



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Fabricación de nanopartículas bimetálicas Au-Pd soportadas en películas delgadas de ZnO para degradación fotocatalítica**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. Josafat Alonso Segura Zavala

TUTOR

Dra. Citlali Sánchez Aké  
ICAT-UNAM

Ciudad Universitaria, agosto de 2023



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.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

Fabricación de nanopartículas bimetálicas Au-Pd soportadas en  
películas delgadas de ZnO para degradación fotocatalítica

**T E S I S PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

M. en C. Josafat Alonso Segura Zavala

TUTOR  
Dra. Citlali Sánchez Aké  
ICAT-UNAM



Ciudad de México, agosto 2023

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que me otorgaron para realizar los estudios de doctorado (No. De CVU: 580169).

A los proyectos: CONACYT-CB-2017-2018-A1-S-23112 y PAPIIT IN103621.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), por permitirme utilizar sus instalaciones para el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A mi tutora la Dra. Citlali Sánchez Aké, por la ayuda brindada para este trabajo de investigación. Por la aceptación en su grupo de trabajo y por la guía en este mundo de la fotofísica. Siempre estaré agradecido.

A los miembros de mi comité tutor. A la Dra. América Vázquez Olmos y al Dr. Alfonso García Márquez, por el apoyo, los consejos y el seguimiento de mis avances durante la investigación.

A mis sinodales: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, Dra. Margarita Rivera Hernández, Dra. María del Rocío Redón de la Fuente, Dr. Jaime Santoyo Salazar, Dr. Alfonso Ramón García Márquez, por el tiempo que dedicaron a revisar mi trabajo de tesis y por la retroalimentación.

A la Dra. Osmar Depablos Rivera, por la enseñanza, el apoyo y los consejos para la publicación del artículo de investigación.

Al Dr. Tupak García Fernández por la confianza, la enseñanza y por siempre estar al pendiente de mí.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, por el apoyo recibido dentro de su laboratorio.

Y, por último, agradezco a todos aquellos amigos dentro del laboratorio, por las pláticas, el apoyo y las risas.

## **Dedicatoria**

A Susy, por ser esa compañera fiel, en este camino, por las locuras, por las cosas hermosas que hemos construido. Por ser quien más escuchaba de mi trabajo, por el amor y por compartir esta vida conmigo. Gracias

A mis padres: quienes me han guiado con amor y sabiduría a lo largo de mi vida. Gracias

Y a ti que pronto llegarás a nuestras vidas.

Jurado asignado

**Presidente:** Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

**Vocal:** Dra. Margarita Rivera Hernández

**Vocal:** Dra. María del Rocío Redón de la Fuente

**Vocal:** Dr. Jaime Santoyo Salazar

**Serretario:** Dr. Alfonso Ramón García Márquez

**Lugar donde se llevo a cabo el trabajo:** Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT).

**Artículo científico:** “Pulsed laser-induced dewetting to fabricate Au-Pd nanoparticles supported on ZnO films and its application for the photocatalytic degradation of indigo carmine”. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139884>

**Congreso:** 41st Colloquium Spectroscopicum Internationale” (CSI XLI) and 1st Latin-American Meeting on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (I LAMLIBS). 9-14 Junio 2019.

## Índice

|  |           |
|--|-----------|
| AGRADECIMIENTOS.....   | 3         |
| <b>RESUMEN .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN .....</b>  | <b>10</b> |
| DESCRIPCIÓN DE LA TESIS .....  | 16        |
| <b>OBJETIVOS.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>HIPÓTESIS .....</b>   | <b>19</b> |
| <b>CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO .....</b>   | <b>20</b> |
| 1.1 FOTOCATÁLISIS .....  | 20        |
| 1.1.1 <i>Fotocatálisis heterogenea</i> .....   | 23        |
| 1.1.2 <i>Fotocatalizadores soportados</i> .....  | 24        |
| 1.1.3 <i>Cinética de reacción</i> .....  | 27        |
| 1.2. PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ZINC (ZNO).....  | 34        |
| 1.2.1 <i>Métodos para mejorar la eficiencia de ZnO en el proceso fotocatalítico</i> .....                                    | 36        |
| 1.3 MODIFICACIÓN DE SEMICONDUCTORES CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS .....   | 37        |
| 1.4 NANOPARTÍCULAS DE ORO (Au) .....   | 38        |
| 1.5 NANOPARTÍCULAS DE PALADIO (Pd).....  | 41        |
| 1.6 RESONANCIA SUPERFICIAL DE PLASMÓN LOCALIZADO (LSPR) .....  | 43        |
| 1.7 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS.....  | 46        |
| 1.7.1 <i>Método de síntesis de fotocatalizadores soportados</i> .....  | 49        |
| 1.7.2 <i>Formación de nanopartículas por irradiación láser</i> .....   | 51        |
| 1.8 RÉGIMEN DE FUSIÓN: DEWETTING.....  | 52        |
| 1.9 MOLÉCULAS POR DEGRADAR .....   | 54        |
| 1.10 CIPROFLOXACINO .....  | 54        |
| 1.11 ÍNDIGO CARMÍN.....  | 57        |
| <b>CAPÍTULO 2.....</b>   | <b>60</b> |
| 2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....  | 60        |
| 2.2 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS PARA DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS .....   | 61        |
| 2.3 DEPÓSITO DE ZNO POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA DE RADIOFRECUENCIA (RF SPUTTERING) PARA CRECIMIENTO DE PELÍCULA DELGADA ..... | 61        |
| 2.4 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS (Au, Pd) POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA CON CORRIENTE CONTINUA (DC) .....           | 63        |
| 2.5 TRANSFORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS A NANOPARTÍCULAS .....  | 65        |
| 2.6 DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA LASER .....  | 67        |
| 2.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS .....  | 68        |
| 2.7.1 <i>Espectroscopia UV-Vis</i> .....   | 68        |
| 2.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....   | 71        |
| 2.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE PELÍCULAS DELGADAS (XRD).....   | 73        |
| 2.10 LEY DE VEGARD .....   | 75        |
| 2.11 PERFILOMETRÍA.....  | 76        |
| 2.12 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) .....   | 76        |
| 2.13 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....  | 77        |
| <b>CAPITULO 3.....</b>   | <b>81</b> |
| 3.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....  | 81        |
| 3.2 PELÍCULA DELGADA DE ZNO.....   | 81        |
| 3.3 PELÍCULAS DELGADAS MONOMETÁLICAS (Au, Pd) .....  | 86        |
| 3.6 PELÍCULAS DELGADAS BIMETÁLICAS Au-Pd.....  | 94        |
| 3.7 IRRADIACIÓN DE PELÍCULAS MONO Y BIMETÁLICAS CON UN PULSO DE 13MJ .....   | 98        |
| 3.8 CARACTERIZACIÓN SEM DE LAS MUESTRAS IRRADIADAS. ....   | 100       |
| 3.9 CARACTERIZACIÓN XRD .....  | 106       |

|   |            |
|---|------------|
| 3.10 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.....                                  | 110        |
| 3.10.1 <i>Ciprofloxacino</i> .....                                    | 111        |
| 3.10.2 <i>Índigo carmín</i> .....                                     | 112        |
| <b>CONCLUSIONES .....</b>   | <b>122</b> |
| TRABAJO A FUTURO .....  | 124        |
| <b>ANEXOS .....</b>   | <b>125</b> |
| <b>ANEXO A.    PARAMETROS DE LOS MATERIALES FOTOCATALÍTICOS .....</b> | <b>125</b> |
| <b>ANEXO B.    EQUIPO EMPLEADO PARA <i>SPUTTERING</i> .....</b>       | <b>126</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>   | <b>127</b> |



## Resumen

En este trabajo de tesis se presenta la fabricación y evaluación de la actividad de fotocatalizadores soportados sobre sustratos sólidos, decorados con nanopartículas bimetálicas. Para ello, se utilizaron los siguientes materiales: óxido de Zinc (ZnO), como semiconductor y los metales: oro (Au), paladio (Pd) y la combinación de ambos (Au-Pd). Todos los materiales se obtuvieron inicialmente en forma de película delgada mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering), en tres capas depositadas secuencialmente sobre un sustrato de vidrio, (una película de ZnO, seguida de un depósito de una película de Au y finalmente una película de Pd). Se utilizó la irradiación láser con pulsos de nanosegundos para la formación de nanopartículas monometálicas y bimetálicas sobre una película delgada de ZnO. A diferencia de otros trabajos, utilizamos un solo pulso láser ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ), para formar las nanopartículas sobre una película delgada de ZnO, demostrando que esta técnica sirve para la fabricación de materiales fotocatalíticos. Se logró controlar la proporción relativa de los metales Au y Pd mediante la modificación de los espesores de las películas metálicas, los cuales oscilaban entre 13.7 nm para Au y 13 nm para Pd.

Los fotocatalizadores fueron caracterizados mediante espectrofotometría ultravioleta visible, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados mostraron que las nanopartículas están compuestas por una solución sólida de los metales y que, con las condiciones experimentales utilizadas, esta técnica es efectiva para producir nanopartículas de Au-Pd en solución sólida con un diámetro promedio entre 50 y 110 nm.

La evaluación de la actividad fotocatalítica se realizó mediante la degradación del colorante índigo carmín (IC), con una concentración de 2.5 mg/L, bajo luz en el rango visible. Los semiconductores con nanopartículas bimetálicas que tienen mayor cantidad de Pd muestran un mejor comportamiento degradando el colorante, que las que tienen nanopartículas monometálicas, y a su vez que la película de ZnO puro. Los semiconductores con nanopartículas bimetálicas que contienen mayor

cantidad de Pd lograron una degradación del 99 % del colorante mientras que la película de ZnO alcanzó solo el 32 %.

## Introducción

La contaminación del agua representa una seria amenaza ambiental que afecta negativamente a ríos, lagos, océanos y mantos acuíferos, teniendo consecuencias graves para la salud humana y el medio ambiente. Esta problemática surge de diversas fuentes tales como el desecho de aguas residuales sin tratamiento, la liberación de productos químicos y desechos industriales, el uso excesivo de fertilizantes, pesticidas, derrames de petróleo y combustibles, la acumulación de basura, los plásticos en los océanos y la erosión del suelo[1]. Los impactos de esta contaminación son devastadores afectando la vida acuática, la calidad del agua potable, la biodiversidad y la salud humana, ocasionando la muerte de peces y otras formas de vida acuática, propagando enfermedades transmitidas por el agua y dañando los ecosistemas acuáticos. Para abordar este problema, se requiere una acción coordinada a nivel mundial, nacional y local. Es esencial mejorar la gestión de aguas residuales, establecer regulaciones más estrictas sobre la descarga de productos químicos y desechos industriales, promover prácticas agrícolas sostenibles y concientizar a la población sobre la importancia de proteger los recursos hídricos[2].

En la actualidad, se han identificado aproximadamente 700 sustancias tóxicas o dañinas para la salud, incluidos sus productos de transformación (o metabolitos) en aguas superficiales y subterráneas[3]. Entre los contaminantes más preocupantes se encuentran los llamados “*Contaminantes Emergentes*” (EPs, por sus siglas en inglés) que no están regulados y que hasta hace unas décadas eran desconocidos o no identificados. Los EPs más comunes incluyen productos de cuidado personal, los fármacos, los disruptores endócrinos, las hormonas, los pesticidas, los colorantes y aditivos industriales[4]. Estos contaminantes emergentes se encuentran en concentraciones bajas, del orden de  $\mu\text{g L}^{-1}$  o incluso  $\text{ng L}^{-1}$ , pero su persistencia en el medio ambiente con fenómenos de bioacumulación o toxicidad sinérgica son preocupantes[5, 6].

Dentro de los contaminantes emergentes, los colorantes orgánicos, que generalmente provienen de la industria textil, descargan sus residuos en sistemas acuáticos; lo que representa una serie amenaza. Estos residuos contienen

sustancias tóxicas y cancerígenas para los seres humanos como para los animales. Un ejemplo es el índigo carmín (IC), un colorante azul utilizado en la industria textil para teñir mezclilla, y en la industria alimentaria, para obtener un color azul o violeta en productos como dulces y helados. El IC es tóxico y puede causar irritaciones en la piel y los ojos, además de ser cancerígeno[7]. Los límites máximos permitidos de este colorante en alimentos es de 30 mg/kg para tortillas de maíz, hasta 1000 mg/kg para leche saborizada según el acuerdo que determina los aditivos y coadyuvantes en alimentos y bebidas del Diario Oficial de la Federación[8].

La lucha contra la contaminación del agua es un desafío global que requiere la participación de gobiernos, industrias y ciudadanos. Es fundamental implementar medidas preventivas y correctivas, así como promover la investigación y la adopción de prácticas sostenibles en todos los sectores para proteger uno de los recursos más vitales de nuestro planeta: el agua.

Para ello se han estudiado diferentes procesos para la eliminación de compuestos emergentes del agua contaminada, como coagulación / floculación[9], tratamientos biológicos[10], adsorción[11], y proceso de membrana[12]. Debido a que estos tratamientos convencionales no son efectivos para eliminar completamente los contaminantes, en los últimos años, existe una necesidad urgente de desarrollar procesos eficientes, limpios y económicos para tratar el agua y las aguas residuales que contienen contaminantes. Para este propósito, el tratamiento fotocatalítico se ha convertido en un campo atractivo debido a su gran potencial para la purificación ambiental[13].

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)[14], la fotocatalisis se refiere al cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación mediante la exposición a radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de un fotocatalizador. Se han investigado diversos semiconductores en reacciones fotocatalíticas, y dentro de ellos, el óxido de zinc (ZnO) ha destacado por su capacidad notable de oxidación y sus sobresalientes fotocatalíticas[14]. Además, la principal ventaja de ZnO sobre otros semiconductores comúnmente

utilizados es que absorbe una fracción del espectro solar más grande que por ejemplo el  $\text{TiO}_2$ [15]. Sin embargo, el ZnO exhibe una rápida recombinación de portadores de carga fotogenerados debido a su ancho de banda (3.3 eV)[16]. Para utilizar el catalizador de ZnO con luz visible, se tiene que modificar[17]. Existen diversos métodos para reducir la recombinación de pares de electrón-hueco fotogenerados y mejorar la eficiencia del ZnO con la irradiación solar. Estas estrategias incluyen el dopaje con elementos metálicos y no metálicos[18], el acoplamiento de ZnO con otros semiconductores[19], así como la unión de ZnO con materiales de carbono[20] y el depósito de metales sobre este semiconductor[21]. El depósito de metales nobles como el oro[22], platino[23], plata[24] y paladio[25] sobre óxidos semiconductores puede actuar como cavidad para el electrón fotogenerado y así alargar el tiempo de vida de los pares de electrón-hueco[26]. Además, los metales nobles, como el Au o la Ag, tienen la capacidad de absorber la luz visible debido a la existencia de resonancia de plasmón superficial[27], por lo que podría conferir a ZnO la capacidad de trabajar bajo luz visible. Otra modificación consiste en la incorporación de un segundo metal, ya que esto puede generar efectos sinérgicos que modifican la reactividad de las nanopartículas mejorando su actividad fotocatalítica[28].

La adición de nanopartículas mono y bimetalicas sobre semiconductores se hace con el fin de proporcionar funcionalidades mejoradas y por lo tanto lograr un mejor desempeño de los fotocatalizadores. Las propiedades ópticas lineales y no lineales de las nanopartículas metálicas las hacen atractivas para diferentes áreas de aplicación como la catálisis, la fotónica, la plasmónica, etc.[29]. Generalmente los estudios de fotodegradación se han hecho con polvos en disoluciones acuosas, pero estos son difíciles de recuperar, separar y reutilizar, requiriendo de procesos posteriores para poder retirarlo del medio una vez que la degradación se completa. Para superar este problema la investigación se ha llevado hacia la síntesis de fotocatalizadores con soportes rígidos[30].

Considerando las circunstancias mencionadas anteriormente, esta investigación se enfoca en la síntesis de un fotocatalizador de ZnO como material para su uso en la fotodegradación. Para ello, se utilizó la decoración con nanopartículas tanto monometálicas como bimetálicas de Au y Pd, utilizando como soporte un vidrio. Se llevaron a cabo ajustes en parámetros clave, como la concentración de los metales y los espesores de las películas delgadas de ZnO, dando lugar a una serie de muestras. Adicionalmente se investigaron sus propiedades morfológicas y ópticas de estas combinaciones, con el objetivo de determinar cuál presentaría el mejor desempeño en aplicaciones de fotocatálisis.

Existen diversas técnicas para la síntesis de nanopartículas metálicas que incluyen la reducción química[31], el método sol-gel[32], la litografía de microestructuras con dimensiones nanométricas[33], y la fabricación de nanopartículas utilizando irradiación láser[34] entre otras. La irradiación por láser pulsado de películas metálicas delgadas es una alternativa para producir nanopartículas de metal de alta pureza sobre sustratos sólidos[34-36]. La radiación láser absorbida aumenta la temperatura de la película hasta que se funde, luego la película fundida tiende a formar nano gotas debido a un mecanismo de autoensamblaje conocido como *dewetting*. Una vez que finaliza el pulso láser, las gotas se enfrían y solidifican formando nanopartículas. Este método no requiere el uso de sustancias químicas para formar las nanopartículas, ni un proceso adicional para su estabilización, por lo que es adecuado para fabricar nanopartículas sobre sustratos.

La irradiación con láser pulsado también se ha aplicado para la formación de nanopartículas bimetálicas[37]. Las nanopartículas bimetálicas tienen propiedades mejoradas en comparación con las nanopartículas de un solo metal, ya que, al combinar propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas, magnéticas y mecánicas, se obtiene un material para aplicaciones específicas. Un ejemplo es la combinación de un metal que muestra una banda de absorción en longitudes de onda visibles (Ag, Au) y un segundo metal con propiedades catalíticas (Pt, Pd, Rh)[38]. Este tipo de combinación promovería la respuesta plasmónica y una fuerte adsorción molecular dando como resultado un catalizador que aprovecha las propiedades

ópticas y plasmónicas de las nanopartículas metálicas para mejorar reacciones químicas (catalizador plasmónico). Una aplicación directa de este tipo de nanopartículas bimetálicas con materiales semiconductores es la descomposición de moléculas orgánicas en agua mediante fotocatalisis. El rendimiento fotocatalítico de las nanopartículas bimetálicas depende de su estructura (aleación, núcleo-carcasa o fases segregadas), morfología, composición, tamaño y posición en el semiconductor. Todos estos factores a su vez dependen del método de fabricación de las nanopartículas[39] y de la técnica utilizada para su deposición sobre el semiconductor. Para producir las nanopartículas directamente sobre películas delgadas, se deben optimizar los parámetros experimentales apropiados (como la densidad de energía, la longitud de onda de los pulsos láser y el número de pulsos) según la composición y el grosor de la película sobre la que se colocan. Esto se debe a que la difusión del calor y los gradientes de temperatura dependen del espesor del material debajo del metal y de sus propiedades termodinámicas.

En este trabajo, se empleó la irradiación láser de nanosegundos en películas delgadas metálicas para formar nanopartículas bimetálicas sobre una película delgada de ZnO. Aunque hay investigaciones previas sobre la formación de nanopartículas mediante esta técnica la mayoría de ellos utilizan materiales en bulto como sustratos[34-37, 40]. Sin embargo, para la degradación de contaminantes mediante fotocatalisis, se requiere de la presencia del semiconductor. La pregunta por responder es: ¿la irradiación láser es capaz de formar nanopartículas bimetálicas sobre semiconductores en película delgada aptas para su uso en fotocatalisis?

Existen diversos métodos para eliminar la contaminación del agua, entre los cuales se incluyen la adsorción, la biodegradación, la electroquímica y la separación por membrana. La fotocatalisis se presenta como una técnica avanzada de purificación que ofrece ventajas en comparación con estas técnicas de tratamiento de agua. Estas ventajas abarcan la eficiencia en la degradación de contaminantes al generar radicales libres capaces de degradar distintos contaminantes orgánicos. Además, se destaca la ausencia de subproductos tóxicos, ya que en ocasiones la fotocatalisis

tiende a generar subproductos menos perjudiciales e incluso descomponer por completo los contaminantes en compuestos no tóxicos. Es relevante mencionar que la fotocatalisis requiere una cantidad reducida de productos químicos lo que conlleva a la reducción de costos y a una exposición mínima a sustancias químicas. Adicionalmente, este proceso se considera sostenible y renovable, dado que emplea la energía solar como fuente de activación y no depender de fuentes de energía no renovable, entre otras ventajas.

Para llevar a cabo la degradación fotocatalítica se seleccionaron dos moléculas: ciprofloxacino e índigo carmín. El ciprofloxacino es un antibiótico, ampliamente utilizado tanto en el tratamiento de infecciones humanas como en el ámbito de la veterinaria para el ganado y la acuicultura. En esta última se utiliza para tratar infecciones bacterianas, lo que ayuda a controlar brotes de enfermedades en criaderos y granjas acuícolas. La presencia recurrente de ciprofloxacino en afluentes de agua ha sido detectada debido a su uso extendido[41, 42]. Por otro lado, el índigo carmín es un colorante ampliamente utilizado en la industria textil para teñir prendas de mezclilla. Los residuos suelen ser liberados en los cursos de agua. La exposición a este colorante puede provocar irritación en el tracto respiratorio, la piel y los ojos, además de causar toxicidad aguda[43, 44]. Debido a su relevancia como contaminantes significativos, la búsqueda de métodos para su degradación resulta crucial.



## **Descripción de la tesis**

En este trabajo, se emplearon métodos como el sputtering para producir películas delgadas tanto de un óxido semiconductor y películas delgadas metálicas, así como el método de ablación laser. El objetivo principal fue desarrollar fotocatalizadores soportados sobre sustratos sólidos. Los materiales seleccionados incluyeron ZnO como semiconductor, así como Au y Pd para la formación de nanopartículas monometálicas y bimetálicas.

### Capítulo 1: Introducción a la fotocatálisis y preparación de nanopartículas

En este capítulo, se introduce el concepto de fotocatálisis y se exploran los factores que influyen en la funcionalidad de un semiconductor como fotocatalizador. Se detallan las propiedades del ZnO y se presenta una explicación de los metales (Au y Pd) utilizados en la síntesis de las nanopartículas mediante irradiación láser.

### Capítulo 2: Diseño y metodología de fabricación

En el segundo capítulo, se describe la metodología empleada tanto en el diseño del fotocatalizador como en la realización de las pruebas de fotocatálisis. Se explica el proceso de depósito de películas delgadas de ZnO y de los metales Au y Pd. Así como el método de fabricación de nanopartículas mediante irradiación láser. Se presentan las características de los equipos utilizados para la caracterización estructural, morfológica, cristalina, óptica, así como aquellos empleados en la evaluación fotocatalítica.

### Capítulo 3: Resultados y discusión

El tercer capítulo, tiene como propósito presentar los resultados obtenidos a partir de las diversas caracterizaciones y las pruebas fotocatalíticas realizadas. Se describe el depósito de las películas de ZnO, la obtención de las películas monometálicas y bimetálicas, así como la transformación de las películas en nanopartículas mediante irradiación laser. Finalmente, se evalúa el rendimiento de los fotocatalizadores en la degradación fotocatalítica.

Finalmente, se exponen las conclusiones del estudio, abordando aspectos clave como la fabricación de los fotocatalizadores, las energías empleadas y el rendimiento obtenido en la degradación de la molécula objeto de estudio. Además, se identifica el fotocatalizador más eficaz y se detallan las condiciones óptimas utilizadas durante el proceso. Estas conclusiones reflejan una comprensión más profunda de como los diferentes factores influyeron en la eficiencia de los fotocatalizadores, destacando la energía utilizada y la selección de materiales para lograr resultados óptimos en la degradación de la molécula analizada.

## Objetivos

### Objetivo General

Obtener fotocatalizadores en forma de películas delgadas de ZnO decoradas con nanopartículas bimetálicas Au-Pd soportados sobre sustratos sólidos, para mejorar el rendimiento fotocatalítico del ZnO durante la degradación de Índigo Carmín (IC) bajo irradiación con luz solar simulada variando la proporción relativa de Au y Pd sobre la película de ZnO

### Objetivos Particulares

- Obtener fotocatalizadores de ZnO decorados con nanopartículas metálicas y bimetálicas, soportados sobre sustratos sólidos por métodos físicos.
- Establecer una metodología para garantizar la reproducibilidad de las películas delgadas de ZnO, Au y Pd con las que se producirán las nanopartículas.
- Establecer las condiciones de irradiación láser para obtener nanopartículas metálicas y bimetálicas de tamaño y proporción de metales controlados minimizando el daño a la película de ZnO.
- Conocer las características ópticas y morfológicas de los materiales producidos. Medir la absorbancia de las películas de ZnO, así como la de las nanopartículas metálicas y bimetálicas; medir el diámetro de las nanopartículas metálicas y determinar su estructura cristalina.
- Evaluar el efecto fotocatalítico de los materiales producidos mediante la degradación de un tinte orgánico (índigo carmin), bajo irradiación con luz solar simulada, utilizando muestras con diferente concentración relativa de los metales.

## Hipótesis

Al emplear el método de síntesis propuesto para producir nanopartículas bimetálicas en solución sólida, con variaciones controladas en el grosor de las capas iniciales de los metales Au y Pd, se logrará una distribución óptima de estos metales en las nanopartículas resultantes. Como resultado, se espera que estas nanopartículas bimetálicas exhiban una mayor eficiencia en la mejora fotocatalítica sobre una película semiconductor como ZnO, debido a la formación de interacciones mejoradas entre los electrones y efectos ópticos promovidos por la combinación de propiedades plasmónicas y catalíticas de los metales.

## Capítulo 1: Marco teórico

En este capítulo se describe el fenómeno de fotocatalisis, las propiedades del ZnO, aspectos de algunos fotocatalizadores, así como de los metales Au y Pd y la formación de nanopartículas metálicas por irradiación láser.

### 1.1 Fotocatálisis

La IUPAC define la fotocatalisis como “la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él, radiación luminosa de un determinado contenido energético”[14]. Para entenderlo de otro modo podemos decir que la fotocatalisis es una reacción química que transforma la energía lumínica en energía química sobre la superficie de un semiconductor que actúa como catalizador.

Los semiconductores que se utilizan para fotocatalisis son sólidos que generalmente son óxidos o calcogenuros donde los átomos constituyen una red tridimensional. Existen distintos semiconductores que son fotosensibles, esto significa que su activación es por fotones. Los semiconductores son sólidos que no pueden conducir corriente eléctrica a 0 K, ya que sus niveles de energía de la banda de valencia (BV) están completamente llenos mientras que los de la banda de conducción (BC) están completamente vacíos. Dado que la brecha de energía entre la BV y la de BC es relativamente pequeña, al aumentar la temperatura, el suministro de electrones a la BC se incrementa exponencialmente, ya que la energía térmica libera a un número cada vez mayor de electrones, haciendo que estos estén disponibles para la conducción.

Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina “Band gap”, banda prohibida o ancho de banda óptico (para más detalle ver Anexo A).

Los semiconductores han sido elementos clave para el desarrollo de nuevos dispositivos fotocatalíticos. El estudio de los procesos fotocatalíticos mediante el empleo de semiconductores ha permitido darse cuenta que no cualquier semiconductor se puede utilizar para este fin, los criterios para la selección de un material adecuado son: su energía de la brecha prohibida debe caer dentro del intervalo de luz visible-UV, debe poseer eficiencia en la absorción de luz, una alta movilidad de portadores de carga, resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y un potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica[45].

La capacidad de oxido-reducción de un material se mide mediante el potencial redox. El potencial redox, es una medida electrónica en milivoltios (mV) de la capacidad de una sustancia química para oxidar o reducir a otra sustancia. Para determinar el potencial electroquímico, se utilizan las tablas de potenciales estándar de reducción. Estos potenciales de reducción vienen dados en relación a un electrodo estándar de hidrógeno[46]. En la figura 1 se observan los potenciales de oxidación-reducción para diferentes semiconductores. Estos datos sirven para la selección de fotocatalizadores con un adecuado potencial redox de la banda de valencia, siendo suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. La foto-activación de los semiconductores debe estar en el intervalo de luz visible-UV lo que significa que el valor de Banda prohibida ( $E_g$ ) para semiconductores se encuentra en el intervalo de:  $0 \text{ eV} < E_g < 4 \text{ eV}$ [47]. Para que de este modo se pueda aprovechara la luz solar.

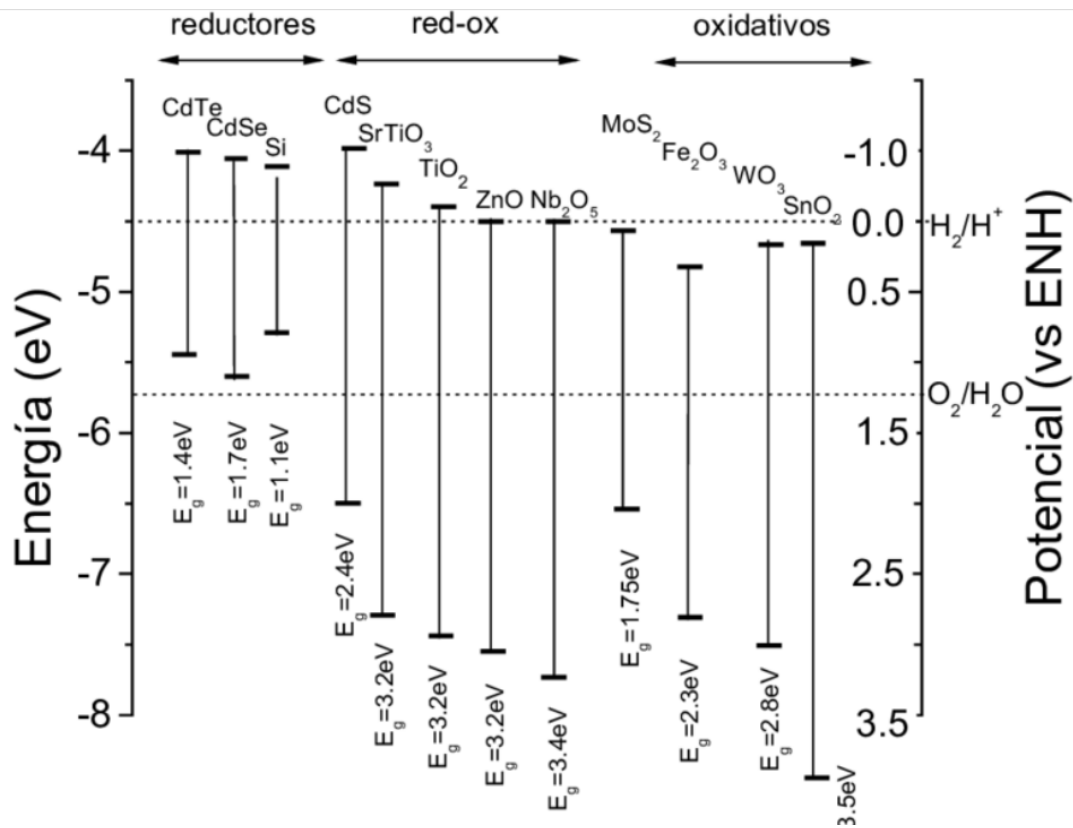


Figura 1. Posición relativa de las bandas de conducción y de valencia de semiconductores [48].

En la Figura 1, se muestra el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para diferentes semiconductores. Éstos se expresan en eV (izquierda), y en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH), (derecho). Se muestran los potenciales redox de los pares ( $H^+/H_2$ ) y ( $O_2/H_2O$ ) respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Los semiconductores cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea de  $H^+/H_2$  son capaces de reducir el agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea de  $O_2/H_2O$  pueden oxidarla.

Estos semiconductores se dividen en tres grupos:

- Reductores: Pueden producir la reducción del agua y generar  $H_2$ , su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla.
- Redox: Pueden oxidar y reducir el agua.
- Oxidativos: Pueden producir la oxidación del agua y generar  $O_2$ , debido a que su banda de valencia está localizada en un potencial energético

suficientemente negativo, el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua[48].

Para un semiconductor de tipo “n” el potencial de banda plana se refiere a una situación especial en la que las bandas están alineadas de manera que no hay una caída de potencial en la región espacial, y esto tiene implicaciones en la conductividad y el comportamiento electrónico del material[49].

Algunos aspectos que tomar en cuenta sobre los fotocatalizadores son: adsorción y fotólisis. El porcentaje de adsorción de la molécula a descomponer debe de ser evaluado para poder tener una buena práctica de fotocatalisis, éste depende del tipo de molécula, del fotocatalizador y del soporte. Para determinarlo se coloca el fotocatalizador junto con la disolución que contiene la molécula a degradar y es agitada en la oscuridad para permitir el equilibrio de adsorción-desorción. El otro aspecto, la fotólisis, es una fotodescomposición, por la absorción de la luz, de la molécula a descomponer, pero sin la adición del fotocatalizador. Esto también es importante para poder conocer la estabilidad de la molécula y evaluar correctamente la actividad fotocatalítica del semiconductor[50, 51].

### **1.1.1 Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatalisis heterogénea, se lleva a cabo cuando un material sólido (semiconductor), está en contacto con un electrolito el cual contiene un par redox, de este modo ocurre la transferencia de cargas en la interfase sólido-líquido (heterogénea). La fotocatalisis heterogénea es el método de oxidación más utilizado debido a que los semiconductores son económicos y pueden producir suficientes radicales para degradar distintos compuestos orgánicos. Al tener a los reactivos en una fase diferente al catalizador, es más fácil separarlos después de haber logrado la reacción[52].



La catálisis heterogénea se lleva a cabo en cinco pasos que son:

- Transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador
- Adsorción de los reactivos
- Reacción en la fase adsorbida
- Desorción de los productos
- Remoción de los productos de la interfase

### **1.1.2 Fotocatalizadores soportados**

En la fotocatalisis heterogénea generalmente los fotocatalizadores se usan en forma de polvo; esta metodología tiene un problema y es que se necesitan de otros procesos para poder recuperarlos. Una manera de facilitar el proceso es usar semiconductores soportados sobre sustratos que pueden ser removidos fácilmente. Una opción es hacerlo por medio de películas delgadas, las cuales se sabe que son de un material sólido de baja dimensión que van en una dirección, con un espesor menor de micras, el cual está sobre una superficie de vidrio (sustrato)[53]. De este modo, al tener fotocatalizadores soportados es más fácil poder recuperarlos y realizar diferentes ciclos de degradación.

Algunos aspectos que tomar en cuenta en los fotocatalizadores son: su morfología y tamaño, ya que pueden afectar la eficiencia del catalizador. Otro aspecto que tomar en cuenta son las especies químicas que pueden reaccionar en la superficie del fotocatalizador. Por esta razón existen diferentes estudios donde se obtienen morfologías diferentes con un mismo material, para poder identificar cuál de estas formas tiene mayor área superficial, mejorando su actividad fotocatalítica[54, 55].

En la Figura 2 se observa los cuatro pasos esenciales en la fase adsorbida en el mecanismo de fotocatalisis heterogénea en la superficie de un semiconductor:

1) generación de portadores de carga, 2) captura de portadores de carga, 3) recombinación y 4) degradación de compuestos orgánicos.

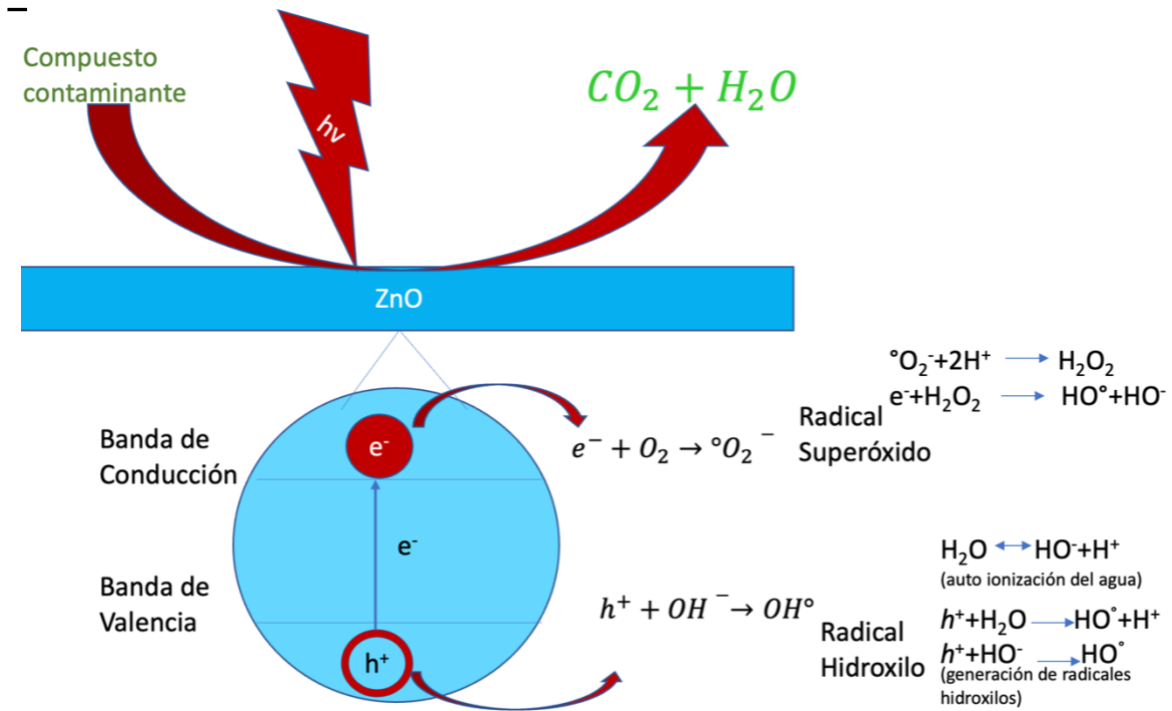
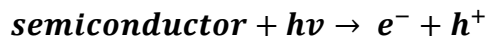


Figura 2. Representación esquemática de la fotocatalisis.

La fotocatalisis es un método de oxidación avanzada, que ocurre cuando un semiconductor ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO$ ,  $CeO_2$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ), absorbe fotones con energía igual o mayor a su ancho de banda prohibida, excitando así a los electrones ( $e^-$ ) que se encuentran en la BV los cuales se promueven a la BC, generando pares electrón-hueco. Los huecos ( $h^+$ ) foto-formados y los electrones promovidos pueden recombinarse y disipar su energía en forma de radiación electromagnética o calor, o migrar a la superficie del fotocatalizador para reaccionar con las moléculas adsorbidas (moléculas orgánicas). Así los huecos en la BV se comportarán como agentes oxidantes y los electrones en la BC como reductores[56].



Los huecos ( $h^+$ ) que logran moverse a la superficie reaccionan con las moléculas adsorbidas, en particular con las moléculas de agua ( $H_2O$ ) y los iones hidroxilo ( $HO^-$ ). Estos iones son producto de la autoionización del agua, que se muestra en la ecuación (1).



Los huecos formados presentan carga positiva y se combinan con electrones de la molécula de agua o a cualquier otro componente adsorbido en el catalizador, y con ello generar especies altamente reactivas (HO•).



Los radicales hidroxilo activados (•OH) actúan como agentes oxidantes fuertes.

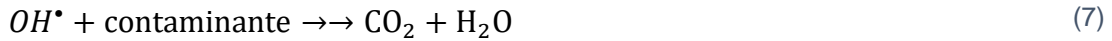
Los electrones promovidos hacia la banda de conducción del semiconductor reaccionan con las moléculas de oxígeno adsorbidas para producir el radical superóxido (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>).



Generalmente, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones. Por lo cual los radicales •O<sub>2</sub><sup>-</sup> pueden ser convertidos en peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y este a su vez puede reaccionar con los e<sup>-</sup> en la BC y generar nuevamente radicales HO•.



El último de los procesos que se consideran en este proceso es que los radicales  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$ , que son especies altamente reactivas, mineralizan a las moléculas contaminantes hasta obtener  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (proceso ideal).



La eficiencia de las reacciones fotocatalíticas depende de:

- a) la absorción de luz por el semiconductor
- b) la creación del par electrón-hueco
- c) la migración de los pares fotoproducidos hacia la superficie del catalizador
- d) la velocidad de recombinación de los pares hueco-electrón que se hayan fotoformado[57].

### 1.1.3 Cinética de reacción

Determinando la ecuación de velocidad de reacción podemos conocer el mecanismo de los procesos fotocatalíticos. La cinética es la encargada de estudiar la rapidez de las reacciones además de conocer los factores que influyen en ella, de modo que se han desarrollado varios modelos para formular ecuaciones de velocidad de reacción a las que se pueda ajustar los datos obtenidos en los ensayos cinéticos para obtener las constantes de las reacciones fotocatalíticas.

Con base en estos estudios se ha observado que la velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood[58].

- Las etapas básicas son 3 a través de las cuales se desarrolla el proceso de fotocatalisis.
- La adsorción de reactivos en la superficie del fotocatalizador.
- La reacción en la superficie del fotocatalizador.

- La adsorción de los productos.
- La superficie del sólido (catalizador) es ideal, la mayor parte de los sitios de adsorción son iguales. El mecanismo de adsorción es el mismo para todas las moléculas adsorbidas de un reactivo o de un producto.
- Se considera solamente la reacción entre especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

En la fotocatalisis existen dos casos en los que su cinética obedece una expresión de velocidad de primer orden.

- Cuando el proceso de difusión controla la reacción, es decir, las reacciones en la superficie y la consecuente desorción de productos ocurren tan rápido que la concentración en la superficie de moléculas adsorbidas es despreciable.
- Cuando la reacción en la superficie es la que controla el proceso, en el cual la adsorción en la superficie se mantiene en equilibrio durante la reacción y, entonces, la velocidad global de la reacción es la misma que la de la reacción en la superficie, la cual es la reacción de los electrones fotoexcitados y los huecos positivos con el sustrato adsorbido en la superficie del catalizador. Bajo estas condiciones, la isoterma de la adsorción obedece en un intervalo de concentraciones muy bajas, una adsorción del tipo Langmuir, en la que la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración del sustrato en el seno de la fase fluida.

El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood ha sido comúnmente empleado para la descripción de una reacción fotocatalítica, no existe una definición estricta de dicho mecanismo en las reacciones fotocatalíticas. Distintos trabajos indican que el mecanismo de una reacción fotocatalítica se da a través de un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood cuando una relación lineal recíproca es obtenida entre la velocidad de reacción y la concentración en la superficie del sustrato en la disolución[58]. La velocidad de reacción  $r$  para una reacción fotocatalítica:

$$r = \frac{kKC}{KC + 1} \quad (9)$$

Donde  $r$ , es la velocidad de reacción por gramo de catalizador,  $k$  es la constante real de reacción entre el sustrato adsorbido en la superficie con pares electrón-hueco,  $K$ , es la constante de equilibrio de adsorción y  $C$ , es la concentración del sustrato en el seno de la fase líquida al equilibrio.

La ecuación (9) se deriva del supuesto en el que la molécula a degradar es adsorbida por un fotocatalizador que obedece una isoterma de Langmuir y la adsorción se mantiene en equilibrio durante la reacción fotocatalítica, esto es, que la velocidad de adsorción de la molécula a degradar es mucho más rápida que la de la reacción con electrones y huecos. Esto se limita por la irradiancia, lo que indica que la fotocatálisis heterogénea que sigue un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood, también presenta una cinética de primer orden[59].

En catálisis heterogénea, para una reacción bimolecular es:



Por lo cual para la ecuación (10) se puede seguir el siguiente mecanismo:



Donde, X representa un sitio activo en la superficie del catalizador. En la etapa 1 de adsorción, la rapidez neta de adsorción es:

$$r_{neta} = r_{adsA} - r_{desA} \quad (14)$$

$$r_{adsA} = K_{ads} C_A \bar{C}_v \quad (15)$$

$$r_{desA} = K_{des}\bar{C}_A \quad (16)$$

Donde,  $r_{neta}$  es la rapidez total de adsorción,  $r_{ads}$  es la rapidez de adsorción,  $r_{des}$  es la rapidez de desorción,  $K_{ads}$  es la constante de adsorción,  $K_{des}$  es la constante de desorción,  $C_A$  es la concentración de reactivo A en la fase fluida,  $\bar{C}_v$  es la concentración de sitios vacíos en la superficie del catalizador y  $\bar{C}_A$  es la concentración de A adsorbido en la superficie del catalizador.

