

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

Área Nanotecnología



Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc crecidas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple: una aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

María Margarita Martínez Rodríguez

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ALEJANDRO MARTÍNEZ RUIZ

ENSENADA, B.C.

AGOSTO 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería

Unidad Ensenada

Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc crecidas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple: una aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

TESIS QUE PRESENTA

María Margarita Martínez Rodríguez

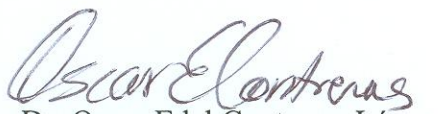
Para obtener el grado:

MAESTRO EN CIENCIAS

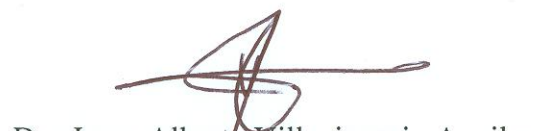
Aprobada por:



Dr. Alejandro Martínez Ruiz
Director de tesis



Dr. Oscar Edel Contreras López
Sinodal



Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar
Sinodal

Ensenada Baja California, México. Agosto 2012

RESUMEN de la Tesis de María Margarita Martínez Rodríguez, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS. Ensenada, Baja California, México. Agosto de 2012.

Síntesis y caracterización de nanoestructuras de ZnO crecidos sobre nanotubos de carbono de pared múltiple: una aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Resumen aprobado por:

Dr. Alejandro Martínez Ruíz
Director de tesis

La contaminación de la atmósfera, producto de la excesiva combustión de hidrocarburos, es un factor que afecta la vida y su diversidad. Por ello, es imprescindible desarrollar distintas estrategias para aprovechar las diversas formas de energía alternativa. En este proyecto desarrollamos materiales con este fin. Se crecieron nanoestructuras de óxido de zinc, que es un semiconductor fotoactivo, sobre la superficie de nanotubos de carbono de pared múltiple. Con estos materiales se realizaron pruebas fotocatalíticas para valorar su potencial aplicación en procesos de oxidación fotoquímica.

La propuesta de este trabajo fue crecer de manera controlada nanoestructuras de óxido de zinc por el método de impregnación directa a partir de acetato de zinc como precursor e isopropanol como solvente. El material se caracterizó por las técnicas: microscopía electrónica de barrido para observar la dispersión y aglomeración del óxido de zinc a escala de micrometros, microscopía electrónica de transmisión para observar a detalle la colocación de las nanoestructuras de óxido de zinc en los nanotubos de carbono de pared múltiple, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para estimar la composición elemental y difracción de rayos X para conocer la estructura cristalina. El material obtenido por el método de impregnación creció, sobre nanotubos de carbono multipared, como óxido de zinc en forma de wurtzita. Además se sometió a estudios fotoelectroquímicos por la técnica de voltametría cíclica en una celda típica de tres electrodos y se concluyó que el material nanoestructurado es un buen prospecto para ser utilizado como fotocatalizador

Palabras clave: nanotubos de carbono de pared múltiple, óxido de zinc, estudio fotoelectroquímico.

ABSTRACT of the thesis, presented by María Margarita Martínez Rodríguez, in order to obtain the MASTER IN SCIENCES. Ensenada, Baja California, México. August 2012.

Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles on multiwall carbon nanotubes: An application for photovoltaic devices

Approved by:

Dr. Alejandro Martínez Ruíz

Thesis Advisor

Atmospheric pollution due to excessive product of hydrocarbons by combustion reactions is a factor that affects the life and the diversity. Therefore, it is necessary to develop different strategies to take advantage of various forms of alternative energy. In this project, we develop materials for this purpose. Zinc oxide nanostructures, which are photoactive semiconductors, were grown on the surface of multi-wall carbon nanotubes. With these materials were realized photocatalytic tests to evaluate their potential application in photochemical oxidation processes.

The proposal in this work was to grow of controlled manner zinc oxide nanostructures by direct impregnation method from zinc acetate as precursor and isopropanol as solvent. The material was characterized by: scanning electron microscopy to observe the dispersion and agglomeration of the zinc oxide to micrometer scale, transmission electron microscopy to observe in detail the location of the zinc oxide nanostructures on multi-wall carbon nanotubes, X-ray photoelectron spectroscopy to estimate elemental composition and X-ray diffraction to determine the crystalline structure. The material obtained by the impregnation method grew on multi-wall carbon nanotubes, as zinc oxide in the form of wurtzite. Besides, it was submitted to photoelectrochemical studies by the technique of cyclic voltammetry one typical three-electrode cell and was concluded that the nanostructured material is a good prospect to be used as photocatalyst.

Keywords: multi-wall carbon nanotubes, zinc oxide, photoelectrochemical studies.

Contenido

	Página
Resumen en español.....	i
Resumen en inglés.....	ii
Contenido.....	iii
Dedicatorias.....	v
Agradecimientos.....	vi
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tablas.....	xi
Capítulo I Introducción.....	1
I.1 Hipótesis.....	2
I.2 Objetivo General.....	2
I.3 Objetivos Particulares.....	2
Capítulo II Aspectos históricos, teóricos y prácticos fundamentales.....	3
II.1 Sistemas solares fotoelectroquímicos y fotovoltaicos.....	3
II.2 Mecanismo de adsorción.....	4
II.3 Carbono.....	5
II.3.1 Nanotubos de carbono.....	6
II.4 Óxido de zinc (ZnO).....	11
II.5 Técnicas de caracterización.....	12
II.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	13
II.5.2 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	15
II.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	15
II.5.4 Difracción de rayos X (XRD).....	18
II.5.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	20
	iii

II.5.6 Análisis electroquímico.....	21
II.5.6.1 Voltamperometría.....	22
Capítulo III Método experimental.....	24
III.1 Materiales.....	24
III.2 Procedimiento general.....	25
Capítulo IV Resultados y Discusiones.....	29
IV.1 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's).....	29
IV.2 Análisis Morfológico por SEM – EDS de las nanoestructuras del ZnO crecidas sobre MWCNT's.....	31
IV.3 Estudio detallado del tamaño de las nanopartículas de ZnO (TEM).....	35
IV.4 Análisis estructural (XRD).....	37
IV.5 Composición química (XPS).....	39
IV.6 Análisis fotoelectroquímico.....	41
Capítulo V Conclusiones.....	48
Bibliografía	49
Apéndice	54

Dedicatoria

A mis padres Francisco y Silvia por su amor incondicional.

