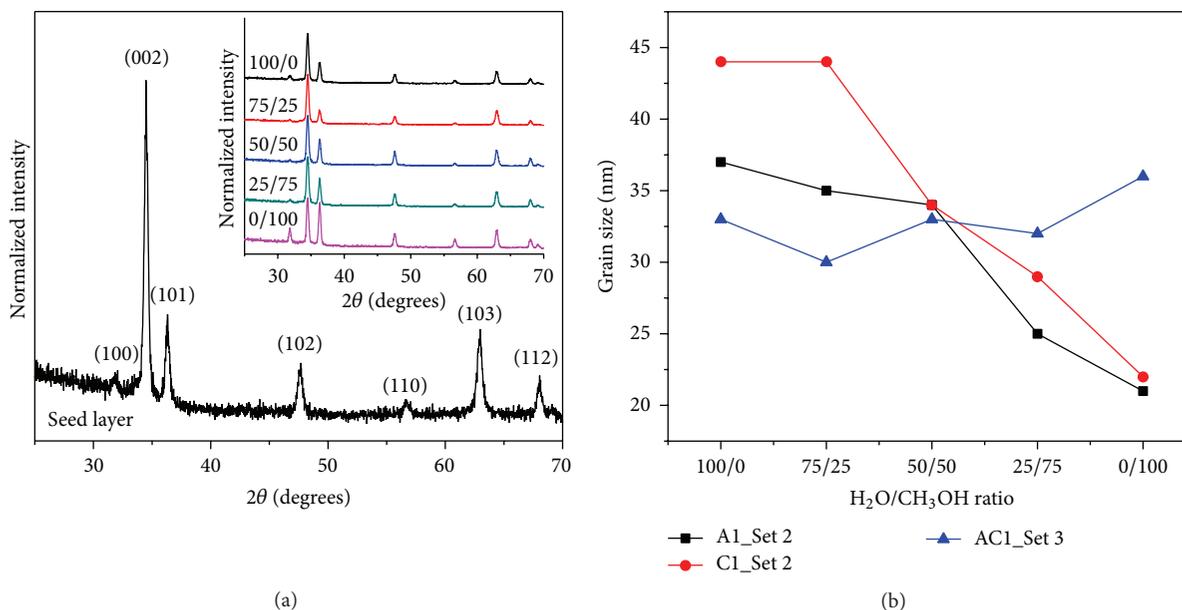


FIGURE 6: (a) XRD spectra of ZnO seed layer and (inset) ZnO films of Set 3 deposited in two steps with different solvent composition water/methanol and (b) grain size of ZnO films of Set 2 and Set 3.

for the ZnCl₂ solution. It can be observed that the films with a higher proportion of water present larger nanorod diameters (Figures 5(a) and 5(b)) than those with higher methanol concentration (Figures 5(c) and 5(d)). It is important to mention that the seed layer deposited by SP presented high orientation along the (002) plane, revealed by XRD as shown

in Figure 6(a), allowing the growth of vertically aligned nanorods covering the substrate completely.

3.2. Photoinduced Wettability and Photocatalytic Activity. Three films with different morphology were tested in photoinduced wettability and the photocatalytic reaction of