La ecuación (14) queda

$$r_{neta} = K_{ads}C_A\bar{C}_v - K_{des}\bar{C}_A \quad (17)$$

En equilibrio se tiene que  $r_{neta} = 0$ , por lo tanto  $r_{adsA} = r_{desA}$  por lo que queda:

$$K_{ads}C_A\bar{C}_v = K_{des}\bar{C}_A \quad (18)$$

Para los sitios de adsorción en una monocapa se entiende por  $\bar{C}_m$  en la concentración en la superficie:

$$\bar{C}_m = \bar{C}_v + \bar{C}_A \rightarrow \bar{C}_v = \bar{C}_m - \bar{C}_A \quad (19)$$

Sustituyendo la ecuación (19) en la ecuación (18):

$$K_{ads}C_A(\bar{C}_m - \bar{C}_A) = K_{des}\bar{C}_A \quad (20)$$

$$\frac{K_{ads}}{K_{des}}C_A(\bar{C}_m - \bar{C}_A) = \bar{C}_A \quad (21)$$

$$\frac{K_{ads}}{K_{des}}C_A(\bar{C}_m - \bar{C}_A) - \bar{C}_A = 0 \quad (22)$$

Despejando para  $\bar{C}_A$  se tiene:

$$\frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A \bar{C}_m = \bar{C}_A + \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A \bar{C}_A \quad (23)$$

$$\bar{C}_A = \frac{\frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A \bar{C}_m}{1 + \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A} \quad (24)$$

$$\frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_m} = \frac{\frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A}{1 + \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A} \quad (25)$$

Las constantes de velocidad de adsorción y desorción se relacionan con la constante de equilibrio termodinámica,  $k_A$ , la cual nos ayuda a entender si se tiene un cambio de productos o de reactivos en el equilibrio:

$$K_{des} = \frac{K_{ads}}{k_A} \rightarrow k_A = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (26)$$

La relación  $\frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_m}$  indica la fracción de superficie del catalizador cubierta con moléculas de A adsorbida y se presenta como:

$$\theta_A = \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_m} \quad (27)$$

Con referencia a Hermann[58], se considera que la adsorción del catalizador se describe satisfactoriamente por la isoterma de Langmuir, se sustituye la ecuación (26) y la ecuación (27) en la ecuación (25) y se obtiene:

$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (28)$$

Donde  $K_A$  es la constante de adsorción y representa el cociente de las constantes de adsorción y de desorción de A sobre el adsorbente y  $C_A$  representa la concentración en la fase líquida del reactivo.

Por lo tanto la velocidad de reacción puede describirse:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k * \theta_A \quad (29)$$



Donde  $r$  es la tasa de reacción, expresada en masa/ (volumen\*tiempo),  $k$  es la constante cinética de la reacción,  $C_A$  la concentración del reactivo A (masa del volumen) y  $\theta_A$  es la fracción de cobertura del catalizador por el contaminante por adsorción. Se sustituye la ecuación (28) en la ecuación (29) obteniendo:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k * \frac{K_A C_A}{1+K_A C_A} \quad (30)$$

Se resuelve la ecuación diferencial para obtener la expresión implícita

$$\frac{\ln \frac{C_{A0}}{C_A}}{C_{A0}-C_A} = -K + k * K * \frac{t}{C_{A0}-C_A} \quad (31)$$

Donde  $C_{A0}$  es la concentración inicial del reactivo A. Herrmann[60] propone que es adecuado simplificar la ecuación anterior para el caso en que  $K * C_A \ll 1$ , con lo que si  $C_A \ll 1 \times 10^{-3} M$  se tiene :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} \approx k * K * C_A = k_{app} * C_A \quad (32)$$

Donde  $k_{app}$  es la constante cinética de pseudo primer orden. Esta expresión al resolverse se obtiene el comportamiento de  $C_A$  con respecto al tiempo  $t$  (irradiancia UV constante y concentración inicial de contaminantes baja), se obtiene:

$$-\ln \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) = k_{app} * t \quad (33)$$

Se ha descrito la cinética de las reacciones fotocatalíticas con el modelo de Langmuir-Hinsheelwood impulsados por radiación radiación ultravioleta (UV) que es una forma de energía radiante, dependiendo de sus longitudes de onda se consideran: UVA (Ultravioleta A de onda larga la cual abarca una longitud de onda de 320-400 nm.) y UVB (Ultravioleta B de onda media que abarca una longitud de onda de 280-320 nm), las cuales podemos obtener de una lámpara o del sol. En

fotocatálisis se considera que cada electrón con  $h\nu > E_g$  incidente sobre una molécula de catalizador genera un par hueco electrón, debe considerarse relevante el usar la energía recibida a lo largo del tiempo de reacción como la variable de control y vincularla con la expresión de Langmuir-Hinshelwood[59].

## 1.2. Propiedades del óxido de zinc (ZnO)

El óxido de Zinc es un material ampliamente estudiado debido a que ha demostrado ser un material sobresaliente que tiene aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, electroquímica, en captación de energía y en sensores[61, 62]. El ZnO posee una banda prohibida ancha (3.3 eV), como se puede observar en la Figura 1, una energía de enlace alta, alta movilidad de electrones, estabilidad química y resistencia fotoquímica, además de no ser tóxico[63]. El ZnO es un material fotocatalítico eficiente y su actividad es comparada con la del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), debido a que en su superficie se llevan a cabo procesos de transferencia electrónica debido a las especies generadas o adsorbidas[64].

El ZnO es un semiconductor que exhibe un enlace mixto covalente-iónico, con hibridación  $sp^3$  y una disposición tetraédrica de sus enlaces. Como se muestra en la Figura 3, el ZnO tiene diferentes estructuras cristalinas, la cúbica tipo blenda de zinc y la hexagonal tipo wurzita, aunque también puede presentarse en cúbica tipo sal de roca, cuando se somete a presiones relativamente altas (10 Gpa)[65].

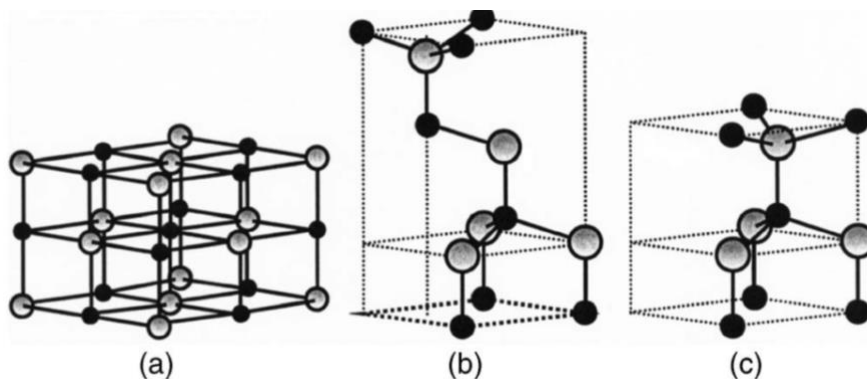


Figura 3 Estructuras cristalinas del ZnO: (a) cúbica (sal de roca), (b) blenda de zinc (cúbica), (c) wurzita (hexagonal). Las esferas negras representan a los átomos de O y las esferas de color gris representan a los átomos de Zn[65].

Bajo condiciones ambientales, la fase termodinámicamente estable es la fase wurzita, la cual posee una celda unitaria hexagonal con parámetros de red  $a = 3.2496 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2042 \text{ \AA}$ . El ZnO se caracteriza por tener una brecha de banda directa cuyo

valor es de 3.37 eV a 300 K, lo que le da propiedades de transparencia y fuerte fotoluminiscencia[65].

A continuación en la Tabla 1, se reportan algunos valores de las propiedades del ZnO.

| PROPIEDAD   | VALOR                              |
|---|------------------------------------|
| PARÁMETROS DE RED (300 K)                                       | a=0.32495 nm, c= 0.52069           |
| DENSIDAD  | 5.606 g/cm <sup>3</sup>            |
| PUNTO DE FUSIÓN   | 1975 °C                            |
| CONDUCTIVIDAD TÉRMICA   | 0.6, 1-1.2 W/cm*K                  |
| CONSTANTE DIELECTRICA ESTÁTICA                                  | 8.656                              |
| ÍNDICE DE REFRACCIÓN  | 2.008, 2.029                       |
| BRECHA DE BANDA   | Directa; 3.37 eV                   |
| CONCENTRACIÓN INTRÍNSECA DE PORTADORES                          | <10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup> |
| ENERGÍA DE ENLACE DE EXCITONES                                  | 60 meV                             |
| MASA EFECTIVA DEL ELECTRÓN                                      | 0.28                               |
| MASA EFECTIVA DEL HUECO   | 0.63                               |
| MOVILIDAD HALL DEL ELECTRÓN (A 300 K) PARA CONDUCTIVIDAD TIPO-N | 200 cm <sup>2</sup> /V*s           |
| MOVILIDAD HALL DEL HUECO (A 300 K) PARA CONDUCTIVIDAD TIPO-P    | 5-50 cm <sup>2</sup> /V*s          |

Tabla 1. Propiedades físicas del ZnO[63].

Las películas delgadas de ZnO con espesores en el orden de nanómetros, tienen una disminución en su conductividad térmica con valores entre 1.4 y 6.5 W/m·K, respecto al valor en bulto (~100W/m·K), el cual decrece si el espesor de la película disminuye[66].

Las películas delgadas de ZnO han mostrado un gran potencial en el área de dispositivos fotoelectrónicos, como celdas solares y materiales fotocatalíticos, al tener un ancho de banda de 3.3 eV ofrece la posibilidad de fabricar dispositivos que trabajan en la región de ultravioleta[67]. El ZnO es un semiconductor con una banda prohibida directa.

El ZnO, al tener un band gap amplio permite tener características como: una buena estabilidad a altas temperaturas, bajo ruido electrónico y alto voltaje de ruptura[65, 68]. Generalmente el ZnO se encuentra como un semiconductor tipo n. Lo cual se considera que puede ser debido a la existencia de defectos no estequiométricos en la red cristalina o a la incorporación de impurezas[69].

Estas características le permiten al ZnO funcionar como un fotocatalizador, ya que al ser irradiado por fotones con una energía mayor a su brecha de energía, se promueven reacciones de oxidación en la superficie de dicho material[70]. Los fotocatalizadores de ZnO se han usado para degradar contaminantes en aguas residuales.

Yolanda Rati *et al.*[71], usaron ZnO en película delgada para degradar rodamina B, degradando la molécula un 49%. Suryavanshi *et al.*[72], depositaron películas delgadas de ZnO por la técnica de pirólisis para estudiar la degradación fotocatalítica del ácido benzoico y del colorante azul de metileno, logrando una degradación de 65% para el ácido benzoico y un 98% para el azul de metileno. Danwittayakul *et al.*[73], lograron la degradación de azul de metileno al 80% después de un experimento de 180 minutos. Mai *et al.*[74], lograron la degradación de verde de metilo al 100% después de 16 horas de experimento. Así como Sobana[75] logró una degradación al 100% de rojo ácido.

### **1.2.1 Métodos para mejorar la eficiencia de ZnO en el proceso fotocatalítico**

La eficiencia de las reacciones fotocatalíticas depende de diversos factores, por ejemplo la absorción de la luz por el semiconductor, la creación del par electrón-hueco, la migración de las cargas a la superficie del semiconductor y la alta probabilidad de la recombinación del par electrón-hueco[76]. Los semiconductores requieren una energía específica para alcanzar la transferencia entre bandas. El ZnO es activado por luz UV, aunque puede activarse con luz visible, esto no significa que tenga una alta actividad fotocatalítica en esta zona del espectro ya que puede tener una velocidad de recombinación del par hueco-electrón elevada.

Algunos ejemplos de la degradación de semiconductores, así como algunos métodos para mejorar su eficiencia son: Las nano barras y las nano hojuelas de ZnO que presentaron una degradación de colorante I.C. del 67% y 51% respectivamente[55], o las películas delgadas de ZnO fabricadas por pirólisis las cuales degradaron IC en un 20%[77]. Existen diferentes procedimientos para aprovechar el espectro visible y para reducir la recombinación de pares electrón-hueco como: el dopaje con elementos metálicos y no metálicos[18, 71], Sukhadeve[78], que dopó TiO<sub>2</sub> con Ag para degradar IC logró una degradación de 97% de colorante, mientras que el semiconductor sin dopar logro una degradación de 22%. La formación de heterouniones mediante el acoplamiento de semiconductores es también una estrategia para mejorar el desempeño de semiconductores, S. Ramachandran *et al.*[79], sintetizaron heterouniones de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteniendo una degradación de colorante de más del 90%. Estos ejemplos demuestran que existen varias estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica de los semiconductores, nos centraremos en el depósito de nanopartículas metálicas sobre la superficie del semiconductor. En la siguiente sección se describirá esta estrategia.

### **1.3 Modificación de semiconductores con nanopartículas metálicas**

De entre estas estrategias, el depósito de nanopartículas metálicas sobre la superficie del semiconductor es una de las más usadas para mejorar la eficiencia fotocatalítica. Se ha demostrado que la modificación superficial de semiconductores usando nanoestructuras metálicas plasmónicas como oro y plata, mejoran la actividad fotocatalítica de los materiales en la región visible del espectro[80]. Las nanopartículas (NPs) de metales nobles (Ag, Au, Pt) pueden absorber fuertemente la luz visible, debido a su resonancia de plasmón de superficie (SPR), que se puede ajustar variando su tamaño y forma. Además, las NPs de metales nobles también pueden funcionar como trampa de electrones y como sitios de reacción activos. Las NPs de metales nobles pueden absorber fuertemente la luz visible, y los electrones fotogenerados y los huecos de las NPs pueden separarse de manera eficiente

mediante la interfaz metal-semiconductor. En los fotocatalizadores plasmónicos, las NPs de metales nobles funcionan como un absorbente de luz visible y un centro activo redox[81].

Las nanopartículas metálicas han llamado la atención en el área de investigación debido a las características fisicoquímicas que tienen en comparación con el mismo metal en bulto, esto es debido al comportamiento del material a escalas nanométricas[28]. Estas características son: punto de fusión, absorción, conductividad eléctrica y actividad catalítica entre otras. El depósito de metales nobles en forma de nanopartículas sobre la superficie de un semiconductor puede incrementar de manera importante su fotoactividad cuando las nanopartículas presenten propiedades plasmónicas[82] o catalíticas[83]. Cuando los semiconductores modificados con nanopartículas metálicas se irradian con luz de longitud de onda correspondiente a la banda del plasmón, los electrones en la banda de conducción de la nanopartícula metálica son excitados y pueden migrar hacia la banda de conducción del semiconductor[84]. La presencia de nanopartículas metálicas en la superficie de un semiconductor ayuda también a evitar la recombinación del par hueco–electrón, debido a que las nanopartículas metálicas actúan como una trampa eficiente de electrones, la cual secuestra a los electrones presentes en la banda de valencia, promoviendo la eficiente separación de cargas, incrementando el tiempo de actividad del fotocatalizador y aumentando con ello la eficiencia de la reacción de fotocátalisis[76]. Existen en la tabla periódica 12 metales de los grupos 8 y 11 como elementos catalíticos, estos incluyen metales con estructura 3d, 4d y 5d[85].

En este trabajo los metales a utilizar sera Oro (Au) y Paladio (Pd).

#### **1.4 Nanopartículas de Oro (Au)**

El oro es un metal noble, con símbolo Au, que tiene una configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ , con una masa atómica de 196.967 y un número atómico 79. Es un metal muy denso de color amarillo intenso. Es considerado un metal de transición el cual está ubicado en el grupo 11, periodo 6, bloque d[86]. Es un material con una

estructura cúbica centrada en las caras (FCC), que conduce bien el calor y la electricidad. En la Tabla 2 se observan algunas de las propiedades físicas del Au.

| General                    |   |
|----------------------------|---|
| Nombre, símbolo, número    | Oro, Au, 79   |
| Serie química              | Metales de transición                                 |
| Grupo, periodo, bloque     | 11, 6, d  |
| Densidad, dureza Mohs      | 19300 kg/m <sup>3</sup> ; 2,5                         |
| Apariencia                 | Amarillo metálico                                     |
| Propiedades atómicas       |   |
| Masa atómica               | 196.96655 u   |
| Radio medio <sup>†</sup>   | 135 pm  |
| Radio atómico calculado    | 174 pm  |
| Radio covalente            | 144 pm  |
| Radio de Van der Waals     | 166 pm  |
| Configuración electrónica  | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> |
| Estados de oxidación       | 3, 1 (anfótero)                                       |
| Estructura cristalina      | Cúbica centrada en las caras                          |
| Propiedades físicas        |   |
| Estado de la materia       | Sólido  |
| Punto de fusión            | 1337.33 K (1064.33°C)                                 |
| Punto de ebullición        | 3129 K (2856°C)                                       |
| Entalpía de vaporización   | 334.4 kJ/mol  |
| Entalpía de fusión         | 12.55 kJ/mol  |
| Presión de vapor           | 0.000237 Pa a 1337 K                                  |
| Velocidad del sonido       | 1.740 m/s a 293.15 K                                  |
| Información diversa        |   |
| Electronegatividad         | 2.54 (Pauling)  |
| Calor específico           | 128 J/(kg·K)  |
| Conductividad eléctrica    | 45.5 × 10 <sup>6</sup> /m Ω                           |
| Conductividad térmica      | 317 W/(m·K)   |
| 1º potencial de ionización | 890.1 kJ/mol  |
| 2º potencial de ionización | 1980 kJ/mol   |

Tabla 2. Propiedades físicas del Au[86].



El oro se ha considerado como uno de los metales más inertes en catálisis en su estado másico. Las nanopartículas de oro, exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico. Estudios mostraron que el oro se vuelve catalíticamente activo cuando es dispersado en forma de partículas con tamaño nanométrico sobre un óxido metálico[87]. Se ha establecido que diversos factores afectan el desempeño catalítico en los catalizadores de oro, entre ellos se encuentra el tamaño de partícula, el tipo de soporte empleado y el método de preparación[85, 87]. En los catalizadores de oro soportados, la actividad catalítica se ve favorecida cuando el tamaño de las partículas de oro se encuentra en nanómetros[85, 88], lo cual ocasiona modificaciones en su estructura electrónica; además de causar cambios en la morfología de la partícula, dando lugar a la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación, como lo son esquinas, bordes e imperfecciones. Estos sitios han sido propuestos como los responsables de la actividad catalítica del oro a nano escala[89]. En los catalizadores soportados, el papel del soporte es facilitar la distribución del metal y brindarle estabilidad, además de proporcionar propiedades mecánicas. En los catalizadores de oro, la estructura y estabilidad de las nanopartículas de oro está en función de la naturaleza química y física del soporte, de manera que este puede influenciar drásticamente la reactividad del oro depositado[87]. Se ha observado que la fracción de átomos que se encuentra en contacto directo con el soporte es mayor cuando el tamaño del oro es más pequeño, lo cual produce interacciones electrónicas metal-soporte. Estas interacciones se pueden dar del soporte a la partícula cuando se emplean óxidos metálicos, que presentan la propiedad de ser reducibles, cambiando las propiedades electrónicas del metal, lo que da origen a un mejor desempeño catalítico[87]. La principal característica que presentan estos óxidos metálicos es que pueden ser reducidos durante la reacción y proveer oxígeno activo de la red del soporte, lo cual es benéfico para las reacciones de oxidación[90]. Algunos ejemplos de nanopartículas de Au para mejora en la fotocatalisis son: Yogi *et al.*[91], mejoraron la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub>, depositando nanopartículas de Au para degradar azul de metileno indicando que las nanopartículas de metal servían de trampas de

electrones, mejorando la degradación de 60% solo con TiO<sub>2</sub> a 80% con nanopartículas metálicas. Las nanopartículas también sirven para la mejora en la producción de hidrógeno como lo señala Saadetnejad[92], donde el depósito estas sobre SrTiO<sub>3</sub> mejoró la tasa de evolución del H<sub>2</sub>, al tener nanopartículas de 30-40 nm, con una concentración de 0.25% Chauhan *et al.*[93], mejoraron sus nano varillas con nanopartículas de Au para aumentar el rendimiento fotocatalítico para la degradación de un tinte industrial, obteniendo una mejora del 20% en comparación con las nano varillas de ZnO solo. Haruta[85] nos dice que las nanopartículas menores a 10 nm sirven para la oxidación de CO y para una reacción de propileno, ya que estas actúan como sitio de reacción.

## 1.5 Nanopartículas de paladio (Pd)

El paladio es un elemento químico con símbolo Pd, con configuración electrónica [Kr]4d<sup>10</sup> con masa atómica 106.42 y número atómico 46. Es un metal de transición del grupo del platino, blando, dúctil, maleable y poco abundante. Es un metal plateado, no se oxida con el aire y es el elemento del grupo del platino de menor densidad y menor punto de fusión[94]. Sus estados de oxidación más comunes son +2 y +4. Se sabe que a 159K se logra la disociación del oxígeno y tiene la habilidad de adsorber hidrógeno para formar enlaces Pd-H en la superficie.

| General                  |                                |
|--------------------------|--------------------------------|
| Nombre, símbolo, número  | Paladio, Pd, 46                |
| Serie química            | Metal de transición            |
| Grupo, periodo, bloque   | 10, 5, <i>d</i>                |
| Densidad, dureza Mohs    | 12023 kg/m <sup>3</sup> , 4.75 |
| Apariencia               | Blanco plateado metálico       |
| Propiedades atómicas     |                                |
| Masa atómica             | 106.42 u                       |
| Radio medio <sup>†</sup> | 140 pm                         |
| Radio atómico calculado  | 169 pm                         |
| Radio covalente          | 131 pm                         |

|                              |  |
|------------------------------|--|
| Radio de Van der Waals       | 163 pm   |
| Configuración electrónica    | [Kr]4d <sup>10</sup>                               |
| Estados de oxidación (óxido) | ±1 (levemente básico)                              |
| Estructura cristalina        | Cúbica centrada en las caras                       |
| Propiedades físicas          |  |
| Estado de la materia         | Sólido   |
| Punto de fusión              | 1828.05 K  |
| Punto de ebullición          | 3236 K   |
| Entalpía de vaporización     | 357 kJ/mol   |
| Entalpía de fusión           | 17.6 kJ/mol  |
| Presión de vapor             | 1.33 Pa a 1825 K                                   |
| Velocidad del sonido         | 3070 m/s a 293.15 K                                |
| Información diversa          |  |
| Electronegatividad           | 2.20 (Pauling)                                     |
| Calor específico             | 244 J/(kg·K)                                       |
| Conductividad eléctrica      | $9.5 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ |
| Conductividad térmica        | 71.8 W/(m·K)                                       |

*Tabla 3. Propiedades físicas de Pd[94].*

El paladio tiene una carga orbital "d" que sirve como descriptor para los estados de absorción, lo que hace que mejore su actividad catalítica. El Pd tiene plasmón de superficie en la región ultravioleta, esto no lo limita a tener aplicaciones fotocatalíticas, ya que especialmente se usa como catalizador para un gran número de reacciones[37]. Por ejemplo en la reacción de oxidación de CO bajo condiciones estándar a temperaturas mayores a 400 K[95]. En electrocatálisis para la oxidación de etanol se ha empleado Pd-Au y Pd-Cu[96]. Los catalizadores de Pd suelen presentar mejor estabilidad que los de Pt y Rh, debido a que el paladio tiene mayor resistencia a la sinterización térmica. Aunque existe un problema con este metal y es que llega a formar óxidos de paladio, lo cual disminuye su actividad catalítica. Güy[97] y otros, doparon nano placas de ZnO con paladio para degradar Rojo Congo, demostrando que las que tenían paladio exhibían una mayor actividad fotocatalítica en comparación que el ZnO solo. Deepika[98] utilizó nanopartículas de

Pd para la eliminación de tintes catiónicos en agua, observando que tenían una mejor adsorción. Wang[99] y otros, demostraron la oxidación aeróbica catalizada por nanopartículas de paladio, el cual dependía del tamaño, teniendo un mejor efecto catalítico con nanopartículas de 4 nm. Dong [100] y otros, catalizaron metano con un catalizador de  $ZrO_2$  y Pd a través de la oxidación convirtiendo el carbonato en  $CO_2$  y  $H_2O$ . Chen[101] y colaboradores, se dieron cuenta que había una dependencia del tamaño de nanopartículas de Pd para poder oxidar alcoholes, en este trabajo, el paladio estaba sobre  $SiO_2-Al_2O_3$ , obteniendo tamaños de nanopartícula de 2.2 a 10 nm, teniendo el mejor rendimiento con nanopartículas de 2.3 a 3.3 nm.

## **1.6 Resonancia superficial de plasmón localizado (LSPR)**

La resonancia de plasmón localizado de superficie (LSPR por sus siglas en inglés (*Localized Surface Plasmon Resonance*) son oscilaciones colectivas de carga de electrones en nanopartículas metálicas que son excitadas por la luz[102]. El plasmón de superficie es una propiedad que muestran las nanopartículas metálicas, son oscilaciones colectivas de los electrones libres a consecuencia de la formación de un dipolo en el material debido a las ondas electromagnéticas incidentes. Si la frecuencia de luz incidente es la misma que la frecuencia de resonancia de los plasmones, el movimiento de estos será más amplio y de más intensidad. Esto se detecta mediante la luz absorbida por el sistema. La forma de los espectros de absorción depende de muchas variables, como son: el tamaño de las nanopartículas, la dispersión de tamaños, la forma de las nanopartículas, si se encuentran aglomeradas, las interacciones entre nanopartículas permiten desplazar y ensanchar la banda de absorción[103], entre otros.

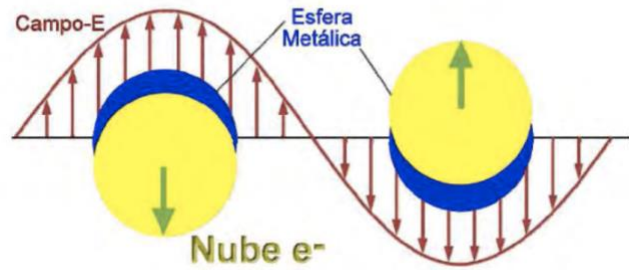


Figura 4. Representación de la oscilación del plasmón de superficie en nanopartículas metálicas[104].

En la Figura 4, se observa la oscilación del dipolo de manera perpendicular a la dirección de la luz, respecto a la posición de los electrones, los cuales ejercen una fuerza restauradora debido a la atracción coulombiana[105]. Cuando la frecuencia de la luz incidente satisface las condiciones de resonancia de las nanopartículas de metales nobles, la resonancia de plasmón de superficie (SPR) se produce con la absorción de luz asociada (que también incluye la dispersión de luz).

El LSPR ofrece una forma interesante de inducir la absorción de luz en las regiones visible, infrarroja (IR) y cercana al IR. La polarización eléctrica asociada con el SPR da como resultado una gran mejora del campo eléctrico local y mejora fuertemente la absorción de luz por las nanopartículas. Los LSPR de nanopartículas de metales nobles se pueden ajustar para ubicarse dentro de la región de luz visible y, por lo tanto, son útiles para aplicaciones que requieren absorción de luz visible. El nivel de Fermi de metales nobles se encuentra entre el máximo de la BV y el mínimo de la BC. Las nanopartículas de metales nobles depositados en la superficie de los semiconductores polares tienen muy probablemente polarización de carga, funcionan como centros de captura, dispersión y concentración de luz[81]. Las nanopartículas pueden excitar los electrones de conducción en la interfaz entre un metal y un dieléctrico, mediante la sintonización adecuada de las estructuras de estas nanopartículas de metales nobles, la luz se puede concentrar y multiplicar en una capa semiconductor, mejorando así la absorción. Además, el LSPR de las nanopartículas de metales nobles puede inducir una transferencia rápida de electrones desde las nanopartículas del metal noble fotoexcitado al semiconductor

al que está unida la nanopartícula. La presencia de nanopartículas de metales nobles en contacto con la superficie del semiconductor también puede acelerar la reacción redox entre el semiconductor y H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> u otros contaminantes orgánicos. Este último facilita la transferencia de los electrones fotogenerados y los huecos del fotocatalizador plasmónico a tales especies moleculares en la superficie del fotocatalizador[81]. Además las nanopartículas de metales nobles pueden funcionar como trampas de electrones y sitios de reacción[106, 107].

Se han incorporado nanoestructuras metálicas plasmónicas en semiconductores para mejorar la recolección de luz solar y la eficiencia de conversión de energía. Un mecanismo para lograr esto, es que la nanopartícula metálica convierte la energía de los fotones incidentes en oscilaciones de resonancia de plasmón de superficie localizada y, transfiere la energía plasmónica al semiconductor a través de transferencia de energía resonante (RET)[57].

La RET genera pares electrón-hueco en el semiconductor mediante la interacción dipolo-dipolo entre el metal plasmónico (donante) y el semiconductor (aceptor), lo que mejora en gran medida la actividad fotocatalítica de la luz visible en comparación con el semiconductor solo. La RET de un metal plasmónico a un semiconductor es un mecanismo viable y eficiente que puede usarse para guiar el diseño de fotocatalizadores[57].

La incorporación de nanoestructuras de metal plasmónico en semiconductores puede aumentar la eficiencia en la actividad fotocatalítica hacia la descomposición de compuestos orgánicos. La resonancia de plasmon de superficie mejora la eficiencia de conversión de energía solar:

- (i) extendiendo la absorción de luz a longitudes de onda más largas: permite una absorción mejorada de la luz solar en el semiconductor en todo el intervalo de luz visible al infrarrojo cercano. Este proceso concentra la

energía del fotón incidente en las oscilaciones del plasmón. Este mecanismo corresponde a las nanopartículas de Au.

- (ii) aumentando la dispersión de luz: Las nanopartículas metálicas dispersarán la luz incidente y amplificarán localmente el campo electromagnético cuando se coloquen en la superficie o dentro de un material. Este mecanismo corresponde a las nanopartículas de Au-Pd.
- (iii) excitando pares de electrón-hueco en el semiconductor transfiriendo la energía plasmónica del metal al semiconductor: la energía concentrada contenida en las oscilaciones plasmónicas localizadas se transfiere al semiconductor, lo que induce la separación de carga en el semiconductor. Este mecanismo corresponde al ZnO.

## **1.7 Nanopartículas bimetálicas**

Una de las modificaciones que se les hacen a los semiconductores es adicionarles nanopartículas metálicas, típicamente compuestas de un solo metal. Pero las nanopartículas bimetálicas pueden mejorar aún más su desempeño en procesos fotocatalíticos respecto a la monometálicas modificando sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas[108].

La propuesta ha sido añadir un segundo metal para que de este modo se tengan nanopartículas bimetálicas, las cuales pueden tener un efecto sinérgico resultado de combinar las propiedades de los dos metales[109] y como consecuencia ayudar la actividad catalítica. Las nanopartículas bimetálicas tienen una estructura electrónica diferente a las monometálicas, esto se puede observar en sus propiedades ópticas, térmicas y catalíticas.

Una de las propiedades más importantes de las nanopartículas bimetálicas es la distribución de los metales en las mismas, que depende de la miscibilidad de los metales, con la que se pueden obtener las siguientes estructuras:

Aleación o solución sólida: Los metales se encuentran intercalados de forma aleatoria u ordenada en una mezcla.

Núcleo-Coraza (core-shell): Una capa de átomos de uno de los metales cubre el núcleo compuesto por átomos del otro metal.

Fases segregadas: Interfaz mixta de nanopartículas.

El oro y el paladio pueden formar una aleación debido a que sus parámetros de red son cercanos, así como su radio atómico, electronegatividad y estructura cristalina son similares[110]. El oro, tiene menor energía de superficie que el paladio (1.63 y 2.05 J/m<sup>2</sup>, respectivamente), por lo cual tiende a migrar a la superficie[111]. Para el sistema Au-Pd, el estado que representa la forma más estable de la partícula es una estructura fcc, lo cual favorece la formación de la aleación al considerar que los dos metales por separado presentan esta estructura[112].

En cuanto a su desempeño en fotocatalisis, se ha demostrado que las nanopartículas core-shell Au-Pd sobre ZnO, obtenidas por reducción química, mejoran la degradación del azul de metileno en comparación con la degradación producida por ZnO y ZnO con nanopartículas monometálicas[113], las nanopartículas de ZnO decoradas con Au y Pd descomponen el azul de metileno[29] y la rodamina B mejor que su contraparte monometálica[114]. Eerdemutu[115] y otros, utilizaron una aleación de paladio y oro para la oxidación de bencilamina, bajo irradiación visible obteniendo un rendimiento del 95 %. Enache *et al.*[116], utilizaron catalizadores Au-Pd sobre TiO<sub>2</sub> para la oxidación de alcoholes primarios. Agarwal[117] y colaboradores, utilizaron coloides de Au-Pd como catalizador, para oxidar metano a metanol obteniendo un rendimiento del 92 %. Zhu[83] y colaboradores, mejoraron la actividad catalítica de Pd al usar nanopartículas bimetalicas Au-Pd para la oxidación de alcoholes primarios. Guangqiang[118] y colaboradores, utilizaron un catalizador de aleación AuPd para ver la diferencia con sus contrapartes monometálicas Au y Pd, en la oxidación aeróbica catalizada de 5-hidroximetilfurfural (HMF), observando una mejora significativa con la aleación. Con estos trabajos, podemos darnos cuenta de que existe una mejora al tener la unión



de Au y Pd, mostradas en la actividad catalítica, esto como ya se mencionó anteriormente es debido a los efectos en conjunto, esta es la razón por la cual se decidió ocupar estos metales.

Los mecanismos involucrados en el mejoramiento del desempeño fotocatalítico de semiconductores con nanopartículas metálicas se debe a que los plasmones de superficie promueven la generación de los llamados *hot carriers* (portadores calientes), los cuales se generan cuando la energía de la luz se absorbe en el material. Los *hot carriers* son excitones que tienen suficiente energía cinética para pasar la barrera potencial en la interfaz entre dos materiales[39, 119]. En el caso de NPs acopladas a semiconductores, la diferencia de energía entre el metal y el semiconductor en la interfaz entre éstos es llamada barrera de Schottky. Esta barrera debe disminuir para obtener dicha mejora, lo que ocurre con algunas combinaciones bimetálicas en comparación con su contraparte monometálica. Los *hot carriers* deben necesariamente generarse cerca de la interfaz entre la aleación y el semiconductor o deben ser capaces de alcanzar a la interfaz y así alargar la vida útil de estos[39, 120]. En los llamados metales plasmónicos, los *hot carriers* se producen a partir del decaimiento no radiativo de los modos plasmónicos. En ese sentido, la fotocatalisis mejorada por plasmones favorece la transferencia de electrones entre el metal y el semiconductor.

Un aspecto muy importante en el acoplamiento entre semiconductores y NPs metálicas es si el decaimiento plasmónico promueve la formación de pares electrón-hueco interbanda o intrabanda. Las transiciones interbandas son importantes para los *hot carriers* debido a que un electrón salta de una banda de energía a otra, lo cual se produce cuando la energía de un fotón es igual a la diferencia de energía entre dos bandas. Por otro lado, las transiciones intrabanda son en las que un electrón salta de un estado cuántico a otro dentro de la misma banda, lo cual se produce cuando la energía de un fotón es igual a la diferencia de energía entre estados cuánticos dentro de la misma banda[39, 121]. Las excitaciones intrabanda en la banda de conducción pueden producir *hot electrons* más energéticos que aquellos producidos por excitaciones interbanda (desde la banda *d* a estados disponibles en la banda de conducción cercanos en energía al nivel de Fermi)

La teoría de bandas explica como los átomos se unen entre sí (enlace metálico). Los metales tienen bandas que se originan a partir de los orbitales atómicos. Los metales de transición tienen electrones en las bandas “*d*”. Entonces cuando excitamos electrones en las bandas “*d*” de los metales a través de la absorción de fotones obtenemos *hot carriers*[39, 119]. En contraste, con algunas aleaciones es posible generar *hot electrons* en las bandas *d* y *sp*.

En cuanto a la actividad fotocatalítica se puede justificar en la transferencia de un electrón o hueco caliente a un semiconductor o a un compuesto molecular para una reacción química. La modificación de la química de superficies es posible mediante la introducción de metales catalíticos cuyos niveles de la banda “*d*” se acoplan bien a los adsorbatos de las reacciones químicas para fotocátalisis[38, 39].

### **1.7.1 Método de síntesis de fotocatalizadores soportados**

El método de *sputtering* o pulverización catódica es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de este por iones energéticos (que forman un plasma, típicamente de Argón). Este es un proceso muy utilizado en la formación de películas delgadas sobre materiales, técnicas de grabado y técnicas analíticas. La pulverización catódica está causada principalmente por el intercambio de momento entre iones en el plasma producido y los átomos del material del blanco, debido a colisiones. Estas colisiones generan iones de Argón que chocan con los átomos del blanco y los desprenden de la superficie del cátodo. El número de átomos expulsados de la superficie por cada ion incidente es el rendimiento de pulverización (conocido en inglés como "*sputter yield*") y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, la cual es del orden de cientos de electronvoltios, sus masas y las de los átomos del blanco los cuales alcanzan el equilibrio térmico con el gas presente en la cámara antes de llegar al sustrato y la energía de enlace del

sólido[122]. El gas que se utiliza es importante ya que nos ayuda a producir el plasma con el que se logra efectuar la pulverización catódica, el cual se sugiere que tenga una presión del orden de  $1 \times 10^{-2}$  mbar.

El sistema que se utiliza consiste en una cámara con dos electrodos, una entrada para gases, un sistema de vacío y el suministro de corriente. Al reducir la presión en la cámara y conectar los electrodos a un voltaje, se origina una diferencia de potencial entre los dos electrodos, causando un flujo de electrones del cátodo hacia el ánodo. Al introducir un gas noble que generalmente es Argón (Ar), se ioniza por la transferencia de energía cinética de los electrones que chocan con el gas. La transferencia de energía de los iones conlleva la liberación de átomos y electrones desde la superficie del cátodo, desencadenando un proceso de ionización una vez más. Esto resulta en la formación de una cascada de electrones que va desde el cátodo hacia el ánodo[123].

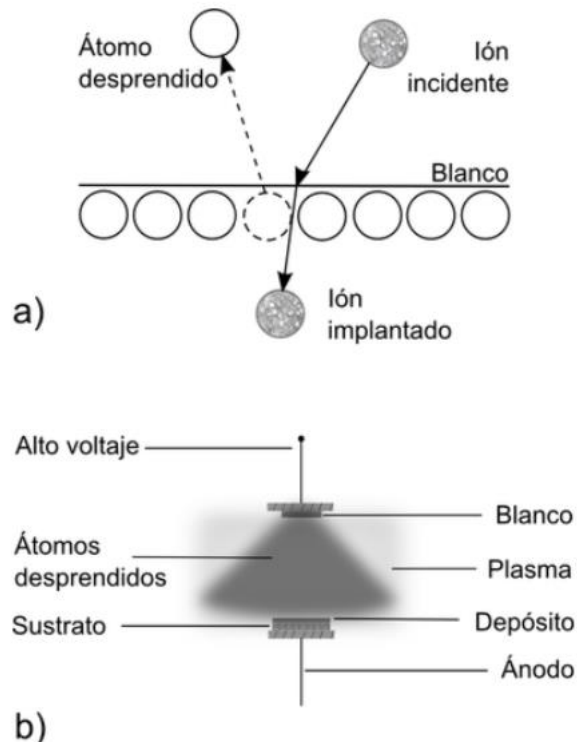


Figura 5. a) Diagrama del fenómeno de sputtering. b) Diagrama de la técnica de depósito de películas delgadas por sputtering[124].

En la Figura 5, podemos observar cómo: a) los iones incidentes se impactan contra átomos del blanco y pueden implantarse. Los átomos impactados son desprendidos si el ion les transfiere suficiente energía cinética. En la figura b) los depósitos se realizan en una cámara de vacío con atmósfera controlada de Argón, el cual permite la formación del plasma que inunda la región que rodea al blanco y el cono de átomos desprendidos que se depositan en un sustrato.

### **1.7.2 Formación de nanopartículas por irradiación láser**

La formación de nanopartículas por métodos físicos tiene ventajas sobre los métodos químicos, ya que no se necesita utilizar ningún tipo de disolvente, sal o algún otro elemento, obteniendo nanopartículas que vienen directamente de una película de Au de alta pureza, así como el hecho de que es relativamente sencillo el tener nanopartículas metálicas sobre sustratos sólidos que son más estables en el tiempo.

Los láseres pulsados pueden producir cambios de temperatura considerables en superficies sólidas en tiempos cortos. La luz láser es absorbida por los electrones libres en las películas metálicas y luego la energía absorbida es transferida a la red del metal a través de colisiones electrón-red[125].

Una vez que el láser calienta la red, se generan esfuerzos térmicos. Si se calienta lo suficiente se pueden dar cambios de fase. Los cambios de fase y la tensión térmica pueden generar cambios en la estructura de las películas delgadas. Esto permite la nanoestructuración de las películas metálicas por irradiación láser[126].

La generación de nanopartículas por irradiación con pulsos láser es una técnica física de síntesis, que consiste en depositar una película delgada por *sputtering* e irradiarla con pulsos láser de corta duración (ns) o pulsos ultracortos (fs). La nanoestructuración resultante depende de las características del láser (duración del pulso, longitud de onda, número de pulsos, frecuencia de disparo y fluencia) y de la muestra irradiada (interacción entre película y sustrato, propiedades térmicas del metal y el sustrato, espesor inicial de la película, etc.)[34]

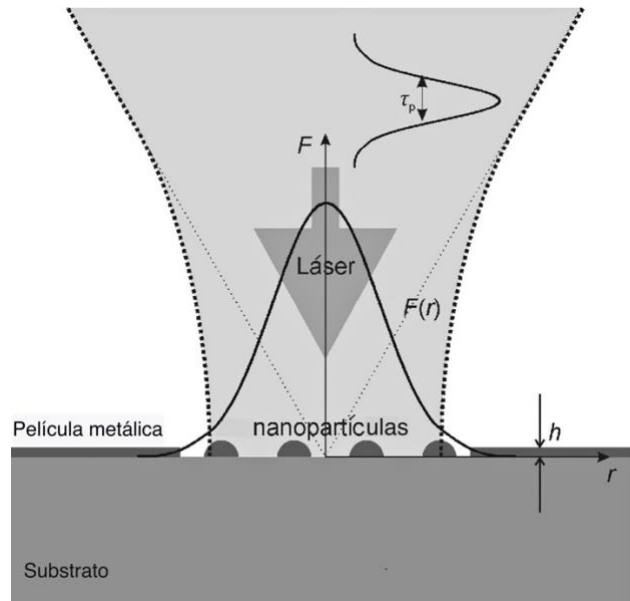


Figura 6. Proceso de formación de nanopartículas por irradiación láser[125].

En la Figura 6, podemos observar el proceso de formación de las nanopartículas debido a la irradiación láser. Para este fenómeno existen dos regímenes:

Régimen de fusión o *dewetting*: la película sólo se funde.

Régimen de evaporación: la película se despega del sustrato por tensiones internas o la temperatura de la película llega al punto de evaporación del material.

### 1.8 Régimen de fusión: *dewetting*

El modelo más estudiado y aceptado para la formación de nanopartículas metálicas sobre sustratos dieléctricos por irradiación láser es el *dewetting*, que se da por la meta estabilidad de las películas delgadas al ser depositadas[127, 128]. La película fundida tiende a formar estructuras tipo filamento o incluso gotas que al solidificarse se convierten en nanopartículas. Este proceso se desencadena como una autoorganización espontánea y se alinea con los resultados experimentales obtenidos para películas con espesores inferiores a la longitud de absorción óptica[35, 36].

Dos mecanismos pueden dar lugar al *dewetting*[129]. El primero, consiste en la formación de agujeros en la película, al azar o por defectos durante el crecimiento de la película, la posterior formación de tiras de metal líquido y su rompimiento en

gotas por la inestabilidad de Rayleigh. El segundo, se refiere al *dewetting* espinodal. Éste se debe a inestabilidades en la película por la competencia entre dos términos de energía: la tensión superficial y las fuerzas intermoleculares de dispersión entre las interfaces película- substrato y película-ambiente (por ejemplo, las fuerzas de Van der Waals)[128].