A mis hermanas Silvia Gpe. y Fernanda Victoria por depositar su confianza en mí.

A Felipe Ramírez por estar en los momentos difíciles y ayudarme a superarlos.

A Karla Mosqueda por ser mi hermana en este largo camino.

Agradecimientos

A Dios por haberme permitido alcanzar una meta más en mi vida personal y profesional.

A mis padres por su apoyo, comprensión y amor incondicional que me han brindado a lo largo de mis años de estudio, estoy orgullosa de ser su hija y que ustedes sean mis padres. A mis hermanas por impulsarme a terminar este trabajo y creer en mí para lograrlo.

Al Dr. Alejandro Martínez, mi director de tesis, por aceptarme en este proyecto y hacer posible la realización de este trabajo.

A mis sinodales Dr. Oscar Contreras y Dr. Jorge Villavicencio por su comprensión, y revisar este trabajo.

Al Dr. Víctor Soto por su apoyo y fraternidad que me ha brindado en mi carrera profesional, además por haberme impulsado a seguir este camino de la ciencia.

A la Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada por ser parte de esta casa de estudios y al Departamento de Intercambio-Estudiantil.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) por abrirme sus puertas y el gran apoyo para la caracterización de este trabajo.

Al CONACYT por el apoyo económico al proyecto (217625) que me brindo para la realización de este estudio de maestría.

A mis profesores por transmitirme sus conocimientos que contribuyeron en mi preparación académica.

Al Laboratorio Meredith Gould (UABC) del Dr. José Luis Stephano Hornedo por su espacio para realizar la parte experimental.

A mis amigos a Karla, Karina, Felipe Hugo y Ernesto por estar conmigo en los momentos felices y tristes, por contar con su apoyo para finalizar este trabajo de tesis y sobre todo por su amistad, muchas gracias por ser mis amigos.

Lista de figuras

1. Lámina de grafito bidimensional y el vector circunferencial C_h . Los valores n y m indican la forma de como enrollar la lámina de grafito para formar el nanotubo, T denota el eje del tubo y a_1 , a_2 los vectores bases en la red hexagonal del grafito.
2. Nanotubos de carbono con diferentes configuraciones (n,m): (a) conformación de brazo de silla, (b) arreglo en zigzag, y (c) estructura quiral.
3. Lámina de grafito en la cual se muestran los parámetros que indican las diferentes formas en las cuales se puede enrollar para formar la estructura tubular. Los vectores a_1 y a_2 son los vectores unitarios que determinan la forma de enrollamiento expresada por el vector C_h .
4. Estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO.
5. Esquema general de la columna de un SEM.
6. Esquema de una columna de un TEM.
7. Esquema del proceso de difracción de rayos X producida por un cristal.
8. Esquema de una celda electroquímica.
9. Esquema de la ruta de síntesis por impregnación directa y crecimiento de nanoestructuras ZnO sobre MWCNT's.
10. a) Micrografía SEM de los MWCNT'S limpios. b) Espectro EDS de los MWCNT'S.
11. Difractograma de rayos X característico de los MWCNT's.
12. Micrografía SEM de la muestra ZnOC-1 y b) espectro EDS de la composición elemental de la misma muestra.
13. Micrografía SEM de la muestra ZnOC-2.
14. Micrografía de la muestra ZnOC-3.

15. Micrografías SEM de las muestras: a) ZnOC-4; tiempo de horneado de 4 horas; tamaño de partícula de ~120 nm; b) ZnOC-5; tiempo de horneado 2 horas; tamaño de partícula de ~110nm y c) ZnOC-6; tiempo de horneado 30 minutos; tamaño de partícula de ~100 nm
16. Micrografías de SEM de las muestras a) ZnOC-7, b) ZnOC-8, c) ZnOC-9 y d) ZnOC-10.
17. Imágenes TEM, a) MWCNT's y nanoestructura de ZnO/ MWCNT's a la escala de 100 nm, b) 500 nm, c) 50 nm y d) 20 nm.
18. Imagen de HRTEM del nanoestructura de ZnO/MWCNT'S mostrando la distancia interplanar del ZnO fase wurzita.
19. Comparación entre los difractogramas a) MWCNT's y b) nanoestructura de ZnO/ MWCNT's.
20. Espectro general XPS que muestra los picos característicos del material.
21. Espectros de alta resolución de XPS para la nanoestructura de ZnO/MWCNT's correspondientes a los elementos: a) C1s, b) O1s y c) Zn 2p_{3/2}.
22. Reacción 1) disociación de NaOH en agua y 2) reacción de oxidación del OH⁻.
23. Voltamperograma cíclico del electrolito soporte NaOH 0.1M, el cual se observa la evolución de oxígeno.
24. Voltamperograma cíclico de la solución blanco (NaOH + Fenol).
25. Voltamperograma cíclico de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, ZnO y ZnO/MWCNT's en condiciones ambientales.
26. Voltamperograma cíclico de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, ZnO y ZnO/MWCNT's con aplicación de un foco de 100 watts.

27. Voltamperograma cíclico de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, ZnO y ZnO/MWCNT's MWCNT's en condiciones de luz UV.
28. Voltamperograma cíclico de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, ZnO y ZnO/MWCNT's MWCNT's en oscuridad.
29. Patrón de difracción de electrones de la nanoestructura ZnO/ MWCNT's.

Lista de tablas

1. Comparación de algunas típicas propiedades de los nanotubos de carbono.
2. Parámetros experimentales manipulados durante la síntesis de las np's-ZnO sobre MWCNT'S por medio del método impregnación directa.
3. Técnicas experimentales.

Capítulo I

Introducción

En los últimos años, la problemática mundial en el ámbito ambiental ocasionada por la explotación y uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural), ha obligado al desarrollo de tecnologías alternativas de producción de energía tales como: eólica, hidráulica, geotérmica, biomasa y solar [1]. En particular, la energía solar se puede capturar por medio de dispositivos fotovoltaicos y fotoelectroquímicos, los cuales se fabrican con materiales semiconductores tales como óxidos simples (TiO_2), complejos binarios y ternarios (GaAs, CuInSe_2 , CdTe) entre otros. Los materiales mencionados, han tomado un interés importante en la investigación pues tienen ventajas en la generación de energía eléctrica [2,3].