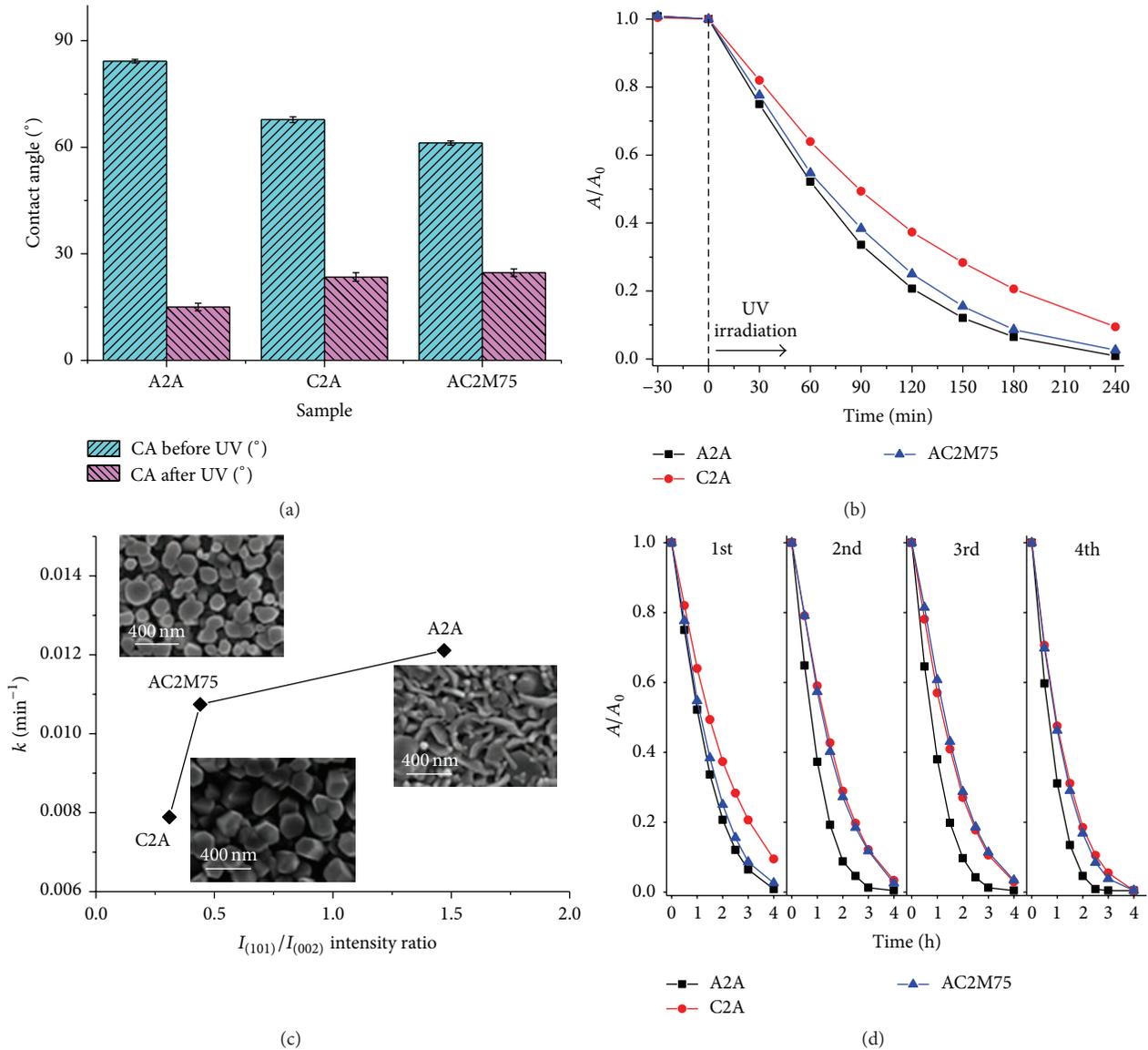


FIGURE 7: (a) Comparison of contact angles of ZnO films before and after being irradiated with UV light; (b) photocatalytic degradation of the MO dye; (c) apparent rate of reaction as a function of the (101)/(002) planes intensity ratio; and (d) reusability of ZnO films in four degradation cycles.

MO solution. According to the previous characterization, the selected samples were A2A (prepared with ZnAc at 0.1M dissolved in water), C2A (prepared with ZnCl₂ at 0.1M dissolved in water), and AC2M75 (film with a seed layer plus the nanorod grown from ZnCl₂ at 0.1M dissolved in 25/75 water/methanol ratio). These samples presented an intermediate size of nanostructures. For wettability test, the films were stored under dark at least one day prior to the measurement. As can be seen in Figure 7(a) the ZnO films have a more hydrophobic nature, presenting contact angles of 84, 67, and 61° before being irradiated. UV light promotes the creation of electron-hole pairs and consequently defective sites as Zn⁺ and oxygen vacancies are created when the electrons react with lattice metal ions (Zn²⁺) and the holes react with the lattice oxygen (O²⁻), respectively [39]. Thus,

dissociated water molecules and oxygen species can compete to be adsorbed on these sites. Hydroxyl adsorption is kinetically more favorable than oxygen adsorption [40, 41] and as consequence the wettability of ZnO surface is improved. The contact angle values after this UV-induced hydroxylation decrease to 15, 23, and 24°, for A2A, C2A, and AC2M75, respectively.

Figure 7(b) shows the photocatalytic activity test, where the ratio A/A_0 remained practically in a value of 1 after 30 min under darkness with constant stirring. This indicates that the system (ZnO films and MO dye solution) reached the adsorption-desorption equilibrium and photocatalytic process starts just when ZnO captures the UV irradiation. In the same figure, the evolution of A/A_0 ratio every 30 minutes for 4 hours is depicted. It can be seen that the

TABLE 3: Apparent reaction rates and the surface-to-volume ratio of the films with different morphologies.