Este método no requiere el uso de sustancias químicas para formar nanopartículas, tampoco necesitan un proceso adicional para su estabilización (tensoactivos), por lo cual es adecuado para fabricar nanopartículas de gran pureza sobre sustratos sólidos. Esta técnica también funciona para la formación de nanopartículas bimetálicas. Existen diferentes trabajos sobre la formación de nanopartículas por *dewetting*, aunque la mayoría utilizan materiales a granel como sustratos, algunos ejemplos son: Henley *et al.*[34], investigaron los mecanismos que controlan la nanoestructuración de películas delgadas de metal sobre un óxido mediante láseres de excímero pulsados de nanosegundos, los metales estudiados fueron: Au, Ag, Mo, Ni, Ti y Zn. Trice *et al.*[36], investigaron la formación de conjuntos de nanopartículas metálicas ordenadas por *dewetting* con láser pulsado en películas metálicas, donde se centraron en el tamaño, el grosor de la película y la profundidad de absorción del láser, obteniendo como resultado que este procesamiento combina parámetros termofísicos de los metales los cuales logran una formación de patrones diferentes y morfologías. Aunque también existen trabajos para la formación de nanopartículas bimetálicas como son: Yoonseok *et al.*[40], produjeron nanopartículas bimetálicas de Ag-Au en películas de bicapas que estaban sobre un vidrio con un láser pulsado de nanosegundos, obteniendo aleaciones de dichos metales. Censabella *et al.*[130], que sintetizaron nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd sobre óxido de estaño (FTO) mediante irradiación láser de nanosegundos, encontrando que para la formación de las nanopartículas no importaba el grosor de las capas, así como el acomodo de estas. Schmidl *et al.*[37], investigaron la formación de nanopartículas bimetálicas de Pd-Au fabricadas con láser excímero UV a 248 nm. Observando que, dependiendo del tamaño de las capas, los parámetros del láser utilizados se podían ajustar el tamaño de las partículas y su distribución de tamaño, así como la resonancia del plasmón en posición y forma.

## 1.9 Moléculas por degradar

En las aguas residuales domésticas, el agua que llega a los campos agrícolas, así como efluentes industriales se han encontrado contaminantes, como los productos farmacéuticos y los colorantes[131]. Aunque estos contaminantes se encuentran en concentraciones bajas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{ng L}^{-1}$ ), son persistentes en el medio ambiente con posibles fenómenos de bioacumulación o toxicidad sinérgica. En los últimos años ha existido una necesidad de desarrollar procesos eficientes, limpios y económicos para tratar el agua y las aguas residuales que contengan estos contaminantes.

Para tratar el agua y las aguas residuales que contienen estos contaminantes, se han desarrollado procesos eficientes, limpios y económicos, como lo son: la oxidación avanzada, la biodegradación y la fotocatalisis[132].

## 1.10 Ciprofloxacino

El ciprofloxacino, cuyo nombre desarrollado es ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-ilquinolina-3-carboxílico (Ver Figura 7), es un antibiótico de segunda generación perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas. Este compuesto es un bactericida de amplio espectro, el cual se usa para curar una amplia variedad de infecciones ocasionadas por bacterias tanto *gram positivas*, como *gram negativas* que se caracterizan por tener una capa gruesa de peptidoglucano[133].

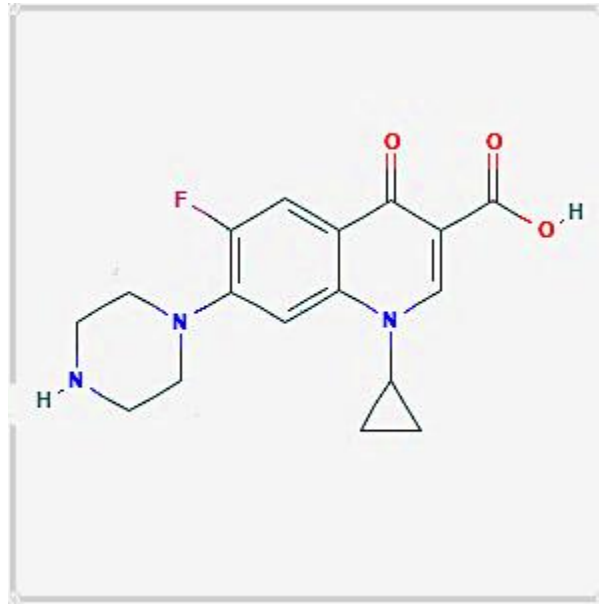


Figura 7. Estructura química del ciprofloxacino[133].

El ciprofloxacino, es el antibiótico de fluoroquinolona detectado con mayor frecuencia en las plantas de tratamiento de aguas residuales y en el agua potable sin tratar con concentraciones de 11-99  $\mu\text{g/L}$  y 0.032  $\mu\text{g/L}$  respectivamente[134]. El ciprofloxacino aparece en los 10 principales productos farmacéuticos de alta prioridad detectados en el medio acuático[135]. Para los microorganismos, la liberación de ciprofloxacino en el medio ambiente podría provocar mutaciones cromosómicas de las bacterias nativas que conducen al desarrollo de cepas resistentes al antibiótico. Pueden facilitar la muerte de microorganismos que son efectivos en la remediación de aguas residuales. Para los humanos, el consumo de agua con ciprofloxacino puede provocar vómitos, temblores, náuseas, dolor de cabeza, diarrea y nerviosismo. Otros efectos incluyen estomatitis, leucopenia, daños en la piel, así como en el sistema inmune[136].

Uno de los mecanismos de degradación del ciprofloxacino se muestra en la Figura 8.



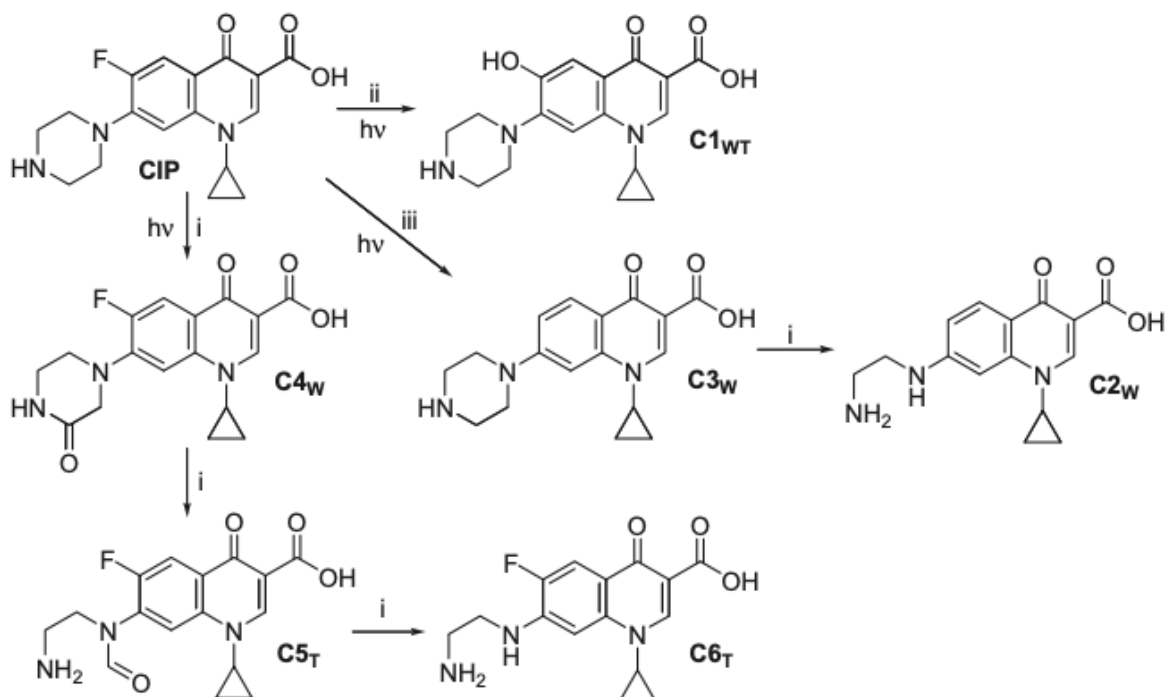


Figura 8. Rutas de degradación y subproductos en la fotólisis (W) y la fotocatalisis (T) de ciprofloxacino[137].

En la Figura 8, se muestran dos trayectorias de degradación de ciprofloxacino (CIP), donde la ruta por fotólisis está marcada con un subíndice “w”, mientras que la ruta por fotocatalisis está marcada con un subíndice “t”.

En la ruta por fotólisis se da la sustitución del flúor en la posición 6 de la piperazina por un grupo hidroxilo (C1<sub>wT</sub>). En C3<sub>w</sub>, C2<sub>w</sub>, se da la deshalogenación reductiva y la posterior degradación oxidativa del anillo de piperazina. En C4<sub>w</sub>, se da la conversión de amina en amida.

En la ruta por fotocatalisis por TiO<sub>2</sub>, se obtiene también el C1<sub>wT</sub>, por la absorción de luz directa en el CIP. Se obtuvo también C4<sub>w</sub> convirtiendo la amina en amida, de ahí se derivó C5<sub>t</sub>, C6<sub>t</sub>, mediante la mayor oxidación de la cadena lateral de la amida[137].

Existe una notable cantidad de subproductos de degradación en los que solo la estructura de la piperazina ha sido modificada. La sustitución del fluoruro es observada en procesos de fotólisis y fotocatalisis heterogénea, más que en procesos de oxidación en fase homogénea. El radical carboxilo es la segunda parte de la molécula que más frecuentemente sufre el ataque de los agentes oxidantes.

La oxidación de la quinolona (última parte de la molécula de CIP), es menos frecuente, la cual es transformada por los radicales ( $\text{HO}^{\bullet}$ ). El ciclopropilo en la molécula es una de las secciones menos afectada durante los procesos de oxidación avanzada, lo cual representa un problema ya que este radical es el que confiere el mayor poder bactericida a la molécula. El flúor en menor proporción tiene poder biocida y el cual se mantiene a lo largo de la reacción de oxidación[137].

En lo que respecta a la toxicidad, está reportado que los subproductos de degradación del ciprofloxacino generados en procesos de oxidación avanzada presentan mucho menos citotoxicidad y genotoxicidad comparados con el compuesto original; aunque para algunos procesos de oxidación, se observó mayor toxicidad al llevarlos los ensayos en agua pura que en efluentes de plantas de tratamiento[137].

### **1.11 Índigo carmín**

Los tintes sintéticos son difíciles de degradar por los procesos convencionales como los químicos y de fotólisis debido a que los residuos que dejan son sustancias tóxicas nocivas para la salud. Al utilizar un proceso fotocatalítico para la degradación de un colorante se puede llegar a superar este problema, ya que, al descomponer de manera eficiente las moléculas se puede lograr la mineralización[138]. Los tintes generalmente están formados por moléculas orgánicas complejas que tienen uno o más anillos aromáticos, lo que les confiere una alta estabilidad ante los procesos de degradación[139].

Existen factores que afectan la actividad fotocatalítica como son: el pH, ya que la oxidación catalítica que utiliza  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante está influenciada por el pH del medio de reacción. A valores de pH por debajo de 6.5 hay una alta adsorción de la molécula a degradar y a valores mayores a  $\text{pH}=10$  no se presenta adsorción de la molécula sobre el sustrato semiconductor[138, 140]. La temperatura es importante ya que un aumento en ella podría beneficiar la tasa de oxidación, así como la descomposición catalítica de los tintes sintéticos, debido a que puede acelerar las reacciones químicas de la fotocatalisis[138].

Un factor importante que tomar en cuenta es la concentración inicial del contaminante o colorante. Ya que, el porcentaje de degradación disminuye con el incremento de la concentración del contaminante y con la cantidad constante de fotocatalizador (como se explicó en la parte de cinética de reacción). Conforme la concentración del contaminante aumenta más moléculas orgánicas se adsorben en la superficie del catalizador dejando menos superficie disponible para los fotones incidentes y produciendo un menor número de radicales OH. Esto provoca que cambie el porcentaje de degradación[141].

El índigo carmín (IC) es uno de los colorantes sintéticos con mayor utilidad en la industria farmacéutica y alimentaria, debido a que según los datos de toxicidad, éste no promueve la formación de tumores en las áreas de contacto con el cuerpo humano, aunque existen estudios que indican que el IC exhibe efectos citotóxicos en el hígado[142]. Otra industria en la que este colorante es muy utilizado es la de la mezclilla ya que es la causante del color azul en estas prendas.

Debido a lo anterior, en este estudio se utilizó la molécula de índigo carmín cuya fórmula molecular que es:  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$  con un peso molecular de 466.36 g/mol. (Ver Figura 9)

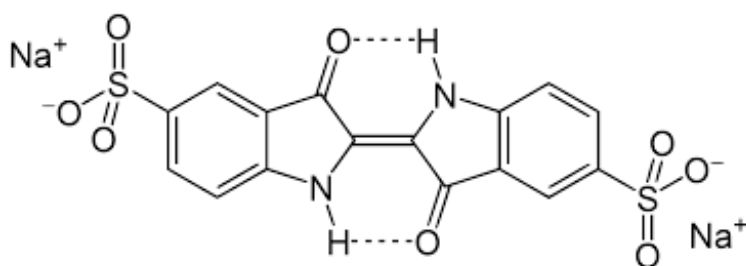


Figura 9. Estructura química de índigo carmín[142].

Uno de los mecanismos propuestos para la degradación de IC es donde los radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ), oxidan a los iones  $SO_3^-$ , formando iones  $SO_4^{2-}$ , los cuales atacan al índigo, el cual a su vez es atacado por los radicales ( $OH^\bullet$ ) en el doble enlace de carbono para obtener dos moléculas de isatin. Estas moléculas debido a

la interacción con los radicales ( $OH^\bullet$ ), provocan el rompimiento del biciclo formando ácido oxámico y benceno para finalmente obtener ácidos carboxílicos ( $CO_2$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_2O$ )[143]. Esta ruta de degradación se muestra en la Figura 10.

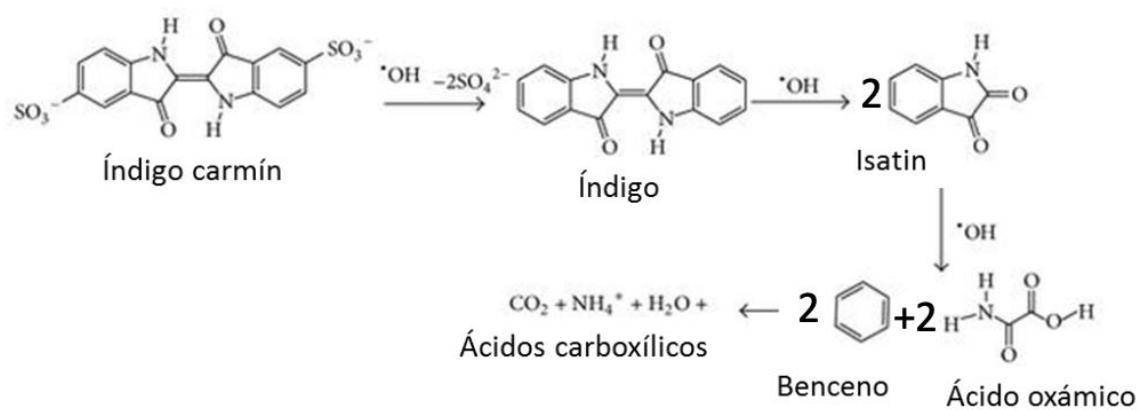


Figura 10. Ruta de degradación de índigo carmín[143].

## CAPÍTULO 2

### 2.1 Desarrollo experimental

En este capítulo se describe, la metodología para el diseño del fotocatalizador y la metodología que se empleó en la fotocatalisis. Se detalla cómo se realizaron los depósitos de películas delgadas de ZnO y de los metales Au y Pd. Así como el método de fabricación de nanopartículas por irradiación láser. Se mencionan las características de los equipos utilizados para la caracterización estructural, morfológica, cristalina, óptica, incluyendo los que se utilizaron para determinar la fotocatalisis.

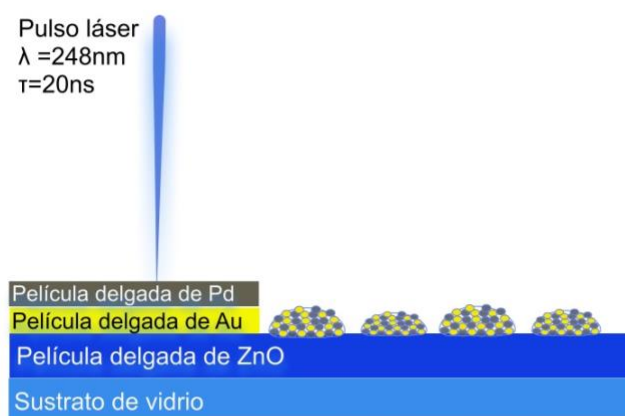


Figura 11. Representación esquemática del diseño del fotocatalizador y la transformación a nanopartículas bimetálicas (diseño propio).

La figura 11, es una representación del diseño del fotocatalizador, comenzando por el soporte que es el sustrato de vidrio, siguiendo con el semiconductor que es una película delgada de ZnO, para después depositar las películas delgadas de metales (Au, Pd) y, por último, la irradiación láser para formar las nanopartículas.

## **2.2 Preparación de sustratos para depósito de películas delgadas**

La preparación de sustratos de vidrio Corning, se hace con el objetivo de remover cualquier impureza en su superficie que pueda afectar las propiedades del material a depositar. Los materiales depositados fueron: ZnO, Au y Pd en películas delgadas. Los sustratos que se emplearon fueron sustratos de vidrio (Corning® 2947) de 2.5 cm x 1.25 cm x 0.15 cm.

La limpieza de los sustratos de vidrio se lleva en 2 diferentes pasos en los que se utilizan diferentes disolventes, en el primer paso se utiliza acetona y en el segundo etanol, esto durante un tiempo de 15 min para cada disolvente. La limpieza se hace en agitación con frecuencia ultrasónica con un equipo Branson Ultrasonics 1510 R-MTH, para finalmente secarlos con nitrógeno (N<sub>2</sub>).

## **2.3 Depósito de ZnO por pulverización catódica de radiofrecuencia (RF Sputtering) para crecimiento de película delgada**

El crecimiento de películas delgadas de ZnO, se realizó por medio de la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencias (RF) asistida con magnetrón (sputtering) sobre sustratos de vidrio (Corning).

El crecimiento de estas películas se realiza en una cámara al vacío de forma esférica, la cual cuenta con un sistema de vacío conformado por una bomba mecánica, una turbo molecular, un controlador de flujo de gases, control de presión tipo baratrón y un cátodo caliente. (ver Figura 12)

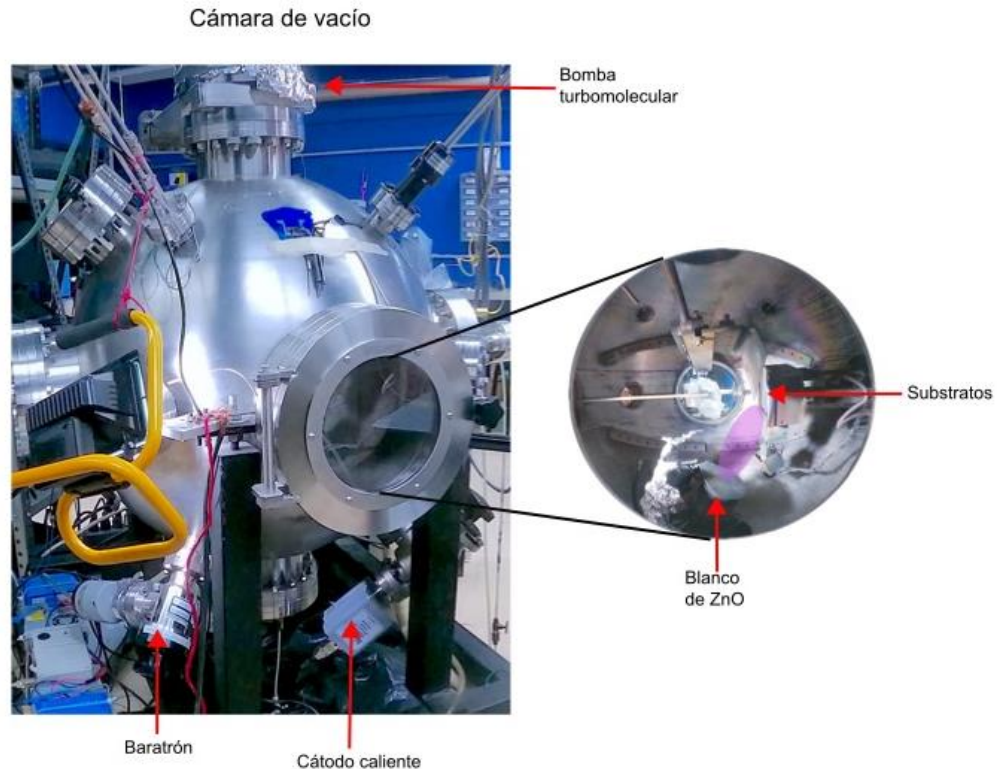


Figura 12. Configuración utilizada para el crecimiento de películas delgadas de ZnO por sputtering RF (equipo de laboratorio).

Las condiciones utilizadas para el depósito fueron: una presión base de  $8 \times 10^{-4}$  Pa; las películas de ZnO se depositaron bajo una presión de trabajo de 0,6 Pa con una atmósfera de Ar con un 20 % de O<sub>2</sub>, la relación de flujo volumétrico Ar:O<sub>2</sub> de 28 sccm: 7 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto). El blanco de ZnO es de una pureza de 99.9 % con forma de disco y un diámetro de 5 cm.

Los sustratos de vidrio se mantuvieron fijos a 400 °C, la potencia de radiofrecuencia (13,56 MHz) aplicada al blanco fue de 60 W, y se aplicó un proceso previo a la pulverización (pre-sputtering) de 1 min para limpiar la capa de óxido superficial del blanco. Posteriormente se depositaron las películas en un tiempo de 60 minutos, obteniendo películas con un espesor de  $160 \pm 23$  nm.

Los depósitos se realizan sobre un sustrato de vidrio colocado sobre una base metálica, la cual se encuentra sobre el sistema de calentamiento (horno), que cuenta con un sistema de refrigeración para obtener la temperatura deseada. En la

Figura 13, podemos observar una representación de cómo queda depositada una película delgada de ZnO sobre el soporte de vidrio, para posteriormente depositar encima las películas delgadas metálicas de oro y paladio.



Figura 13. Representación esquemática del depósito de ZnO sobre vidrio.

Se caracterizó el espesor de estos depósitos de ZnO por perfilometría con un equipo Zygo Nexview. La estructura cristalina se determinó por difracción de rayos X, los espectros de absorción óptica de las muestras se obtuvieron utilizando una fuente de luz y un espectrómetro y, la morfología de la película se observó con un microscopio SEM.

## 2.4 Depósito de películas delgadas metálicas (Au, Pd) por pulverización catódica con corriente continua (DC)

El crecimiento de películas delgadas metálicas se hizo sobre las películas delgadas de ZnO, se realizó por medio de un equipo de pulverización catódica DC, SC7620 Mini Sputter Coater de la marca Quorum Technologies, un sistema sencillo de pulverización, compacto acoplado a una bomba mecánica, diseñado para recubrir áreas pequeñas.

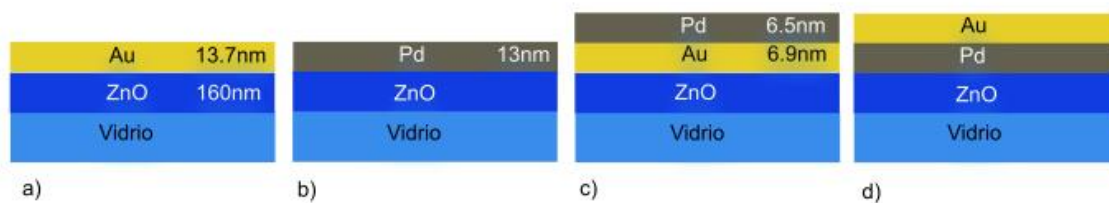


Figura 14. Representación esquemática del depósito de películas delgadas metálicas, a) depósito de película delgada de Au sobre película delgada de ZnO, b) depósito de película delgada de Pd sobre película delgada de ZnO, c) depósito de películas delgadas donde Au esta debajo de Pd, d) depósito de películas delgadas donde Pd esta debajo de Au.



Las películas delgadas de metal se depositaron secuencialmente sobre las películas delgadas de ZnO. En la Figura 14, se observa en a) el depósito de una sola película metálica (Au); en b) el depósito de una sola película metálica de Pd; en c) podemos ver el depósito de ambas películas metálicas observando que la película de Au esta debajo de la película de Pd; d) depósito de la película de Pd debajo de la película de Au; estas muestras fueron las configuraciones utilizadas. Los blancos de oro y paladio utilizados tienen una pureza del 99,9 %. Las condiciones de depósito fueron: 25 mA de corriente, 5 Pa de presión de Ar, 60 s de presputtering para limpiar la superficie y un tiempo total de depósito de 1 min para las películas delgadas de Au, Pd, así como para las bicapas. Se hicieron diferentes tiempos de depósito, modificando la cantidad relativa de oro y de paladio. Las características de las muestras están en la siguiente tabla:

| <b>Muestra</b> | <b>Tiempo de depósito de Au (s)</b> | <b>Tiempo de depósito de Pd (s)</b> | <b>Espesor calculado Au-Pd (nm)</b> |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ZnOAu60        | 60                                  | 0                                   | 13.7* - 0.0                         |
| ZnOAu45Pd15    | 45                                  | 15                                  | 10.3 - 3.3                          |
| ZnOAu30Pd30    | 30                                  | 30                                  | 6.9 - 6.5                           |
| ZnOAu15Pd45    | 15                                  | 45                                  | 3.4 - 9.8                           |
| ZnOPd60        | 0                                   | 60                                  | 0.0 - 13*                           |

*Tabla 4. Descripción de las muestras, incluyendo el tiempo de depósito y espesores de las películas delgadas de oro y paladio (\* espesores medidos).*

Se utilizaron diferentes tipos de películas delgadas metálicas. La Tabla 4 muestra una descripción de cada una de ellas, así como la nomenclatura que se empleó para identificarlas. Esta nomenclatura se basó en el tiempo de depósito de las películas de oro y paladio.

Las películas de un solo metal se depositaron durante 60 segundos, mientras que las películas bicapa se depositaron secuencialmente obteniendo en todas las muestras un tiempo total de 60 segundos. El espesor de la película se calculó a partir del espesor de películas monometálicas depositadas durante 60 segundos (Ver Tabla 4). Los demás espesores se estimaron a partir de la tasa de depósito, que es la relación entre el espesor y el tiempo de depósito. Para esto, se midieron tres tiempos de depósito, el de 30 segundos, 60 segundos y el de 90 segundos, para poder determinar una tasa de depósito.

Las películas delgadas metálicas, tuvieron la misma caracterización que la película de ZnO. Con este método se analizaron las propiedades ópticas y eléctricas de las películas.

## 2.5 Transformación de películas delgadas a nanopartículas

Para la transformación de películas delgadas metálicas a nanopartículas, se utilizó un láser pulsado excímero KrF COMPex Pro-201 de Coherent. Los pulsos láser con una longitud de onda de 248 nm y una duración del pulso de 20 ns irradiaron las muestras con una energía de  $13 \pm 0.5$  mJ, desplazando la muestra para que ésta quedara completamente irradiada, cada círculo es un solo pulso con la energía mencionada.

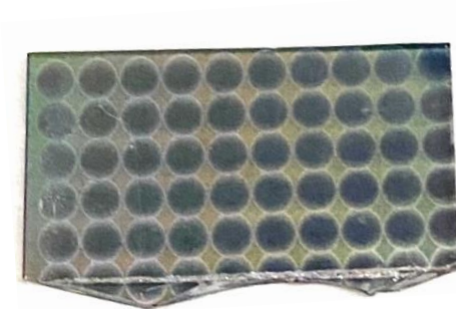


Figura 15. Muestra irradiada por completo, donde cada círculo es un pulso láser con una energía de 13 mJ.

Se utilizó un espejo dieléctrico de alta reflectancia para redirigir el haz láser hacia un elemento óptico (homogeneizador) diseñado específicamente por Silios Technologies. De este modo se puede obtener un perfil muy parecido a un perfil plano (*top-hat*). Para controlar la energía del pulso láser, se utilizó un atenuador de alta energía Newport 935-10, utilizando una lente convergente de cuarzo con una distancia focal de 20 cm, el pulso láser incidió sobre la superficie de la muestra en un área de  $2.5 \pm 0.1$  mm de diámetro. Finalmente, se utilizó un equipo UV-Vis (Ocean Optics) para poder hacer mediciones *in situ*, estas mediciones se hacían antes de la irradiación y posterior a la irradiación. El arreglo utilizado se muestra en la Figura 16.

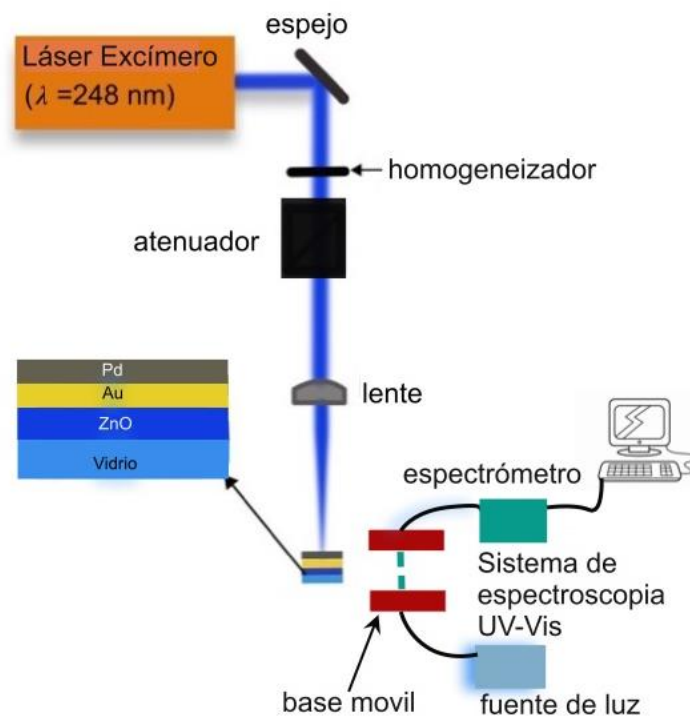


Figura 16. Representación esquemática de la configuración experimental utilizada para nanoestructurar la superficie de la muestra mediante la acción de un pulso láser (diseño propio).

El análisis morfológico de las muestras se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo SEM JEOL 7600F, el cual permitió observar el efecto del pulso láser en la superficie de las muestras, incluida la formación de las nanopartículas.

## 2.6 Distribución de energía laser

Se estudió la distribución de energía del láser con la finalidad de seleccionar la región más uniforme del haz para lograr la mayor uniformidad en el tamaño de las nanopartículas. Para ello se analizó el perfil del haz para irradiar las muestras haciendo un mapeo de energía en forma de malla. Este proceso se llevó a cabo de dos formas; 1) haciendo pasar el láser sin ninguna modificación y 2) utilizando un homogeneizador de haz láser. El homogeneizador, reduce la variación en la intensidad óptica del haz y para lograr un haz más uniforme.

Para el experimento se utilizaron navajas para formar una máscara de forma rectangular de 1 x 1.1 mm, la cual se soportó sobre una mesa con movimiento en los ejes X, Y, Z, asegurando que se cubriera toda la zona dentro del detector de energía, esto permitió obtener la información de la distribución de energía.

La Figura 17, muestra los pixeles correspondientes a la malla (tiene 10 divisiones en la horizontal y 28 divisiones en la vertical), cuyo color corresponde al valor de energía medido; del lado izquierdo se muestra la distribución de energía sin homogeneizador cuya energía varía entre 0.20 mJ (color verde) hasta 1.84 mJ (color rojo); del lado derecho se muestra la distribución con homogeneizador, cuya energía varía entre 0.13 mJ (color verde) hasta 1.54 mJ (color naranja). Se puede observar que la gráfica donde se tiene el homogeneizador ofrece una región con una energía más uniforme, la cual está en el centro del *spot*. Esta región marcada con un recuadro en color azul tenía un tamaño de 1 cm x 0.5 cm y el valor promedio de energía en esa zona era de 1.4 mJ  $\pm$  0.1 mJ. Se eligió esta región para irradiar las películas y sintetizar las nanopartículas metálicas.

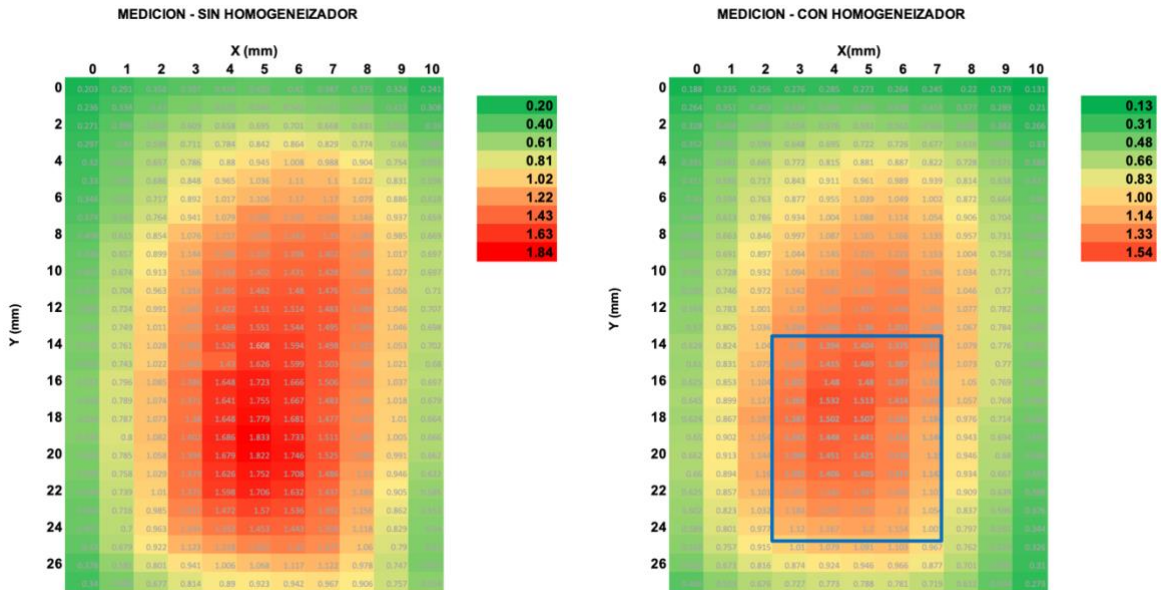


Figura 17. Gráficas de la energía del “spot” emitido por láser excímero, del lado izquierdo sin homogeneizador y de lado derecho con homogeneizador. Cada pixel se midió usando una máscara de 1x1.1 mm, cuyo color representa el valor de energía correspondiente.

## 2.7 Caracterización de las muestras

La caracterización se llevó a cabo en diferentes etapas: película delgada de ZnO, película delgada de ZnO con una película delgada metálica, película delgada de ZnO con películas bimetalicas y película delgada de ZnO con nanopartículas. Las caracterizaciones utilizadas son: Espectroscopia de absorción en la región del UV-Vis, microscopia SEM, difracción de rayos X de película delgada y perfilometría, las cuales se detallarán a continuación.

### 2.7.1 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia de absorción electrónica en la región del UV-VIS es una técnica de espectroscopia de absorción, la cual consiste en iluminar una muestra con rayos electromagnéticos de diferentes longitudes de onda en el intervalo ultravioleta (UV) y visible. Dependiendo de la muestra, ésta absorberá los rayos de luz UV o visible. El principio de esta técnica involucra la absorción de la radiación por una molécula,

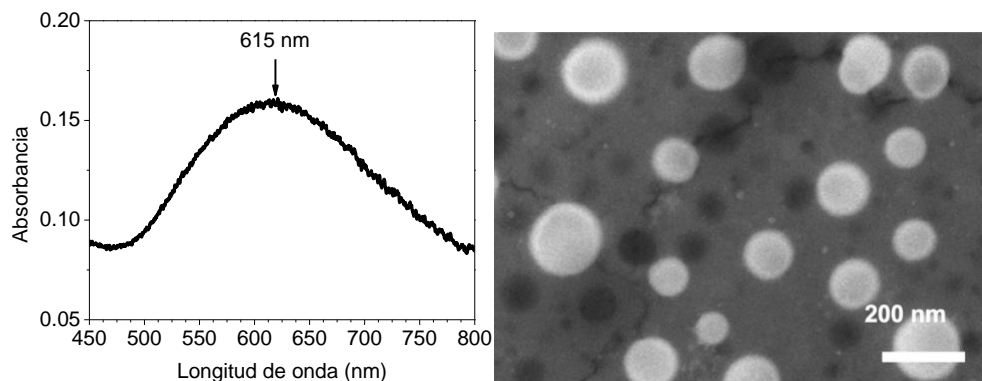
la cual causará excitación de un electrón haciendo pasar de un estado basal a un estado excitado, liberando energía que en ocasiones es en forma de calor. Las longitudes de onda que comprende esta técnica están en el intervalo: 190-800 nm. Como se mencionó anteriormente, la cantidad de luz absorbida depende de la longitud de onda utilizada y de la cantidad de concentración de la muestra. Cuando una muestra absorbe el máximo de luz a una determinada longitud de onda, se hace una relación única entre la sustancia y el espectro de absorción. Esto nos sirve para identificar sustancias, conocer la concentración de disoluciones, determinar la pureza de los compuestos y estudiar reacciones químicas.

La ley de Lambert y Beer establece que, para una misma especie absorbente de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del material.

La Absorbancia es  $A = -\log T$

Transmitancia  $= I/I_0$

$I$ : Intensidad de luz que viene de la muestra  $I_0$ : Intensidad del rayo incidente.



*Figura 18. Espectro de absorción de nanopartículas de Au, del lado derecho micrografía SEM de nanopartículas de Au.*

La Figura 18, es un espectro representativo de un espectro de absorción de nanopartículas de Au, obtenidas en este experimento, en el cual se observa la señal característica de este material centrada en 600 nm. En el lado derecho se observa una micrografía SEM la cual nos muestra las nanopartículas obtenidas. Las

condiciones de este espectro fueron un depósito de Au de 60 segundos, posteriormente irradiado con una energía de 13 mJ.

Dependiendo del tipo de material es donde va a estar ubicado el máximo de la señal de absorción. Esta técnica nos fue muy útil, ya que, pudimos caracterizar el semiconductor (ZnO), los metales (Au, Pd) y la actividad fotocatalítica.

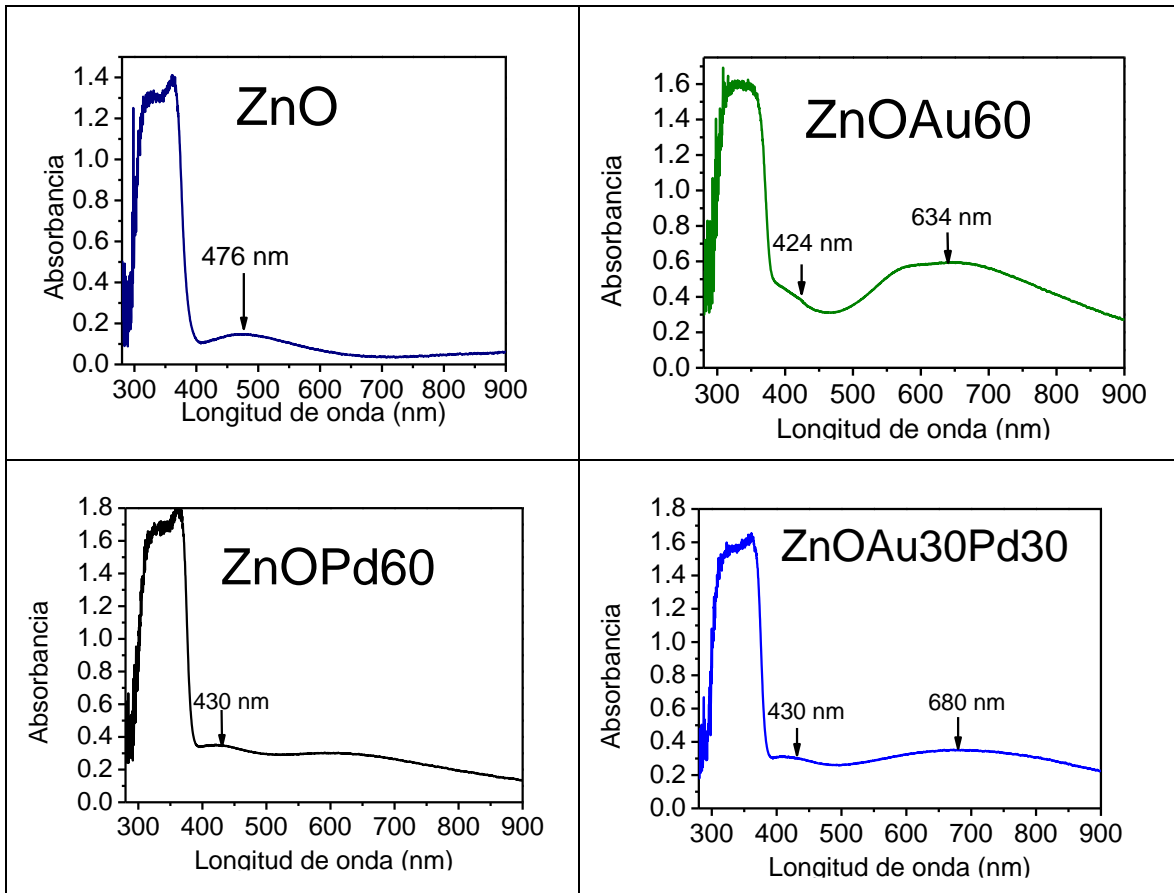


Figura 19. Diferentes etapas de medición de los espectros de absorción con ZnO, ZnOAu60, ZnOPd60 y ZnOAu30Pd30.

En la Figura 19, podemos observar las diferentes etapas de medición de los espectros UV-Vis, donde se observa cómo era la absorción del ZnO sin ninguna capa encima, donde su absorción máxima está en la región UV, en la siguiente imagen se observa cómo al agregar las nanopartículas de Au, el espectro cambia en la zona UV, en la señal de ZnO, esto podría ser por el daño ocasionado al formar las nanopartículas, en la zona del visible se puede observar el plasmón de superficie característico de las nanopartículas de Au centrado en 620 nm. En la gráfica de ZnOPd60 parece que la parte de UV no fue afectada, pero en la parte visible la absorción aumenta en todo el espectro. En la gráfica de ZnOAu30Pd30 podemos

observar un cambio en la señal de ZnO en el cual se ve una forma más redondeada y en la parte del visible se observa un cambio de absorción en 430 nm y en 680 nm. Los espectros de absorción óptica de las muestras (ZnO, Au, Pd), se obtuvieron utilizando una fuente de luz DH-2000-BAL y un espectrómetro HR4000CG-UV-NIR, ambos de Ocean Optics. Los espectros de absorbancia de la degradación fotocatalítica se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 1800.

## **2.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

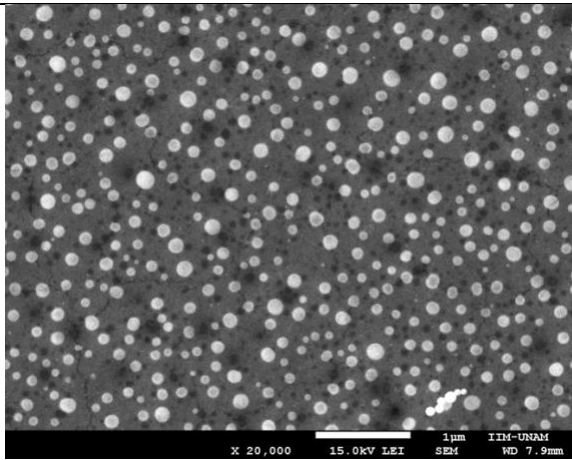
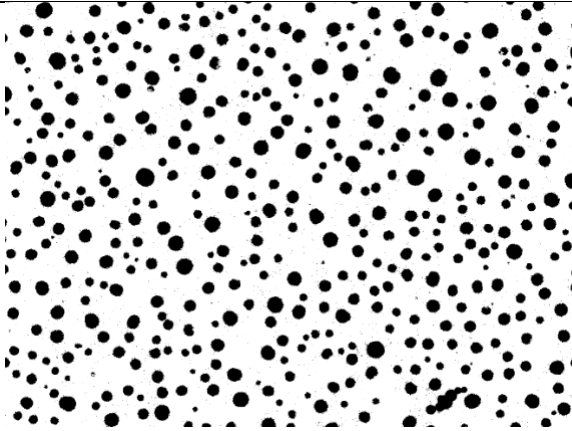
La microscopia electrónica de barrido es una herramienta de gran importancia en la caracterización de nanomateriales ya que nos ayuda a observar y conocer estructuras que van desde micras hasta nanómetros, creando un gran impacto en campos como la química, la medicina, la física y la nanotecnología, entre otras. La técnica de SEM se lleva a cabo cuando la interacción del haz de electrones incide en la muestra, generando señales, las cuales con un equipo de detección son transformadas en micrografías o imágenes tridimensionales de la muestra que se está analizando. Este análisis que proporciona SEM nos permite estudiar la morfología, el tamaño, la distribución de tamaño de la muestra.