Actualmente se están desarrollando materiales semiconductores nanoestructurados (ej. ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 [4]) con dimensiones que se encuentran en el intervalo de 1-100 nm. Para fabricar dispositivos fotovoltaicos y fotoelectroquímicos. En estos materiales se observa el fenómeno de confinamiento cuántico, que es la existencia de electrones localizados en un espacio definido de dimensiones nanométricas. A este fenómeno se le atribuyen adicionales propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas en los materiales [5,6].

Por otra parte, uno de los materiales nanoestructurados descubiertos recientemente y de gran interés, son los nanotubos de carbono. Un nanotubo de carbono es una estructura tubular nanométrica que tiene propiedades eléctricas y mecánicas sobresalientes [7]. Su potencial en aplicaciones tecnológicas abarca la electrónica, biotecnología, catálisis, electroquímicas, entre otras. Esta nanoestructura unidimensional se ha utilizado como soporte de materiales semiconductores nanoestructurados, por ejemplo, con óxido de zinc nanoestructurado, para mejorar el transporte electrónico; con estos materiales se ha permitido el desarrollo de

fotocatalizadores [8], sensores de gas [9], materiales para electrodos para celdas fotoelectroquímicas [10], componentes para celdas solares [11].

I.1 Hipótesis:

Los nanotubos de carbono de pared múltiple funcionan como soporte de nanoestructuras semiconductoras de óxido de zinc, provocando una sinergia que mejora su capacidad de transporte electrónico, y ello podrá ser una alternativa para construir dispositivos fotovoltaicos y fotoelectroquímicos.

I.2 Objetivo General.

Crear nanoestructuras de ZnO en la superficie de nanotubos de carbono de pared múltiple, y estudiar su comportamiento fotoelectroquímico.

I.3 Objetivos Particulares.

- Realizar la síntesis de ZnO y el arreglo nanoestructurado de ZnO/MWCNT's.
- Encontrar las condiciones experimentales, variando tiempo de horneado, para obtener nanoestructuras de ZnO crecidas sobre MWCNT's.
- Obtener el ZnO en la fase cristalográfica Wurtzita.
- Diseñar un sistema fotoelectroquímico y eléctrico con esta nanoestructura y utilizarla como electrodo en un dispositivo fotovoltaico: una celda fotoelectroquímica.

Capítulo II

Aspectos históricos, teóricos y prácticos fundamentales

II.1 Sistemas solares fotoelectroquímicos y fotovoltaicos

Los dispositivos solares fotoelectroquímicos, son aquellos que producen movimiento de electrones en moléculas y sistemas moleculares iónicos a partir de la radiación solar mediante la utilización de celdas fotoelectroquímicas, construidas a base de materiales semiconductores. Los procesos fotoelectroquímicos los podemos considerar un caso especial del sistema fotovoltaico. El fenómeno fotovoltaico fue descubierto en 1839 por el físico Alexandre-Edmond Becquerel que encontró que en ciertos materiales se producían pequeñas cantidades de corriente eléctrica cuando eran expuestos a la radiación solar. Las primeras celdas solares fotovoltaicas construidas a base de selenio fueron desarrolladas en 1883 por Charles Fritts y presentaban una eficiencia de 1%. En 1954, los laboratorios Bell desarrollaron celdas solares a base de silicio (Si) dopado con impurezas que incrementaron su eficiencia al 6%. La producción escalada de celdas solares comenzó en la década de los 80's con una eficiencia del 1% y un alto costo. Actualmente, las celdas solares disponibles comercialmente rondan entre 15% y 25% de eficiencia y algunas celdas de laboratorio rondan por el 42% [12].

La celda electroquímica consiste de un conductor eléctrico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito) que puede ser una disolución o en algunos casos, un sólido. Los electrodos o el electrolito deben contener cuando menos un semiconductor estable. Todas las mediciones eléctricas básicas, como medición de la corriente, la resistencia y el voltaje, se han empleado solas o en combinación para propósitos analíticos. Dentro de los métodos analíticos electroquímicos se encuentran las siguientes técnicas: potenciometría, polarografía,

voltamperometría, cronoamperometría, conductimetría. Estas técnicas se basan en los diferentes fenómenos que ocurren dentro de una celda electroquímica, y nos dan información importante acerca de las especies activas en solución [13,14].

De manera general, el elemento semiconductor más utilizado es el silicio (Si), aunque idéntico comportamiento de transporte electrónico presentan las combinaciones de elementos de los grupos IIIA-VA y IIB –VIA (AsGa, InP, AsGaAl, CdTe, CdSe y CdS). Tales elementos son extraídos a partir de sus óxidos. Sin embargo, existen óxidos metálicos con importante comportamiento semiconductor, por ejemplo el TiO_2 , el Cu_2O , el RuO_2 , W_2O_4 y el ZnO . Cualquiera de estos óxidos semiconductores se puede soportar en estructuras unidimensionales de MWCNT's para formar nanocompuestos con mayor eficiencia electrónica [15,16].

Nanocompuestos de óxido de zinc y nanotubos de carbono de pared múltiple ($\text{ZnO}/\text{MWCNT's}$) se han sintetizado por diferentes métodos tales como: el método hidrotérmico [17], el proceso sol-gel [18], la técnica de auto-ensamble por vía húmeda [19], por depósito de vapores químicos (CVD) [20]. En todos estos casos, el resultado final es la adsorción del ZnO sobre los MWCNT's.

II.2 Mecanismo de adsorción

La adsorción es un fenómeno físico que se define como la acumulación de una sustancia o material en la interfaz entre la superficie de un sólido y la solución que lo rodea. Ésta adsorción depende fuertemente de las condiciones de la solución, como el pH, la fuerza iónica o de la presencia de iones que puedan competir por los puntos de coordinación y el área superficial específica [21].

Los óxidos metálicos pueden presentar dos tipos de carga eléctrica, una carga permanente o constante, y/o bien, una carga variable. La primera proviene de los defectos o de las sustituciones isomórfas en la red cristalina del material, mientras que la segunda es debida a la ionización de grupos funcionales contenidos ó adsorbidos en su superficie. Concretamente, al entrar en contacto con una solución acuosa, la superficie de un óxido metálico se comporta como un ácido de Lewis, ya que el número de coordinación del metal en la superficie del sólido es menor que la del metal en la matriz del mismo. Esto facilita la adsorción de moléculas de agua, que posteriormente se disociarán, creando una superficie hidroxilada a través de la formación de un enlace químico entre los grupos hidroxilo y el catión del óxido. Para la mayoría de los óxidos, esta adsorción (quimisorción disociativa) parece ser el proceso energéticamente favorecido [22].