Sample	Morphology	k_{app} (min^{-1})	Surface/volume (nm^{-1})
A2A	Nanoflakes	0.0121	0.061
C2A	Nanorods	0.0079	0.035
AC2M75	Seed + nanorods	0.0107	0.041

three samples achieved a discoloration percentage higher than 90%, confirming the good photocatalytic property of ZnO semiconductor. Surprisingly, the A2A film presented the fastest discoloration rate, reaching a 99% of MO discoloration, while AC2M75 achieved 97.4% and C2A only a 90.6% in the same reaction time. The rates of reaction were calculated considering a pseudo-first-order reaction and are presented in Table 3. This result indicates that the morphology is an important factor for the photocatalytic reactions, revealing that the nanoflake morphology is more effective, as can be appreciated in Figure 7(c), where the apparent reaction rate is plotted with respect to the (101)/(002) XRD planes intensity ratio. Here a small (101)/(002) ratio indicates a high orientation along c -axis or [0001] direction and a large ratio indicates the opposite, where no preferential growth along this c -axis is observed (i.e., a random orientation). In order to have an idea of the photocatalytic performance of these samples with respect to the results obtained by other groups, we searched for a couple of works in which the same MO dye was used. For instance, Chen et al. tested ZnO nanoparticles using a MO concentration of 5 mg/L getting an apparent reaction rate constant of $k_{app} = 0.0638 \text{ min}^{-1}$ [42], which is 6 times greater than the $k_{app} = 0.0121 \text{ min}^{-1}$ obtained for the nanoflake film in this work; however the catalyst load in the former paper is 25 mg of ZnO nanoparticles in 10 mL of the MO solution against a film of 2 mg in 10 mL of the MO solution at 3.27 mg/L. Another example is the work reported by Kaur et al., in which, for a similar MO concentration, they obtained a $k_{app} = 0.0876 \text{ min}^{-1}$ using again ZnO nanoparticles with a load of 10 mg in 10 mL of the MO solution [43]. As it was claimed previously, a direct comparison is not possible in this way, but in spite of the different conditions used, the good performance of the nanoflake film in the present work should be remarked considering that the sample is in thin film form, where it is important to note that the nanostructures are fixed onto the substrate and the exposed area is only the most superficial.

In addition, the surface-to-volume ratio was estimated from the SEM images and the values are included in Table 3. This surface-to-volume ratio, which was higher for the nanoflake film, clearly explains the high effectiveness of the nanoflake morphology in the photocatalytic reactions in comparison to the nanorod films. In fact, this ratio shows a direct correlation with the trend followed by k_{app} , indicating again that the nanoflake morphology is more photoactive because a greater number of active facets are exposed to the dye molecules and to the UV light. Other authors have found similar results, in which nanoplatelets, nanosheets, or crystals

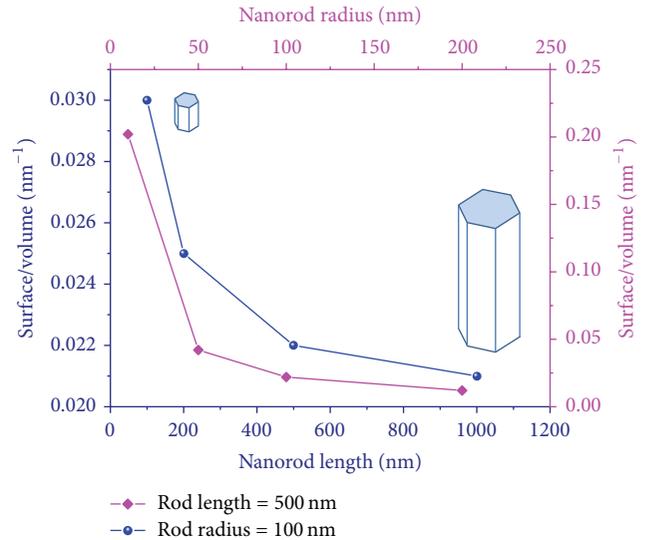


FIGURE 8: Influence of the nanorod length (blue axis, with a fixed rod radius of 100 nm) and the nanorod radius (pink axis, with a fixed rod length of 500 nm) on the surface-to-volume ratio of the nanorod film morphology.