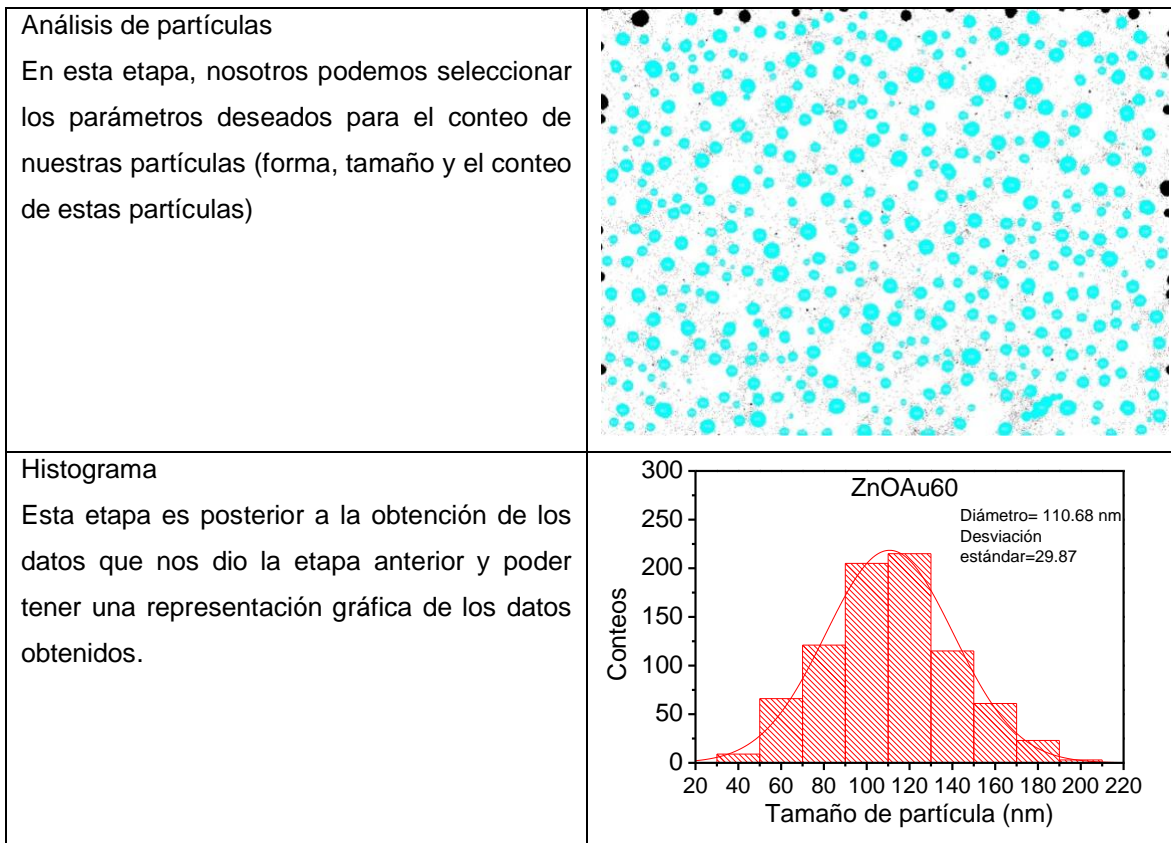
El SEM genera un haz de electrones incidentes en una columna de electrones por encima de la cámara de muestra. Los electrones son producidos por una fuente de emisión térmica, con un filamento de tungsteno o por un cátodo de emisión de campo. La energía de los electrones incidentes puede ser tan alta como 30 keV, dependiendo de lo que se vaya a estudiar. Los electrones se enfocan en un pequeño haz de luz que pasa por una serie de lentes electromagnéticas en la columna del SEM. El haz de electrones realiza un barrido sobre la superficie de la muestra para la formación de imágenes. Cuando los electrones golpean la muestra, se generan distintas señales y la detección de señales es la que produce una imagen[144].

El análisis morfológico de las muestras se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo SEM JEOL 7600F (FE-SEM). Este análisis nos permitió observar el efecto de la acción de los pulsos láser sobre la



superficie de las muestras, como son: la formación de nanopartículas, los daños producidos a la película delgada de ZnO, como las fracturas. También se observaron las muestras donde solo hay depósito de ZnO, así como donde había depósito de ZnO con películas delgadas de Au antes de ser irradiadas, con la intención de observar la diferencia entre el sustrato antes y después de la irradiación. Posterior a obtener las imágenes estas se utilizaron para medir el tamaño de las nanopartículas con el software Image J. En este software se llevaron a cabo diferentes etapas como son:

|   |  |
|---|--|
| <p>Imagen inicial<br/>Esta es la imagen obtenida de microscopia.</p>  |   |
| <p>Threshold<br/>Es una forma de poder separar la imagen del fondo y de las partículas que deseamos contar.<br/>Esta imagen siempre es en blanco y negro.</p> |  |



## 2.9 Difracción de rayos X de películas delgadas (XRD)

La difracción de rayos X es actualmente una de las técnicas más empleadas para la caracterización de nanomateriales. Con esta técnica podemos obtener información como la identificación de fases, el tamaño del cristal, entre otras, para el caso de sólidos cristalinos como los semiconductores y los metales, es una técnica adecuada para la caracterización de estos materiales.

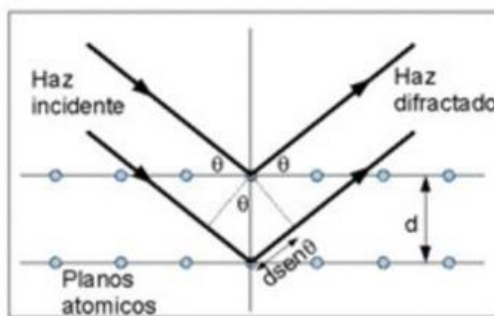


Figura 20. Esquema de reflexión de Bragg, donde hay planos cristalinos adyacentes separados por una distancia  $d$ [47].

En la Figura 20, se observa un esquema de la reflexión de Bragg, la cual, se basa en un arreglo de planos paralelos de átomos o iones con una separación fija entre ellos, a lo que se le conoce como distancia interplanar  $d$ . Es un fenómeno de dispersión de ondas cuando pasan a través de una rendija o apertura estrecha, mientras que la extensión de la dispersión depende del tamaño de la rendija. Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por las diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Estos rayos difractados sufren interferencias constructivas o destructivas. La interferencia constructiva ocurre cuando se suman los efectos de dos ondas en fase y se cumple la ley de Bragg[47].

Así obtenemos la ecuación (34) que establece la ley de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (34)$$

Donde  $d$ , es la distancia interplanar en nanómetros;  $\theta$ , es el ángulo de difracción y  $\lambda$ , es la longitud de onda de los Rayos X. La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica. Para llevar a cabo esta caracterización se utiliza un equipo llamado difractómetro, el cual tiene una fuente de rayos X, un porta muestras, un detector, monocromadores y componentes ópticos, dándonos como resultado un patrón de difracción. Una fase cristalina dada, siempre produce un patrón de difracción característico, en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase[47]. Para la identificación cualitativa se usa la Powder Diffraction File, esta base de datos contiene datos de información cristalográfica y bibliográfica para una gran cantidad de fases cristalinas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc.

Los métodos de análisis cuantitativo basados en la difracción de rayos X pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma. Métodos basados en picos: método de difracción-absorción: se basa en la relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla. Método de todo el difractograma: método de descomposición del difractograma. Se basa en la separación del difractograma en los difractogramas individuales de cada componente de la mezcla, una vez separados se asignan las áreas integradas a cada componente.

En este trabajo, las estructuras cristalinas de las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X de incidencia rasante (GI-XRD) utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV con lámpara Cu (radiación  $K\alpha$  con una longitud de onda de 1.5406 Å), óptica de haz paralelo y los siguientes parámetros: ángulo de incidencia  $0.5^\circ$ , rango de ángulo  $2\theta$  entre  $30^\circ$  y  $80^\circ$ , un paso de  $0.02^\circ$  y una velocidad de escaneo de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ .

## 2.10 Ley de Vegard

La ley de Vegard, es un hallazgo empírico, el cual se asemeja a la regla de las mezclas. La ley de Vegard asume que ambos componentes A y B en su forma pura (antes de mezclarse) tienen la misma estructura cristalina.

$$a_{A(1-x)B_x} = (1-x)a_A + xa_B$$

$a_{A(1-x)B_x}$  es el parámetro de red de la solución sólida

$a_A$  y  $a_B$ , son los parámetros de red de los constituyentes puros

$x$ , es la fracción molar de B en la solución sólida.

La ley establece que el parámetro de red de una solución sólida es una función lineal de la fracción molar del soluto.

## **2.11 Perfilometría**

Esta es una técnica para conocer la superficie en dos dimensiones, permitiendo de manera rápida y sencilla, determinar el espesor y la rugosidad de las películas depositadas, las cuales pueden ser desde nanómetros hasta micrómetros. La perfilometría mecánica consiste en la medida de desplazamiento que se produce en la aguja logrando un barrido horizontal manteniendo una fuerza constante sobre la superficie de la muestra. Para esto, se necesita un equipo llamado perfilómetro, el cual tiene incluido un microscopio, el cual permite posicionar la aguja sobre un punto deseado en la muestra. Una manera para conocer el espesor de la película es colocar la aguja en una zona donde no hubo depósito y recorrer camino hacia la zona donde ya hay depósito (a esta zona le llamamos escalón), de este modo conocemos el espesor de la película depositada[145].

Existe otro método que es la perfilometría óptica, la cual utiliza un haz de luz que pasa por un divisor que dirige la mitad del haz hacia la muestra, el cual se enfoca con un objetivo y la otra parte del haz se dirige hacia un espejo de referencia el cual es plano. De este modo, cuando la distancia que recorre la luz en ambas direcciones es la misma y se recombinan los haces, sufren una interferencia destructiva y constructiva lo que da como resultado un patrón o interferograma. Con estos resultados es posible calcular las diferencias de altura que existe en la superficie del sustrato, generando un mapeo 3D de la superficie a estudiar, el cual con un programa nos ayuda a calcular el espesor de las películas delgadas[146].

## **2.12 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)**

La microscopia de fuerza atómica es una técnica para medir la superficie de una muestra la cual se lleva a cabo con la interacción de una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible con la superficie de la muestra manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. Esta técnica nos ayuda a conocer la topografía de una muestra, para conocer como es la forma de las partículas y su rugosidad[147].

## 2.13 Evaluación fotocatalítica

Previo a medir la degradación de la molécula se debe de medir la adsorción del semiconductor en contacto con la molécula a degradar y la fotólisis del colorante, que es un proceso en el que se expone la molécula frente a la luz sin fotocatalizador, esto ayuda para ver la estabilidad de una molécula. Así, se mide la decoloración de la disolución en función del tiempo de exposición a la luz, en agitación constante.

La decoloración se obtiene tomando alícuotas en intervalos establecidos de tiempo. La señal de absorbancia característica de IC está en 610 nm, el cual se le atribuye al enlace doble entre el átomo de carbono y el átomo de nitrógeno (C=N), se toma como la concentración del colorante, por lo que su decremento en función del tiempo es proporcional al decremento en la concentración relativa ( $C/C_0$ )[148]. Como se observa en la Figura 21.

El decremento de las señales pero en específico la señal en 610 nm se debe a los procesos de oxidación y reducción por transferencia de carga entre los portadores fotogenerados en el semiconductor y la molécula del colorante, esto no siempre quiere decir que se está rompiendo algún enlace sino que los enlaces conjugados están teniendo una distribución diferente, lo que significa que no solo podemos centrarnos en una sola señal, sino que tenemos que fijarnos en todo el espectro de absorbancia ya que podrían aparecer señales isobélicas, lo cual nos indica que existen dos estructuras químicas en equilibrio, estas señales podrían aparecer en otra longitud de onda diferente a la de la señal a seguir[44].

Una buena actividad fotocatalítica significa la ruptura molecular de la molécula del colorante, obteniendo un intermediario, el cual se causó por los huecos fotogenerados en el material semiconductor o por la generación de especies reactivas de oxígeno (radicales hidroxilo o superóxido). Esto daría por resultado un decremento gradual en el espectro de absorbancia. Para el índigo carmín ya existen intermediarios identificados (como los mostrados en la Figura 10), los cuales pueden ayudar en el estudio de degradación, estos intermediarios se pueden identificar con las técnicas de absorción electrónica en la región de UV-Vis y HPLC[148, 149]. En la fotodegradación, el formar intermediarios no garantiza la mineralización parcial o

total de la disolución sin embargo, nos da información útil sobre las interacciones entre el semiconductor y la molécula orgánica.

La mineralización, es lo que realmente se busca en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, esta puede ocurrir por la generación de especies altamente oxidantes (radicales hidroxilo). La mineralización no se puede medir usando técnicas espectrofotométricas. Ésto, junto con el análisis de carbono orgánico total (COT) deberían ser el resultado de la fotocatalisis[148]. El COT, se define como la cantidad de carbono que contiene un compuesto orgánico y se utiliza como un indicador de la calidad del agua, ya que, este carbón viene de la materia orgánica en descomposición como pueden ser: aminas, ureas o ácido fúlvico[150].

La actividad fotocatalítica de las películas se evaluó midiendo el espectro de absorbancia de una solución acuosa de colorante índigo carmín (IC, de Meyer CAS: 860-22-0), en función del tiempo, con una concentración de 2,5 mg/L. La solución de IC se preparó disolviendo el reactivo en agua desionizada hasta alcanzar una concentración final de 2.5 ppm la cual es importante ya que afecta la eficiencia de la degradación del colorante como ya se explicó en la sección anterior, esta concentración se utilizó debido a que es la concentración mínima que detecta el equipo y un pH de  $5 \pm 0.2$ , se conoce que un pH ácido ayuda a tener una mejor actividad fotocatalítica[151]. El experimento se midió por la disminución de la señal de absorción de IC con respecto al tiempo de irradiación. Para obtener la degradación del colorante se utiliza la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Degradación} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (35)$$

*En la ecuación (35) donde  $C_0$  y  $C$  son el máximo de absorbancia inicial y el máximo de absorbancia en un tiempo de reacción del colorante IC respectivamente.*

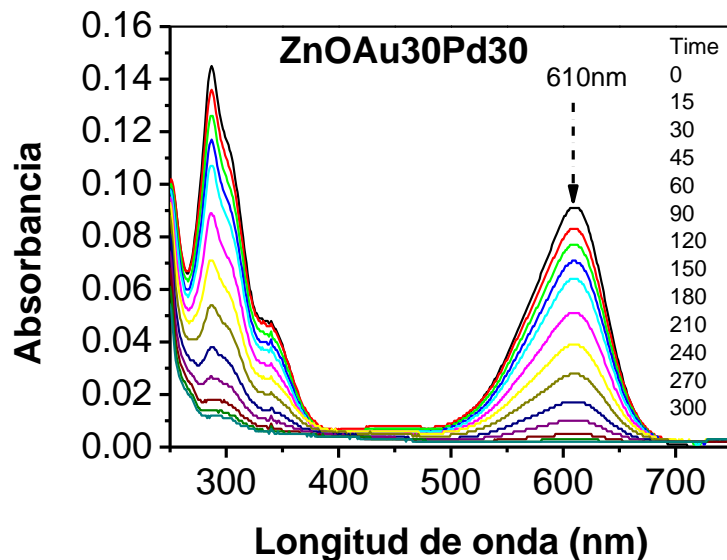


Figura 21. Espectro típico de absorción de una disolución de I.C.

Para la degradación del colorante, se utilizaron 10 mL de la disolución de tinte IC en viales de borosilicato. En uno de los viales solo contenía la disolución de IC, este vial se utiliza como una disolución control, a los demás viales se les coloca el fotocatalizador soportado de ZnO con las diferentes concentraciones de metales dentro del vial.

Al iniciar el experimento se mantuvieron los viales en la oscuridad bajo agitación constante (1200 rpm) para lograr el equilibrio adsorción-desorción durante 30 min, este tiempo es el mínimo recomendado para asegurar la adsorción de la molécula en el material fotocatalítico. Al alcanzar el equilibrio, se comenzó la irradiación con una lámpara simuladora solar (Oriel, 150 W, con una irradiancia de  $360 \text{ W/m}^2$ ). El seguimiento de la degradación se realiza midiendo la absorbancia de la disolución en intervalos de 15 minutos durante la primera hora y cada 30 minutos para las horas posteriores, hasta alcanzar el tiempo total que fue de 5 horas. Este seguimiento se hace con un espectrofotómetro de absorción en la región UV-Vis Shimadzu 1800, con una longitud de onda desde 200 hasta 800 nm.



Con los datos obtenidos también se pudieron extraer las velocidades de reacción de las diferentes muestras. Se logró graficando el  $\ln(C_0/C)$  en función del tiempo de irradiación, obteniendo datos que podían ajustarse a una línea recta, indicándonos que teníamos reacciones de pseudo-primer orden[152]. Las pendientes corresponden a la constante de velocidad de reacción ( $Kt$ ):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kt \quad (36)$$

Donde  $C_0$  es la concentración de colorante inicial,  $C$  es la concentración después de un tiempo de irradiación,  $t$  (min),  $K$  es la constante de velocidad de reacción.

La Figura 22 muestra los espectros de emisión de las lámparas que se utilizaron para la evaluación fotocatalítica. La evaluación fotocatalítica que se le realizó al ciprofloxacino se hizo con una lámpara UV de 9 W, mientras que para el índigo carmín se utilizó una lámpara de luz solar simulada.

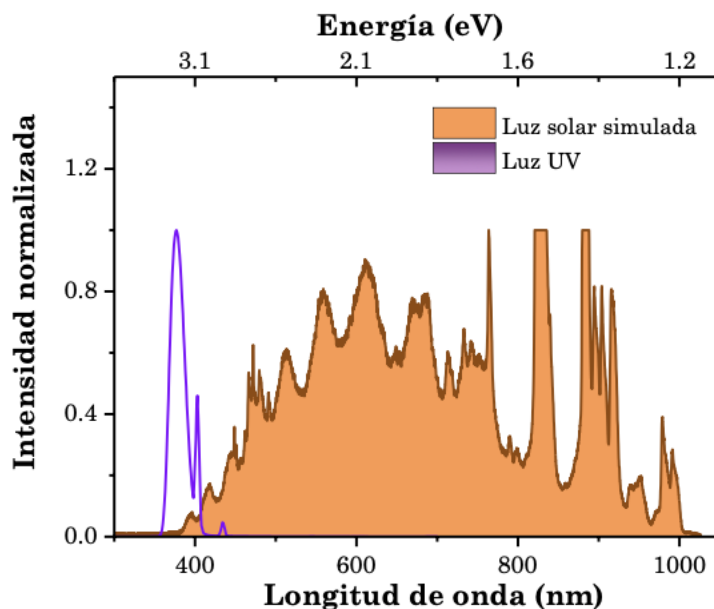


Figura 22. Espectros de emisión de las lámparas (luz UV, luz solar simulada) utilizadas para la evaluación fotocatalítica de ciprofloxacino e índigo carmín[153].

## Capítulo 3

### 3.1 Resultados y discusión

Este capítulo tiene como propósito mostrar los resultados obtenidos en este trabajo. La estructura del capítulo es la siguiente: primero se describe el depósito de la película de ZnO; luego se explica cómo se obtuvieron las películas monometálicas y bimetálicas; después se detalla cómo se transformaron las películas en nanopartículas mediante irradiación; y finalmente se evalúa el uso de los fotocatalizadores resultantes para la degradación fotocatalítica.

### 3.2 Película delgada de ZnO

| <i>Muestra</i>         | <i>Condiciones</i>  |
|------------------------|---|
| <i>Película de ZnO</i> | Depósito mediante <i>sputtering</i> , 1 min de presputtering, 60 min de depósito, una presión base de $8 \times 10^{-4}$ Pa, presión de trabajo de 0.6 Pa de Ar con un 20% de O <sub>2</sub> , una relación de flujo volumétrico Ar:O <sub>2</sub> de 28 sccm: 7 sccm, temperatura: 400 °C, Potencia: 60 W. |



Se realizó un depósito de una película delgada de ZnO sobre un vidrio marca Corning®. Esta película tenía un espesor de  $160 \pm 23$  nm y presentaba un gradiente de espesor de 280 a 183 nm, debido a la conformación del arreglo experimental (ver Figura 12). Para determinar el umbral de cambio de ZnO se le hicieron irradiaciones con un barrido de energías desde 3 mJ hasta 21 mJ. Este barrido se hizo para evitar dañar la película de ZnO, ya que esto podría afectar su capacidad como fotocatalizador. Los datos se presentan en la siguiente tabla.

| Energía (mJ) | Desviación estándar | Fluencia (mJ/cm <sup>2</sup> ) |
|--------------|---------------------|--------------------------------|
| 21.30        | 0.40                | 361                            |
| 19.10        | 0.60                | 329                            |
| 16.90        | 0.50                | 293                            |
| 15.10        | 0.50                | 256                            |
| 13.00        | 0.40                | 222                            |
| 10.97        | 0.32                | 189                            |
| 9.03         | 0.29                | 157                            |
| 7.16         | 0.21                | 121                            |
| 5.04         | 0.14                | 86                             |
| 3.06         | 0.10                | 52                             |

*Tabla 5. Energías utilizadas para irradiar una película delgada de ZnO con espesor de  $160 \pm 23$  nm.*

Las películas de ZnO se irradiaron con energías en el intervalo de 3 a 21 mJ (Tabla 5). Además se usó hizo por duplicado para asegurar la reproducibilidad del experimento. Para controlar el experimento y analizar el cambio en las muestras, se midió su absorbancia antes y después de la irradiación en cada zona de incidencia del pulso láser, empleando mesas móviles que permitían regresar al mismo punto y medir la abasorbancia en el mismo lugar. De esta manera se pudo determinar el umbral de cambio de ZnO.

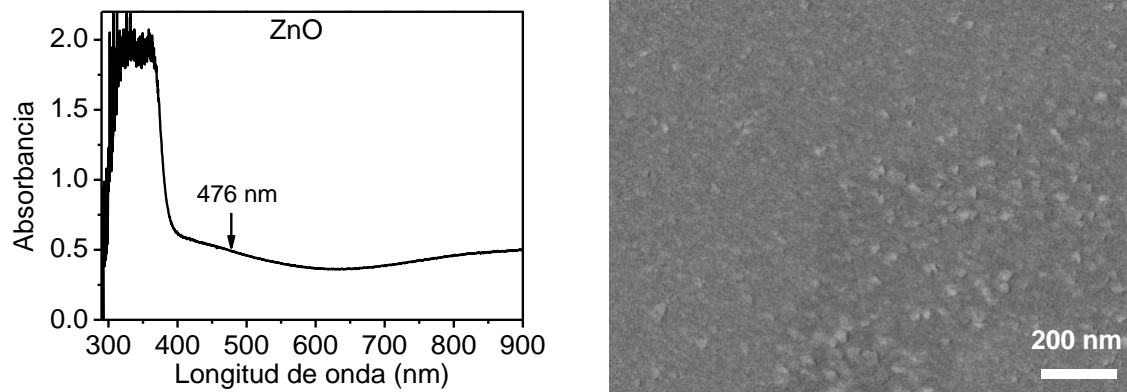


Figura 23. Espectro de absorbancia de una película de ZnO de 160nm (antes de la irradiación).

En la figura 23 se muestra el espectro de absorbancia de una película de ZnO con un espesor de 160 nm; esta película fue depositada por la técnica de sputtering y no se le aplicó ningún tratamiento previo. La línea base corresponde al vidrio y el espectro fue medido en el rango entre 250 y 900 nm. Se aprecia que el ZnO tiene una mayor absorbancia en la zona de UV y una baja absorbancia en la zona del visible. Esto implica que al irradiar el ZnO se pueden alterar sus propiedades ópticas, como la brecha prohibida (band gap), por lo que cualquier modificación se puede observar por esta técnica. El band gap del ZnO puede variar entre 3.3 y 3.7 eV, esto depende del método de síntesis, del grosor de la película y la morfología de esta.

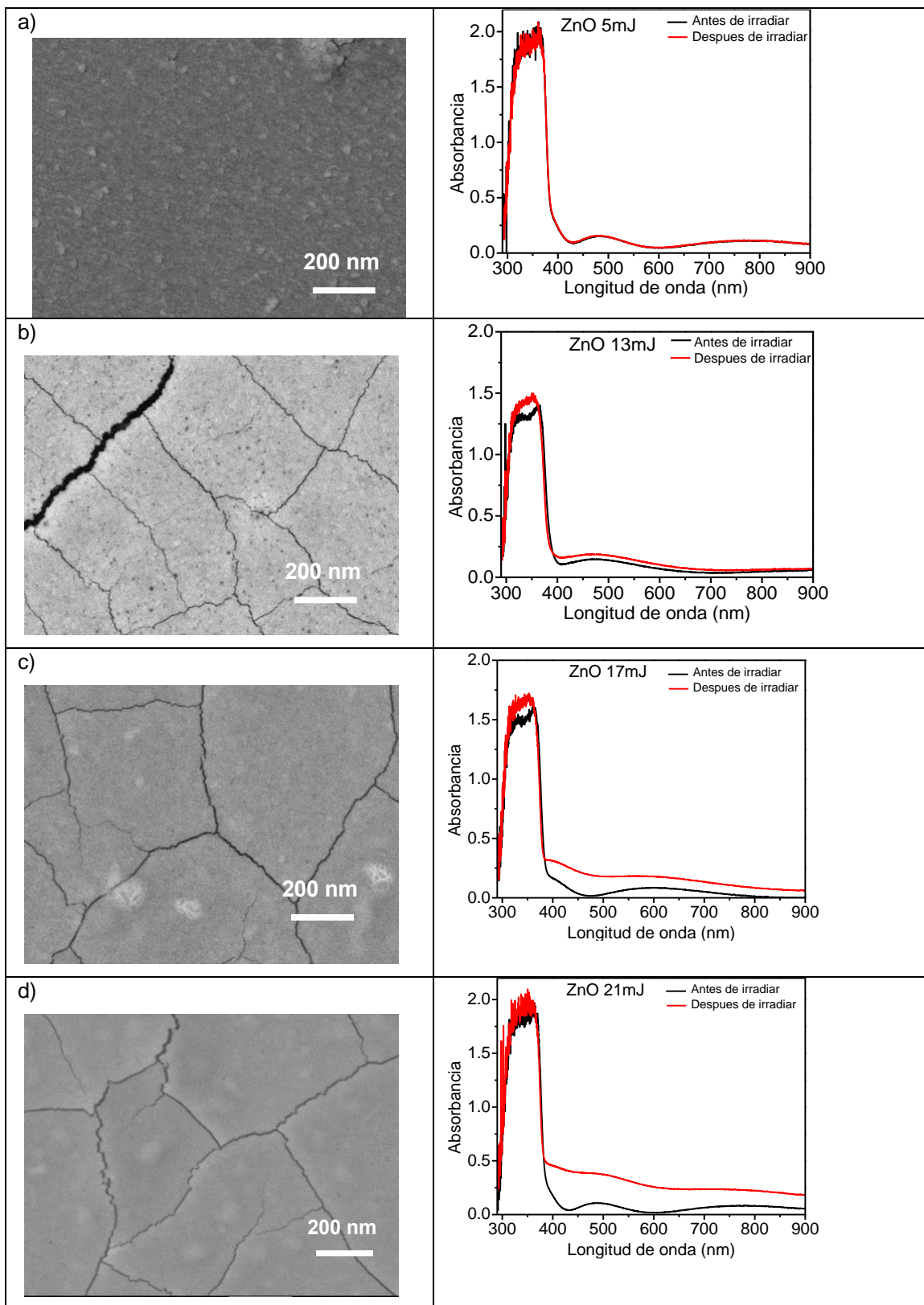


Figura 24. Espectros de absorción de las diferentes irradiaciones sobre una película de ZnO. a)5mJ, b)13mJ, c)17mJ, d)21mJ.

En la Figura 24 podemos observar las micrografías y los espectros de absorción para algunas de las energías representativas (5,13,17,21 mJ), para irradiar la película de ZnO, donde la línea de color negro representa el antes de la irradiación, la línea de color rojo representa el después de la irradiación, esta medida se hizo en la misma zona para asegurar el cambio. En estas gráficas podemos observar que la parte más alta de absorción del ZnO (300-400 nm), es diferente en algunas muestras esto es debido a que cuando realizamos el depósito de las películas delgadas de ZnO el arreglo experimental tiene una inclinación la cual no permite que la película delgada tenga el mismo espesor en toda el área, por lo que tenemos una diferencia de alturas en el ZnO. La absorción de las películas delgadas de ZnO depende del grosor de estas, ya que mientras más gruesas sean las películas, mayor es la distancia que tiene que recorrer la luz a través del material, así como depende del coeficiente de absorción el cual a mayor coeficiente de absorción mayor es la absorbancia de las películas de ZnO. Las películas de ZnO tienen una alta transparencia óptica debido a su *band gap* directo, esto se obtiene gracias a el método de depósito (sputtering). Las energías presentadas son representativas del barrido de energías utilizadas, en la (a) 5 mJ no se observa cambio en la absorción, la energía de (b) 13 mJ muestra un cambio tanto en la zona de UV, como en la zona visible, la energía de (c) 17 mJ muestra un cambio en la zona visible y la energía de (d) 21 mJ ya tiene un gran cambio en la zona del visible esto con respecto a las energías anteriores, en las micrografías se observa como la película comienza a tener grietas y comienza a alisarse, esto se puede explicar debido a que al irradiar las películas se produce un proceso de calentamiento y recristalización que daña a la película formando grietas al igual que provoca que los granos de ZnO cambien de orientación, reduciendo la rugosidad superficial.

Los datos obtenidos posibilitaron la elección de la energía adecuada para irradiar las muestras, optando por la energía de 13 mJ. Esta elección se basó en la observación de un cambio en la absorción en la parte del espectro visible debido a las nanopartículas de Au, que correspondía a la zona de interés.

| Muestra     | <i>band gap</i><br>antes de<br>irradiar | <i>band gap</i><br>después de<br>irradiar |
|-------------|---|---|
| ZnO         | 3.22 eV                                 | 3.24 eV                                   |
| ZnOAu60     | 3.25 eV                                 | 3.24 eV                                   |
| ZnOAu45Pd15 | 3.23 eV                                 | 3.24 eV                                   |
| ZnOAu30Pd30 | 3.22 eV                                 | 3.24 eV                                   |
| ZnOAu15Pd45 | 3.24 eV                                 | 3.27 eV                                   |
| ZnOPd60     | 3.24 eV                                 | 3.26 eV                                   |

Tabla 6. Band Gap de las muestras utilizadas antes de irradiar y después de irradiar.

Otro estudio que se hizo fue el del *band gap* el cual en la mayoría de los casos no tuvo cambios representativos, lo cual desde un punto fotocatalítico, nos ayuda en la disminución de la recombinación de los pares electrón ( $e^-$ ), hueco ( $h^+$ ), de este modo las sustancias absorbidas en la superficie del semiconductor pueden originar un proceso de óxido reducción.

El siguiente paso fue depositar películas monometálicas sobre el semiconductor.

### 3.3 Películas delgadas monometálicas (Au, Pd)

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| <b>Películas metálicas (Au,Pd)</b> | <b>Depósito mediante sputtering, 1 min de <i>presputtering</i>, 1 min de depósito, Corriente 25 mA, presión <math>7 \times 10^{-2}</math> mbar.</b> |
|------------------------------------|---|



El depósito de películas monometálicas consistió en depositar una película de Au sobre la película delgada de ZnO, así como una muestra con una película ya tenía

una concentración de 80% de Au y 20% de Pd (desde el blanco), sobre la película de ZnO que previamente se había obtenido.

El siguiente paso fue depositar películas de Au y de Pd (puros), sin mezcla de metales. Las películas depositadas por sputtering tenían un espesor de  $13.7 \pm 1$  nm para Au y  $13 \pm 1$  nm para Pd.

Para determinar el umbral de cambio en estas películas se llevaron a cabo irradiaciones con un barrido de energías desde 3 mJ hasta 21 mJ (ver Tabla 5), similar al que se hizo con la película de ZnO, esto con la finalidad de observar en qué momento se producían las nanopartículas metálicas, sin dañar el ZnO que estaba por debajo.

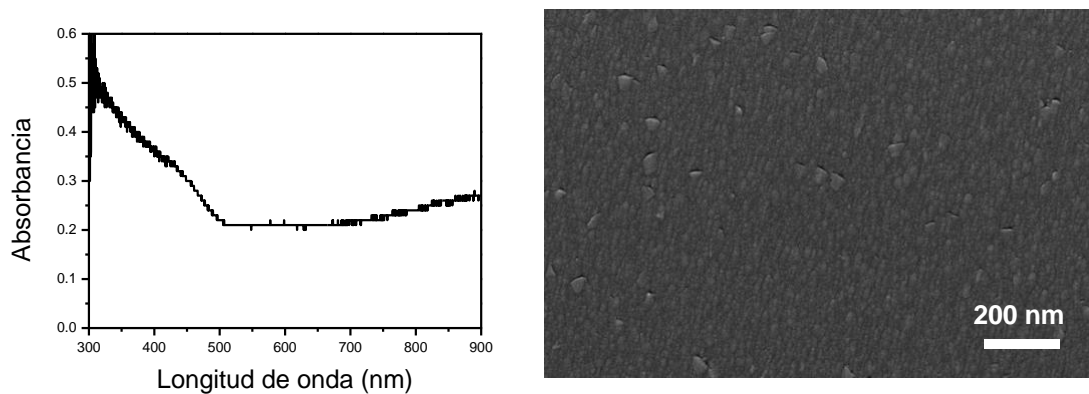


Figura 25. Espectro UV-Vis de película delgada de ZnO con espesor de  $160 \pm 23$  nm con película delgada de Au con espesor de  $13.7 \pm 1$  nm y micrografía de ésta.

Posterior al depósito de estas películas, se irradiaron con el objetivo de formar nanopartículas. Para analizar el resultado de la irradiación, se obtuvo el espectro UV-Vis de una muestra compuesta por una película delgada de ZnO sobre la cual se depositó otra película delgada de Au (ver Figura 25). En la misma figura, se muestra una micrografía del arreglo de películas antes de ser irradiadas. Los espectros obtenidos en comparación con el de ZnO tienen cambios en la absorbancia.

Al adicionar la película delgada de Au observamos que hubo un cambio en la absorbancia entre 500 y 550 nm, este cambio se debe a que el coeficiente de extinción de la película de Au presenta un mínimo en ese intervalo de longitudes



de onda. Por lo tanto, al añadir la película de Au sobre ZnO, se observa la señal del plasmón de Au.

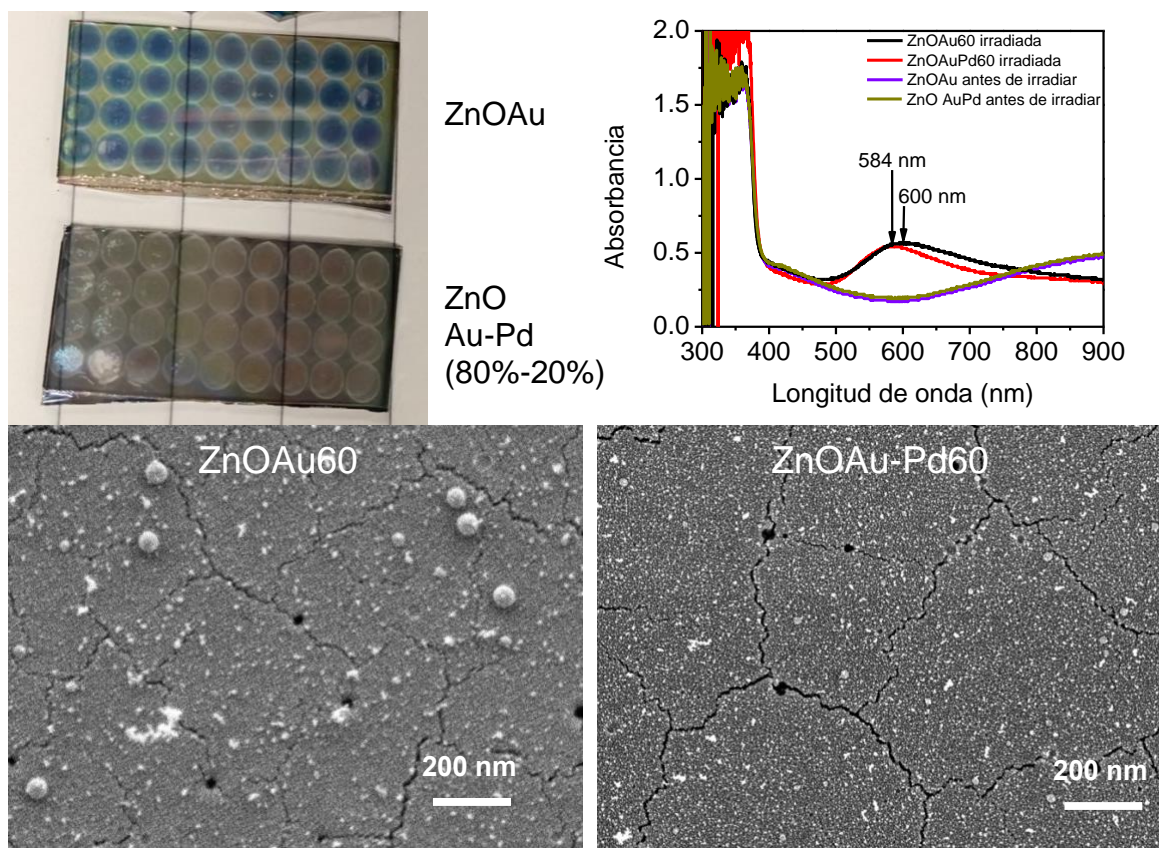
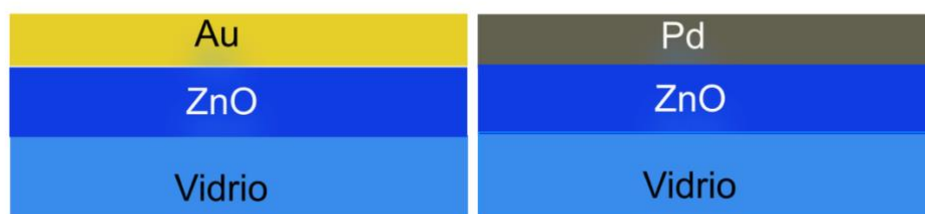


Figura 26. Fotografía de películas delgadas de ZnO con película delgada de Au60 (arriba izquierda) y película delgada de Au-Pd60 después de irradiar, espectros de absorción (arriba derecha) de las películas antes de irradiar (morado), y de película de Au60 después de irradiar (negro) y de Au-Pd60 después de irradiar (rojo), con una energía de 18mJ. En la parte inferior se encuentran las micrografías de cada una de las muestras ZnOAu60, ZnOAu-Pd60 después de irradiar .

En la Figura 26 se observa en el lado superior izquierdo una fotografía de las películas ya irradiadas, donde en la parte de arriba está la que tiene una película de ZnOAu60, en la parte de abajo se encuentra la película de ZnOAu-Pd60 (80%-20%), con irradiaciones de un solo pulso, así como la forma redonda del haz láser. Del lado superior derecho se encuentran los espectros de absorción donde en color morado se ve cómo eran las películas antes de la irradiación y el espectro de color negro nos muestra como fue el cambio al transformarlas en nanopartículas de ZnOAu60 y en color rojo el cambio de la película de ZnOAu-Pd60 a nanopartículas. Para los espectros obtenidos de nanopartículas de Au y de Au-Pd se observa un

plasmón con una longitud de onda de resonancia en 600 y 584 nm respectivamente, que corresponde a la señal de absorción de las nanopartículas de Au. El plasmón depende de las propiedades de las nanopartículas que lo generan como lo es el tamaño, la forma y la composición como se observa entre estos dos plasmones.

A estas muestras también se les realizó una caracterización por microscopia SEM para ver la forma que tenían las nanopartículas y el daño que la irradiación le provocó al ZnO. Como se observa en la parte de debajo de la Figura 26.



Para las películas de un solo metal (Au, Pd), se llevó a cabo el barrido de energías similar a las muestras anteriores, para determinar el que momento formábamos nanopartículas metálicas sin dañar el ZnO, en los diferentes metales usados. La caracterización que se utilizó para observar los cambios es la espectroscopia de absorción en la región UV-Vis.

### 3.4 ZnO-Au

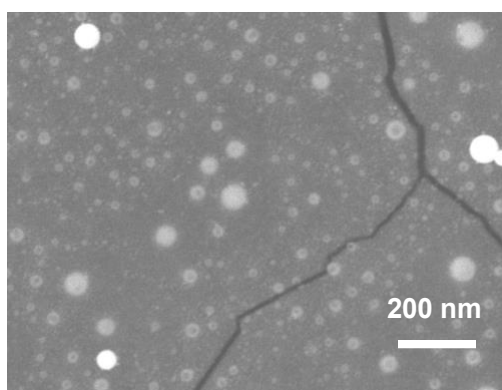
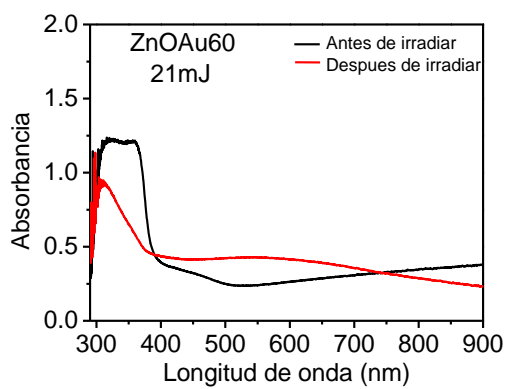
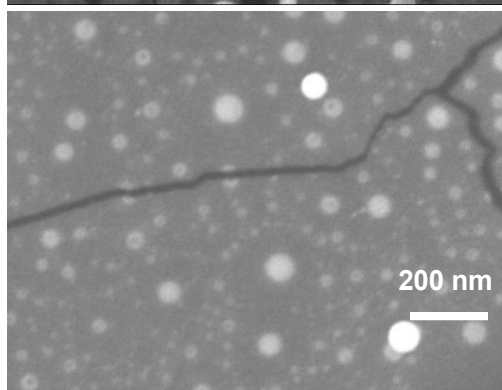
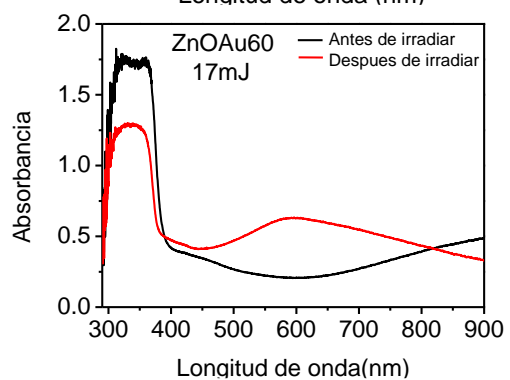
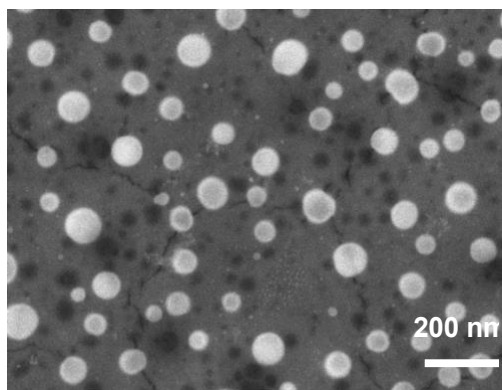
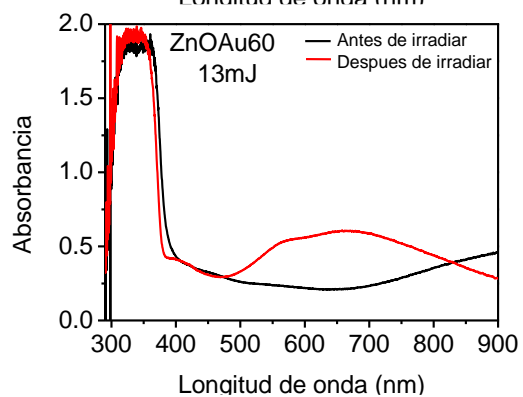
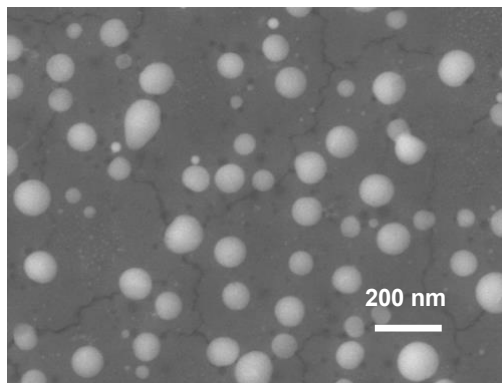
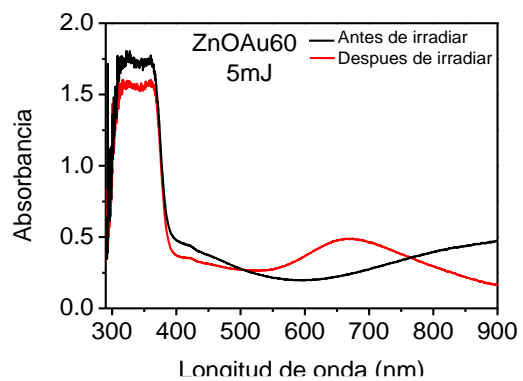


Figura 27. Espectros de absorción antes (película), después (nanopartículas) de ZnO-Au.