II.3 Carbono

El carbono es el sexto elemento en la tabla periódica, y es el elemento más ligero del grupo IV de la tabla periódica. Contiene seis electrones, que están distribuidos en dos niveles de energía fundamentales. La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$ [23] y presentan hibridaciones del tipo: sp , sp^2 , y sp^3 , los cuales dan origen a diferentes estructuras cristalográficas. Por ejemplo, el orbital híbrido sp tiene una forma lineal, sp^2 posee la forma trigonal planar y sp^3 posee simetría tetraédrica. Esta variedad de hibridación hace posible la síntesis de un número enorme de compuestos importantes a base de carbono, que son el diamante, el grafito, el fullereno y los nanotubos de carbono.

El diamante se compone de una red tridimensional rígida de átomos, en la que cada carbono está ligado a cuatro carbonos por medio de orbitales sp^3 . Por su parte, los átomos de carbono del grafito presentan una hibridación sp^2 , de manera que cada uno se enlaza solo con otros tres

carbonos. Este arreglo provoca que los átomos de grafito se ordenen en capas hojas planas (llamadas “grafenos”) que se pueden separar de las hojas vecinas [24].

El fullereno fue descubierto en 1985 por R. Smalley, H.W. Kroto y colaboradores, quienes encontraron una nueva forma de carbono con fórmula molecular de C_{60} a partir del hollín que se producía utilizando láser para vaporizar grafito. La molécula tiene una estructura similar a la de un balón de fútbol, con 12 anillos de cinco miembros y 20 anillos de seis miembros ordenados de manera que cada anillo de cinco miembros está rodeado de anillos de seis miembros [25].

II.3.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos fueron descubiertos en 1991 por S. Iijima en un experimento de vaporización de grafito en un sistema de arco eléctrico, bajo una atmósfera de helio. Estas estructuras comienzan con media esfera de C_{60} , fusionada a un cilindro compuesto solamente por anillos fusionados de seis miembros (como cada capa de grafito). Los nanotubos han despertado interés porque son muy eficientes conductores de la corriente eléctrica a lo largo del tubo y tienen una gran relación fuerza-peso. Se han fabricado dos tipos de nanotubos de carbono: los nanotubos de pared múltiple [multiple wall carbon nanotubes (MWCNT's por sus siglas en inglés)] y los nanotubos de carbono pared sencilla [single wall carbon nanotubes (SWCNT's por sus siglas en inglés)]. Ambos presentan diferentes propiedades mecánicas y electrónicas entre sí [26].

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) se componen de un cierto número de nanotubos de carbono enrollados de manera concéntrica con dimensiones de $\sim 2.5\text{-}30\text{ nm}$ de diámetro y 10 hasta $100\mu\text{m}$ de longitud [28,27].

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT's) fueron sintetizados por primera vez en 1993, usando una variante de la técnica de evaporación de arco eléctrico. A diferencia de los MWCNT's, los SWCNT's tienen un diámetro de 1-2 nm, son curvos y menos rectos.

En la actualidad, existe un número considerable de métodos de síntesis de los nanotubos de carbono. Entre los más comunes se mencionan los siguientes: descarga de arco, ablación por láser, deposición química en fase vapor [chemical vapor deposition (CVD por sus siglas en inglés)].

Los nanotubos de carbono varían sus propiedades en función de su arreglo espacial. Estas estructuras se logran al envolver una o varias láminas de grafito (grafenos) para formar los tubos. Se puede formar un nanotubo cuando se enrolla una lámina de grafito alrededor del eje T (ver figura 1). El vector C_h se llama *vector circunferencial* y es el vector que especifica la dirección de enrollado. Se define como:

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (1)$$

donde n y m son números enteros que marcan la posición de un átomo de carbono en la red hexagonal del grafito y a_1, a_2 son vectores de celda unitarios en la misma estructura de grafito.

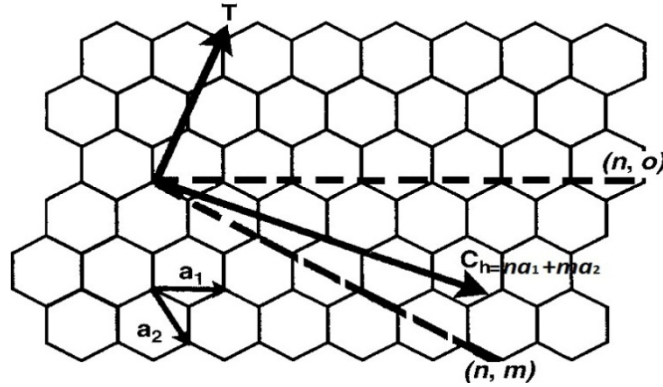


Figura 1 Lámina de grafito bidimensional y el vector circunferencial C_h . Los valores n y m indican la forma de enrollar la lámina de grafito para formar el nanotubo, T denota el eje del tubo y a_1 , a_2 los vectores base en la red hexagonal del grafito.

Por lo tanto, se puede construir un nanotubo al especificar los valores de n y m correspondientes al vector circunferencial. En la figura 2 se muestran tres ejemplos de estructuras de nanotubos, construidas con láminas de grafito con diferentes orientaciones, enrolladas alrededor del eje T . La figura 2a, es la representación conocida como “brazo de silla” ($n=m$) que se forma cuando los enlaces C-C de los hexágonos de carbono es paralelo al eje T . La figura 2b, es la representación denominada “zigzag” ($n=0$ o $m=0$) donde su configuración ocurre cuando dos enlaces C-C opuestos de cada hexágono del grafeno quedan paralelos al eje T y la figura 2c es la representación denominada “quiral” ($n \neq m$) que se forma cuando los enlaces C-C opuestos se disponen en cierto ángulo respecto al eje T .

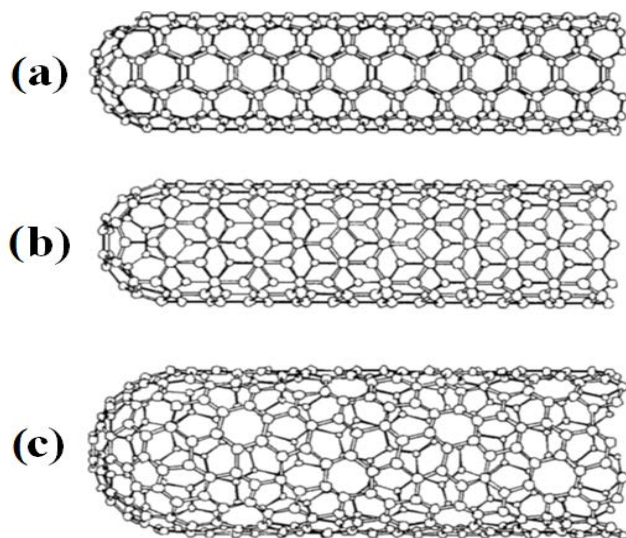


Figura 2. Nanotubos de carbono con diferentes configuraciones (n,m): (a) conformación de brazo de silla, (b) arreglo en zigzag, y (c) estructura quiral.