with a large (100)/(002) XRD planes intensity ratio have higher photocatalytic activity than the nanorod morphology [44–46], and attributed this behavior to the presence of a major proportion of polar faces. Analyzing deeper the surface-to-volume ratio of the nanorod structures, it is possible to observe that as the dimensions of the rod decrease (length and radius), the surface-to-volume ratio increases, while for larger dimensions this ratio rapidly decreases. This result is depicted in Figure 8, where the estimations were performed for a fixed rod radius with different rod lengths as well as for a fixed rod length with different rod radii. It is important to notice that the rod radius has a stronger effect than the rod length, almost by a factor of 10. From this analysis we can conclude that it does not matter how long the nanorods can be; what really matters for a greater photocatalytic performance is how thin they are.

To complete this study, the films were reused in four subsequent degradation experiments (Figure 7(d)). The photoactivity of A2A film remained constant, whereas the AC2M75 film decreased its efficiency behaving similar to C2A sample. This result clearly shows the long term efficacy of the nanoflake film.

It is clear that the difference on the photocatalytic activity between samples A2A and AC2M75 is not huge (at least in the first cycle), but from an energetic point of view, the sample A2A prepared with ZnAc is more cost effective. This nanoflake morphology is easily obtained in a short deposition time (15 min) under relatively simple conditions giving an energy consumption of 625 Wh, whereas the nanorods grown on the seed layer require longer processing time (threefold approx.) as well as more controlled conditions during the deposition, thus giving an energy consumption of 1600 Wh, which is 2.5 times larger than that for the nanoflake films. For these reasons, the sprayed pyrolyzed nanoflake film morphology is more suitable for a scaled up photocatalytic system

which can be applied for water treatment and environmental remediation.

4. Conclusions

We have systematically investigated the effect of precursor type, concentration, and solvent on the morphology of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. By using ZnAc precursor the films exhibited nanoflake morphology, whereas nanorod morphology was achieved starting from ZnCl₂ without the addition of any catalyst or surfactant. Increasing the precursor concentration provoked the formation of nanostructures with major sizes and consequently denser films. For nanorod films, owing to the nature of the solvent and the deposition temperature, a high methanol quantity present in the solvent mixture causes a fast evaporation which has repercussions in the complete substrate coverage. Nevertheless, the presence of a seed layer enhanced the growth and coverage of the film with the nanorods. Both morphologies (nanoflake and nanorod) proved to have good wettability and photocatalytic activity in the MO degradation under UV irradiation. However the nanoflake film showed the highest photocatalytic performance due to the highest surface-to-volume ratio and thus a high number of active facets exposed to the dye and UV light. From the analysis of the surface-to-volume ratio as a function of the dimensions of the nanorods we can conclude that the photocatalytic activity can be increased by decreasing the nanorod diameter, not by increasing the nanorod length. We conclude that the nanoflake films produced by spray pyrolysis are more cost effective for large scale water treatment applications than the films with nanorod morphology.

Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

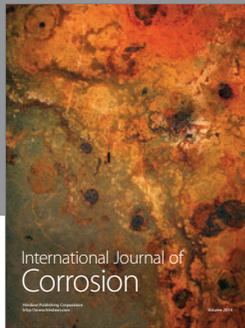
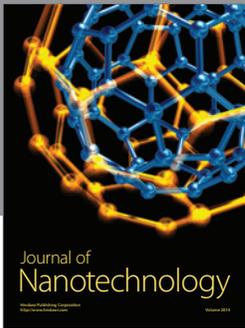
Acknowledgments

The authors fully acknowledge Dr. O. Novelo, Dr. J. Romero, and Dr. M. Raimondo for FESEM images, A. Tejada, M.S., for technical support in XRD, Dr. F. M. Sánchez and Dr. M. Giorcelli for contact angle measurements, and J. C. Medina, M.S., for profilometry measurements. This project was financially supported by DGAPA PAPIIT IN106015 and PHOCSCLEEN project (FP7-PEOPLE-2012-IRSES reference 318977). Nora S. Portillo-Vélez thanks CONACYT for the scholarship received.