En la Figura 27 se presentan diferentes irradiaciones representativas, a las que se sometieron las películas de ZnO/Au60, (5 mJ, 13 mJ, 17 mJ, 21 mJ). Se puede observar como el plasmón de superficie va cambiando conforme la energía va aumentando. Ya que para nanopartículas de Au la resonancia de plasmón se presenta alrededor de 540nm, el corrimiento de los plasmones de superficie que van hacia el ultravioleta nos puede decir que las nanopartículas son más pequeñas, mientras que el corrimiento hacia el infrarrojo nos puede decir que las nanopartículas son más grandes o están más agregadas. Así como el ensanchamiento de los plasmones nos da la idea de que las partículas pueden estar más agregadas. Esto se debe a que el tamaño y a la agregación de las nanopartículas, pueden estar cambiando. Con las micrografías presentadas del lado derecho podemos ver que estas nanopartículas tienen cambios que dependen de la energía de irradiación. Entre los cambios se nota que las nanopartículas que tenían forma redonda y una distribución de tamaño más uniforme eran las irradiadas a 13 mJ, mientras que las que fueron irradiadas a 21 mJ la distribución tenía una menor homogeneidad (Ver Figura 33). En estos espectros podemos observar el cambio de absorbancia de ZnO, el cual está en la zona UV del espectro la señal característica se encuentra centrada en 378 nm, la absorbancia del ZnO se puede ver afectada por la irradiación láser, así como por el espesor de la película (recordar que se tiene un gradiente de espesor), si la absorbancia aumenta como se ve en los espectros significa que esta muestra está absorbiendo mayor luz y que ha sido afectada.

### **3.5 ZnO-Pd**

Para las películas de Pd se hizo un barrido de energías similar a las muestras anteriores, para poder determinar el umbral de cambio el cual estuvo a partir de 7 mJ para el metal y 15 mJ para la película delgada de ZnO.

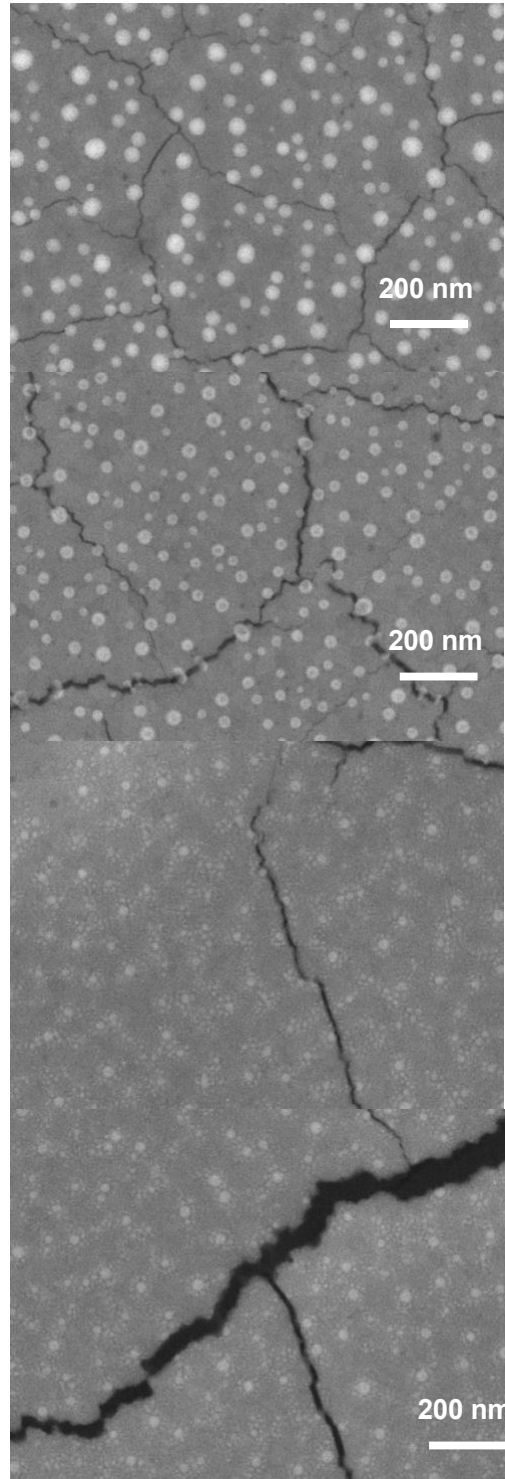
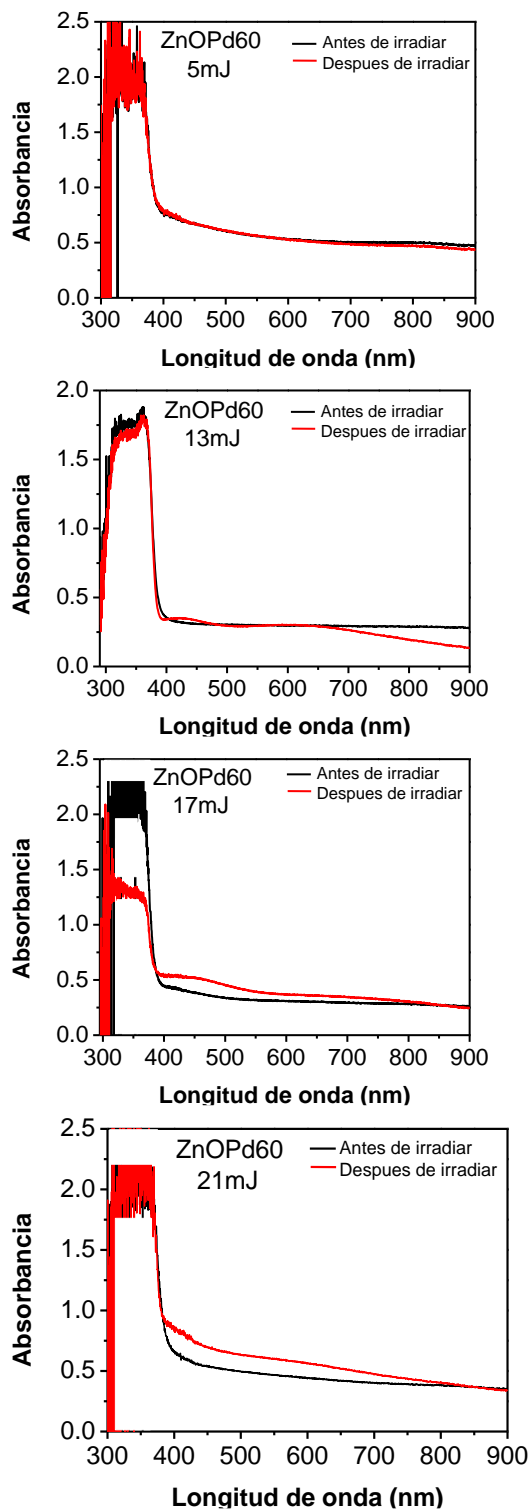


Figura 28. Espectros de absorción de la película de ZnO-Pd, irradiado con diferentes energías.

En la Figura 28, se muestran diferentes irradiaciones representativas a las que se sometieron las películas de ZnO-Pd (5 mJ, 13 mJ, 17 mJ, 21 mJ). El plasmón de

superficie en los espectros de Pd no se puede observar claramente debido a que este se encuentra en el rango de 200 a 400 nm, que es el mismo rango de mayor absorción del ZnO. Este opaca al plasmón y dificulta su observación. Sin embargo, podemos observar cambios en la absorción y principalmente con energías altas se observa un cambio en el pico más alto de absorción de ZnO. Para corroborar la formación de las nanopartículas metálicas se utilizaron micrografías (derecha de la Figura 28). En estas micrografías se observaron nanopartículas con diferentes tamaños y distribuciones. Para la irradiación con una energía de 5 mJ se observan nanopartículas con diferente distribución de tamaño (Ver Figura 33). La más homogénea fue la que había sido irradiada con una energía de 13 mJ. En cambio, para energías altas las nanopartículas parecía que tenían partículas más pequeñas que estaban alrededor de una más grande. Esto podría haber ocurrido debido a que a medida que se aumentaba la energía utilizada, el material sufría ablación, lo que a su vez resultaba en su pérdida.

La polidispersidad de tamaño de partícula en la actividad catalítica es una posible indicación de una mayor o menor actividad catalítica, lo que se refiere a la variabilidad en los tamaños de las partículas en un catalizador. Esto puede afectar la eficiencia de la reacción química que el catalizador promueve. La polidispersidad resulta de diferentes tamaños de partículas en el catalizador, influenciando factores como el área superficial, el transporte de sustancias, la estabilidad y la selectividad de la reacción. Las partículas más pequeñas suelen tener más área superficial activa y mejor difusión, pero pueden ser menos estables. El diseño de catalizadores debe considerar cuidadosamente cómo la polidispersidad afecta la actividad y optimizar los tamaños de partícula para lograr una reacción efectiva[154].

### 3.6 Películas delgadas bimetálicas Au-Pd

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| <i>Películas bimetálicas (Au-Pd)</i> | <i>Depósito mediante sputtering, 1 min de presputtering, 1 min de depósito en total variando la concentración relativa de los metales (cada 15 segundos), corriente 25 mA, presión <math>7 \times 10^{-2}</math> mbar.</i> |
|--------------------------------------|--|

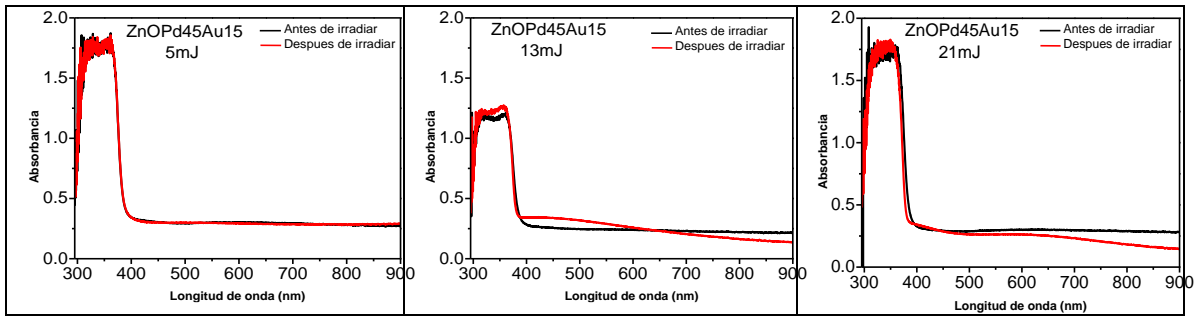
---



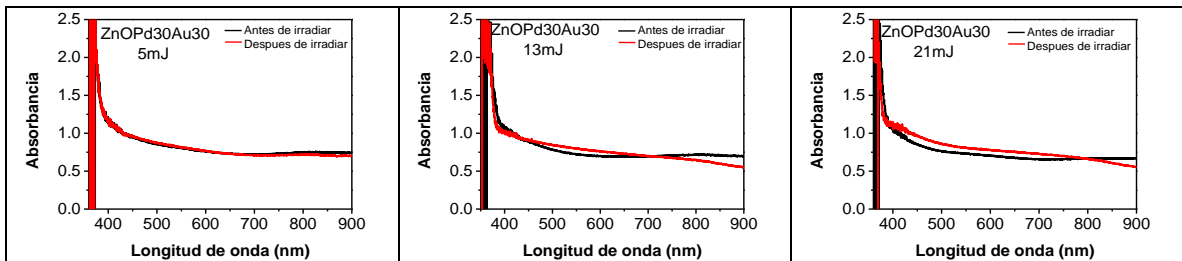
El depósito de películas bimetálicas consistió en un arreglo de tres capas. Cada capa consistió en una película delgada metálica depositada sobre otra. Como se mencionó en la Tabla 4, se modificó el tiempo de depósito de las películas metálicas para variar la cantidad relativa de oro y de paladio. También se utilizaron las nomenclaturas definidas por el tiempo de depósito de las películas (Ver Tabla 4).

Al igual que con las películas monometálicas, a todas las películas de doble capa metálica se les irradió con distintas energías. En esta sección primero se presentarán los resultados de la irradiación de las películas que tenían la capa de Au arriba.

### ZnOPd45Au15



### ZnOPd30Au30



### ZnO-Pd15Au45

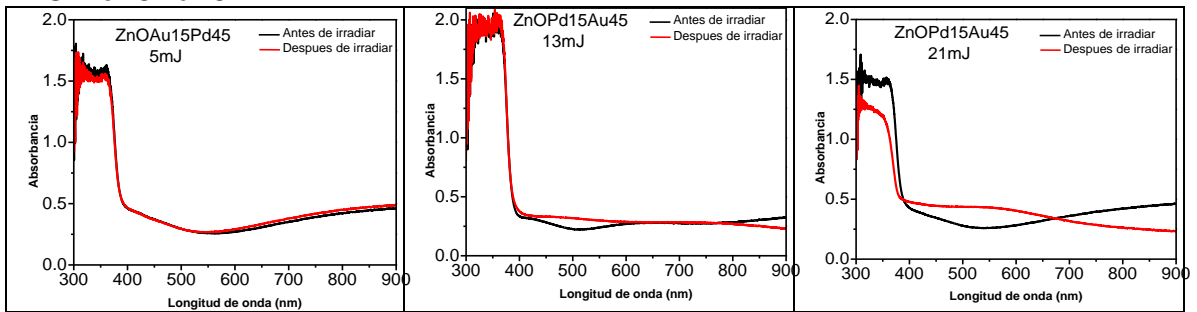


Figura 29. Espectros de absorción en la configuración donde el Au estaba por encima de Pd, Antes de irradiar (negro), después de irradiar (rojo).

En la Figura 29, se muestran los espectros de absorción del arreglo de películas donde la película de Au esta sobre la película de Pd. Estos espectros son el resultado de irradiar con diferentes energías. En los gráficos se puede observar cómo era el espectro de absorción de la película antes de la irradiación (negro) y como al irradiar dicha película la absorción tuvo un cambio formando un plasmón de superficie (rojo). Para la energía de 21 mJ se observa el ensanchamiento de la banda correspondiente al plasmón y su máximo se recorre a longitudes de onda mayores. Esto se hizo con el fin de observar una absorción que abarcara

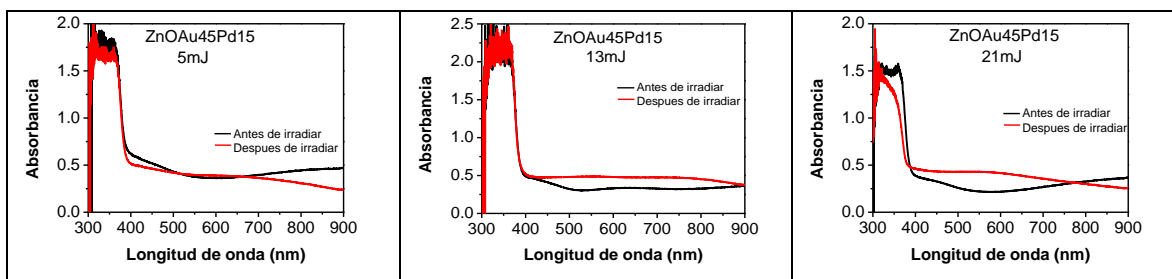


mayoritariamente la región del espectro visible. Del mismo modo se puede observar que en la región de absorción en la zona UV, es donde está la señal más alta de ZnO, al aumentar la energía esta señal va cambiando, lo que sugiere que el ZnO se está modificando cómo se observó anteriormente.

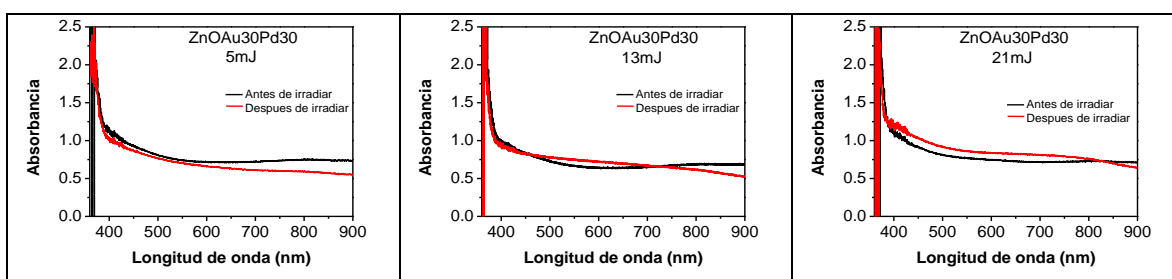
Posteriormente lo que se hizo fue cambiar la configuración de películas donde ahora estaría por encima el Pd, esto se hizo con la finalidad de ver si se observa cambio en los espectros de absorción, para de este modo saber si había cambio en el arreglo de películas para formar fotocatalizadores.

Así que se hizo la configuración de películas en la cual el paladio quedaba por encima del Au.

## ZnO<sub>45</sub>Pd<sub>15</sub>



## ZnO<sub>30</sub>Pd<sub>30</sub>



## ZnO<sub>15</sub>Pd<sub>45</sub>

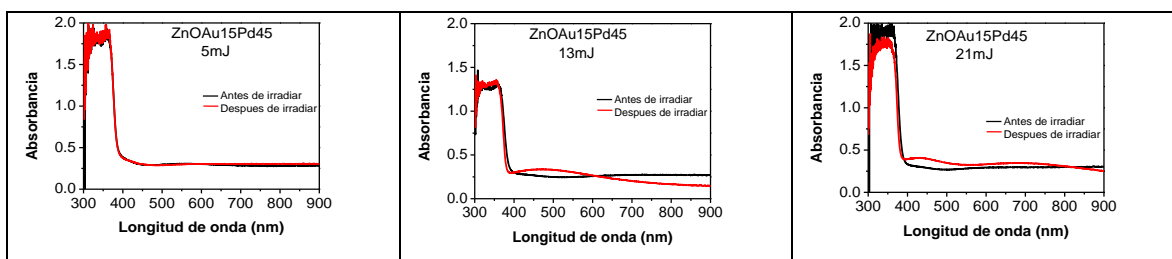


Figura 30. Espectros de absorción donde la película de Pd se encuentra por encima de la de Au, películas delgadas antes de irradiar (negro), transformación a nanopartículas (rojo).

En la Figura 30, podemos observar los espectros de absorción del arreglo de películas en las cuales la película de Pd se encuentra por encima de la película de Au, se irradiaron con las mismas energías de las películas anteriores, esto para ver las diferencias entre tener una capa encima que otra.

Al comparar estas gráficas con las anteriores donde el Au estaba en la capa superior, no se pudo determinar si existía alguna diferencia entre ellas por lo cual

se consideró que se podía utilizar este último arreglo de películas en donde el Pd estaba como capa superior, del mismo modo estos espectros nos ayudaron para determinar con que energía se irradiarían las películas bimetálicas.

La energía de irradiación en películas delgadas metálicas para la formación de nanopartículas seleccionada fue la de 13 mJ. En el rango estudiado de energías (5-21 mJ) se comprobó la formación de nanopartículas metálicas, por lo cual se decidió tomar una energía intermedia, demostrando que es posible obtener nanopartículas que sirven para la fotocatalisis. Como se mencionó anteriormente existen parámetros que modifican el mejoramiento fotocatalítico, como son: el tamaño de nanopartícula, la distribución de tamaño, la afectación a la película de ZnO y esto depende de la energía utilizada, por lo cual como trabajo a futuro se estudiara cual es la mejor energía para formar las nanopartículas que mejoren la actividad fotocatalítica.

### **3.7 Irradiación de películas mono y bimetálicas con un pulso de 13mJ**

En esta sección se presentarán solamente resultados de muestras que fueron irradiadas con la energía seleccionada que fue de 13 mJ. Donde el arreglo de películas que se utilizó para los experimentos de fotocatalisis fue donde la capa de Pd quedaba por encima de la capa de Au, las siguientes condiciones fueron las que se utilizaron para formar nanopartículas bimetálicas Au-Pd. Recordando que la notación utilizada estaba definida con el tiempo de depósito, como se mencionó en la Tabla 4.

Se muestra en la figura 31 los espectros de absorción de el arreglo de películas delgadas en las que el Pd estaba en la capa superior. La energía utilizada (13 mJ), transformó las películas delgadas en nanopartículas, Además, se puede observar el plasmón que va cambiando, dependiendo del aumento en la cantidad de Pd.

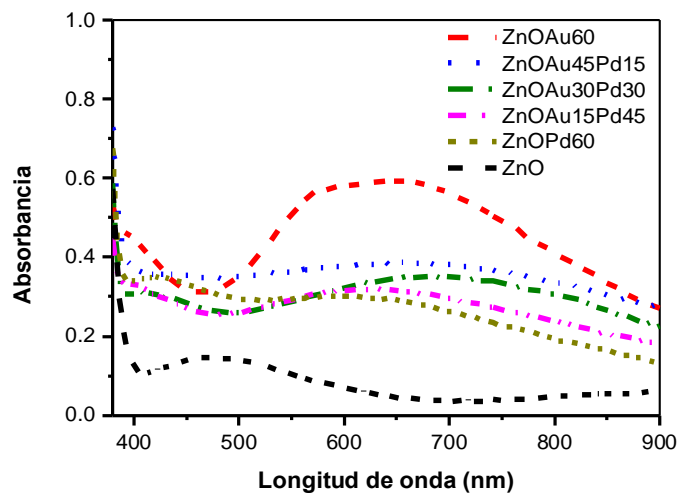


Figura 31. Espectros de absorción de las muestras, ZnO, ZnO con nanopartículas metálicas y ZnO con nanopartículas bimetalicas.

La figura 31 muestra los espectros de absorción óptica de las muestras mencionadas anteriormente, en el rango entre 400 y 900 nm. El espectro de la muestra ZnOAg60 exhibe un notable pico de absorción amplia cerca de 610 nm que está asociado con el SPR de nanopartículas de Au. El oro es un metal plasmónico con una banda “d” lejos del nivel de Fermi, que conduce a plasmones intrabanda a frecuencias ópticas hasta el comienzo de las transiciones interbandas[38]. Por el contrario, no se detectó ninguna banda de absorción en la región del espectro de la muestra ZnOPd60 debido que el Pd es un metal catalítico con un centro de banda “d” cercano al nivel de Fermi que provoca una respuesta óptica dominada por transiciones intrabandas, que a su vez amortigua el SPR en todas las frecuencias[38]. Además, como ya se ha mencionado el Pd tiene absorción de plasmón que se encuentra en el rango ultravioleta[155], donde es opacado por el ZnO. En este trabajo, el único SPR significativo que se observó fue el de la muestra ZnOAg60. Para las demás muestras no hubo un plasmón significativo.

Estas mediciones tienen como línea base la absorbancia del vidrio, de este modo se puede observar que conforme se agregan las nanopartículas metálicas la absorbancia aumenta en la región del visible.

### **3.8 Caracterización SEM de las muestras irradiadas.**

El análisis SEM de las muestras anteriores nos permite ver los efectos producidos por la acción del pulso láser sobre sus superficies. La Figura 32 muestra imágenes SEM de las muestras, antes y después de la irradiación láser con un pulso de 13 mJ de energía. Las imágenes (a) y (b) muestran una comparación entre una película sola de ZnO sin películas delgadas metálicas y después de haber sido irradiada. El coeficiente de absorción óptica de ZnO para 248 nm es  $8.29 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que la absorción del pulso láser debe de ser eficiente. Una primera consecuencia que se puede observar es que después de la irradiación láser se observan grietas en las películas delgadas de ZnO que indican que este proceso produce su fracturación. Además, la superficie se me más lisa después de la irradiación. Estos fenómenos han sido observados antes por otros autores, donde se observó un alisado significativo de la superficie, acompañado de la formación de dominios separados por grietas. Charpentier[156] y su equipo, lo asociaron con una fusión parcial de la película de ZnO (de las capas superficiales) y el posterior proceso de recristalización que conduce a las grietas. Esto significa que la fractura de la película delgada de ZnO es una consecuencia de su absorción de la energía del pulso láser.

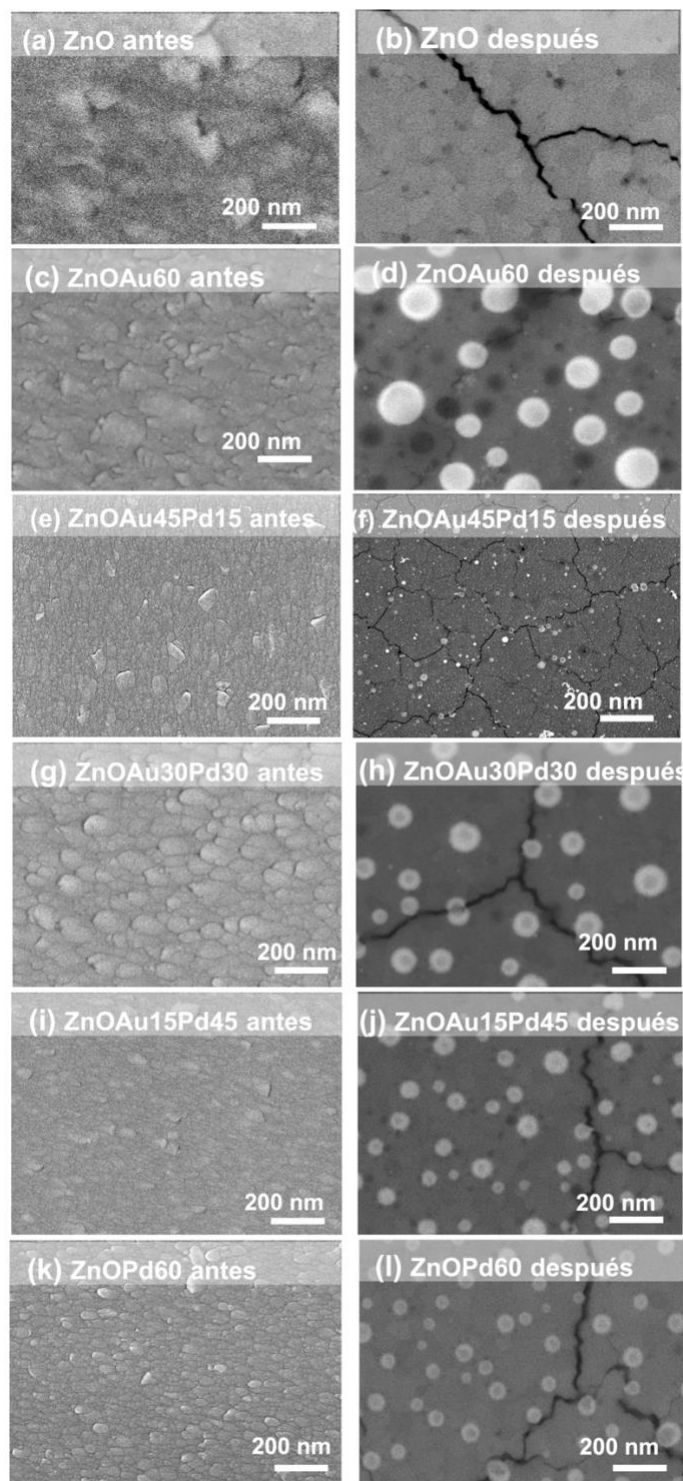


Figura 32. Imágenes SEM de: (a) película de ZnO antes y (b) después de la irradiación láser, (c) película de ZnOAu60 antes de la irradiación y (d) después de la irradiación, (e) ZnOAu45Pd15 antes de la irradiación y (f) después de la irradiación, (g) muestra de ZnOAu30Pd30 antes de la irradiación y (h) después de la irradiación (i) muestra ZnOAu15Pd45 antes de la irradiación y (j) después de la irradiación, (k) muestra ZnOPd60 antes de la irradiación y (l) después de la irradiación.

En las imágenes (c, e, g, i, k), que son antes de irradiar las películas monometálicas y bimetalicas, se muestra una morfología como de escamas en donde los tamaños de estas son diferentes asemejándose a una película delgada de ZnO sola. Las imágenes (d, f, h, j, l) muestran la formación de nanopartículas, así como la fractura de la película de ZnO. Cuando las películas metálicas están presentes sobre la película de ZnO, podría haber al menos dos causas para la fracturación: (i) la absorción directa del ZnO de la energía del pulso láser que se transmite a través de las películas delgadas de metal porque las longitudes de penetración son del orden de los espesores[37], 9.4 para Pd, 13.1 para Au, por lo tanto, una parte significativa de la radiación del pulso láser todavía puede pasar a través de ellos, y (ii) el calentamiento de la película de ZnO, producido por el calor que se desplaza desde la superficie metálica hasta la capa inferior, debido al aumento de la temperatura en las capas metálicas como consecuencia de la absorción de la energía del pulso láser. Otra consecuencia observada es la formación de NPs en la superficie de las muestras en las que se depositaron las películas delgadas metálicas (Au, Pd o su combinación). Estas partículas se forman por que un solo pulso láser con una energía de 13 mJ es suficiente para producir nanopartículas tanto para los metales puros como para los casos de las bicapas. Por lo tanto, estas NPs se formaron debido al dewetting inducido por láser pulsado con un solo pulso láser. En general, las nanopartículas tienen forma redonda cuando se observan en la vista superior en las imágenes SEM. Sin embargo, con estas imágenes no es posible determinar si son esferas completas o casquetes esféricos.

Para poder observar la distribución de tamaños de las nanopartículas obtenidas en las micrografías obtenidas por SEM, se realizaron histogramas de las distribuciones de diámetro de las muestras analizadas (ver Figura 33). Para obtener estos datos se utilizaron 4 micrografías por conteo para garantizar una distribución correcta de nanopartículas. Obteniendo los resultados se observa en los histogramas que el tamaño de las nanopartículas depende de la proporción relativa de metales Au y Pd.

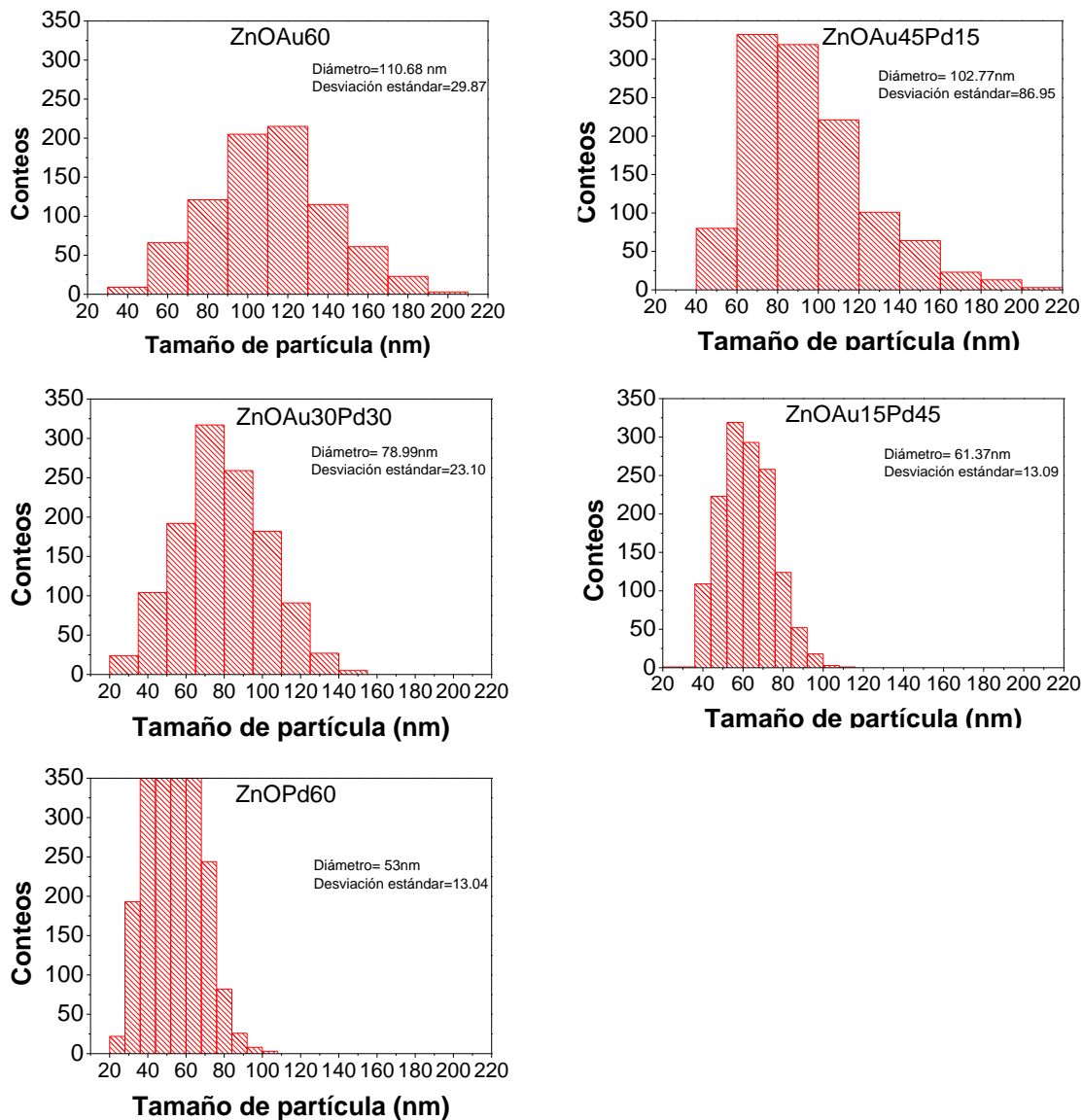


Figura 33. Histogramas con la distribución de los diámetros de nanopartículas, obtenidas de micrografías SEM.

La Figura 35 muestra los diámetros medios de las nanopartículas para cada muestra irradiada con láser, donde las barras de error se atribuyeron al número de píxeles en las imágenes SEM que permitieron determinar los bordes de las nanopartículas (mayor detalle ver Tabla 7). Se observa una tendencia a la reducción del diámetro medio de las nanopartículas a medida que aumenta el depósito de Pd, teniendo 110 nm para las nanopartículas de Au y 53 nm para las nanopartículas hechas de puro Pd. Varios factores están involucrados en el proceso de *dewetting* inducido por láser, lo que influye en el tamaño de las nanopartículas: los parámetros de los pulsos



de láser (energía y duración del pulso, longitud de onda, número de pulsos y tamaño de *spot*); las propiedades de la película, del sustrato y de la interacción entre ellos (composición, espesor, morfología superficial, coeficiente de absorción, reflectancia, temperatura de fusión y ebullición, capacidad calorífica, energía superficial, conductividad térmica, energía interfacial, conductividad térmica, energía interfacial, entalpía de formación química interfacial, entre otras)[34, 36, 157-159]. La compleja interacción entre estos factores hace que sea difícil encontrar una explicación sencilla y fácil de las tendencias en el tamaño de las nanopartículas obtenidas. Algunos de los parámetros mencionados son dominantes para definir el tamaño de las nanopartículas, como la fluencia del láser y el espesor inicial de la película[160-163]. En este caso la fluencia fue la misma para todas las muestras y los espesores eran similares (aproximadamente de 13 nm), por lo que otros factores jugaron un papel importante.

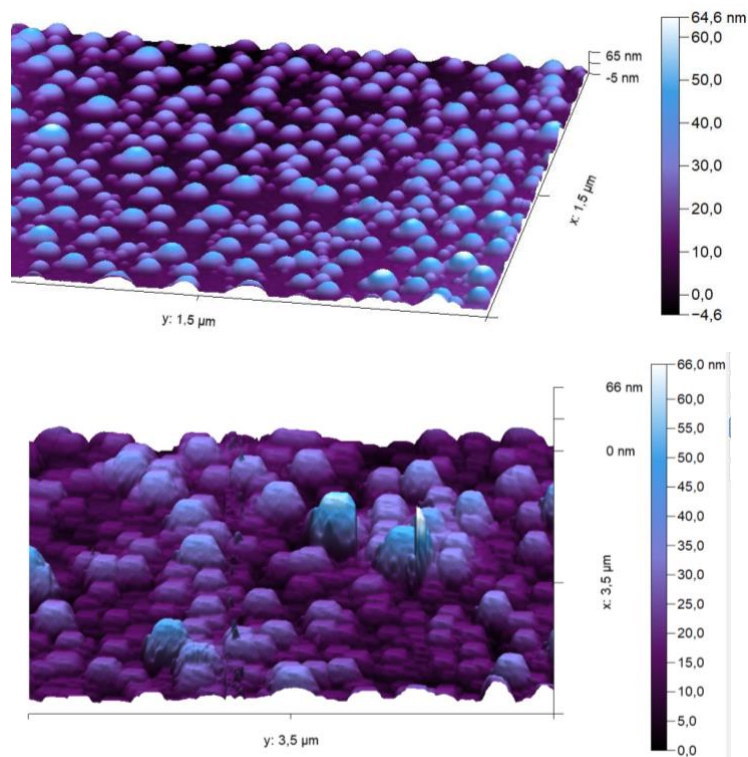


Figura 34. Imagen de AFM de nanopartículas de Pd(arriba), y de nanopartículas de Au (abajo) irradiadas a 13mJ.

Se debe de considerar la rugosidad de las películas iniciales ya que ésta corresponde aproximadamente al 20 % o más del valor de su espesor. Los valores

de la raíz cuadrada media de la rugosidad ( $R_{rms}$ ) de las películas monometálicas de Au y Pd fueron 2.7 nm y 3.7 nm respectivamente, los cuales corresponden a los valores de rugosidad fraccional (rms)  $F_{rms} = R_{rms}/h \times 100$ , de 19.7% and 28.5% respectivamente. En la Figura 34 es una imagen de la técnica de AFM la cual nos ayuda a ver la rugosidad de las muestras, en este caso se observa la formación de las nanopartículas de Pd. Otros trabajos sobre *dewetting* en películas delgadas metálicas han encontrado que un aumento en la rugosidad conduce a producir nanopartículas más pequeñas; esto se ha reportado para diferentes metales, por ejemplo, para películas de níquel sobre sustrato de nitruro de silicio[164], películas de oro sobre silicio poroso[165] y películas de cobalto sobre  $\text{SiO}_2$ [166]. Esta tendencia también se ha reportado para nanopartículas bimetálicas. Pandey y colaboradores mostraron que el diámetro de las nanopartículas producidas por recocido térmico de películas de AuPd disminuye cuando aumenta la cantidad de paladio así como la rugosidad en la superficie de las películas[167]. El papel de la rugosidad en el *dewetting* no se ha entendido completamente; pero se ha sugerido que las fluctuaciones superficiales (debido a la rugosidad) afectan la inestabilidad hidrodinámica de las películas y por lo tanto el tamaño de las nanopartículas[166].

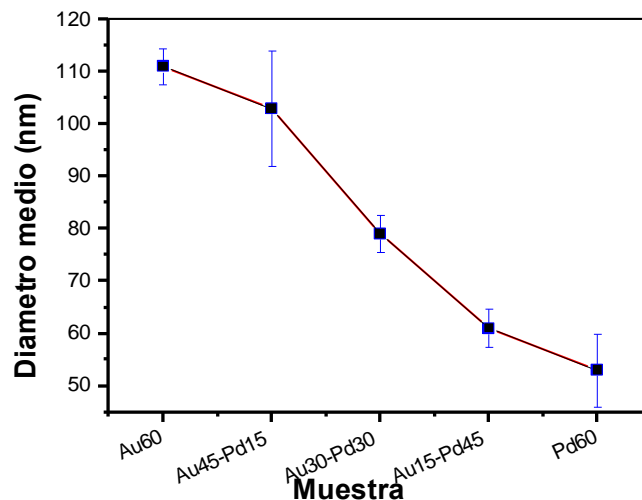


Figura 35. Diámetro promedio de las nanopartículas sintetizadas por irradiación láser con un pulso a 13 mJ en las diferentes muestras. Las barras de error corresponden a la imprecisión para determinar el contorno de las nanopartículas en las imágenes SEM.

Otro aspecto que considerar es la interacción entre el metal y el sustrato, esto involucra procesos muy complejos ya que con la irradiación no solo afectamos la

película delgada metálica, sino que también afectamos la película de ZnO. El calentamiento y la posible fusión del propio sustrato durante el *dewetting* no se han estudiado bien, ya que normalmente se supone que el sustrato es inerte y no se ve afectado. Sin embargo, se espera que la formación de nanopartículas se vea afectada por el calentamiento del sustrato porque la energía superficial, la difusividad superficial y la química interfacial son funciones de la temperatura[168]. En la Tabla 7 se presentan los tamaños promedio de las nanopartículas obtenidas en cada una de las muestras.

| MUESTRA       | DIÁMETRO MEDIO |
|---------------|----------------|
| ZnO-Au60      | 110±3.5nm      |
| ZnO-Au45-Pd15 | 102±11 nm      |
| ZnO-Au30Pd30  | 79±3.5 nm      |
| ZnO-Au15Pd45  | 61±3.6 nm      |
| ZnO-Pd60      | 53±7.0 nm      |

Tabla 7. Diámetro promedio de las nanopartículas producidas por un solo pulso láser.

### 3.9 Caracterización XRD

La Figura 36 muestra los patrones XRD de las muestras, donde los picos ubicados en 34.4° y 63° de los ángulos 2θ corresponden a planos ZnO (002) y (103), respectivamente. Como ya se mencionó anteriormente, las películas de ZnO depositadas por pulverización catódica tienen una estructura de tipo wurtzita (hexagonal) y crecen con una orientación preferencial en los planos basales (002)[156]. Sin embargo, en nuestro caso, el pico atribuido a (103) es más intenso. Wang y colaboradores[169] realizaron un estudio acerca de la variación en la

relación de la intensidad relativa de los picos (103) y (002) de películas de ZnO, depositadas por pulverización catódica, medidas mediante los modos GI-XRD (haz rasante) y XRD convencional. En ese trabajo, el pico (103) fue más intenso que el pico (002) cuando la medición se realizó en modo GI-XRD utilizando un ángulo de incidencia muy bajo ( $\leq 2^\circ$ ). Los autores explicaron que el modo GI-XRD presenta más detalles sobre la estructura superficial de la muestra, especialmente cuando el ángulo de incidencia es demasiado bajo. La estructura diferente en la capa superficial de la película podría deberse a que, en el proceso de agregación atómica de pulverización catódica, los últimos átomos que llegan a la superficie tienen una mayor movilidad en comparación con los átomos depositados anteriormente. Por lo tanto, la disposición atómica y, la orientación cristalográfica podría ser diferente en la superficie.

Se pueden observar otras señales que están presentes en los patrones de difracción de las muestras con nanopartículas metálicas, que se atribuyen a los planos (111), (200) y (220) de Au y Pd. Específicamente para la muestra ZnOAu60, los picos respectivos se encuentran en  $38.43^\circ$ ,  $44.38^\circ$  y  $64.60^\circ$ , en cambio para ZnOPd60 se ubican a  $40.23^\circ$ ,  $45.59^\circ$  y  $66.36^\circ$ . La presencia de un solo pico (111) para las muestras bimetálicas indica que no hubo segregación de fases secundarias. Este hecho sugiere que se han formado NPs de aleaciones de Au y Pd, como lo han demostrado otros autores[170, 171].