Las propiedades eléctricas de los nanotubos dependen de su estructura, ya que pueden tener comportamiento metálico o semiconductor. La estructura “brazo de silla” tiene comportamiento metálico. La estructura zigzag tiene dos comportamientos, metálico cuando $n-m$ es múltiplo de 3 o 0 y semiconductor en caso contrario, como se muestra en la figura 3.

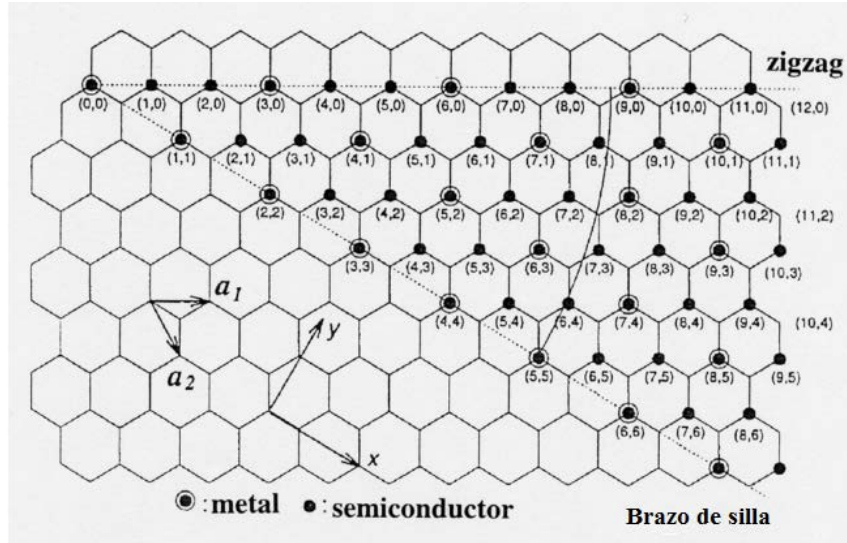


Figura 3. Lámina de grafito en la cual se muestran los parámetros que indican las diferentes formas en las cuales se puede enrollar para formar la estructura tubular. Los vectores a_1 y a_2 son los vectores unitarios que determinan la forma de enrollamiento expresada por el vector C_h .

En la tabla 1 se presentan varias propiedades típicas de los nanotubos de carbono de pared sencilla y nanotubos de carbono de pared múltiple.

Tabla 1. Comparación de algunas típicas propiedades de los nanotubos de carbono [29].

Propiedad		SWCNTs	MWCNTs
Mecánicas	Fuerza de tensión	0.6-1 TPa	1.28-1.8 TPa
	Densidad	$\sim 0.8 \text{ g/cm}^3$	$\sim 1.8 \text{ g/cm}^3$
Eléctricas	Conductancia	$1 \cdot 10^6 \text{ S/cm}$	$> 100 \text{ S/cm}$
	Densidad de corriente	$4 \cdot 10^9 \text{ A/m}^2$	10^9 A/m^2
	Resistividad	$10^{-8} \Omega\text{-cm}$ a 300°K	$(2-3) \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$
	Movilidad de carga	$10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Térmicas	Conductividad térmica	200 W/mK a 27°C	3000 W/mK a 27°C
	Estabilidad térmica	2800°C en el vacío	700°C en el vacío
Química	Área superficial	$\sim 2700 \text{ m}^2/\text{g}$	$200-400 \text{ m}^2/\text{g}$
Física	Diámetro medio	1.2-1.4 nm	2-10 nm (d.i.) 15-30 nm (d.e.)

II.4 Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un material semiconductor del grupo II-VI, que en años recientes ha generado un gran interés tecnológico debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y químicas que han permitido el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, catalíticos, sensores químicos, en celdas solares, entre otros [30,31].

La mayoría de los semiconductores binarios del grupo II-VI se cristalizan en dos tipos de estructura: un arreglo cúbico tipo zinc blenda ó un arreglo hexagonal tipo wurtzita, en donde por cada anión, hay cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica del enlace covalente con hibridación sp^3 . Sin embargo, estos materiales también poseen un enlace iónico. Las estructuras cristalinas del ZnO son la wurzita, la zinc blenda y la de sal de roca. La wurzita es la estructura más estable a condiciones ambientales normales. Esta estructura tiene una celda unitaria hexagonal con valores de parámetro de red, en

condiciones normales de presión y temperatura, $a=3.253\text{\AA}$ y $c=5.213\text{\AA}$ y un grupo espacial $C6mc$ (figura 4) [32,33].

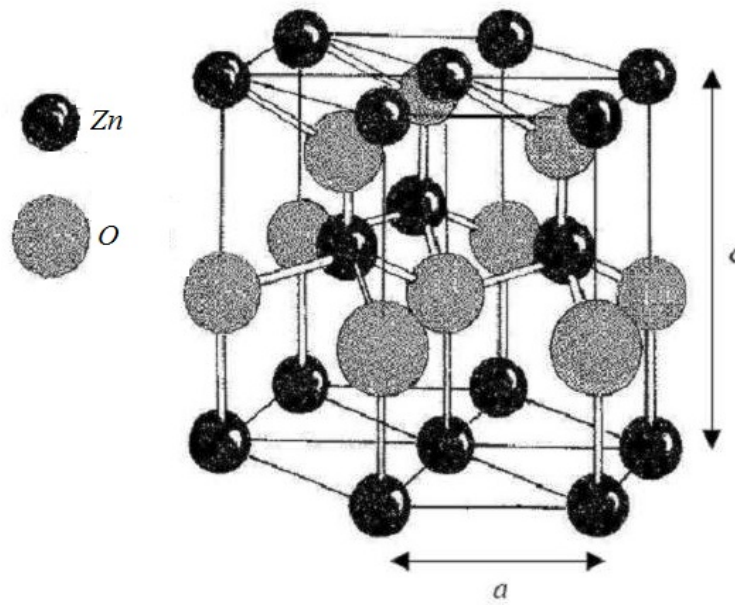


Figura 4. Estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO.