References

- [1] S.-L. Zhang, B.-H. Cho, D.-D. Lee, J.-O. Lim, and J.-S. Huh, "ZnO nanorods, nanotubes and nanorings: controlled synthesis and structural properties," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, no. 2, pp. 1521–1525, 2012.
- [2] Y. K. Mishra, G. Modi, V. Cretu et al., "Direct growth of freestanding ZnO tetrapod networks for multifunctional applications in photocatalysis, UV photodetection, and gas sensing," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 26, pp. 14303–14316, 2015.
- [3] M. A. Ali, K. Mondal, C. Singh, B. Dhar Malhotra, and A. Sharma, "Anti-epidermal growth factor receptor conjugated mesoporous zinc oxide nanofibers for breast cancer diagnostics," *Nanoscale*, vol. 7, no. 16, pp. 7234–7245, 2015.
- [4] Y. Yu, X. Wang, Y. Zhong et al., "One-pot size and interior-cavity controlled synthesis of ZnO hollow micro-/nano-structured spheres," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, no. 5, pp. 3990–3996, 2012.
- [5] T. Reimer, I. Paulowicz, R. Röder et al., "Single step integration of ZnO Nano-and microneedles in Si trenches by novel flame transport approach: whispering gallery modes and photocatalytic properties," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 10, pp. 7806–7815, 2014.
- [6] Y. Zhang, T. Liu, J. Hao et al., "Enhancement of NH₃ sensing performance in flower-like ZnO nanostructures and their growth mechanism," *Applied Surface Science A*, vol. 357, pp. 31–36, 2015.
- [7] G. G. Avcı and C. Z. Koyuncu, "Morphologically controlled synthesis of flower shaped ZnO crystals with hexagonal rods and thick petals by hydrothermal method," *Materials Letters*, vol. 110, pp. 83–86, 2013.
- [8] A. Gupta, K. Mondal, A. Sharma, and S. Bhattacharya, "Superhydrophobic polymethylsilsequioxane pinned one dimensional ZnO nanostructures for water remediation through photo-catalysis," *RSC Advances*, vol. 5, no. 57, pp. 45897–45907, 2015.
- [9] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu et al., "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, Article ID 041301, 103 pages, 2005.
- [10] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 77, no. 1, pp. 65–82, 2003.
- [11] S. Anas, S. Rahul, K. B. Babitha, R. V. Mangalaraja, and S. Ananthakumar, "Microwave accelerated synthesis of zinc oxide nanoplates and their enhanced photocatalytic activity under UV and solar illuminations," *Applied Surface Science*, vol. 355, pp. 98–103, 2015.
- [12] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, "Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, Article ID 624520, 22 pages, 2012.
- [13] G.-C. Yi, C. Wang, and W. I. Park, "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 4, pp. S22–S34, 2005.
- [14] A. Umar, M. S. Akhtar, A. Al-Hajry, M. S. Al-Assiri, and N. Y. Almebad, "Hydrothermally grown ZnO nanoflowers for environmental remediation and clean energy applications," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 9, pp. 2407–2414, 2012.
- [15] H. Yuan, L. Zhang, M. Xu, and X. Du, "Effect of sol pH on microstructures, optical and magnetic properties of (Co,Fe)-codoped ZnO films synthesized by sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 651, pp. 571–577, 2015.
- [16] T. V. K. Karthik, M. L. Olvera, A. Maldonado, and V. Velumurugan, "Sensing properties of undoped and Pt-doped SnO₂ thin films deposited by chemical spray," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 37, pp. 143–150, 2015.