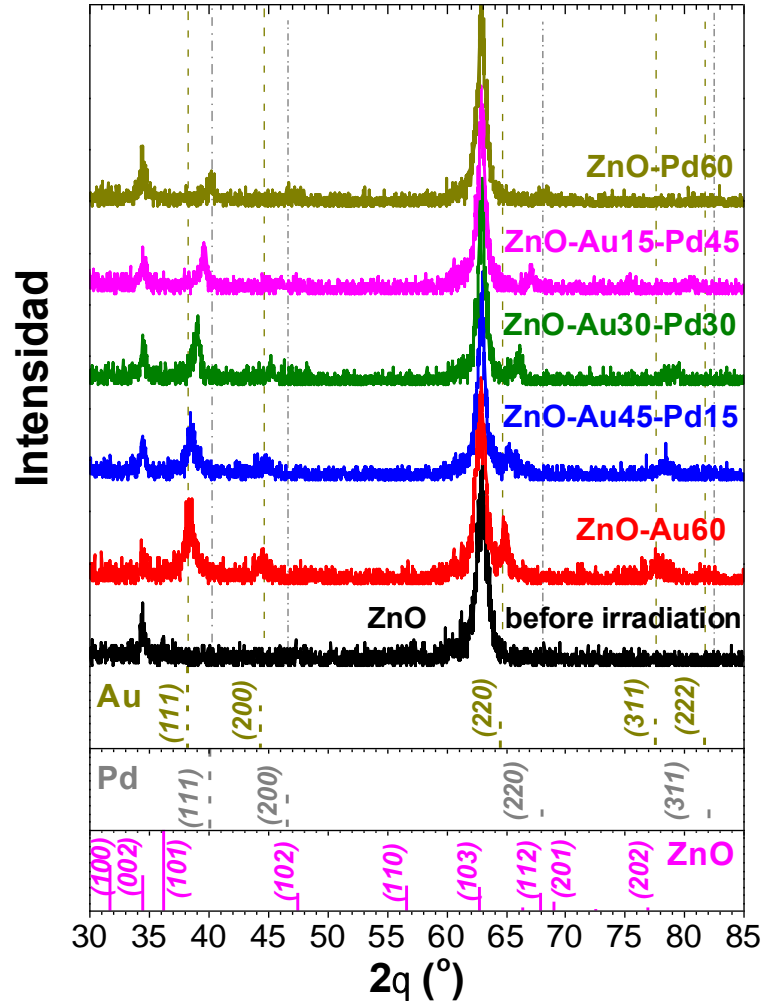


Figura 36. Patrones de XRD de películas de ZnO sin y con nanopartículas de Au, Pd y Au-Pd.

La formación de estas soluciones sólidas puede explicarse debido a la alta miscibilidad de Au y Pd, que son elementos metálicos con la misma estructura cristalina, radio atómico, electronegatividad y valencias similares[172]. Este tipo de aleación ya se ha obtenido antes para nanopartículas fabricadas por diferentes técnicas[37, 39, 170, 171].

Los picos correspondientes a los planos (111) de las fases metálicas se ajustaron utilizando una función pseudo-Voigt para estimar sus posiciones máximas. Conociendo las posiciones de estos ángulos y aplicando la ley de Bragg es posible calcular la distancia interplanar respectiva (111),  $d_{(111)}$ , para cada muestra:

$$d_{(111)} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (37)$$

donde,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  es la longitud de onda de la radiación  $K\alpha$ .

Suponiendo que Au y Pd en formas puras tienen la misma estructura cristalina, es posible aplicar la ley de Vegard (ver Figura 37), que expresa que el parámetro de red de una solución sólida de dos constituyentes es aproximadamente una media ponderada de los parámetros de red de los dos constituyentes a la misma temperatura. Siguiendo esta ley, la distancia de red,  $d_{(111)}$ , para cada muestra puede expresarse como[173]:

$$d_{(111)} = C_{Au}d_{Au} + C_{Pd}d_{Pd} \quad (38)$$

donde  $C_{Pd}$  y  $C_{Au}$  son las respectivas fracciones molares de Pd y Au en las NPs; mientras que  $d_{Pd}$  y  $d_{Au}$  son las distancias interplanares correspondientes a los planos (111) del Pd y el Au puros, respectivamente. Este resultado es coincidente con otros reportados previamente[171, 173-175]. Para el sistema bimetálico, es necesaria la siguiente relación:

$$C_{Au} + C_{Pd} = 1 \quad (39)$$

Combinando la ecuación (36) y la ecuación (38), y resolviendo para  $C_{Pd}$  se obtiene la siguiente expresión:

$$C_{Pd} = \frac{(d_{(111)} - d_{Au})}{(d_{Pd} - d_{Au})} \quad (40)$$

Por lo tanto, conociendo los parámetros de red de las soluciones sólidas Au-Pd, Au y Pd puros; es posible determinar la fracción molar de Pd, y en consecuencia de Au, para cada muestra después de la irradiación láser.

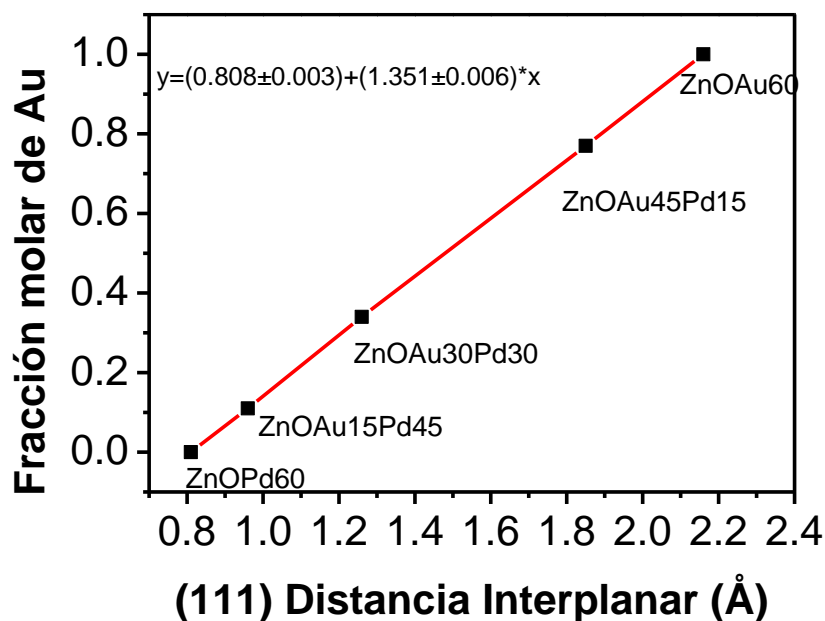


Figura 37. Fracción molar de las NPs de oro para las diferentes muestras, calculados aplicando la ley de Bragg y Vegard utilizando las posiciones de ángulos  $2\theta$  correspondientes a los (111) planos de metales. En la ecuación, " $C_{Pd}$ " es la fracción molar de Au en los NP, y " $d_{(111)}$ " es su correspondiente distancia interplanar de los planos (111), medida en Å.

Trabajos anteriores han utilizado este método para determinar la porción relativa de aleaciones de Au-Pd a partir de los datos de Rayos X[171, 176-178], donde validaron sus resultados comparándolos con otras técnicas como la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)[177] y la espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS)[171, 178]. La ley de Vegard también se ha aplicado mediante la determinación de la distancia interplanar a partir de los patrones de difracción de electrones obtenidos mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución[173].

### 3.10 Degradación fotocatalítica

Para demostrar que la técnica de *dewetting* es adecuada para producir nanopartículas monometálicas y bimetálicas sobre un material semiconductor, evaluamos estos materiales degradando un medicamento como el ciprofloxacino, el cual tenía una concentración inicial de 2.5 ppm y se llevó a cabo bajo irradiación de luz UV (9 W), así como la degradación del colorante IC el cual tenía una concentración inicial de 2.5 ppm y bajo irradiación de luz solar simulada.

### 3.10.1 Ciprofloxacino

Se comenzó a trabajar en la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino, esto se llevó a cabo con los primeros fotocatalizadores obtenidos en los que se tenía un arreglo de películas de ZnO con una sola película delgada metálica de una aleación AuPd (80%-20%), encima del semiconductor, la cual fue irradiada para obtener nanopartículas metálicas. Estos experimentos se realizaron con una concentración de 2.5 ppm del contaminante y bajo la irradiación de luz UV.

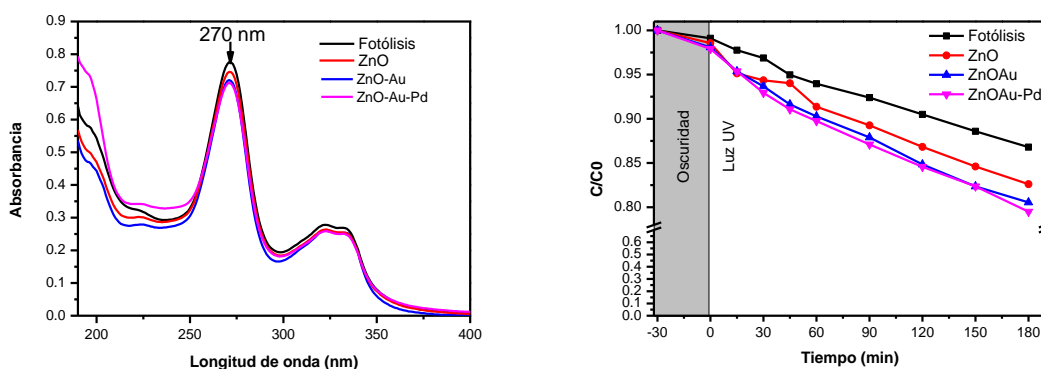


Figura 38. Espectro de absorción de ciprofloxacino con un tiempo de exposición a la luz de 180 min (izquierda). Gráfica de la degradación de ciprofloxacino, irradiado con una lámpara UV.

En la Figura 38 podemos observar del lado izquierdo el espectro de absorción de la degradación de ciprofloxacino el cual tuvo un tiempo de exposición a la luz de 180 minutos, el cual exhibe tres señales principales de absorbancia los cuales están centrados en 276, 315 y 330 nm, siendo el primero la referencia en ensayos de degradación. Del lado derecho se muestra la curva de degradación del antibiótico ciprofloxacino utilizando las muestras ZnO, ZnOAu60, ZnO Au-Pd60, se observa que, durante la agitación en oscuridad, el cambio de  $C/C_0$  tiene un ligero cambio entre las muestras el cual se explica con los procesos de adsorción-desorción de la molécula de ciprofloxacino, este tiempo fue de 30 min. El porcentaje de adsorción fue de 2.3-2.5 % para las muestras utilizadas.

Conforme transcurre el tiempo de reacción, es posible observar una disminución gradual de  $C/C_0$ . Después de 180 min de exposición a la luz UV, la muestra control



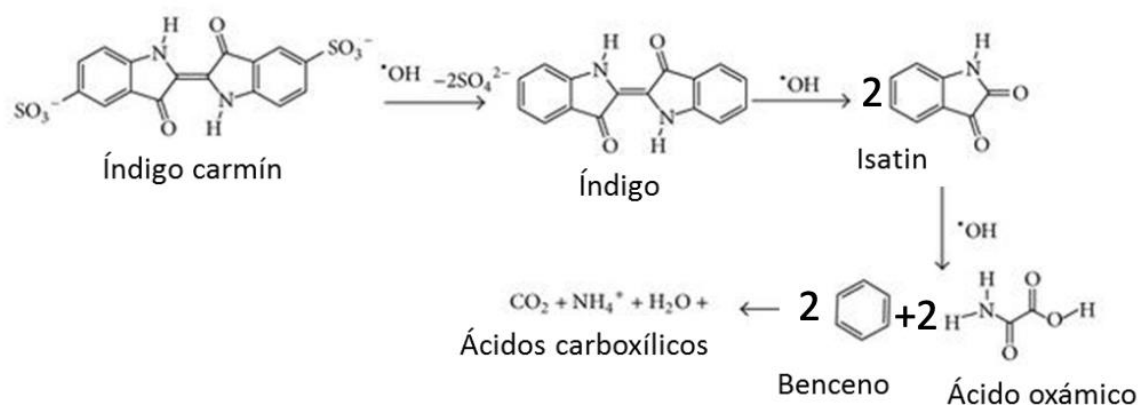
(fotólisis) alcanza un valor de 10%. Mientras que el cambio de concentración en las muestras con fotocatalizadores fue parecido al de la fotólisis después de 180 min. Los valores de degradación para las muestras fueron: para ZnO 14 %, ZnOAu60 15 % y ZnOAu-Pd60 15.8 %. Estos resultados sugieren que el ciprofloxacino sufre una degradación importante frente a la luz lo que no la hace estable en el tiempo, obteniendo resultados de degradación muy bajos por lo cual se decidió cambiar de molécula por una con mayor estabilidad para poder demostrar la contribución de cada uno de los fotocatalizadores.

### 3.10.2 Índigo carmín

Para la degradación de la molécula de índigo carmín se utilizó una concentración de 2.5 ppm y se utilizó una lámpara con irradiación de luz solar simulada, el tiempo de exposición fue de 300 min.

La Figura 40 muestra la evolución de los espectros de IC durante la evaluación fotocatalítica utilizando todas las muestras, tanto las de monocapa como las de bicapa. La señal centrada en 610 nm se asigna al doble enlace del grupo indigoide, el cual fue utilizado para monitorear la degradación de la molécula del tinte IC. Se observan señales en la región del UV centradas en 290 nm y se asignan al grupo amino y la señal centrada en 250 nm se asigna al grupo carbonilo[151]. En la figura 40 a) se observa la degradación del IC con el semiconductor ZnO en película como fotocatalizador, en el cual se observa que la disminución de la absorción es mínima, en la figura 40 b) el fotocatalizador utilizado es el que tiene una película de ZnO con nanopartículas monometálicas de Au (ZnOAu60), en la figura 40 c) el fotocatalizador utilizado es el que tiene una película delgada de ZnO con nanopartículas de Au y Pd con un tiempo de depósito de los metales de 45-15 segundos respectivamente (ZnOAu45Pd15), en la figura 40 d) es un fotocatalizador con película delgada de ZnO y con la misma proporción de depósito de nanopartículas tanto de Au como de Pd (ZnOAu30Pd30), en la figura 40 e) el fotocatalizador utilizado tiene una película delgada de ZnO y un tiempo de depósito de metales de 15 para Au y 45 para Pd (ZnOAu15Pd45) y por último está el fotocatalizador que tiene una película delgada

de ZnO y nanopartículas metálicas de Pd puro (ZnOPd60). A medida que avanza el tiempo de reacción, la señal ubicada en 610 nm disminuye, lo que indica la decoloración de la disolución IC, en algunos trabajos se sugieren distintas rutas de degradación[179-181] de la molécula. En este trabajo se propuso este mecanismo de degradación de Índigo Carmín (Recordando la Figura 10).



La generación de radicales hidroxilo ( $OH^*$ ), son capaces de oxidar la materia orgánica, ya que los radicales son bastante reactivos. Estos radicales son altamente reactivos y oxidativos debido a la presencia de un átomo de oxígeno con un electrón desapareado en su estructura. Los radicales son generados por el fotocatalizador y la oxidación se da en los iones sulfato. El índigo tiene una interacción con los radicales hidroxilo en el doble enlace de los carbonos para así obtener moléculas de isatin. Estas moléculas, debido a la interacción con los radicales hidroxilo, vuelven a interactuar provocando el rompimiento del biciclo y así formando ácido oxámico y benceno para finalmente obtener ácidos carboxílicos.

Así que, al analizar los espectros, es posible observar que las señales en la región UV también disminuyen; además, no hay evidencia de la formación de la forma leuco IC el cual generalmente se presenta en los intervalos de 355-535 nm[44, 182]. La forma leuco índigo es la forma reducida del colorante índigo carmín (Ver Figura 39)[183]. Esta forma es la fase soluble del Índigo Carmín el cual se utiliza generalmente para dar el color azul a la mezclilla.

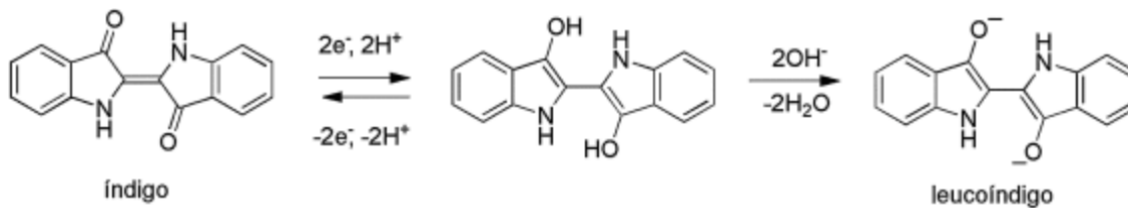


Figura 39. Reacciones para la formación de la forma reducida leuco índigo[183].

Estas características nos permiten decir que el tinte sufre un verdadero proceso de degradación a través de una vía oxidativa, ya que se obtuvo una disminución en la intensidad del color de la muestra y las señales en los espectros UV-Vis desaparecieron, esto fue por la generación de especies oxidantes que tienen una interacción con los compuestos orgánicos, mostrando una eficiencia en estos procesos. Como se ha informado ampliamente, el ZnO puede producir radicales hidroxilo[184], por lo que se proponen que sean estas las principales especies de oxígeno que son responsables de la degradación fotocatalítica del IC.

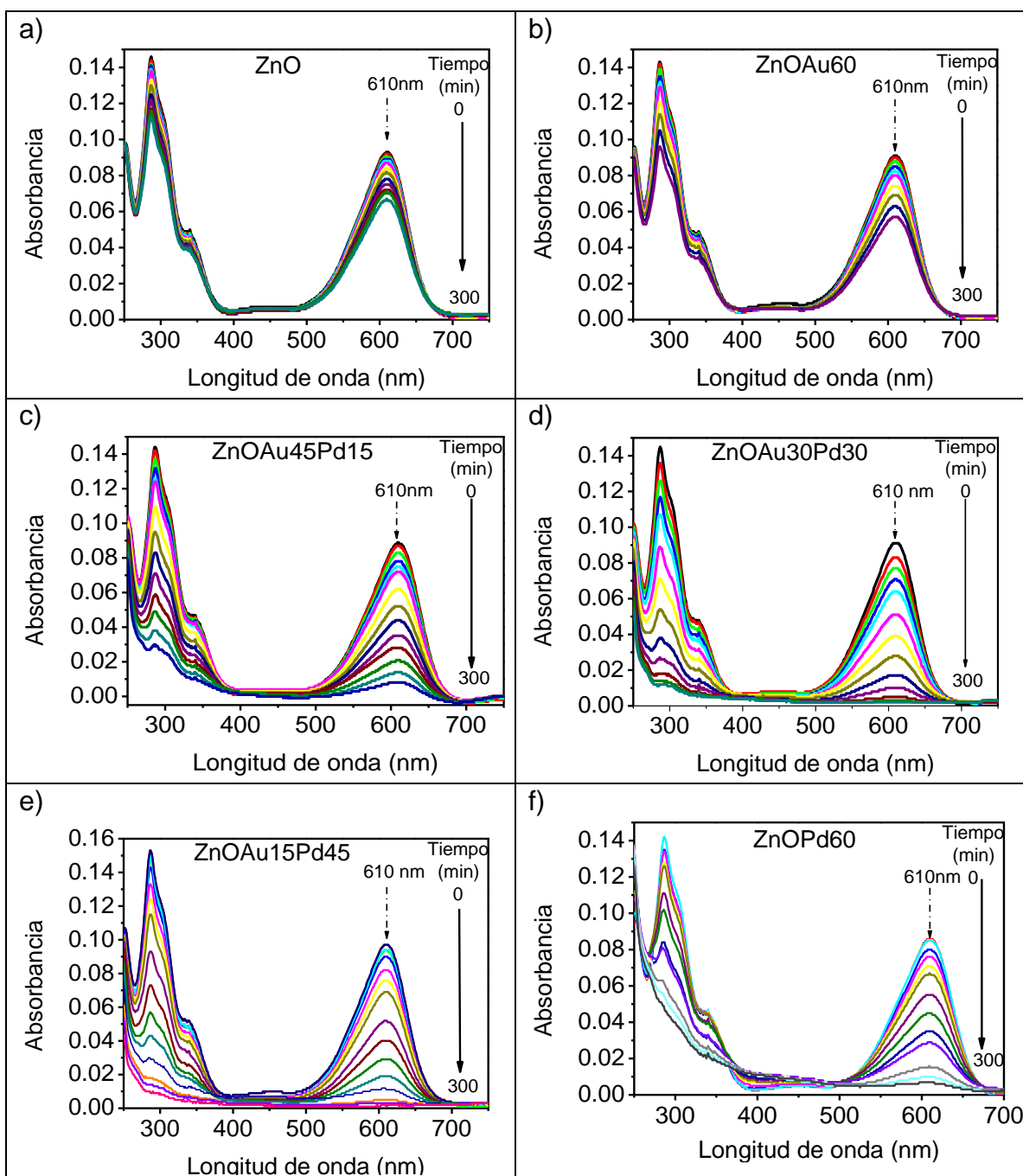


Figura 40. Espectros de absorción durante la degradación del colorante I.C. a) Película de ZnO, b) ZnO/Au60, c) ZnO/Au45Pd15, d) ZnO/Au30Pd30, e) ZnO/Au15Pd45, ZnO/Pd60.

La Figura 41 muestra la concentración relativa de colorante IC para todos los fotocatalizadores utilizados en el experimento. Después de 30 minutos en condición

de oscuridad (zona gris), se observa que la diferencia entre  $C/C_0$ , logró un 5.3 % de decoloración. Ya que al utilizar los fotocatalizadores observamos que parte de la fracción de las moléculas se adsorbe en la superficie de este por lo que resulta necesario determinar dicha fracción, para ello se utiliza la ecuación.

$$\theta_{ads} = (C_0 - C_{OSC})100\% \quad \text{Ecuación 41}$$

Donde  $\theta_{ads}$  es la fracción de las moléculas adsorbidas,  $C_0$  es la concentración inicial y  $C_{OSC}$  representa la concentración después del tiempo de oscuridad (30 minutos).

Para las muestras los valores obtenidos de  $\theta_{ads}$  son:

| <i>Muestras</i>    | <i>% de degradación</i> |
|--------------------|-------------------------|
| <i>Fotólisis</i>   | 1.075                   |
| <i>ZnO</i>         | 1.075                   |
| <i>ZnOAu60</i>     | 1.099                   |
| <i>ZnOAu45Pd15</i> | 2.247                   |
| <i>ZnOAu30Pd30</i> | 2.174                   |
| <i>ZnOAu15Pd45</i> | 3.093                   |
| <i>ZnOPd60</i>     | 5.556                   |

*Tabla 8. Valores de  $\theta_{ads}$ , para todas las muestras utilizadas en el experimento de fotocatalisis.*

En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos por la adsorción de los fotocatalizadores los cuales como podemos observar van aumentando conforme la cantidad de Pd también va aumentando con el depósito, esto podría tener una relación con la modificación que sufre la superficie de ZnO al ser irradiado, para la obtención de las nanopartículas.

La actividad fotocatalítica de la película de ZnO sin nanopartículas fue la que obtuvo una menor degradación, logrando un 32 % de degradación del tinte a los 300 min de reacción. Este valor se atribuye, a los defectos superficiales y a la rugosidad de la película de ZnO, que en consecuencia proporcionan pocos sitios de reacción, los

cuales se forman en la superficie de la película delgada y que están compuestos por los defectos en la estructura cristalina del ZnO. Sin embargo, cuando se agregan nanopartículas de Au a la película de ZnO, se observa una mejora de la actividad fotocatalítica, alcanzando el 59 % de degradación de IC, que casi duplica la actividad de la película de ZnO. El proceso de degradación del IC se mejora aún más si se incluye Pd en lugar de oro, obteniendo el 92 %. La mejor respuesta fotocatalítica fue dada por las muestras de aleación ZnOAu30Pd30 y ZnOAu15Pd45, alcanzando el 99 % y el 98 % de la degradación del IC, respectivamente.

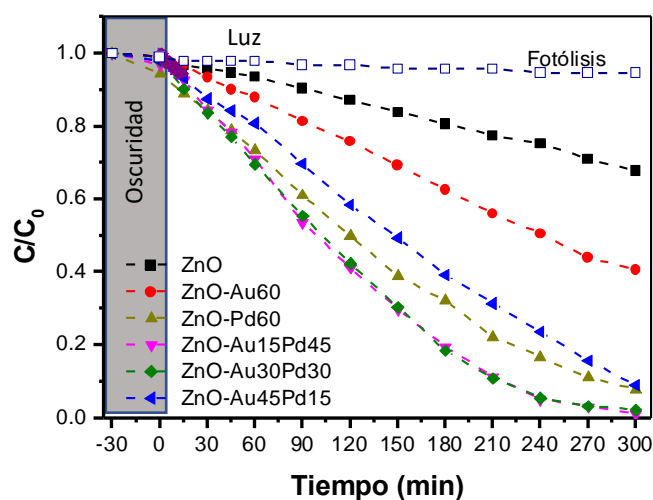


Figura 41. Curva de degradación del colorante I.C. empleando nanopartículas metálicas y bimetalicas soportados en ZnO.

La Figura 42 muestra el comportamiento cinético de los fotocatalizadores utilizados las cuales exhiben una relación lineal de pseudo primer orden[152]. Este cálculo se realizó dentro de los primeros 60 minutos de la reacción para garantizar el régimen cinético.

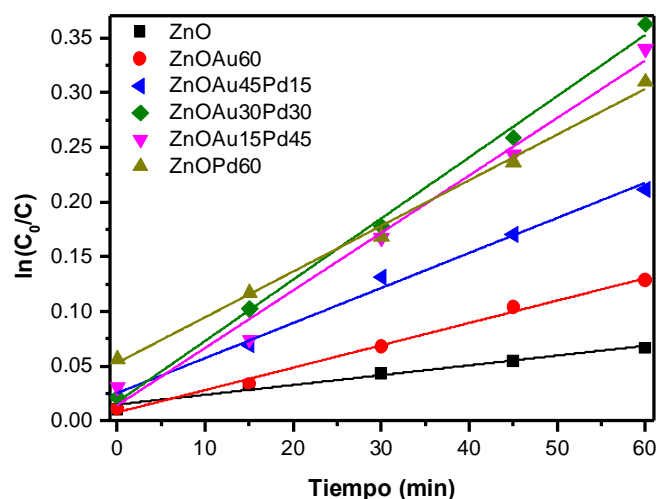


Figura 42. Cinética de reacción en función del tiempo, de las diferentes muestras utilizadas en fotocatalisis

En la Tabla 9 se indica la constante de velocidad cinética obtenida de todas las muestras, aquí podemos encontrar la diferencia que existe entre muestras, observando que al ir agregando paladio a las muestras fue aumentando la velocidad de la reacción un ejemplo más claro es la muestra ZnO/Au30Pd30 la cual es 6 veces mayor que la muestra en la que se tenía sola la película de ZnO. Así que al obtener estos resultados se propone que al tener dos metales sobre un semiconductor aumentan la actividad fotocatalítica.

| Muestra      | Degradación después de 300 min (%) | Degradación después de 60 min (%) | Constante de velocidad de 60 min (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------------|------------------------------------|-----------------------------------|---|----------------|
| ZnO          | 32                                 | 6.5                               | 0.9x10 <sup>-3</sup>                                  | 0.98           |
| ZnO/Au60     | 59                                 | 12.0                              | 2.0x10 <sup>-3</sup>                                  | 0.99           |
| ZnO/Au45Pd15 | 91                                 | 19.1                              | 3.2x10 <sup>-3</sup>                                  | 0.99           |
| ZnO/Au30Pd30 | 99                                 | 30.4                              | 5.5x10 <sup>-3</sup>                                  | 0.99           |
| ZnO/Au15Pd45 | 98                                 | 28.8                              | 5.2x10 <sup>-3</sup>                                  | 0.99           |
| ZnO/Pd60     | 92                                 | 26.6                              | 4.1x10 <sup>-3</sup>                                  | 0.99           |

Tabla 9. Degradación de IC con diferentes fotocatalizadores.

En la Tabla 9 también podemos observar los porcentajes de degradación del colorante IC a los 60 y a los 300 minutos, así como los correspondientes coeficientes de correlación de Pearson del ajuste lineal de la constante de velocidad cinética ( $R^2$ ).

Existen diferentes factores que pueden explicar el mejoramiento de la degradación del colorante índigo carmín utilizando películas delgadas de ZnO decoradas con nanopartículas de aleación Au-Pd. Podría ser consecuencia de la redistribución de carga en la superficie de las nanopartículas de aleación bimetálica, esto debido a la estructura electrónica de los metales[185-187]. Otra cosa que ya se ha mencionado es que el Au es un metal plasmónico y el Pd un metal catalítico[38]. Una característica del Pd es que tiene una función de trabajo ligeramente mayor que el Au, por lo que cuando están en contacto los electrones de conducción se moverán del Au al Pd hasta alcanzar un equilibrio donde el potencial químico se iguala (Ver Figura 43). Así, los sitios de Pd estarán enriquecidos con cargas positivas y los de Au con electrones .



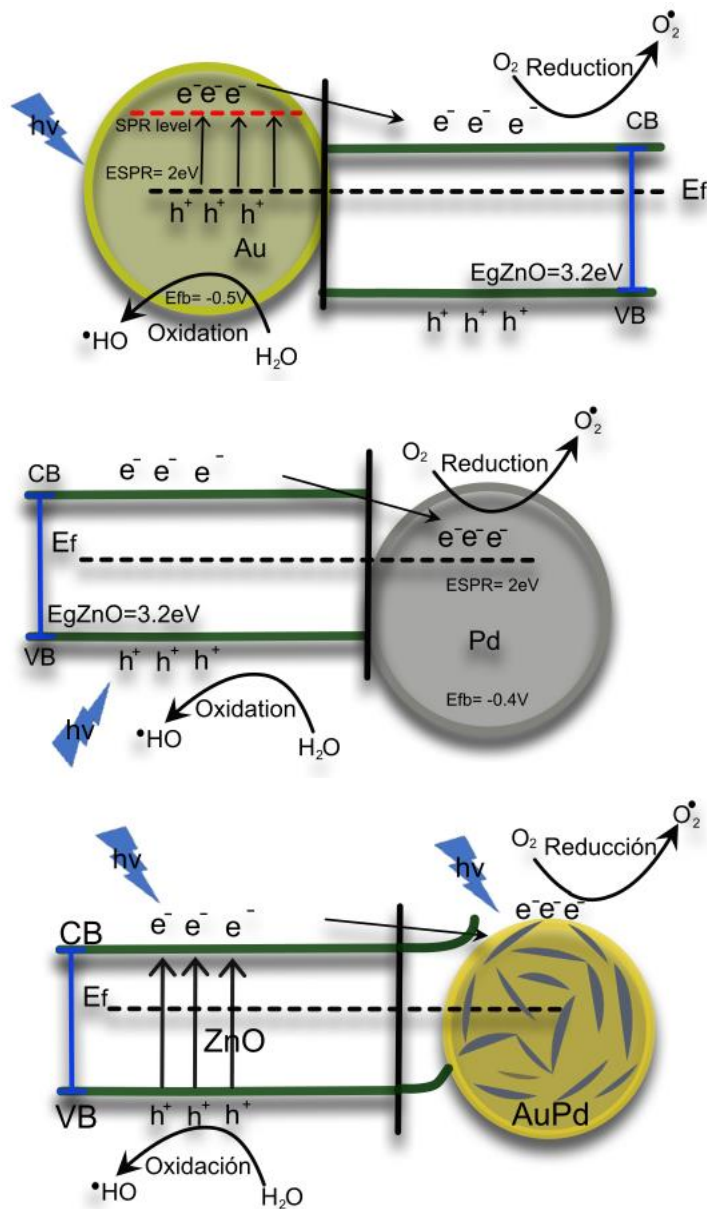


Figura 43. Diagramas de función de trabajo de Au y de Pd y de Nanopartícula bimetalica AuPd. (Diseño propio)

Esta heterogeneidad en la distribución de las cargas eléctricas podría ayudar a potenciar las interacciones entre moléculas reactivas y nanopartículas bimetalicas. Así se podría disminuir la energía de activación de la reacción aumentando la actividad catalítica[185-187]. También se sabe que el nivel de Fermi en la aleación bimetalica es mayor que en las nanopartículas de Pd. Por lo tanto, la transferencia

de electrones desde las nanopartículas de aleación a las moléculas de reactivo adsorbidas en ella puede verse más favorecida en comparación con la misma transferencia desde las nanopartículas de Pd.

También se debe considerar que en las aleaciones de Au-Pd tiene un comportamiento orbital electrónico similar al de Pd, lo que sugiere una fuerte hibridación de las bandas “*d*” de Au y Pd. La banda “*d*” del paladio se encuentra en el espectro visible y se debe a la transición de electrones entre los orbitales “*d*” del paladio. En los metales de transición, los electrones en los orbitales “*d*” pueden absorber fotones de luz visible y saltar a niveles de energía más altos. La hibridación de las bandas “*d*” puede aumentar la actividad fotocatalítica al aumentar la densidad de estados en la banda “*d*” y al reducir la brecha entre las bandas “*d*” y “*s*”[38]. Por lo cual se puede mejorar la transferencia de carga entre los metales (Au-Pd) y los contaminantes (IC) y aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Este trabajo de tesis es importante debido a que se sintetizaron fotocatalizadores soportados sobre sustratos sólidos, por métodos físicos. El cual era un arreglo de películas delgadas metálicas y obteniendo nanopartículas esféricas en solución sólida (aleación) con un solo pulso láser. Existen otros trabajos en los cuales se obtienen nanopartículas bimetálicas de AuPd como: Li. y colaboradores[113], que por el método de reducción obtuvieron “core-shell” de Au-Pd para degradar Azul de metileno, obteniendo 84 % de degradación, o Chauhan y colaboradores[93] que obtuvieron nano barras de ZnO decoradas con Au-Pd por el método de *sputtering* para degradar un tinte industrial, o Kalita y colaboradores[188] que obtuvieron nanopartículas bimetálicas Au-Pd sobre silicio en “core-shell” para hidrogenación de aminas.

## Conclusiones

Se fabricaron nanopartículas mono y bimetálicas sobre una película delgada de ZnO mediante irradiación láser de películas metálicas de dos diferentes metales (Au y Pd). Dando como resultado la formación de NPs de AuPd en solución sólida minimizando el daño a la película de ZnO, se estudió el efecto de diversas variables experimentales, por ejemplo, el orden de apilamiento de las películas metálicas. Otra condición que se varió fue la energía del pulso láser (desde 3 hasta 21 mJ), lo que se traduce en la variación de la densidad de energía en un intervalo de 50 a 380 mJ/cm<sup>2</sup>. Para todas estas condiciones se midieron los cambios en los espectros de absorbancia antes y después de la irradiación para determinar el umbral de modificación del material. Para energías por arriba de este umbral se confirmó la formación de nanopartículas en todas las energías utilizadas. Con este barrido de energías se seleccionó una energía intermedia (13 mJ) para fabricar nanopartículas en un área mayor y evaluar su desempeño en fotocatalisis.

Los resultados demuestran que se puede obtener fotocatalizadores con nanopartículas bimetálicas en solución sólida con un solo pulso láser, a diferencia de numerosos trabajos reportados en la literatura que utilizan múltiples pulsos. Estos materiales se utilizaron para degradar un medicamento (ciprofloxacino) y un colorante (IC) disueltos en agua. La degradación de estas moléculas mejoró cuando se utilizó la capa de ZnO con NPs bimetálicas en comparación con NPs compuestas de un solo metal, lo cual confirma que al unir un material plasmónico y uno catalítico se puede mejorar la fotocatalisis. las nanopartículas obtenidas tienen formas esféricas con diámetros promedio entre 50 y 110 nm, con tendencia a la reducción del diámetro promedio de las NPs a medida que aumenta el contenido de Pd en las películas metálicas. El método utilizado para formar nanopartículas metálicas tiene la ventaja de producir estas nanopartículas con diferentes composiciones, variando el espesor de las capas metálicas iniciales. El análisis XRD permitió confirmar que las NPs bimetálicas se componen de una solución sólida de Au y Pd, y utilizando la ley de Vegard se estimó la proporción relativa de metales dentro de éstas. Las muestras con NPs metálicas (Au ó Pd) mostraron un mejor comportamiento degradando el colorante IC que la película de ZnO puro, mientras que las

bimetálicas mostraron los mejores comportamientos de todos (32 % con ZnO y 99 % con ZnO/Au<sub>30</sub>Pd<sub>30</sub>).

Se estableció una metodología en la cual se garantizó la reproducibilidad de las películas delgadas para producir nanopartículas, se establecieron las condiciones de irradiación láser para la obtención de nanopartículas, en un trabajo posterior se podría utilizar todas las energías para ver si con diferentes energías hay cambios en la fotocatalisis. Así se demostró que el uso de semiconductores soportados en sustratos sólidos, resulta en una recuperación más sencilla sin requerir de otro proceso adicional.

## **Trabajo a futuro**

Debido a que quedaron algunas interrogantes en este trabajo, se propone hacer un trabajo futuro variando las condiciones del experimento para poder resolver las dudas que aún quedaron. Por ejemplo, modificar la superficie de ZnO para ver si con esto se incrementan los sitios activos y, por lo tanto, se pueda tener una mejor fotocatalisis solo con el semiconductor a emplear. Repetir los ciclos de degradación para asegurar la efectividad de los materiales utilizados, así como el número de ciclos en los que aún es efectiva la degradación de la molécula. Además, cambiar las películas metálicas para obtener nanopartículas metálicas y observar si estas siguen formando aleaciones u otro tipo de estructuras. Siempre combinando un metal plasmónico y un metal catalítico para tener la sinergia de ambos metales y poder entender realmente cuál es el efecto que tienen para mejorar la fotocatalisis. Por último, degradar otros colorantes, medicamentos y contaminantes emergentes para demostrar que los fotocatalizadores obtenidos ayudan a degradar diferentes moléculas orgánicas.

## Anexos

### Anexo A. Parametros de los materiales fotocatalíticos

Los materiales sólidos pueden clasificarse, de acuerdo con su resistividad, en conductores, semiconductores y aislantes.

Los electrones en un átomo cumplen con el principio de exclusión de Pauli, lo que hace imposible la existencia de dos electrones en el mismo estado. Cuando los átomos forman sólidos, la cercanía de átomos idénticos perturba los niveles energéticos atómicos, de modo que hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. En un sólido, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados. Pueden formarse distintos conjuntos de bandas que pueden estar llenas o vacías, formándose así bandas de conducción y de valencia. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida. Dependiendo del modo en el que se disponen las bandas de valencia y de conducción, se presentan diferentes materiales: conductores, semiconductores y aislantes[189].

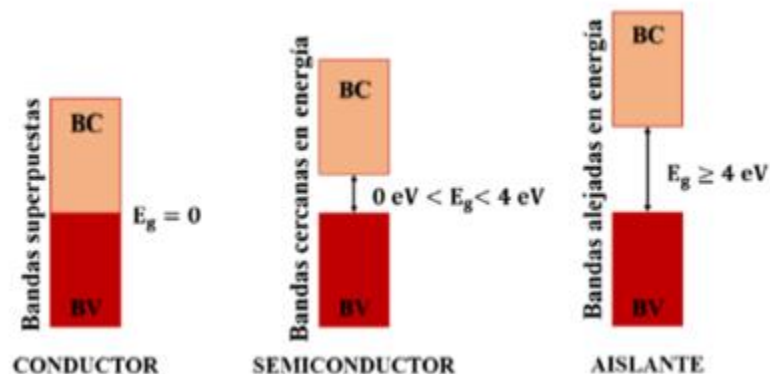


Figura 44. Tipo de materiales dependiendo de sus bandas

Si las bandas se traslapan, se asignan como materiales conductores, si las bandas están ligeramente separadas, donde al excitar un electrón con poca energía pasa de una banda a otra, recibe el nombre de semiconductor, pero si las bandas están

muy separadas y se necesita mucha energía para pasar un electrón de la banda de valencia a la de conducción, estos se designan como materiales aislantes. La teoría de bandas nos permite entender los fenómenos de conductividad eléctrica y también térmica que diferencian entre sí a los materiales conductores, semiconductores y aislantes[189]. La Figura 44, describe este concepto donde BV es la banda de valencia, BC es la banda de conducción y  $E_g$  es la brecha de banda, la cual representa la mínima diferencia de energía entre la BV y la BC.

### **Anexo B.      Equipo empleado para *sputtering***

El conjunto del gabinete, que soporta la cámara de vacío de 10 cm de diámetro, contiene una fuente de alimentación de alto voltaje, un interruptor de seguridad de alta tensión con PCB electrónico de lógica de operación. Montados en el panel frontal del armario son interruptores y contadores que proporcionan la interfaz de operador al sistema.

La cámara de vacío está formada por el conjunto de la placa superior de la cabeza pulverizadora, la cámara de trabajo de vidrio y el conjunto de la placa base montados en el panel superior del armario.

La placa superior soporta el cátodo (objetivo) donde se coloca el disco de metales (Au y Pd) y el sistema de desviación magnética que incorpora un blindaje de espacio oscuro y un imán de 6 polos radialmente magnetizado que limita el plasma dentro del área objetivo.



## Bibliografía

1. Alfayate Blanco, J.M., et al., *Contaminación ambiental. Una visión desde la química: una visión desde la química*. 2004: Ediciones Paraninfo, S.A.
2. Hídricos, P.M.d.I.U.d.E.d.I.R., *The United Nations world water development report 2018: nature-based solutions for water*. 2018. 139 p.
3. Gil, M.J., et al., *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*. Producción+ limpia, 2012. **7**(2): p. 52-73.
4. Lukač Reberski, J., et al., *Emerging organic contaminants in karst groundwater: A global level assessment*. Journal of Hydrology, 2022. **604**: p. 127242.
5. Bernabeu, A., et al., *Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents*. Catalysis Today, 2011. **161**(1): p. 235-240.
6. La Farre, M., et al., *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008. **27**(11): p. 991-1007.
7. Khelifi, E., et al., *Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(2): p. 683-689.
8. Federación, D.O.d.I., *ACUERDO POR EL QUE SE DETERMINAN LOS ADITIVOS Y COADYUVANTES EN ALIMENTOS, BEBIDAS Y SUPLEMENTOS ALIMENTICIOS, SU USO Y DISPOSICIONES SANITARIAS*. 2012.
9. Freitas, T.K.F.S., et al., *Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant*. Industrial Crops and Products, 2015. **76**: p. 538-544.
10. Hakimelahi, M., M.R.A. Moghaddam, and S.H. Hashemi, *Biological treatment of wastewater containing an azo dye using mixed culture in alternating anaerobic/aerobic sequencing batch reactors*. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2012. **17**(4): p. 875-880.
11. Mahjoubi, F.Z., et al., *M-Al-SO<sub>4</sub> layered double hydroxides (M= Zn, Mg or Ni): synthesis, characterization and textile dyes removal efficiency*. Desalination and Water treatment, 2016. **57**(45): p. 21564-21576.
12. Taheran, M., et al., *Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters*. Sci Total Environ, 2016. **547**: p. 60-77.
13. Pikuda, O., et al., *Micro-mesoporous N-doped brookite-rutile TiO<sub>2</sub> as efficient catalysts for water remediation under UV-free visible LED radiation*. Journal of Catalysis, 2017. **346**: p. 109-116.
14. Braslavsky, S.E., *Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006)*. 2007. **79**(3): p. 293-465.
15. Miyauchi, M., et al., *Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(6): p. 2812-2816.