II.5 Técnicas de caracterización

Para conocer la composición, morfología o estructura de los nanomateriales, se emplean una variedad de técnicas de análisis. A continuación se describen los equipos y las técnicas de caracterización requeridas en este trabajo.

II.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido [scanning electron microscopy (SEM por sus siglas en inglés)] es una técnica de análisis de superficies que se emplea para analizar la topografía de un sólido a escala microscópica. El funcionamiento de un microscopio de barrido consiste en enviar un haz de electrones con energías entre 2 KeV y 50 KeV sobre la muestra y mediante un detector permite construir una imagen de la topografía del sólido. El haz de electrones sigue una línea vertical a través de la columna del microscopio. El haz pasa a través de las lentes electromagnéticas las cuales lo enfocan y direccionan hacia la superficie de la muestra. Una vez que interactúa con la muestra, otros electrones (retrodispersados o secundarios) son emitidos de la muestra. Los detectores colectan los electrones secundarios o electrones retrodispersión y los convierten en una señal la cual es enviada a una pantalla CTR para formar la imagen.

La señal de los electrones secundarios es la que se emplea para obtener una imagen de la muestra. Se considera un electrón secundario aquel que se emite de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV. La señal de electrones retrodispersados está compuesta por los electrones que se emiten de la muestra, después de diferentes interacciones con el haz incidente. La intensidad de la señal de los electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico (Z) del material; mientras mayor el número atómico, mayor la intensidad. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

El microscopio está compuesto básicamente por los siguientes elementos (véase figura 5): **(a)** cañón de electrones, **(b)** lentes condensadoras y lentes objetivas que controlan el diámetro y el

enfoque del haz, respectivamente y (c) bobinas deflectoras que generan el barrido del haz sobre la superficie de una muestra.

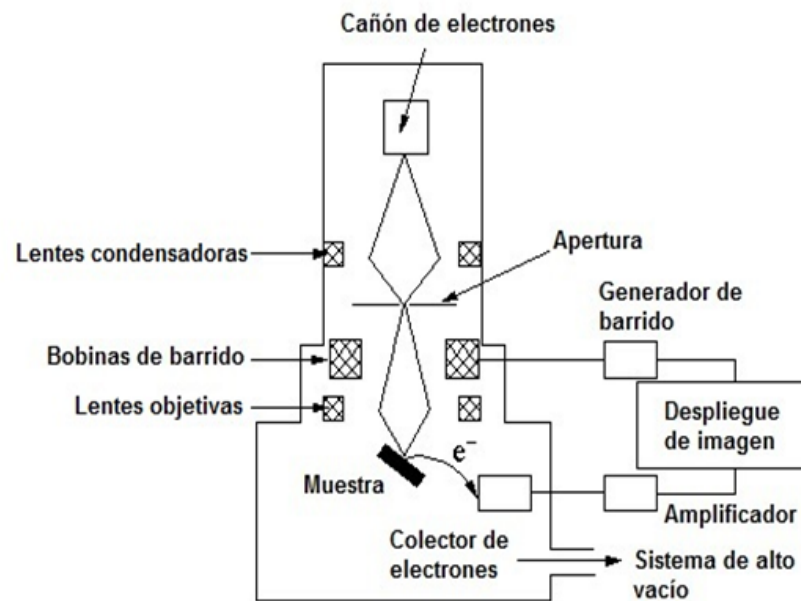


Figura 5. Esquema general de la columna de un SEM.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie y un detector para el análisis de espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

II.5.2 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)

La espectroscopía por dispersión de energía de rayos X [energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS por sus siglas en inglés)], proporciona información de la composición elemental de los

materiales. Para llevar a cabo el análisis, un haz de electrones incide sobre la muestra, la cual emite rayos X característicos y cuya energía depende del elemento presente.

En el espectro de rayos X la energía del fotón emitido está directamente relacionado con el número atómico del elemento emisor, esto es, se puede determinar cuál es el elemento que lo está produciendo en una muestra (análisis cualitativo) y la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo) [34]. La espectroscopía EDS permite realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas [35,36].

II.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión [transmisión electron microscopy (TEM por sus siglas en inglés)] es la técnica que permite la observación de diferentes características de una muestra tales como la estructura interna, la morfología y la distribución de fases de las muestras. El funcionamiento principal del microscopio de transmisión consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra y hacerlos interaccionar con los átomos de la mismas. Después de este proceso, las señales producidas serán proyectadas directamente sobre una pantalla fotoluminiscente. Dicho haz de electrones tiene una densidad de corriente uniforme, cuya energía puede variarse de 100 a 400 KeV. Parte de los electrones que son transmitidos, dan lugar a diferentes fenómenos tales como emisión de luz, rayos X, electrones secundarios y Auger. Estas señales son utilizadas para deducir información de dicha muestra, como es la transmisión/dispersión de los electrones para la obtención de dicha imagen, difracción de electrones para obtener su estructura cristalina, y la emisión de rayos X que da lugar al conocimiento de la composición elemental de la muestra.

Las partes principales de un microscopio electrónico son: (a) cañón de electrones, (b) Sistema de lentes electromagnéticas y (c) Pantalla fluorescente. El cañón de electrones es la fuente emisora del haz. El sistema de lentes electromagnéticas se compone de tres lentes: condensadoras, objetivas y de proyección. Las lentes condensadoras, concentran y dirigen el haz de electrones sobre la muestra. Las lentes objetivas, enfocan el haz de electrones sobre la muestra y forman la primera imagen de la muestra a analizar. Las lentes de proyección, amplifican la imagen obtenida y la proyectan en una pantalla fluorescente. La pantalla fluorescente, se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada. Al ser bombardeada por los electrones, fluoresce y emite una imagen en el rango de longitudes de onda del visible. Esta imagen puede ser observada a través de una ventana de observación del microscopio.