- [17] Y. Cai, X. Li, P. Sun et al., "Ordered ZnO nanorod array film driven by ultrasonic spray pyrolysis and its optical properties," *Materials Letters*, vol. 112, pp. 36–38, 2013.
- [18] T. Dedova, O. Volobujeva, J. Klauson, A. Mere, and M. Krunks, "ZnO nanorods via spray deposition of solutions containing zinc chloride and thiocarbamide," *Nanoscale Research Letters*, vol. 2, no. 8, pp. 391–396, 2007.
- [19] M. T. Htay, Y. Tani, Y. Hashimoto, and K. Ito, "Synthesis of optical quality ZnO nanowires utilizing ultrasonic spray pyrolysis," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 20, supplement 1, pp. 341–345, 2009.
- [20] K. S. Ranjith, R. Geethu, K. P. Vijayakumar, and R. T. Rajendrakumar, "Control of interconnected ZnO nanowires to vertically aligned ZnO nanorod arrays by tailoring the underlying spray deposited ZnO seed layer," *Materials Research Bulletin*, vol. 60, pp. 584–588, 2014.
- [21] M. Bizarro, J. C. Alonso, and A. Ortiz, "The effect of the process conditions on the synthesis of zirconium-aluminum oxide thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 11, pp. F179–F184, 2005.
- [22] M. R. Fadavieslam, N. Shahtahmasebi, M. Rezaee-Roknabadi, and M. M. Bagheri-Mohagheghi, "Effect of deposition conditions on the physical properties of Sn xSy thin films prepared by the spray pyrolysis technique," *Journal of Semiconductors*, vol. 32, no. 11, Article ID 113002, 2011.
- [23] E. Kärber, T. Raadik, T. Dedova et al., "Photoluminescence of spray pyrolysis deposited ZnO nanorods," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, article 359, 2011.
- [24] B. A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, and J. C. Bernède, "Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 10, pp. 1381–1392, 2006.
- [25] E. Arca, K. Fleischer, and I. V. Shvets, "Influence of the precursors and chemical composition of the solution on the properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 50, pp. 21074–21081, 2009.
- [26] S. B. Weber, H. L. Lein, T. Grande, and M.-A. Einarsrud, "Influence of the precursor solution chemistry on the deposition of thick coatings by spray pyrolysis," *Surface and Coatings Technology*, vol. 221, pp. 53–58, 2013.
- [27] M. Tomakin, "Structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO microrods obtained by spray pyrolysis method using different solvents," *Superlattices and Microstructures*, vol. 51, no. 3, pp. 372–380, 2012.
- [28] R. Suresh, V. Ponnuswamy, and R. Mariappan, "Effect of solvent and substrate temperature on morphology of cerium oxide thin films by simple nebuliser spray pyrolysis technique," *Materials Technology*, vol. 30, no. 1, pp. 12–22, 2015.
- [29] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduño-Wilches, J. C. Alonso, and A. Ortiz, "Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties," *Catalysis Today*, vol. 166, no. 1, pp. 129–134, 2011.
- [30] C. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford, UK, 3rd edition, 1980.
- [31] B. C. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass, USA, 2nd edition, 1978.
- [32] N. Lehraki, M. S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, and M. Poulain, "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: influence of precursor solution properties," *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 5, pp. 1283–1287, 2012.
- [33] A. Smith and R. Rodriguez-Clemente, "Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl," *Thin Solid Films*, vol. 345, no. 2, pp. 192–196, 1999.
- [34] B. İközler and S. M. Peker, "Effect of the seed layer thickness on the stability of ZnO nanorod arrays," *Thin Solid Films*, vol. 558, pp. 149–159, 2014.
- [35] S. C. Choi and S. H. Sohn, "Effects of a seed layer and Sn ion modification on the ZnO nanorods in dye-sensitized solar cells," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 602, no. 1, pp. 72–80, 2014.
- [36] N. Guo, X. Q. Wei, R. R. Zhao, and X. J. Xu, "Preparation and optical properties of Mg-doped ZnO nanorods," *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 400–404, 2014.
- [37] C. Li, G. Fang, J. Li, L. Ai, B. Dong, and X. Zhao, "Effect of seed layer on structural properties of ZnO nanorod arrays grown by vapor-phase transport," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 4, pp. 990–995, 2008.
- [38] M. Wang, C. Xing, K. Cao, L. Meng, and J. Liu, "Alignment-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 7, pp. 808–817, 2014.
- [39] V. Khranovskyy, T. Ekblad, R. Yakimova, and L. Hultman, "Surface morphology effects on the light-controlled wettability of ZnO nanostructures," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 20, pp. 8146–8152, 2012.
- [40] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, and D. Zhu, "Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO nanorod films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 1, pp. 62–63, 2004.
- [41] R.-D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 10, pp. 1984–1990, 2001.
- [42] C. Chen, J. Liu, P. Liu, and B. Yu, "Investigation of photocatalytic degradation of methyl orange by using nano-sized ZnO catalysts," *Advances in Chemical Engineering and Science*, vol. 1, no. 1, pp. 9–14, 2011.
- [43] J. Kaur, S. Bansal, and S. Singhal, "Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 416, pp. 33–38, 2013.
- [44] C. Ye, Y. Bando, G. Shen, and D. Golberg, "Thickness-dependent photocatalytic performance of ZnO nanoplatelets," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 31, pp. 15146–15151, 2006.
- [45] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, and S. C. Tsang, "Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 35, pp. 12540–12541, 2009.
- [46] J. Hynek, V. Kalousek, R. Žouželka et al., "High photocatalytic activity of transparent films composed of zno nanosheets," *Langmuir*, vol. 30, no. 1, pp. 380–386, 2014.



Hindawi

Submit your manuscripts at
<http://www.hindawi.com>