16. Djurišić, A.B., et al., *Stimulated Emission in ZnO Nanostructures: A Time-Resolved Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(41): p. 19228-19233.
17. Wang, F., et al., *Monochromatic visible light-driven photocatalysis realized on 2D ZnO shell arrays*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(32): p. 9132-9137.
18. Bousslama, W., H. Elhouichet, and M. Férid, *Enhanced photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanocrystals under sunlight irradiation*. Optik, 2017. **134**: p. 88-98.
19. Ma, S., et al., *Photochemical synthesis of ZnO/Ag<sub>2</sub>O heterostructures with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(20): p. 7272-7280.
20. Mu, J., et al., *High photocatalytic activity of ZnO-carbon nanofiber heteroarchitectures*. ACS applied materials & interfaces, 2011. **3**(2): p. 590-596.
21. Vaiano, V., et al., *Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **225**: p. 197-206.
22. Sarkar, S., et al., *Photoselective excited state dynamics in ZnO-Au nanocomposites and their implications in photocatalysis and dye-sensitized solar cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(27): p. 12488.
23. Vaiano, V., et al., *Photocatalytic removal of patent blue V dye on Au-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **188**: p. 134-146.
24. Zheng, Y., et al., *Photocatalytic Activity of Ag/ZnO Heterostructure Nanocatalyst: Correlation between Structure and Property*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(29): p. 10773-10777.
25. Wang, C.M., A. Heller, and H. Gerischer, *Palladium catalysis of O<sub>2</sub> reduction by electrons accumulated on TiO<sub>2</sub> particles during photoassisted oxidation of organic compounds*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(13): p. 5230-5234.
26. Sardar, D., et al., *Facile synthesis of ZnO-Ag nanocomposite and its photocatalytic activity*. Materials Research Express, 2017. **4**(5): p. 055011.
27. Truong, N.N.K., et al., *Preparation and characterisation of silver doped ZnO nanostructures*. International Journal of Nanotechnology, 2013. **10**(3-4): p. 260-268.
28. Toshima, N. and T. Yonezawa, *Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications*. New Journal of Chemistry, 1998. **22**(11): p. 1179-1201.
29. Lee, S.J., et al., *ZnO supported Au/Pd bimetallic nanocomposites for plasmon improved photocatalytic activity for methylene blue degradation under visible light irradiation*. Applied Surface Science, 2019. **496**: p. 143665.
30. Ahumada-Lazo, R., et al., *Photocatalytic efficiency of reusable ZnO thin films deposited by sputtering technique*. Applied Surface Science, 2014. **322**: p. 35-40.

31. Wang, Y., et al., *Fabrication of a novel nickel-nickel aluminate nanocomposite with improved nanoparticle dispersion*. *Ceramics International*, 2022. **48**(6): p. 8726-8728.
32. Furukawa, S., et al., *Oxidation control of metallic zinc nanoparticles by silica coating*. *Materials Research Innovations*, 2022: p. 1-7.
33. Wang, W.M., et al., *Direct Patterning of Gold Nanoparticles Using Dip-Pen Nanolithography*. *ACS Nano*, 2008. **2**(10): p. 2135-2142.
34. Henley, S., J.D. Carey, and S. Silva, *Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films*. *Physical Review B*, 2005. **72**(19): p. 195408.
35. Favazza, C., R. Kalyanaraman, and R. Sureshkumar, *Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(16): p. 4229.
36. Trice, J., et al., *Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: Theory and experiments*. *Physical Review B*, 2007. **75**(23): p. 235439.
37. Schmidl, G., et al., *Bi-metallic Pd/Au nanoparticles prepared by UV-excimer laser exposure*. *Materials Today Communications*, 2020. **25**: p. 101141.
38. Sytwu, K., M. Vadai, and J.A. Dionne, *Bimetallic nanostructures: combining plasmonic and catalytic metals for photocatalysis*. *Advances in Physics: X*, 2019. **4**(1): p. 1619480.
39. Coviello, V., D. Forrer, and V. Amendola, *Recent developments in plasmonic alloy nanoparticles: synthesis, modelling, properties and applications*. *ChemPhysChem*, 2022.
40. Oh, Y., J. Lee, and M. Lee, *Fabrication of Ag-Au bimetallic nanoparticles by laser-induced dewetting of bilayer films*. *Applied Surface Science*, 2018. **434**: p. 1293-1299.
41. Li, Y., et al., *Functional role of mixed-culture microbe in photocatalysis coupled with biodegradation: Total organic carbon removal of ciprofloxacin*. *Science of The Total Environment*, 2021. **784**: p. 147049.
42. Han, W., et al., *Photocatalytic degradation of antibiotics and dyes by novel Zn/Fe composites under sunlight at ambient conditions*. *Materials Research Bulletin*, 2023. **168**: p. 112440.
43. Mai Tho, N.T., et al., *A novel n-p heterojunction Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst for boosting visible-light-driven photocatalytic performance toward indigo carmine*. *RSC Advances*, 2023. **13**(24): p. 16248-16259.
44. Hernández-Gordillo, A., et al., *Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs*. *Catalysis Today*, 2016. **266**: p. 27-35.
45. Rossetti, G.H., *Modelado de un fotorreactor solar, aplicado a la degradación de un contaminante del agua*. 2001.
46. Brown, T.L., et al., *Química: la ciencia central*. 2004: Pearson educación.
47. Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, *Ciencia e ingeniería de materiales*. 2019: Reverté.
48. Rodríguez, J., et al., *El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones*. *Sol. Safe Water*, 2005. **9**: p. 135-152.

49. Bard, A.J., R. Memming, and B. Miller, *Terminology in semiconductor electrochemistry and photoelectrochemical energy conversion (Recommendations 1991)*. 1991. **63**(4): p. 569-596.
50. Kohno, Y., et al., *Production of superoxide radical in reductive metabolism of a synthetic food-coloring agent, indigocarmine, and related compounds*. Life Sciences, 2005. **77**(6): p. 601-614.
51. Rochkind, M., S. Pasternak, and Y. Paz *Using Dyes for Evaluating Photocatalytic Properties: A Critical Review*. Molecules, 2015. **20**, 88-110 DOI: 10.3390/molecules20010088.
52. Deutschmann, O., et al., *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2009.
53. Mirzaeifard, Z., et al., *ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020. **59**(36): p. 15894-15911.
54. Bizarro, M., et al., *Synthesis and characterization of ZnO and ZnO: Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties*. Catalysis today, 2011. **166**(1): p. 129-134.
55. Portillo-Vélez, N.S., A. Hernández-Gordillo, and M. Bizarro, *Morphological effect of ZnO nanoflakes and nanobars on the photocatalytic dye degradation*. Catalysis Today, 2017. **287**(Complete): p. 106-112.
56. Nevárez-Martínez, M.C., et al., *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>*. Avances en Química, 2017. **12**(2-3): p. 45-59.
57. Cushing, S.K., et al., *Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(36): p. 15033-15041.
58. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 115-129.
59. Pinto Pérez, S., *Eliminación de naproxeno en agua mediante fotocatalisis heterogénea*, in *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan*. 2015, Universidad Nacional Autónoma de México.
60. Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)*. Topics in Catalysis, 2005. **34**(1): p. 49-65.
61. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski *Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*. Materials, 2014. **7**, 2833-2881 DOI: 10.3390/ma7042833.
62. Ahmad, M. and J. Zhu, *ZnO based advanced functional nanostructures: synthesis, properties and applications*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(3): p. 599-614.
63. Pearton, S.J., et al., *Recent progress in processing and properties of ZnO. Superlattices and Microstructures*, 2003. **34**(1): p. 3-32.
64. Sakthivel, S., et al., *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **77**(1): p. 65-82.

65. Özgür, Ü., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of applied physics, 2005. **98**(4): p. 11.
66. Huang, Z.X., et al., *Thermal conductivity of nanoscale polycrystalline ZnO thin films*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(4): p. 818-823.
67. Moreno Montoya, L. and P.J. Arango, *Caracterización estructural y morfológica de películas de ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio*. Dyna, 2007. **74**(151): p. 37-45.
68. Gomez, J.L. and O. Tigli, *Zinc oxide nanostructures: from growth to application*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(2): p. 612-624.
69. Bescond, M., *6 - Quantum transport in semiconductor nanowires*, in *Semiconductor Nanowires*, J. Arbiol and Q. Xiong, Editors. 2015, Woodhead Publishing. p. 173-202.
70. Takai, O., et al., *Nanostructure of ZnO thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 1998. **318**(1): p. 117-119.
71. Rati, Y., et al., *Visible light assisted degradation of Rhodamin B by reusable S-doped ZnO thin film photocatalyst*. Optical Materials, 2023. **135**: p. 113370.
72. Suryavanshi, R.D., et al., *Nanocrystalline immobilised ZnO photocatalyst for degradation of benzoic acid and methyl blue dye*. Materials Research Bulletin, 2018. **101**: p. 324-333.
73. Danwittayakul, S., M. Jaisai, and J. Dutta, *Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **163**: p. 1-8.
74. Mai, F.D., et al., *Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions: determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography–photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry method*. Journal of Chromatography A, 2008. **1189**(1-2): p. 355-365.
75. Sobana, N. and M. Swaminathan, *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO*. Separation and purification technology, 2007. **56**(1): p. 101-107.
76. Durán-Álvarez, J.C., E. Avella, and R. Zanella, *Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos*. Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología, 2015. **8**(14): p. 17-39.
77. Jayaraman, V.K., A. Hernández-Gordillo, and M. Bizarro, *Importance of precursor type in fabricating ZnO thin films for photocatalytic applications*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018. **75**: p. 36-42.
78. Sukhadeve, G., et al., *Ag-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as an Effective Photocatalyst for Degradation of Indigo Carmine Dye under Visible Light*. ChemistrySelect, 2021. **6**(45): p. 12873-12883.
79. Ramachandran, S. and A. Sivasamy, *Effective charge separation in binary ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalytic material for the treatment of simulated wastewater*. Materials Today: Proceedings, 2019. **17**: p. 101-110.
80. Awazu, K., et al., *A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(5): p. 1676-1680.

81. Wang, P., et al., *Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012. **14**(28): p. 9813-9825.
82. Bi, Y., et al., *Facet Effect of Single-Crystalline Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(17): p. 6490-6492.
83. Zhu, X., et al., *Optimising surface d charge of AuPd nanoalloy catalysts for enhanced catalytic activity*. *Nature Communications*, 2019. **10**(1): p. 1428.
84. Li, Q., et al., *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications*. *Water Research*, 2008. **42**(18): p. 4591-4602.
85. Haruta, M., *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. *Cattech*, 2002. **6**(3): p. 102-115.
86. QUIMICA.ES. 2022; Available from: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Oro.html>.
87. Bond, G.C., C. Louis, and D. Thompson, *Catalysis by gold*. Vol. 6. 2006: World Scientific.
88. Zanella, R., L. Delannoy, and C. Louis, *Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO<sub>2</sub> during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea*. *Applied Catalysis A: General*, 2005. **291**: p. 62-72.
89. Hvolbæk, B., et al., *Catalytic activity of Au nanoparticles*. *Nano Today*, 2007. **2**(4): p. 14-18.
90. Schubert, M.M., et al., *CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction*. *Journal of Catalysis*, 2001. **197**(1): p. 113-122.
91. Yogi, C., et al., *Photocatalytic degradation of methylene blue by Au-deposited TiO<sub>2</sub> film under UV irradiation*. *Journal of Materials Science*, 2009. **44**(3): p. 821-827.
92. Saadetnejad, D. and R. Yildirim, *Photocatalytic hydrogen production by water splitting over Au/Al-SrTiO<sub>3</sub>*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018. **43**(2): p. 1116-1122.
93. Chauhan, P.S., et al., *Enhanced photocatalytic performance of vertically grown ZnO nanorods decorated with metals (Al, Ag, Au, and Au–Pd) for degradation of industrial dye*. *Materials Research Express*, 2017. **4**(5): p. 055004.
94. Paladio. QUIMICA.ES. 2022; Available from: [https://www.quimica.es/enciclopedia/Paladio\\_%28elemento%29.html](https://www.quimica.es/enciclopedia/Paladio_%28elemento%29.html).
95. Gao, F., Y. Wang, and D.W. Goodman, *Reaction Kinetics and Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRAS) Investigation of CO Oxidation over Supported Pd–Au Alloy Catalysts*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(9): p. 4036-4043.
96. Guo, Z., et al. *Carbon Supported Oxide-Rich Pd-Cu Bimetallic Electrocatalysts for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media Enhanced by Cu/CuOx*. *Catalysts*, 2016. **6**, DOI: 10.3390/catal6050062.

97. Güy, N., S. Çakar, and M. Özacar, *Comparison of palladium/zinc oxide photocatalysts prepared by different palladium doping methods for congo red degradation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2016. **466**: p. 128-137.
98. Deepika, R. and M.G. Sethuraman, *Pd-ZnO nanoparticles decorated acid activated montmorillonite for the efficient removal of cationic dyes from water*. Journal of Molecular Structure, 2023. **1278**: p. 134910.
99. Wang, H., et al., *Disentangling the size-dependent geometric and electronic effects of palladium nanocatalysts beyond selectivity*. Science Advances. **5**(1): p. eaat6413.
100. Dong, M., et al., *Pd on anionic conductive ZrO<sub>2</sub> for low-concentration methane oxidation: Synergetic effect of plasma and catalysis*. Molecular Catalysis, 2023. **537**: p. 112936.
101. Chen, J., et al., *Size-Dependent Catalytic Activity of Supported Palladium Nanoparticles for Aerobic Oxidation of Alcohols*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2008. **350**(3): p. 453-464.
102. Miramontes, O. and K. Volke, *Fronteras de la física en el siglo XXI*. 2013: Coplt ArXives.
103. Cornejo Monroy, D., *Preparación y bioconjugación de nanocorazas metálicas con actividad en el cercano infrarrojo*, in IPN. 2012, Instituto Politécnico Nacional.
104. Delfino, C.M., *Preparación y bioconjugación de Nanocorazas Metálicas con Actividad en el Cercano Infrarrojo*. 2009, Instituto Politécnico Nacional.
105. Garcia, M.A., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. **45**(38): p. 389501.
106. Cao, X.B., et al., *Template-Free Preparation of Hollow Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Microspheres as Supports for Ag Nanoparticles and Photocatalytic Properties of the Constructed Metal–Semiconductor Nanostructures*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(7): p. 896-902.
107. Virkutyte, J. and R.S. Varma, *Fabrication and visible light photocatalytic activity of a novel Ag/TiO<sub>2</sub>-xNx nanocatalyst*. New Journal of Chemistry, 2010. **34**(6): p. 1094-1096.
108. Bathla, A. and B. Pal, *Superior co-catalytic activity of Pd(core)@Au(shell) nanocatalyst imparted to TiO<sub>2</sub> for the selective hydrogenation under solar radiations*. Solar Energy, 2020. **205**: p. 292-301.
109. Wang, A., et al., *Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysis*. Journal of Catalysis, 2013. **308**: p. 258-271.
110. Ding, Y., et al., *Atomic Structure of Au–Pd Bimetallic Alloyed Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(35): p. 12480-12486.
111. Creuze, J., et al., *Surface segregation in AuPd alloys: Ab initio analysis of the driving forces*. Surface Science, 2015. **639**: p. 48-53.
112. Kovács, G., S.M. Kozlov, and K.M. Neyman, *Versatile Optimization of Chemical Ordering in Bimetallic Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(20): p. 10803-10808.
113. Li, B., et al., *Synergistically enhanced photocatalysis from plasmonics and a co-catalyst in Au@ ZnO–Pd ternary core–shell nanostructures*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017. **4**(12): p. 2088-2096.

114. Wei, Y., et al., *One-pot, ligand-free, room-temperature synthesis of Au/Pd/ZnO nanoclusters with ultra-low noble metal loading and synergistically improved photocatalytic performances*. RSC Advances, 2021. **11**(37): p. 22618-22624.
115. Eerdemutu, et al., *Synthesis of Imines by Selective Oxidation of Amines on alloy nanoparticles of palladium and gold under visible light irradiation at ambient temperatures*. Catalysis Letters, 2020. **150**(6): p. 1757-1765.
116. Enache, D.I., et al., *Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts*. Science, 2006. **311**(5759): p. 362-365.
117. Agarwal, N., et al., *Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH<sub>4</sub> oxidation to CH<sub>3</sub>OH with O<sub>2</sub> under mild conditions*. Science, 2017. **358**(6360): p. 223-227.
118. Lv, G., et al., *Atom level revelation of the synergistic effect between Pd and Au atoms in PdAu nanoalloy catalyst for aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural*. Chemical Engineering Journal, 2023. **453**: p. 139816.
119. Jian, C.-c., et al., *Au-Al intermetallic compounds: A series of more efficient LSPR materials for hot carriers-based applications than noble metal Au*. Nano Energy, 2021. **82**: p. 105763.
120. Haider, R.S., et al., *Boosting photocatalytic water oxidation by surface plasmon resonance of Ag<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub> alloy nanoparticles*. Nano Energy, 2021. **87**: p. 106189.
121. Aslam, U., S. Chavez, and S. Linic, *Controlling energy flow in multimetallic nanostructures for plasmonic catalysis*. Nature nanotechnology, 2017. **12**(10): p. 1000-1005.
122. Kelly, P.J. and R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 2000. **56**(3): p. 159-172.
123. Chu, A.K., et al., *Influences of bias voltage on the crystallographic orientation of AlN thin films prepared by long-distance magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2003. **429**(1): p. 1-4.
124. Tenopala Carmona, F., *MICROESTRUCTURACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS PARA SENSORES FOTÓNICOS*, in *Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias de Materiales*. 2014, Universidad Nacional Autónoma de México.
125. Ratautas, K., et al., *Transformation of Thin Gold Film to Nanoparticles after Nanosecond-Laser Irradiation*. Journal of Laser Micro / Nanoengineering, 2012. **7**: p. 356.
126. Qiu, T., et al., *THERMAL AND MECHANICAL RESPONSES OF GOLD FILMS DURING NANOSECOND LASER-PULSE HEATING*. Experimental Heat Transfer, 1994. **7**(3): p. 175-188.
127. Shirato, N., *Morphology-properties studies in laser synthesized nanostructured materials*. 2012.
128. Thompson, C.V., *Solid-State Dewetting of Thin Films*. Annual Review of Materials Research, 2012. **42**(1): p. 399-434.
129. Bischof, J., et al., *Dewetting Modes of Thin Metallic Films: Nucleation of Holes and Spinodal Dewetting*. Physical Review Letters, 1996. **77**(8): p. 1536-1539.

130. Censabella, M., et al., *Self-Organization Based Fabrication of Bimetallic PtPd Nanoparticles on Transparent Conductive Oxide Substrates*. *physica status solidi (a)*, 2018. **215**(3): p. 1700524.
131. Asimakopoulos, A., A. Bletsou, and N. Thomaidis, *Emerging contaminants: A tutorial mini-review*. *Global Nest Journal*, 2012. **14**: p. 72-79.
132. Pal, A., et al., *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects*. *Science of The Total Environment*, 2010. **408**(24): p. 6062-6069.
133. (2023)., N.C.f.B.I. *PubChem Compound Summary for CID 2764, Ciprofloxacin*. 2023; Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ciprofloxacin> .
134. Parsa, J.B., T.M. Panah, and F.N. Chianeh, *Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by a continuous flow electro-coagulation process*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016. **33**(3): p. 893-901.
135. Jiang, J.-Q., Z. Zhou, and O. Pahl, *Preliminary study of ciprofloxacin (cip) removal by potassium ferrate(VI)*. *Separation and Purification Technology*, 2012. **88**: p. 95-98.
136. Wang, F., et al., *Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by a magnetic chitosan grafted graphene oxide composite*. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. **222**: p. 188-194.
137. Sturini, M., et al., *Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight*. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012. **119-120**: p. 32-39.
138. Javaid, R. and U.Y. Qazi *Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019. **16**, DOI: 10.3390/ijerph16112066.
139. Pereira, L. and M. Alves, *Dyes—Environmental Impact and Remediation*, in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, A. Malik and E. Grohmann, Editors. 2012, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 111-162.
140. Chen, Y., et al., *Novel low-cost Fenton-like layered Fe-titanate catalyst: Preparation, characterization and application for degradation of organic colorants*. *Journal of colloid and interface science*, 2014. **422**: p. 9-15.
141. Rauf, M.A. and S.S. Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*. *Chemical Engineering Journal*, 2009. **151**(1): p. 10-18.
142. Guaraldo, T.T., et al., *On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> “template”: A case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation*. *Chemosphere*, 2013. **91**(5): p. 586-593.
143. Vautier, M., C. Guillard, and J.-M. Herrmann, *Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine*. *Journal of Catalysis*, 2001. **201**(1): p. 46-59.
144. Klang, V., C. Valenta, and N.B. Matsko, *Electron microscopy of pharmaceutical systems*. *Micron*, 2013. **44**: p. 45-74.
145. Caber, P.J., *Interferometric profiler for rough surfaces*. *Applied Optics*, 1993. **32**(19): p. 3438-3441.



146. Sung Cheol, P., P. Min Kyu, and K. Moon Gi, *Super-resolution image reconstruction: a technical overview*. IEEE Signal Processing Magazine, 2003. **20**(3): p. 21-36.
147. Nečas, D., P. Klapetek, and M. Valtr, *Estimation of roughness measurement bias originating from background subtraction*. Measurement Science and Technology, 2020. **31**(9): p. 094010.
148. Sousa, M.M., et al., *A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2008. **7**(11): p. 1353-1359.
149. Coelho, M.G., et al., *New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine—Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based composites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **96**(1): p. 67-71.
150. Seiter, K., et al., *Organic carbon content in surface sediments—defining regional provinces*. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2004. **51**(12): p. 2001-2026.
151. Ortiz, E., et al., *Degradation of Indigo Carmine Using Advanced Oxidation Processes: Synergy Effects and Toxicological Study*. Journal of Environmental Protection, 2016. **07**: p. 1693-1706.
152. Hernández-Gordillo, A., et al., *Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a case study*. Catalysis Science & Technology, 2019. **9**(6): p. 1476-1496.
153. Serrano Lázaro, J.A., *Obtención de nanoalambres de ZnO : estudio de sus propiedades en la degradación de contaminantes en el agua*. 2021, Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.
154. Borah, R. and S.W. Verbruggen, *Effect of size distribution, skewness and roughness on the optical properties of colloidal plasmonic nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022. **640**: p. 128521.
155. Wu, B., et al., *Plasmon-Mediated Photocatalytic Decomposition of Formic Acid on Palladium Nanostructures*. Advanced Optical Materials, 2016. **4**(7): p. 1041-1046.
156. Charpentier, C., et al., *Evolution in morphological, optical, and electronic properties of ZnO:Al thin films undergoing a laser annealing and etching process*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. **125**: p. 223-232.
157. Kondic, L., et al., *Liquid-State Dewetting of Pulsed-Laser-Heated Nanoscale Metal Films and Other Geometries*. Annual Review of Fluid Mechanics, 2020. **52**(1): p. 235-262.
158. Ruffino, F. and M.G. Grimaldi *Nanostructuring of Thin Metal Films by Pulsed Laser Irradiations: A Review*. Nanomaterials, 2019. **9**, DOI: 10.3390/nano9081133.
159. Ye, J., D. Zuev, and S. Makarov, *Dewetting mechanisms and their exploitation for the large-scale fabrication of advanced nanophotonic systems*. International Materials Reviews, 2019. **64**(8): p. 439-477.
160. González, A.G., et al., *Instability of Liquid Cu Films on a SiO<sub>2</sub> Substrate*. Langmuir, 2013. **29**(30): p. 9378-9387.

161. Krishna, H., et al., *Thickness-dependent spontaneous dewetting morphology of ultrathin Ag films*. Nanotechnology, 2010. **21**(15): p. 155601.
162. Owusu-Ansah, E., V.I. Birss, and Y. Shi, *Mechanisms of Pulsed Laser-Induced Dewetting of Thin Platinum Films on Tantalum Substrates—A Quantitative Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2020. **124**(42): p. 23387-23393.
163. Ratautas, K., et al., *Nanoparticle formation after nanosecond-laser irradiation of thin gold films*. Journal of Applied Physics, 2012. **112**(1): p. 013108.
164. McKeown, J.T., et al., *Real-Time Observation of Nanosecond Liquid-Phase Assembly of Nickel Nanoparticles via Pulsed-Laser Heating*. Langmuir, 2012. **28**(49): p. 17168-17175.
165. Fulton, A.J., et al., *Gold nanoparticle assembly on porous silicon by pulsed laser induced dewetting*. Nanoscale Advances, 2020. **2**(2): p. 896-905.
166. Krishna, H., et al., *Pulsed laser induced self-organization by dewetting of metallic films*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(2): p. 154-169.
167. Pandey, P., et al., *Role of Annealing Temperature, Time, and Composition on the Fabrication of Aux Pd1-x Nanostructures on c-Plane Sapphire by the Solid-State Dewetting of Bimetallic Thin Films*. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2018. **17**(2): p. 325-331.
168. Font, F., S. Afkhami, and L. Kondic, *Substrate melting during laser heating of nanoscale metal films*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017. **113**: p. 237-245.
169. Wang, Y., et al., *Origin of (103) plane of ZnO films deposited by RF magnetron sputtering*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013. **24**: p. 3764-3767.
170. Venezia, A.M., et al., *Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds*. Journal of Catalysis, 2003. **215**(2): p. 317-325.
171. Sun, D., et al., *Biogenic flower-shaped Au–Pd nanoparticles: synthesis, SERS detection and catalysis towards benzyl alcohol oxidation*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(6): p. 1767-1773.
172. D.C., U.S.D.o.E.W., *DOE FUNDAMENTALS HANDBOOK, Material Science*. 1993.
173. Tsen, S.C.Y., P.A. Crozier, and J. Liu, *Lattice measurement and alloy compositions in metal and bimetallic nanoparticles*. Ultramicroscopy, 2003. **98**(1): p. 63-72.
174. Hahn, C., et al., *Synthesis of thin film AuPd alloys and their investigation for electrocatalytic CO2 reduction*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(40): p. 20185-20194.
175. Okamoto, H. and T. Massalski, *The Au–Pd (Gold-Palladium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985. **6**(3): p. 229-235.
176. Es-Souni, M., *Supported Binary and Ternary Nanoalloy Nanoparticle Catalysts-A Green Processing Approach using the Leidenfrost layer as Nanoreactor*. Nano Express, 2021. **2**(2): p. 020013.
177. Silvioli, L., et al., *Rational Catalyst Design for Higher Propene Partial Electro-oxidation Activity by Alloying Pd with Au*. The Journal of Physical Chemistry C, 2022. **126**(34): p. 14487-14499.

178. Lee, Y.W., et al., *Synthesis and Characterization of Flower-Shaped Porous Au–Pd Alloy Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(17): p. 6717-6722.
179. Luan, J., M. Chen, and W. Hu *Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of New Photocatalyst ZnBiSbO<sub>4</sub> under Visible Light Irradiation*. International Journal of Molecular Sciences, 2014. **15**, 9459-9480 DOI: 10.3390/ijms15069459.
180. Kumar, B.V.S., et al., *Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: AlPO<sub>4</sub>-5 zeolites for the degradation of Indigo carmine dye*. Indian Journal of Chemical Technology, 2010. **17**: p. 191-197.
181. Ramos, R.O., et al., *Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics*. Journal of Water Process Engineering, 2020. **37**: p. 101535.
182. Seixas de Melo, J., A.P. Moura, and M.J. Melo, *Photophysical and Spectroscopic Studies of Indigo Derivatives in Their Keto and Leuco Forms*. The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(34): p. 6975-6981.
183. Saura, A.V. and F. Galindo, *Use of indigo dye in Organic Chemistry teaching laboratory*. Educacion Quimica, 2016. **27**(2): p. 133-138.
184. Shukla, P., et al., *Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater*. Catalysis Today, 2010. **157**(1): p. 410-414.
185. Sarina, S., et al., *Enhancing Catalytic Performance of Palladium in Gold and Palladium Alloy Nanoparticles for Organic Synthesis Reactions through Visible Light Irradiation at Ambient Temperatures*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(15): p. 5793-5801.
186. Xiao, Q., et al., *Efficient photocatalytic Suzuki cross-coupling reactions on Au–Pd alloy nanoparticles under visible light irradiation*. Green Chemistry, 2014. **16**(9): p. 4272-4285.
187. Sarina, S., et al., *Visible light enhanced oxidant free dehydrogenation of aromatic alcohols using Au–Pd alloy nanoparticle catalysts*. Green Chemistry, 2014. **16**(1): p. 331-341.
188. Kalita, G.D., et al., *Bimetallic Au–Pd nanoparticles supported on silica with a tunable core@shell structure: enhanced catalytic activity of Pd(core)–Au(shell) over Au(core)–Pd(shell)*. Nanoscale Advances, 2021. **3**(18): p. 5399-5416.
189. González-Viñas, W. and H.L. Mancini, *Ciencia de los Materiales*. 2003: Ariel.



# Pulsed laser-induced dewetting to fabricate Au-Pd nanoparticles supported on ZnO films and its application for the photocatalytic degradation of indigo carmine

Josafat Segura-Zavala<sup>a,b</sup>, Osmary Depablos-Rivera<sup>a,c</sup>, Tupak García-Fernández<sup>d</sup>,  
 Monserrat Bizarro<sup>e</sup>, Ricardo E. García-Morales<sup>e</sup>, Citlali Sánchez-Aké<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, Mexico

<sup>b</sup> Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, Mexico

<sup>d</sup> Universidad Autónoma de Ciudad de México (UACM), Prolongación San Isidro 151, Col. San Lorenzo Tezonco, Ciudad de México, C.P. 09790, Mexico

<sup>e</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Pulsed laser-induced dewetting  
 Bimetallic nanoparticles  
 Photocatalysis  
 Zinc oxide

## ABSTRACT

Gold-palladium (Au-Pd) bimetallic alloy nanoparticles (NPs) were obtained by the interaction of a laser pulse with a stack of Au and Pd thin films, these films were previously and sequentially deposited on a zinc oxide (ZnO) thin films grown on a glass substrate. This method can produce, with a single laser pulse, spherical NPs of different compositions which remain attached to the surface of the ZnO film. X-ray diffraction analysis showed that the NPs are composed of a solid solution of the metals whose relative content was modified by varying the deposition time of the starting metal films. The higher amount of Pd in the NPs, the smaller particle size being the minimum around 50 nm. To demonstrate the usefulness of this method to produce Au-Pd NPs directly on surfaces, the decorated ZnO layers were tested as photocatalysts material for the decomposition of indigo carmine dye. The bimetallic NPs supported on ZnO showed to have a better photocatalytic performance to decompose the dye than their mono-metallic counterpart and bare ZnO thin film. The bimetallic NPs richer in Pd achieved a degradation of 99% of the dye while bare ZnO film reached just 32%.

## 1. Introduction

Metal nanoparticles (NPs) have received great attention due to their linear and non-linear optical properties, which make them attractive for diverse areas of application such as catalysis, photonics, plasmonics, etc. [1–4]. For some of those applications, it is convenient that the NPs are fixed to a substrate, thus it is desirable to develop fast, easy, and flexible methods for their fabrication directly on surfaces. Pulsed laser-induced dewetting of thin metal films is an alternative for producing high-purity metal NPs supported on solid substrates [5–7]. The absorbed laser irradiation increases the temperature of the film until it melts, then the molten film tends to form nanodroplets due to a self-assembly mechanism known as dewetting. Once the laser pulse ends, the droplets cool and solidify forming NPs. This method does not require the use

of chemical substances to form the NPs nor a further process for their stabilization (e.g. surfactants), then it is suitable for fabricating arrays of naked NPs supported on substrates. Compared with thermal annealing of thin films using furnaces to induce dewetting, pulsed laser irradiation is advantageous because the short duration of the pulse prevents or minimizes possible damage to the substrate even in the case of flexible plastic or organic substrates [8].

Pulsed laser dewetting has also been applied for the formation of bimetallic NPs. Laser irradiation of a stack of two thin metal films deposited sequentially (metal 1/metal 2) can produce NPs in solid solution as long as the metals are miscible [9,10]. Moreover, the relative proportion of the metals in the NPs can be controlled by varying the thickness of the starting layers [11,12]. Bimetallic NPs have the advantage, over single component particles, to combine the physical and

\* Corresponding author.

E-mail address: [citlali.sanchez@icat.unam.mx](mailto:citlali.sanchez@icat.unam.mx) (C. Sánchez-Aké).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139884>

Received 30 November 2022; Received in revised form 3 May 2023; Accepted 9 May 2023

Available online 10 May 2023

0040-6090/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

chemical characteristics of both metals to get a material with properties required for a specific application. An excellent example of this case is the combination of a metal that shows an absorption band at visible wavelengths (Ag, Au, etc.) and a second metal with catalytic properties (Pt, Pd, Rh, etc.) [13]. This kind of combination would promote the simultaneous plasmonic response and strong molecular adsorption resulting in a “plasmonic catalysts” material. A direct application of this kind of NPs combined with semiconductor materials is the decomposition of organic molecules in water using photocatalysis.

Several reports have demonstrated the increase in photocatalytic efficiency when using bimetallic gold-palladium (Au-Pd) NPs on a semiconductor film such as zinc oxide (ZnO). Core-shell Au-Pd NPs on ZnO, obtained by chemical reduction, has shown to improve the degradation of methylene blue in comparison with the degradation produced by ZnO and ZnO with single-metallic NPs [14]. ZnO NPs decorated with Au and Pd decompose methylene blue [4] and rhodamine B better than their mono-metallic counterpart [15]. Of course, the photocatalytic performance of bimetallic NPs depends on their structure (alloy, core-shell, or segregated phases), morphology, composition, size, and loading position on the semiconductor. All these factors in turn depend on the method of NPs fabrication [16] and the technique used for their deposition on the semiconductor. Therefore, the choice of the manufacturing method for both the semiconductor and the NPs depends on the desired application. Even though there are several works about the formation of NPs by laser induced dewetting [5–7,10,12], most of them use bulk materials as substrates. To produce the NPs directly on thin films, the appropriate experimental parameters (such as density of energy, wavelength of the laser pulses, and pulse number) should be optimized depending on the composition and thickness of the film. This is because heat diffusion and temperature gradients depend on the thickness and thermodynamic properties of the material beneath the metal film.

In this work, we use nanosecond laser irradiation of thin metal films for the formation of bimetallic Au-Pd NPs on a ZnO thin film. Unlike other previous works, we use a single pulse laser to form the NPs directly on a ZnO thin film. Furthermore, we demonstrate the usefulness of this technique to produce effective photocatalytic materials composed of a semiconductor thin film decorated with NPs. Using a single pulse simplifies the process of synthesis and facilitates the use of the NPs in several applications such as the decomposition of contaminants in water. For the NPs formation directly on the semiconductor film, three layers were deposited sequentially on a glass substrate: ZnO film followed by deposition of a Au film, and finally a Pd film. Then, we induced the dewetting of the metallic films by irradiating the three-layered film with a single laser pulse. Our results show that this technique is effective to produce alloyed Au-Pd NPs on a ZnO film, with a mean diameter in the range of 50 to 110 nm. Through the structural parameters obtained by X-ray diffraction (XRD), we estimated the relative amount of Au and Pd in the alloyed NPs [17,18]. Finally, we found that the best dye degradation was accomplished by the NPs richer in Pd.

## 2. Materials and methods

For the preparation of ZnO thin films decorated with metal NPs, film stacks of three layers were deposited sequentially on glass substrates (Corning® 2947) in the following order: (i) ZnO film on the glass substrate, (ii) Au film on the ZnO layer and, (iii) Pd film as the top layer. The glass substrates of 2.5 cm x 1.25 cm x 0.15 cm were ultrasonically cleaned with acetone and ethanol for 15 min for each solvent, and later they were dried with N<sub>2</sub>. The deposition of the ZnO films on the glass substrates was carried out by a radiofrequency magnetron sputtering system (Torus® Circular High Vacuum, K. J. Lesker), which was adapted to a vacuum chamber (K. J. Lesker) evacuated by a turbomolecular pump (ATP400, Adixen). The depositions were performed using a ZnO target of 99.9% of purity with 5 cm in diameter (Plasmaterials Inc.). After reaching a base pressure of  $8 \times 10^{-4}$  Pa, ZnO films were deposited

under a working pressure of 0.6 Pa of an Ar/O<sub>2</sub> atmosphere (20% of O<sub>2</sub>), where the volumetric flow ratio Ar:O<sub>2</sub> was of 28 sccm: 7 sccm (standard cubic centimeter per minute). The power applied to the target was 60 W, and the substrate was kept at a temperature of 400°C. The substrate to target distance was 10 cm; the cathode was placed at an angle of 67° to the normal of the substrate, as it is described in Ref. [19]. A pre-sputter process of 1 min preceded the ZnO film deposition of 60 min, from which ZnO films of 160 nm ± 23 nm in thickness were obtained.

The thin metal films were deposited sequentially on the ZnO thin films using a Direct Current sputtering (SC7620 Mini Sputter Coater equipment of Quorum Technologies). The gold and palladium targets of 99.9% of purity and 5.7 cm of diameter (Quorum Tech.) were placed at 5 cm to the substrate; all depositions were performed at room temperature. The base pressure was 1.3 Pa and the deposition conditions were: 25 mA of current, 5 Pa of Ar pressure, and 60 s of pre-sputtering for cleaning the target surface. In all cases, the total deposition time was 60 s either for the pure metals or for the bilayer films. This means the pure metal films were deposited for 60 s while the Au-Pd bilayer film was deposited sequentially, first the deposition of Au during a period of  $t_1$  s and after the deposition of Pd during a period of  $t_2$  s, where  $t_1 + t_2 = 60$  s. Thus, the relative amount of gold and palladium in the bilayer film was modified by varying the deposition time of each metal. Table 1 shows a description of the samples and their nomenclatures, which were defined by the deposition time of the gold and palladium films as ZnOAu <sub>$t_1$</sub> Pd <sub>$t_2$</sub> . The thicknesses of the metal films were estimated from their deposition rates; which were calculated from the thickness of single-metal films deposited between 60 and 120 s. These were measured using a Zygo Nexview optical profilometer. From the film thicknesses, their molar mass, and volumetric densities we calculated the molar fraction of Au and Pd for each sample. The measured and estimated thicknesses of the films, as well as their estimated Au-Pd molar fractions, are included in Table 1.

Fig. 1 shows a schematic representation of the experimental setup used to form the NPs. An excimer KrF pulsed laser (COMPex Pro 201 from Coherent) with 248 nm of wavelength, 20 ns of pulse duration, and  $13.0 \pm 0.5$  mJ of pulse energy was used to irradiate the samples with just one pulse. A high reflectance dielectric mirror was used to redirect the laser beam toward a diffractive optical element specifically designed by Silios Technologies for round top hat shaping of this laser beam. The energy of the pulse was controlled by using a Newport 935-10 high-energy variable attenuator. A quartz converging lens with a focal length of 20 cm was used to focus the laser pulse on the sample surface with a spot diameter of  $2.5 \pm 0.1$  mm.

The morphology analysis of the samples was performed using an JEOL 7600F Field emission-scanning electron microscope (FE-SEM). This analysis allowed us to observe the effect of the laser pulse action on the surface of the samples, including the formation of NPs. The sizes of the NPs were measured using the SEM images and the software ImageJ.

The crystalline structures of the samples were characterized by grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD) using a Rigaku Ultima IV diffractometer with a Cu lamp (K $\alpha$  radiation with a wavelength of 1.5406 Å), parallel beam optics, and the following parameters: incidence angle 0.5°, 2 $\theta$  angle range between 30 and 80°, a step of 0.02° and a scan speed of 1° min<sup>-1</sup>.

The optical absorption spectra of the samples were obtained using a

**Table 1**

Description of the samples: nomenclature, deposition time for each thin metal film (Au and Pd), and their calculated thicknesses (\*measured thicknesses).

| Sample      | Au deposition time $t_1$ (s) | Pd deposition time $t_2$ (s) | Au-Pd thickness (nm) | Au-Pd molar fraction |
|-------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| ZnOAu60     | 60                           | 0                            | 13.7* - 0.0          | 1.00 - 0.00          |
| ZnOAu30Pd30 | 30                           | 30                           | 6.9 - 6.5            | 0.48 - 0.52          |
| ZnOAu15Pd45 | 15                           | 45                           | 3.4 - 9.8            | 0.23 - 0.77          |
| ZnOPd60     | 0                            | 60                           | 0.0 - 13*            | 0.00 - 1.00          |

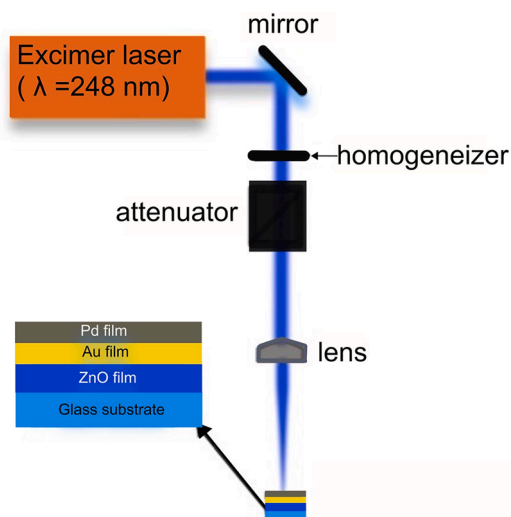


Fig. 1. Schematic representation of the experimental setup used for irradiation of the films stack with a single laser pulse.

DH-2000-BAL light source and an HR4000CG-UV-NIR spectrometer, both from Ocean Optics. The spectra were acquired from 300 to 900 nm using the absorbance spectra of a glass substrate as baseline.

The photocatalytic activity of the films was evaluated by measuring the absorbance spectrum of an aqueous solution of indigo carmine dye (IC), from Meyer CAS: 860-22-0 with a concentration of 2.5 mg/L. Each film was immersed in 10 mL of the IC dye solution and kept in the dark under constant stirring (1200 rpm) for 30 min to achieve the adsorption-desorption equilibrium. Then, it was irradiated with a solar simulator lamp (Oriel, 150 W, with an irradiance of 360 W/m<sup>2</sup>). Aliquots were taken at regular time intervals to measure the absorbance spectrum of the solution with a Shimadzu 1800 UV-Vis spectrophotometer. The aliquots were withdrawn to the vial after the measurement to continue the reaction for a total irradiation time of 300 min. The degradation efficiency of the photocatalysts was obtained using the following equation:

$$\text{Deg\%} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) 100\% \quad (1)$$

where,  $C_0$  and  $C$  are the initial absorbance maximum and the absorbance maximum at a reaction time  $t$  of the IC solution, respectively. The reaction rate constant was calculated using the Langmuir-Hinshelwood model, following a pseudo-first-order reaction.

### 3. Results and discussion

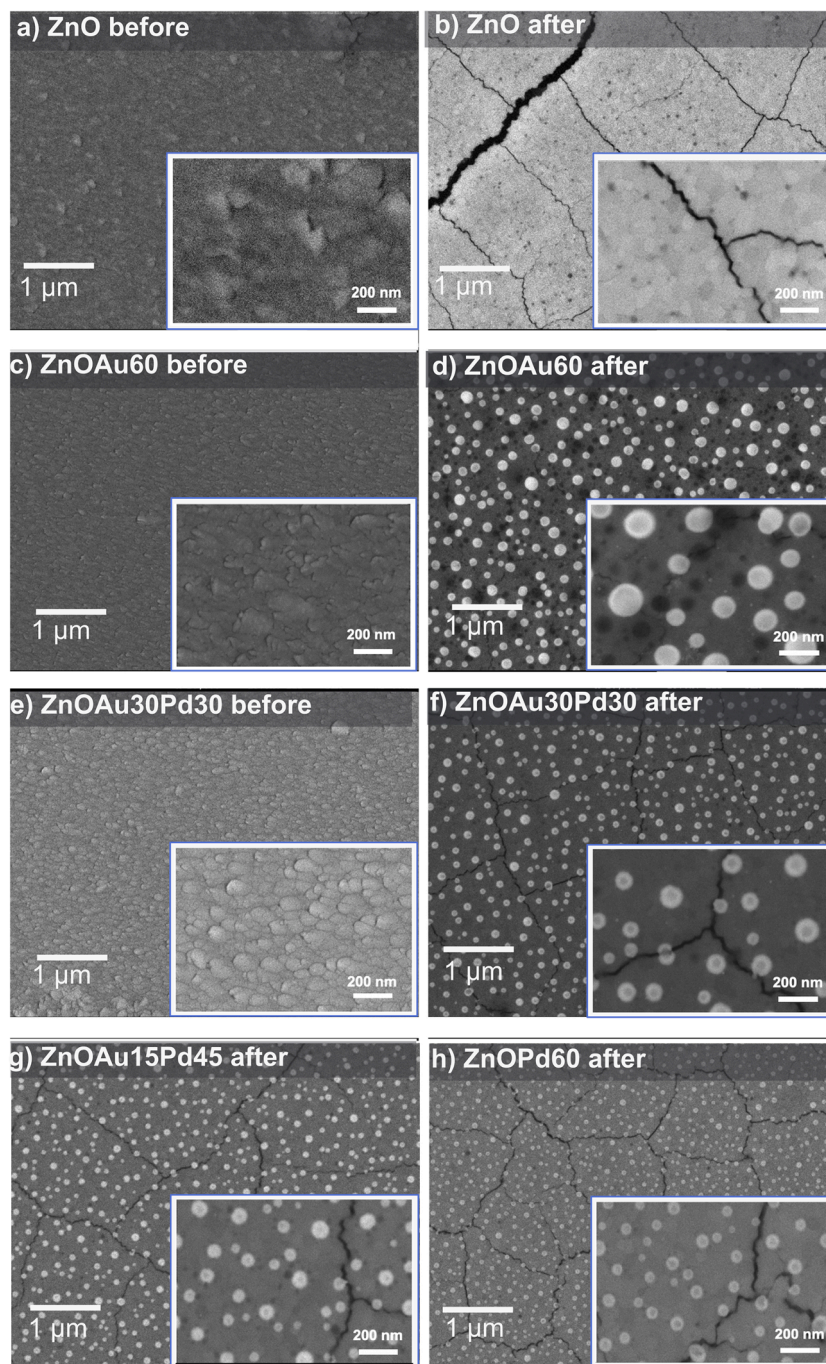
Fig. 2 shows some representative SEM images of the samples before and after laser irradiation. Fig. 2(a) and (b) shows a comparison between an as-grown ZnO film (without additional metallic layers) and after being irradiated. An obvious change in the morphology of the ZnO film is caused by the single pulse laser irradiation. The optical absorption coefficient of ZnO at 248 nm is  $8.292 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , then an efficient absorption of the laser pulse energy is expected. A significant smoothing of the surface accompanied by the formation of domains separated by cracks can be observed. Charpentier and coworkers [20] have reported similar changes in the surface morphology of ZnO films after irradiation with ultraviolet (UV) wavelength. They associated these results with the melting of a top layer of the ZnO film and their subsequent recrystallization, being the latter the reason for the formation of the cracks due to contractions in the surface layers.