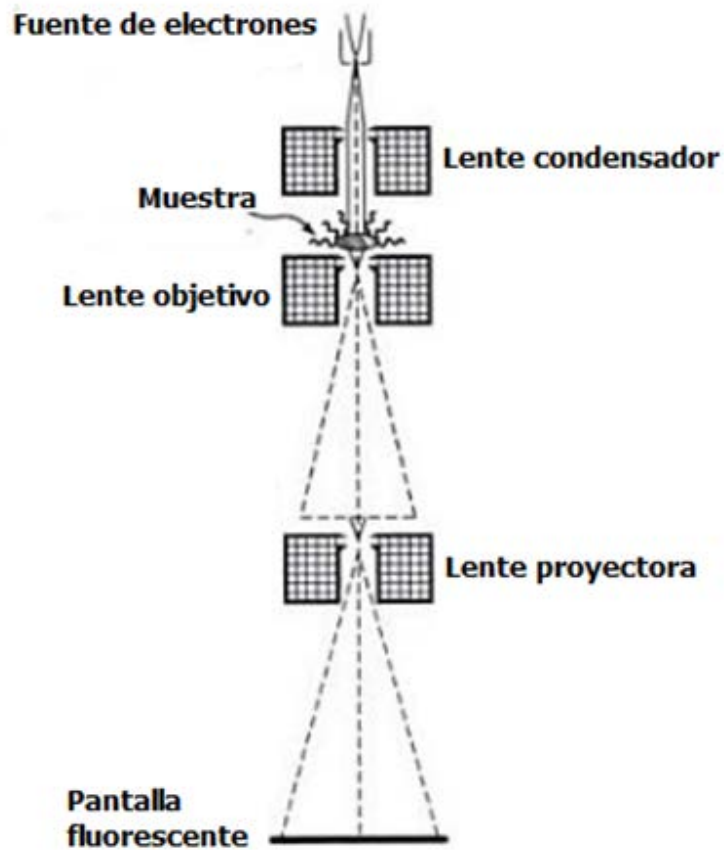


Figura 6. Esquema de una columna de un TEM.

En la microscopia electrónica de transmisión existen diferentes modos de operación. Uno de los modos de operación es la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución [high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM por sus siglas en inglés)]. HRTEM permite la proyección de la imagen de la estructura cristalina de una muestra a escala atómica. Debido a su alta resolución, es una herramienta fundamental para estudiar características de

nanoescala de un material cristalino tales como semiconductores, metales, aleaciones, nanoestructuras, entre otros [34, 35, 37].

II.5.4 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X [X-ray diffraction (XRD, por sus siglas en inglés)] se utiliza para el estudio de las propiedades estructurales de materiales cristalinos. Un cristal se puede definir como un sólido compuesto de átomos ordenados periódicamente en tres dimensiones. Un experimento de difracción consiste en irradiar con rayos X una muestra sólida que puede contener pequeños cristales, los cuales dispersan la radiación en direcciones determinadas, con intensidades que dependen del ordenamiento de átomos a nivel microscópico. Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente $1\text{\AA}$, y se generan al incidir electrones energéticos, originados en un filamento (cátodo), sobre un metal (ánodo). La radiación generada es de dos tipos: (1) radiación blanca y (2) radiaciones monocromáticas, características del ánodo. La radiación monocromática se genera cuando un electrón del haz libera a un electrón de una capa K de un átomo del ánodo, produciendo un hueco que es llenado por un electrón de las capas de mayor energía L o M. En esta transición, la pérdida de energía del electrón se emite del ánodo como radiación X. Esta radiación se denominará $K\alpha$, si ocurre la transición $L \rightarrow K$; ó $K\beta$, si la transición es $M \rightarrow K$.

La ley de Bragg indica que si un rayo incide sobre un cristal, forma un ángulo θ sobre la familia de planos atómicos del cristal, separados por una distancia d , definidos por los índices de miller $\{h, k, l\}$, el rayo reflejado también forma un ángulo θ con los planos. Se deduce, por tanto, que el ángulo entre los rayos incidente y reflejado es 2θ . Esto se ilustra en la figura 7, en donde los rayos X inciden, forman un ángulo, sobre un conjunto de planos con espaciado d . El rayo

incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $AB + BC$ mas allá que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

$$AB + BC = n\lambda, \quad (2)$$

en donde n es un entero y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. Se deduce por geometría elemental que,

$$AB = BC = d \sin \theta. \quad (3)$$

Por consiguiente, sustituyendo (2) en (3) se obtiene la ecuación de Bragg es:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (4)$$

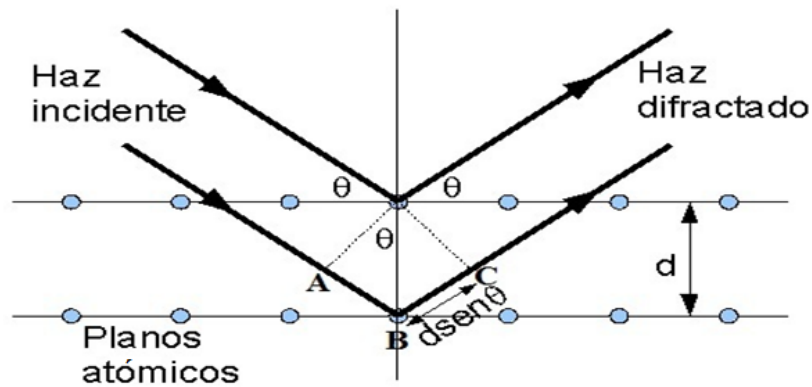


Figura 7. Esquema del proceso de difracción de rayos X producida por un cristal.

La ecuación (4) indica que es posible relacionar los ángulos de difracción con los planos de un cristal y esta información se representa en forma de un difractograma de rayos X [38,39].

II.5.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X [X-ray photoelectron spectroscopy (XPS por sus siglas en inglés),] es una técnica utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición química de la superficie de un material. La información obtenida es proporcionada por la capa de unos 2 nm de profundidad respecto a la superficie. Permite también determinar el ambiente químico del elemento analizado. El principio básico de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, en el que un fotón de rayos X incide sobre la muestra, interactúa de forma directa con un electrón de un nivel de energía interna de uno de los átomos que componen el material y transfiere su energía. Si se transfiere la energía suficiente para superar la energía de enlace, el electrón será expulsado de la superficie; entonces se dice que ocurre la fotoemisión. Los electrones emitidos poseen una energía cinética característica y ésta es detectada por el analizador de electrones; al conocer la energía del haz de rayos X se infiere la energía de enlace del electrón, correspondiente al nivel de energía atómico del que se originó. Este proceso se describe mediante un balance de energía, a través de la relación de Einstein:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi, \quad (5)$$

donde E_b es la energía de enlace, $h\nu$ es la energía de los fotones de la fuente de rayos X, E_k es la energía cinética del electrón emitido y detectado por el analizador de electrones y ϕ es la función trabajo del material, el cual debe ser tomado en cuenta ya que E_b se mide respecto al nivel de Fermi; este parámetro es corregido por el instrumento [40,41].