Fig. 2((d), (f), (g), and (h)) show how the ZnO samples covered with metal layers transform from metal films to spherical NPs after irradiation. Before irradiation (Fig. 2(c) and (e)) the surface of the stack of films shows a morphology similar to a bare ZnO film (Fig. 2(a)). After

irradiation, all samples show the presence of spherical NPs. These particles are formed because a single pulse irradiation of 13 mJ is enough to produce full dewetting for both, the monolayer and the bilayer cases (the melting point of Au and Pd is 1337 K and 1828 K, respectively). Both metals absorb extremely well the incoming laser irradiation having high absorption coefficients at 248 nm, being  $1.058 \times 10^6$  and  $8.222 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  for Pd and Au respectively. The size of the NPs depends on the composition of the starting stack of films, which will be explained below.

Besides the metal NPs shown in Fig. 2((d), (f), (g), and (h)), cracks are also observed, similar to the pure ZnO film (Fig. 2(b)). This demonstrates that the irradiation results not only in the NPs formation but also the fracture of the ZnO film surface below them. When the thin metallic films are present on the ZnO film, there could be at least two causes (and their combination) for the cracking: (a) the absorption by the ZnO film of a fraction of the laser pulse energy which is transmitted through the metal layers and, (b) the heating of ZnO film produced by heat transfer from the metallic surface to the layer underneath. The first reason is possible since the optical absorption length of Au and Pd for the wavelength of the laser pulse are 13.1 and 9.4 nm, respectively, which is similar to the thickness of the starting films; therefore, a part of the laser pulse radiation can still pass through them [12]. The second reason is even more likely to happen since the metal films are heated enough to be dewetted.

Fig. 3 shows the mean diameter of the NPs for each laser-irradiated sample where the error bars correspond to the inaccuracy to determine the contour of the NPs in the SEM images. It can be seen that the size of the NPs depends on the relative proportion of metals in the starting multilayer systems. The maximum and minimum values correspond to the monometallic NPs made of gold and palladium with diameters of approximately 110 nm and 50 nm, respectively. The diameter of the bimetallic NPs decreases as the amount of Pd increases (i.e. the deposition time of the Pd layer increases). Several factors are involved in the process of laser-induced dewetting and thus influence the size of the NPs, including [6,21–24]: parameters of the laser pulses (pulse energy and duration, wavelength, pulse number, and spot size); properties of both, film and substrate and their interaction (composition, thickness, surface morphology, absorption and reflectance coefficient, melting and boiling temperature, heat capacity, surface energy, thermal conductivity, interface energy, enthalpy of formation, interfacial chemistry among others); and properties of the surrounding media [25]. The complex interplay between these factors makes it difficult to find a simple and easy explanation of trends in the NPs size obtained here. Some of the mentioned parameters are dominant in defining the size of the NPs such as the laser fluence and the thickness of the starting film [6,21–23, 26–29]. In our case, the fluence was the same for all the films and their thicknesses were similar (approximately 13 nm), thus, there must be other factors playing important roles. Among them, the roughness of the initial films must be considered since it corresponds to 20% or even higher of their thickness. The root-mean-square (rms) roughness values ( $R_{\text{rms}}$ ) of the monometallic Au and Pd films were 2.7 nm and 3.7 nm, which correspond to fractional rms roughness values,  $F_{\text{rms}} = R_{\text{rms}}/h \times 100$ , of 19.7% and 28.5% respectively. Previous experimental works on dewetting of thin metal films have reported that an increase in the roughness leads to smaller NPs, as observed for nickel film on silicon nitride substrates [30], gold film on porous silicon [31] and cobalt film on SiO<sub>2</sub> [32]. This tendency has also been reported for bimetallic NPs, Pandey et al. showed that the diameter of NPs produced by annealing of Au<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> films decreases when both, the amount of palladium and surface roughness of the films increase [33]. The exact role of the roughness on dewetting has not been fully understood; however, it has been suggested that short surface fluctuations (due to the roughness) affect the hydrodynamic instability of the films and thus, the size of the NPs [32]. Additionally, it should be considered that high RMS values can change the threshold fluence for melting; therefore, local hot spots are induced and perforations would start [23]. A detailed study of the relation



**Fig. 2.** SEM images of the surface of the films: ZnO film (a) before and (b) after irradiation; ZnOAu60 (c) before and (d) after irradiation; ZnOAu30Pd30 (e) before and (f) after irradiation, (g) ZnOAu15Pd45 and (h) ZnOPd60 after irradiation. The insets correspond to the same area acquired with higher magnification.

between the film roughness and the produced NPs is beyond the scope of this work.

The other aspect that we must consider is the interaction between the metal and the substrate, that in our case involves very complex processes since not only the metal film but also the substrate (the ZnO film) is affected by the laser irradiation (see Fig. 2). Heating and possible melting of the substrate itself during dewetting have not been well studied as the substrate is typically assumed to be inert and unaffected. However, it is expected NP formation can be affected by the substrate heating because the surface energy, surface diffusivity, and interfacial chemistry are functions of the temperature. Moreover, the dewetting of a metal film on a liquid substrate, instead a solid one, may affect the dynamics of the molten metal film probably inducing thermocapillary

stresses and some other driving forces [34]. As mentioned above, all our samples show NPs that lay on smoother and cracked surfaces than the as-grown films, which implies that the substrate was heated enough to crack and possibly some of its superficial layers were even melted. Moreover, a larger amount of palladium produces more changes in the ZnO surface. This affection of the substrate may impact the size of the NPs; however, more experiments are needed to understand the possible implications.

Fig. 4(a) shows the GI-XRD patterns of the samples after one pulse irradiation, where the peaks located at  $34.4^\circ$  and  $32.0^\circ$  of the  $2\theta$  angles correspond to ZnO planes (002) and (103), respectively. Commonly, the ZnO films deposited by sputtering have a wurtzite-type (hexagonal) structure and they grow with a preferential orientation on the basal

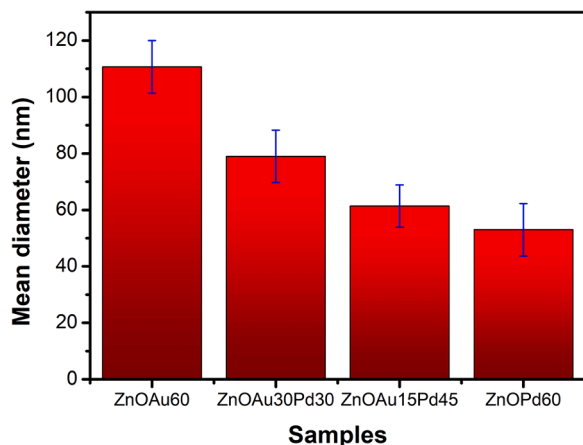


Fig. 3. Mean diameter of the NPs produced by single pulse irradiation of the different samples. The error bars correspond to the inaccuracy to determine the contour of the NPs in the SEM images.

planes (002) [20]. However, in our case, the peak attributed to (103) is more intense indicating that the surface layers have grown in this preferential direction. Wang et al. [35] showed an important variation in the ratio between the intensity of (103) and (002) peaks, when ZnO films deposited by sputtering, were measured by GI-XRD and conventional XRD modes. The (103) peak was more intense than the (002) peak when the measurement was done in mode GI-XRD using a very low angle of incidence  $\leq 2^\circ$  (as in our case). The authors explained that the GI-XRD mode presents more details about the structure of the surface of the sample, especially when the incidence angle is too low. A different structure in the surface layer of the film could be caused by the non-equilibrium process of atomic aggregation in sputtering, where the last atoms arriving at the surface have higher mobility compared with the atoms deposited earlier. Thus, the atomic arrangement and hence the crystallographic orientation could be different on the surface. We decided to measure in GI-XRD mode to avoid having hidden peaks of the metallic phases by intense ZnO peaks. Although the incidence angle was low, some peaks of the ZnO film are still present in the patterns.

Additional peaks to those corresponding to ZnO are present in the diffraction patterns of the samples with metallic NPs. These peaks are attributed to the planes (111), (200), and (220) of the Au and Pd. Specifically for the sample ZnOAu60, the respective peaks are located at  $38.43^\circ$ ,  $44.38^\circ$  y  $64.60^\circ$ , while for ZnOPd60 they are located at  $40.23^\circ$ ,  $45.59^\circ$  y  $66.36^\circ$ . The (111) peak is also clearly present in the diffractograms of all bimetallic samples, showing an increase of its  $2\theta$  position with the increment of the Pd molar fraction (See Table 2). The presence of only one (111) peak in the bimetallic samples suggests the formation of a homogeneous solid solution of Au and Pd without phase segregation. It has been reported that when there is a segregation of monometallic phases of Au and Pd, more than one peak for the (111) planes can be observed (one for each metal). This has been observed in NPs produced by colloidal chemical synthesis [36], in alloy membranes [37], in core-shell nanowires [38], and in core-shell NPs [39]. Instead, the presence of just one family of peaks corresponding to a Face Centered Cubic (FCC) metallic phase, as is our case, suggests that there is no segregation of secondary phases. The formation of the solid solution can be explained due to the unlimited miscibility of Au and Pd which are metallic elements with the same crystalline structure, similar atomic radii, electronegativities, and valences. The shift of the peak's family toward larger angles as the deposition time of Pd increases implies the decrease of the lattice parameter due to the increment of Pd in the alloys; which is expected since this element has smaller atomic radii. Our results are consistent with previous results shown by other authors for different Au-Pd solid solutions [12,17,18,40–43].

The peaks corresponding to the planes (111) of the metallic phases

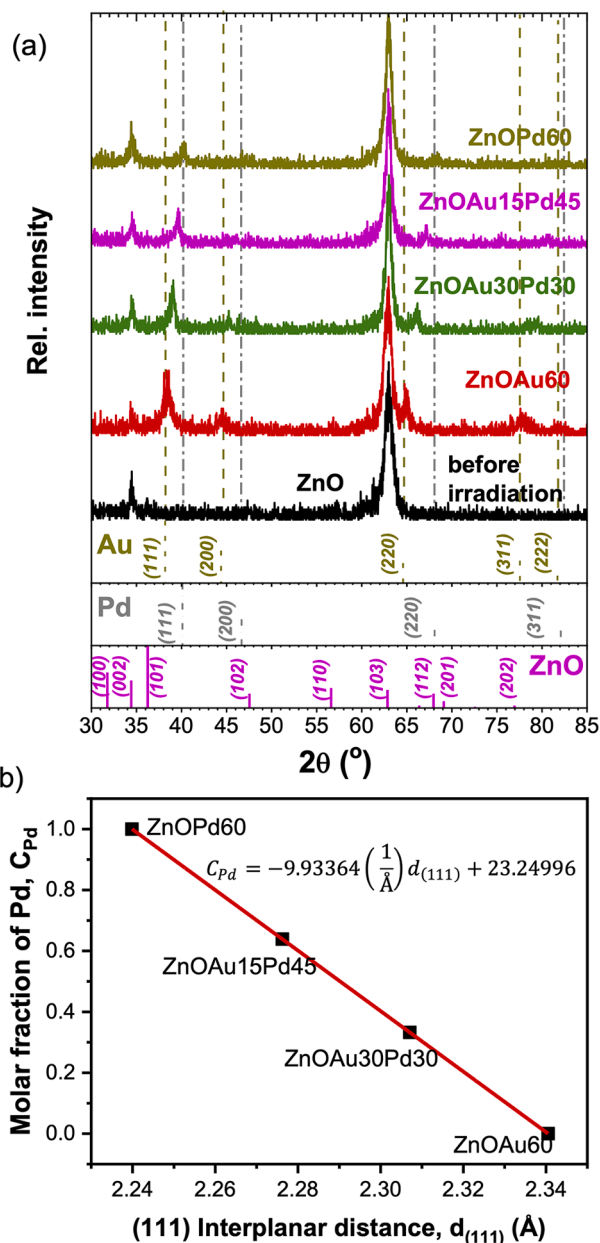


Fig. 4. (a) XRD patterns of a ZnO film before irradiation and ZnO films with Au, Pd, and Au-Pd NPs, (b) Pd molar fraction  $C_{Pd}$  of the samples after irradiation, which was calculated applying the Bragg's and Vegard laws using the  $2\theta$  angle positions corresponding to the (111) planes of metals.

Table 2  
Obtained data from the XRD patterns:  $2\theta$  angle positions of (111) peak; (111) interplanar distances,  $d_{(111)}$ , calculated by Bragg's law, and the molar fraction of Au and Pd calculated using the Vegard law.

| Sample      | $2\theta$ angle position of (111) peak maximum ( $^\circ$ ) | Calculated (111) Interplanar distance ( $\text{Å}$ ) | Calculated Au-Pd molar fraction from the Vegard law |
|-------------|---|--|---|
| ZnOAu60     | 38.43   | 2.34   | 1.00 - 0.00   |
| ZnOAu30Pd30 | 39.01   | 2.30   | 0.67 - 0.33   |
| ZnOAu15Pd45 | 39.56   | 2.27   | 0.36 - 0.64   |
| ZnOPd60     | 40.23   | 2.23   | 0.00 - 1.00   |

were fitted using a pseudo-Voigt function to estimate their maximum (center)  $2\theta$  angle positions. We also calculated the area under these peaks. Knowing these angles' positions and applying Bragg's law it is



possible to calculate the respective (111) interplanar distance,  $d_{(111)}$ , for each sample as follows:

$$d_{(111)} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (2)$$

where,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  is the wavelength of the  $K\alpha$  radiation.

Assuming that Au and Pd in pure forms have the same FCC crystal structure, it is possible to apply Vegard's law, which expresses that the lattice parameter of a solid solution of two constituents is approximately a weighted mean of the two constituents lattice parameters at the same temperature. Previous works have used this method to determine the relative proportion of Au-Pd alloys from the XRD data [17,18,41,42], and have validated their results by showing a comparison with other analysis techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [18] or energy dispersive X-ray spectroscopy [41,42]. Vegard's law has also been applied by determining the interplanar distance from the electron diffraction patterns obtained by high-resolution transmission electron microscopy technique [44]. Following Vegard's law the (111) lattice distance,  $d_{(111)}$ , for each sample can be expressed as [44]:

$$d_{(111)} = C_{Au}d_{Au} + C_{Pd}d_{Pd} \quad (3)$$

where,  $C_{Pd}$  and  $C_{Au}$  are the respective molar fractions of Pd and Au in the NPs; while  $d_{Pd}$  and  $d_{Au}$  are the interplanar distances corresponding to the (111) planes of the pure Pd and pure Au, respectively. Vegard's law has also been previously used by other authors for Au-Pd alloys [41, 44–46]. Thus, for our bimetallic system, the following relationship is necessary:

$$C_{Au} + C_{Pd} = 1 \quad (4)$$

Combining Eqs. (3) and (4), and solving for  $C_{Pd}$  the following

expression is obtained:

$$C_{Pd} = \frac{(d_{(111)} - d_{Au})}{(d_{Pd} - d_{Au})} \quad (5)$$

Thus, knowing the lattice parameters of the Au-Pd solid solutions, pure Au, and pure Pd; we determined the molar fraction of Pd, and consequently of Au, for each sample after the laser irradiation. All the data mentioned above are presented in Table 2. Fig. 4(b) shows the dependence of the Pd molar fraction,  $C_{Pd}$ , as a function of the  $d_{(111)}$  lattice distance of the Au-Pd alloy NPs. A linear fit of these results allowed us to obtain the next equation:

$$C_{Pd} = -9.93364 \left( \frac{1}{\text{\AA}} \right) d_{(111)} + 23.24996 \quad (6)$$

Comparing the molar fraction of the metals between the samples before and after laser irradiation (see Tables 1 and 2), it is noted that the bimetallic NPs showing a higher reduction of the molar fraction of Pd than that of Au. Considering that the Au layer is in direct contact with the ZnO film and the Pd is the top layer, the preferential evaporation of the upper one suggests that the metal-substrate interaction is playing an important role during NPs formation. As mentioned above, the SEM images in Fig. 2 demonstrate that the ZnO film (the substrate) is affected due to the laser irradiation. This affectation is more noticeable (there are more cracks) when the relative amount of Pd increases because the melting point of Pd is higher than that of Au. Therefore, the surface of the ZnO film reaches a higher temperature when the amount of Pd increases. This implies that the dewetting of the metal films evolves on a heated surface (and probably melted) whose temperature depends on the amount of Pd. The heating of the substrate surface will lead to more complex scenarios since several factors such as interfacial energy, viscosity, thermal

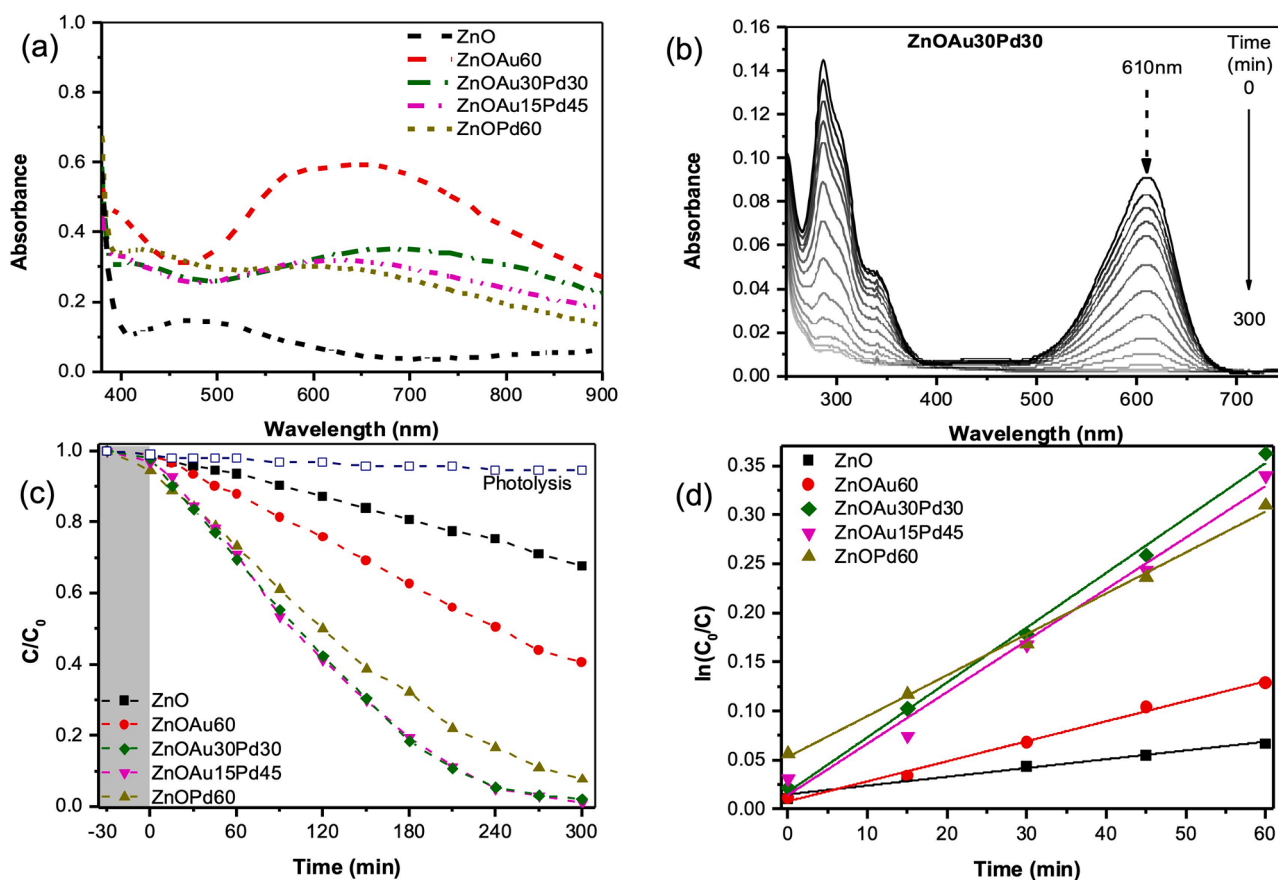


Fig. 5. (a) Absorbance spectra of the ZnO+NPs samples, (b) absorbance spectra for different times during the IC dye degradation, using the ZnO/Au30Pd30 sample as a photocatalyst, (c) degradation fraction of IC dye, and (d) its reaction kinetics as functions of time, for the different photocatalytic samples.

conductivity, and density depend on the temperature. It is likely that these effects produce the observed preferential reduction in the amount of Pd. Nevertheless, more experiments could be necessary to get a clearer explanation.

Fig. 5(a) shows the optical absorbance spectra of the samples, in the range between 400 and 900 nm. The spectrum of the ZnOAu60 sample exhibits a notable broad absorbance band near 610 nm that is associated with the surface plasmon resonance (SPR) of Au NPs. Au is a plasmonic metal with a d-band far from the Fermi level, conducting to intraband plasmons (s to s) at optical frequencies until the beginning of interband transitions (d to s) [13]. In contrast, no absorbance band was detected in this region of the spectrum for the ZnOPd60 sample because Pd is a catalytic metal with a d-band center close to the Fermi level that provokes an optical response dominated by interband transitions, which in turn dampens the SPR at all frequencies [13]. Besides, the Pd has the plasmon absorption that is located in the ultraviolet range [47], where ZnO is opaque. These behaviors have already been observed in previous works such as Wei et al. [15] where it was also shown that the intrinsic band gap of ZnO does not change after adding both metals Au and Pd. In our work, no significant SPR of the bimetallic NPs for the rest of the samples was observed.

To demonstrate that laser-induced dewetting in the single pulse configuration is a proper technique to produce NPs directly on the surface of a semiconductor material, we evaluate our materials for the decomposition of a dye in water by photocatalysis. Fig. 5(b) shows the evolution of the IC dye spectrum during the photocatalytic evaluation of a representative sample (ZnOAu30Pd30). The peak at 610 nm is the characteristic absorption band of IC dye, that corresponds to the chromophore group. As the reaction time progresses, the maximum intensity decreases, indicating the discoloration of the IC solution. Analyzing the whole spectra, it is observed that the peaks in the UV region also decrease; besides, there is no evidence of the formation of the leuco IC form in the 400–500 nm interval [48]. These features allow us to say that the dye undergoes a true degradation process through an oxidative pathway. As it has been widely reported, ZnO can produce hydroxyl radicals [49], so these are the main oxygen species that are responsible for the IC photocatalytic degradation. Fig. 5(c) shows the relative concentration of IC dye for all the films during the photocatalytic experiment. As a reference, the photolysis curve was included (this evaluates the effect of the radiation with no catalyst) which achieved a 5.3% of discoloration at 300 min. The photocatalytic activity of bare ZnO film was the lowest, achieving 32% of dye degradation at 300 min of reaction. This low value is attributed to the flatness of the sputtered ZnO film as well as its small thickness (160 nm), which consequently provide few reaction sites. Nevertheless, when Au NPs are added to ZnO film a clear improvement of the photocatalytic activity is observed, reaching 59% of IC degradation which nearly doubles the activity of the bare ZnO film. The IC degradation process is further improved when Pd is included instead of gold, getting 92%. The best photocatalytic responses were given by the alloy samples ZnOAu30Pd30 and ZnOAu15Pd45, which had Au-Pd molar fractions of 0.67–0.33 and 0.36–0.64, reaching 99% and 98% of IC degradation, respectively. Fig. 5(d) shows the kinetic behavior of the films that exhibit a good linear relation according to a pseudo-first-order reaction [50]. This calculation was performed within the first 60 min of the reaction to guarantee the kinetic regime. Table 3

**Table 3**  
IC dye degradation data for the different photocatalytic samples.

| Sample      | Degradation after 300 min (%) | Degradation after 60 min (%) | Rate constant 60 min ( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
|-------------|-------------------------------|------------------------------|--|-------|
| ZnO         | 32                            | 6.5                          | $0.9 \times 10^{-3}$                       | 0.98  |
| ZnOAu60     | 59                            | 12.0                         | $2.0 \times 10^{-3}$                       | 0.99  |
| ZnOAu30Pd30 | 99                            | 30.4                         | $5.5 \times 10^{-3}$                       | 0.99  |
| ZnOAu15Pd45 | 98                            | 28.8                         | $5.2 \times 10^{-3}$                       | 0.99  |
| ZnOPd60     | 92                            | 26.6                         | $4.1 \times 10^{-3}$                       | 0.99  |

indicates the kinetic rate constant obtained for each sample; it can be observed that the rate constant for the ZnOAu30Pd30 sample is 6-fold greater than for the ZnO film. These results show that the alloyed metals in the correct molar fractions boost the photocatalytic activity of ZnO. Table 3 shows the values of these rate constants together with the degradation percentages of the IC dye after 60 and 300 min, as well as the corresponding Pearson correlation coefficients of the linear fitting ( $R^2$ ).

Different factors help to explain the better results for degrading IC dye using the Au-Pd NPs. On one hand, a charge redistribution on the surface of the bimetallic alloy NPs due to the electronic structure of these metals [51–53] could be acting in favor of photocatalysis. As it has been mentioned before, Au is a plasmonic metal and Pd is a catalytic metal [13]. In general, Pd has a slightly larger work function than Au; consequently, when they are in contact the conduction electrons will move from the Au to Pd until reaching an equilibrium where the chemical potential is equal along the bimetallic NP. Thus, the Pd sites will be electron enriched and the Au ones enriched with positive charges. This kind of electron transfer between Pd atoms and Au atoms in Au-Pd alloy NPs has been confirmed by other authors by XPS, X-ray absorption near edge structure and density functional theory calculations [43]. Heterogeneous distribution of the electrical charges could help to enhance the reactant molecules and bimetallic NPs interactions if the firsts are electrophilic or nucleophilic. In this way, the reaction activation energy can be lowered, increasing the catalytic activity [51–53]. Besides, it is known that the Fermi level in the bimetallic alloy is higher than in the pure Pd NP. Thus, the electron transfer from alloy NP to reactant molecules adsorbed on it can be more favored compared with the same transfer from the pure Pd NP [52,53]. Similarly, the photon energy absorption by gold can result in more energetic conduction electrons that can migrate with a higher probability to the surface sites of Pd increasing, even more, the transfer of the electrons to the reactant molecules [51–53]. It should also be considered that the permittivity of Au-Pd alloys is more similar to Pd than Au and that most of these alloy concentrations show similar electronic orbital behavior as Pd, suggesting strong hybridization of the Au and Pd d-bands [13]. On the other hand, another important factor in improving the photocatalytic response obtained using Au-Pd alloy NPs on ZnO is the Schottky barrier [54]. The metal-semiconductor union causes a charge transfer, and consequently that the Fermi levels of the semiconductor and the metal equalize, resulting in the valence and conduction bands forming a curvature or barrier (Schottky barrier) [15,54]. This potential barrier is of great importance, to determine in which direction the electrons move. In our case having metals with large working functions and a semiconductor of type n, the electrons flow from the semiconductor to the metal. The height of the Schottky barrier can be calculated as the difference between the working function of the metal and the electron affinity of the semiconductor [54]. As the working function of the Au-Pd alloy NPs is lower than the one of pure Pd [52] its Schottky barrier is also lower. In this way, the electrons could flow easier from the semiconductor to the metal NPs, thus producing an efficient separation of the electrons and holes produced in the semiconductor by the absorption of light and consequently increasing their lifetimes and improving the photocatalytic activity [55,56]. Following the presented factors, the alloy samples could present both photocatalytic and catalytic behaviors.

#### 4. Conclusions

We have demonstrated that laser-induced dewetting using a single pulse is a useful method to obtain Au-Pd alloy NPs directly on ZnO thin film surfaces. The NPs, with an average diameter from 50 to 110 nm, tend to decrease their size as the Pd content increases in the starting metal films. This method has the advantage to form NPs with different content of Au and Pd by varying the thickness of the layers in the stack of starting films. The formed bimetallic NPs are constituted by a solid

solution whose molar fractions of Au and Pd was determined by the XRD patterns using the Vegard law. Only the absorption spectrum of the pure Au sample exhibits a notable broad peak in the optical absorbance spectrum that is associated with the SPR of Au NPs. The different relative content of metals in the NPs is shown to modify their photocatalytic performance to decompose IC dye. The bimetallic NPs richer in Pd show to have better behavior degrading IC dye than the pure ZnO film and the ZnO with mono-metallic NPs.

### CRedit authorship contribution statement

**Josafat Segura-Zavala:** Writing – original draft, Investigation, Visualization. **Osmary Depablos-Rivera:** Investigation. **Tupak García-Fernández:** Methodology, Funding acquisition, Writing – original draft. **Montserrat Bizarro:** Conceptualization, Methodology, Funding acquisition. **Ricardo E. García-Morales:** Investigation. **Citlali Sánchez-Aké:** Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing – original draft, Writing – review & editing.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Data availability

Data will be made available on request.

### Acknowledgments

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología [grant: CONACYT-CB-2017-2018-A1-S-23112]; the Universidad Nacional Autónoma de México [grants: UNAM-PAPIIT-IN103621 and UNAM-PAPIIT-IN102521]; and Universidad Autónoma de la Ciudad de México [grant: UACM-CCYT-2022-07]. M.Sc. Josafat Alonso Segura Zavala thanks CONACYT for his doctoral fellowship. The authors thank the academic technicians: Adriana Tejeda, and Omar Novelo.

### References

- [1] D.L. Fedlheim, C.A. Foss, *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*, CRC Press, 2001. ISBN 9780824706043.
- [2] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 2007, <https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1>.
- [3] R.L. Johnston, Metal nanoparticles and nanoalloys. *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, 2012, pp. 1–42, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096357-0.00006-6>.
- [4] S.J. Lee, H.J. Jung, R. Koutavarapu, S.H. Lee, M. Arumugam, J.H. Kim, M.Y. Choi, ZnO supported Au/Pd bimetallic nanocomposites for plasmon improved photocatalytic activity for methylene blue degradation under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 496 (2019), 143665, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143665>.
- [5] S. Henley, J.D. Carey, S. Silva, Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films, *Phys. Rev. B* 72 (2005), 195408, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.195408>.
- [6] J. Trice, D. Thomas, C. Favazza, R. Sureshkumar, R. Kalyanaraman, Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: theory and experiments, *Phys. Rev. B* 75 (2007), 235439, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235439>.
- [7] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms, *Nanotechnology* 17 (2006) 4229, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/16/038>.
- [8] M.J. Beliatis, S.J. Henley, S. Han, K. Gandhi, A. Adikaari, E. Stratakis, E. Kymakis, S.R.P. Silva, Organic solar cells with plasmonic layers formed by laser nanofabrication, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8237–8244, <https://doi.org/10.1039/C3CP51334C>.
- [9] M.J. Beliatis, S.J. Henley, S.R.P. Silva, Engineering the plasmon resonance of large area bimetallic nanoparticle films by laser nanostructuring for chemical sensors, *Opt. Lett.* 36 (2011) 1362–1364, <https://doi.org/10.1364/OL.36.001362>.
- [10] Y. Oh, J. Lee, M. Lee, Fabrication of Ag-Au bimetallic nanoparticles by laser-induced dewetting of bilayer films, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 1293–1299, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.245>.
- [11] M. Censabella, F. Ruffino, M. Zimbone, E. Bruno, M.G. Grimaldi, Self-organization based fabrication of bimetallic PtPd nanoparticles on transparent conductive oxide substrates, *Phys. Status Solidi (A)* 215 (2018), 1700524, <https://doi.org/10.1002/pssa.201700524>.
- [12] G. Schmidl, M. Raugust, J. Dellith, A. Dellith, F. Schmidl, A. Bochmann, J. Plentz, Bi-metallic Pd/Au nanoparticles prepared by UV-excimer laser exposure, *Mater. Today Commun.* 25 (2020), 101141, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101141>.
- [13] K. Sitywu, M. Vadai, J.A. Dionne, Bimetallic nanostructures: combining plasmonic and catalytic metals for photocatalysis, *Adv. Phys. X* 4 (2019), 1619480, <https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1619480>.
- [14] B. Li, R. Wang, X. Shao, L. Shao, B. Zhang, Synergistically enhanced photocatalysis from plasmonics and a co-catalyst in Au@ZnO-Pd ternary core-shell nanostructures, *Inorg. Chem. Front.* 4 (2017) 2088–2096, <https://doi.org/10.1039/C7QI00586E>.
- [15] Y. Wei, M.Z. Shahid, S. Lyu, W. Sun, S. Lyu, One-pot, ligand-free, room-temperature synthesis of Au/Pd/ZnO nanoclusters with ultra-low noble metal loading and synergistically improved photocatalytic performances, *RSC Adv.* 11 (2021) 22618–22624, <https://doi.org/10.1039/D1RA02958D>.
- [16] V. Coviello, D. Forrer, V. Amendola, Recent developments in plasmonic alloy nanoparticles: synthesis, modelling, properties and applications, *ChemPhysChem* (2022), <https://doi.org/10.1002/cphc.202200136>.
- [17] M. Es-Souni, Supported binary and ternary nanoalloy nanoparticle catalysts-A green processing approach using the leidenfrost layer as nanoreactor, *Nano Express* 2 (2021), 020013, <https://doi.org/10.1088/2632-959x/abfd8d>.
- [18] L. Silvilioli, A. Winiwarer, S.B. Scott, I.E. Castelli, P.G. Moses, I. Chorkendorff, B. Seger, J. Rossmeisl, Rational catalyst design for higher propene partial electro-oxidation activity by alloying Pd with Au, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 14487–14499, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10095>.
- [19] O. Depablos-Rivera, C. Sánchez-Aké, R. Álvarez-Mendoza, T. García-Fernández, S. Muhl, M. Villagrán-Muniz, Hybrid magnetron sputtering and pulsed laser ablation for the deposition of composite ZnO-Au films, *Thin Solid Films* 685 (2019) 66–74, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.006>.
- [20] C. Charpentier, R. Boukhicha, P. Prod'homme, T. Emeraud, J.F. Lerat, P.R. i. Cabarocas, E.V. Johnson, Evolution in morphological, optical, and electronic properties of ZnO:Al thin films undergoing a laser annealing and etching process, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 125 (2014) 223–232, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.027>.
- [21] S.J. Henley, J.D. Carey, S.R.P. Silva, Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films, *Phys. Rev. B* 72 (2005), 195408, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.195408>.
- [22] L. Kondic, A.G. González, J.A. Diez, J.D. Fowlkes, P. Rack, Liquid-state dewetting of pulsed-laser-heated nanoscale metal films and other geometries, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 52 (2020) 235–262, <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010719-060340>.
- [23] F. Ruffino, M.G. Grimaldi, Nanostructuring of thin metal films by pulsed laser irradiations: a review, in: *Nanomaterials* (2019) <https://doi.org/10.3390/nano9081133>.
- [24] J. Ye, D. Zuev, S. Makarov, Dewetting mechanisms and their exploitation for the large-scale fabrication of advanced nanophotonic systems, *Int. Mater. Rev.* 64 (2019) 439–477, <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1543832>.
- [25] C. Sánchez-Aké, A. Canales-Ramos, T. García-Fernández, M. Villagrán-Muniz, Nanosecond pulsed laser nanostructuring of Au thin films: comparison between irradiation at low and atmospheric pressure, *Appl. Surf. Sci.* 403 (2017) 448–454, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.181>.
- [26] A.G. González, J.A. Diez, Y. Wu, J.D. Fowlkes, P.D. Rack, L. Kondic, Instability of liquid Cu films on a SiO<sub>2</sub> substrate, *Langmuir* 29 (2013) 9378–9387, <https://doi.org/10.1021/la4009784>.
- [27] H. Krishna, R. Sachan, J. Strader, C. Favazza, M. Khenner, R. Kalyanaraman, Thickness-dependent spontaneous dewetting morphology of ultrathin Ag films, *Nanotechnology* 21 (2010), 155601, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/15/155601>.
- [28] E. Owusu-Ansah, V.I. Birss, Y. Shi, Mechanisms of pulsed laser-induced dewetting of thin platinum films on tantalum substrates—a quantitative study, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 23387–23393, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06264>.
- [29] K. Ratautas, M. Gedvilas, G. Raciukaitis, A. Grigonis, Nanoparticle formation after nanosecond-laser irradiation of thin gold films, *J. Appl. Phys.* 112 (2012), 013108, <https://doi.org/10.1063/1.4731253>.
- [30] J.T. McKeown, N.A. Roberts, J.D. Fowlkes, Y. Wu, T. LaGrange, B.W. Reed, G. H. Campbell, P.D. Rack, Real-time observation of nanosecond liquid-phase assembly of nickel nanoparticles via pulsed-laser heating, *Langmuir* 28 (2012) 17168–17175, <https://doi.org/10.1021/la303657e>.
- [31] A.J. Fulton, V. Ozhukil Kollath, K. Karan, Y. Shi, Gold nanoparticle assembly on porous silicon by pulsed laser induced dewetting, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 896–905, <https://doi.org/10.1039/D0NA00043D>.
- [32] H. Krishna, N. Shirato, C. Favazza, R. Kalyanaraman, Pulsed laser induced self-organization by dewetting of metallic films, *J. Mater. Res.* 26 (2011) 154–169, <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.17>.
- [33] P. Pandey, S. Kunwar, M. Sui, S. Bastola, J. Lee, Role of annealing temperature, time, and composition on the fabrication of Aux Pd1-x nanostructures on c-plane sapphire by the solid-state dewetting of bimetallic thin films, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 17 (2018) 325–331, <https://doi.org/10.1109/TNANO.2018.2801943>.
- [34] F. Font, S. Afkhami, L. Kondic, Substrate melting during laser heating of nanoscale metal films, *Int. J. Heat Mass Transf.* 113 (2017) 237–245, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.05.072>.

- [35] Y. Wang, X. Li, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu, Origin of (103) plane of ZnO films deposited by RF magnetron sputtering, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 3764–3767, <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1315-y>.
- [36] L.J. Torres-Pacheco, A. De Leon Rodriguez, J.A. Bañuelos, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Electrocatalytic oxidation of sorbitol on Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>C bimetallic nanocatalysts, *Fuel* 314 (2022), 122788, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122788>.
- [37] S.K. Gade, E.A. Payzant, H.J. Park, P.M. Thoen, J.D. Way, The effects of fabrication and annealing on the structure and hydrogen permeation of Pd–Au binary alloy membranes, *J. Memb. Sci.* 340 (2009) 227–233, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.034>.
- [38] Y. Dong, Q. Chen, X. Cheng, H. Li, J. Chen, X. Zhang, Q. Kuang, Z. Xie, Optimization of gold–palladium core–shell nanowires towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction by adjusting shell thickness, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 785–791, <https://doi.org/10.1039/C9NA00726A>.
- [39] C. Hsu, C. Huang, Y. Hao, F. Liu, Au/Pd core–shell nanoparticles for enhanced electrocatalytic activity and durability, *Electrochem. Commun.* 23 (2012) 133–136, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.07.027>.
- [40] A.M. Venezia, V.La Parola, G. Deganello, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds, *J. Catal.* 215 (2003) 317–325, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00005-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00005-8).
- [41] D. Sun, G. Zhang, X. Jiang, J. Huang, X. Jing, Y. Zheng, J. He, Q. Li, Biogenic flower-shaped Au–Pd nanoparticles: synthesis, SERS detection and catalysis towards benzyl alcohol oxidation, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 1767–1773, <https://doi.org/10.1039/C3TA13922K>.
- [42] Y.W. Lee, N.H. Kim, K.Y. Lee, K. Kwon, M. Kim, S.W. Han, Synthesis and characterization of flower-shaped porous Au–Pd alloy nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6717–6722, <https://doi.org/10.1021/jp710933d>.
- [43] Y. Chen, C. Feng, W. Wang, Z. Liu, J. Li, C. Liu, Y. Pan, Y. Liu, Electronic structure engineering of bimetallic Pd–Au alloy nanocatalysts for improving electrocatalytic hydrodechlorination performance, *Sep. Purif. Technol.* 289 (2022), 120731, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120731>.
- [44] S.C.Y. Tsen, P.A. Crozier, J. Liu, Lattice measurement and alloy compositions in metal and bimetallic nanoparticles, *Ultramicroscopy* 98 (2003) 63–72, [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(03\)00119-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(03)00119-0).
- [45] H. Okamoto, T. Massalski, The Au–Pd (Gold–Palladium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 6 (1985) 229–235, <https://doi.org/10.1007/BF02880404>.
- [46] C. Hahn, D.N. Abram, H.A. Hansen, T. Hatsukade, A. Jackson, N.C. Johnson, T. R. Hellstern, K.P. Kuhl, E.R. Cave, J.T. Feaster, T.F. Jaramillo, Synthesis of thin film AuPd alloys and their investigation for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 20185–20194, <https://doi.org/10.1039/C5TA04863J>.
- [47] B. Wu, J. Lee, S. Mubeen, Y.S. Jun, G.D. Stucky, M. Moskovits, Plasmon-mediated photocatalytic decomposition of formic acid on palladium nanostructures, *Adv. Opt. Mater.* 4 (2016) 1041–1046, <https://doi.org/10.1002/adom.201600055>.
- [48] A. Hernández-Gordillo, V. Rodríguez-González, S. Oros-Ruiz, R. Gómez, Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs, *Catal. Today* 266 (2016) 27–35, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.001>.
- [49] P. Shukla, I. Fatimah, S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater, *Catal. Today* 157 (2010) 410–414, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.04.015>.
- [50] A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, T.A. Gadhi, A. Martínez, A. Tagliaferro, S. E. Rodil, Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a case study, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 1476–1496, <https://doi.org/10.1039/C9CY00038K>.
- [51] S. Sarina, H. Zhu, E. Jaatinen, Q. Xiao, H. Liu, J. Jia, C. Chen, J. Zhao, Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 5793–5801, <https://doi.org/10.1021/ja400527a>.
- [52] Q. Xiao, S. Sarina, E. Jaatinen, J. Jia, D.P. Arnold, H. Liu, H. Zhu, Efficient photocatalytic Suzuki cross-coupling reactions on Au–Pd alloy nanoparticles under visible light irradiation, *Green Chem.* 16 (2014) 4272–4285, <https://doi.org/10.1039/C4GC00588K>.
- [53] S. Sarina, S. Bai, Y. Huang, C. Chen, J. Jia, E. Jaatinen, G.A. Ayoko, Z. Bao, H. Zhu, Visible light enhanced oxidant free dehydrogenation of aromatic alcohols using Au–Pd alloy nanoparticle catalysts, *Green Chem.* 16 (2014) 331–341, <https://doi.org/10.1039/C3GC41866A>.
- [54] M.R. Khan, T.W. Chuan, A. Yousuf, M.N.K. Chowdhury, C.K. Cheng, Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2522–2531, <https://doi.org/10.1039/C4CY01545B>.
- [55] L. Wu, J. Gong, L. Ge, C. Han, S. Fang, Y. Xin, Y. Li, Y. Lu, AuPd bimetallic nanoparticles decorated Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production activity, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 14704–14712, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.157>.
- [56] B. Panigrahy, D.D. Sarma, Enhanced photocatalytic efficiency of AuPd nanoalloy decorated ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites, *RSC Adv.* 5 (2015) 8918–8928, <https://doi.org/10.1039/C4RA13245A>.