II.5.6 Análisis electroquímico

Los análisis electroquímicos se llevan a cabo en una celda electroquímica, se utiliza una fuente de potencia eléctrica para forzar a que ocurra una reacción química. Reacciones químicas redox se producen ya que ocurre una transferencia de electrones entre moléculas, átomos o iones. Para que exista una reacción redox, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones y otro que los acepte:

- El *agente reductor* es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química a otro material, aumentando su estado de oxidación, es decir; el agente se oxida.
- El *agente oxidante* es el elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir; el agente se reduce.

En la celda electroquímica, el ánodo es el electrodo donde ocurre la oxidación y el cátodo es donde ocurre la reducción. El electrodo reductor (ánodo) transfiere uno o más electrones al electrodo metálico (cátodo) mientras que, para mantener un equilibrio eléctrico total, un número igual de electrones deberá abandonar al cátodo y pasar a través del alambrado externo. Simultáneamente, el cátodo cede un número igual de electrones al oxidante. El circuito eléctrico se completa entonces mediante los iones que se mueven a través de la solución (electrolito) entre los dos electrodos, y el alcance del proceso redox puede ser comprobado o controlado por medio de operaciones electrónicas realizadas sobre la parte externa del circuito.

A continuación se muestra el esquema representativo de una celda electroquímica:

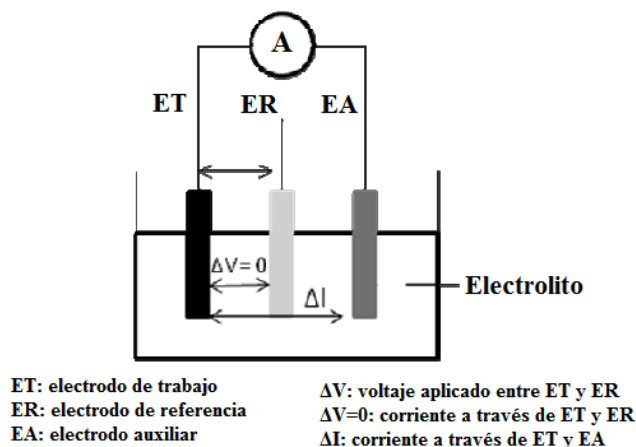


Figura 8. Esquema de una celda electroquímica.

Las celdas electrolíticas son importantes en métodos electroquímicos como la voltamperometría, en la que las sustancias electroactivas, como los iones metálicos, se reducen en un electrodo para producir una cantidad medible de corriente al aplicar un potencial (potenciostato) adecuado para generar la reacción química. La corriente que resulte de la electrólisis forzada es proporcional a la concentración de la sustancia electroactiva [42].

II.5.6.1 Voltamperometría

La voltamperometría es esencialmente una técnica de electrólisis a microescala que usa un microelectrodo de trabajo. Como lo indica el nombre, se trata de una técnica de corriente-voltaje. El potencial del microelectrodo de trabajo se varía lentamente y la corriente resultante se registra como función del potencial aplicado. El registro se llama voltamperograma. Si hay una especie electroactiva (reducible u oxidable), se registrará una corriente cuando el potencial aplicado se vuelva suficientemente negativo o positivo para que esa especie se electrolice. Si la solución se encuentra diluida, la corriente alcanzará un valor límite porque el analito sólo se puede difundir

hacia el electrodo y electrolizarse con una rapidez finita, dependiendo de su concentración. En este caso, la corriente límite es proporcional a la concentración de la especie. El microelectrodo restringe la corriente a unos cuantos microamperios o menos, y por tanto, en la mayoría de las aplicaciones, la concentración de la sustancia de prueba en solución permanece esencialmente sin cambio después de haberse registrado el voltamperograma [43].

Capítulo III

Método experimental

En este trabajo de tesis se llevaron a cabo varios experimentos para la síntesis de las nanoestructuras de ZnO crecidas sobre MWCNT's mediante un método alternativo propuesto: impregnación directa.

La impregnación es el procedimiento mediante el cual un cierto volumen de solución precursora, generalmente una sal, se pone en contacto con un soporte sólido en solución. Posteriormente se envejece en un determinado tiempo, seca y calcina. De acuerdo con la cantidad de solución a utilizar, hay dos tipos de impregnación: impregnación “seca” o “directa” e impregnación “húmeda”. La primera es aquella en la que el volumen de solución que contiene el precursor es igual o ligeramente menor al volumen de la solución que contiene el soporte. En la segunda, se usa un exceso de solución precursora con respecto al volumen de la solución del soporte, después de cierto tiempo el sólido se separa y el exceso del disolvente se elimina por secado. Para ambos tipos de impregnación, la temperatura de secado es variable [44, 45].

III.1 Materiales

En el proceso de síntesis se usaron los siguientes reactivos: acetato de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ de Sigma-Aldrich, con pureza de 99.99%, alcohol isopropílico $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ de Jalmek con pureza de 99%; acetona $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ de Jalmek y pureza de 98.2%; agua desionizada de 18 MegaOhms, y nanotubos de carbono de pared múltiple Sigma-Aldrich. Los MWCNT's utilizados tienen una longitud de 5-9 μm y un diámetro entre 110-170 nm, producidos por la técnica CVD. El equipo de instrumentación utilizado fue: balanza analítica de la marca OHAUS, modelo Adventurer SL-AS214; sonicador de la marca Misonix, modelo Microson XL-2000 UltrasonicCellDisruptor;

centrifuga de la marca Eppendorf, modelo 5417R; placa calefactora con agitación magnética de la marca VWR, modelo Dyla-Dual.

III.2 Procedimiento general

Inicialmente, se prepara una suspensión precursora compuesta de 5 mg de acetato de zinc que se dispersan en 10 ml de alcohol isopropílico por medio de un sonicador durante 15 min. Por otro lado, se pesan 20 mg de nanotubos de carbono de pared múltiple y se dispersan en 30 ml de alcohol isopropílico por medio de un sonicador durante 30 min. Durante la dispersión de los nanotubos, se adiciona la suspensión precursora por goteo para homogenizar las dos soluciones.

La suspensión resultante se lleva a reflujo a temperatura entre 70 – 80°C en agitación constante durante 1 a 12 horas. Esta suspensión coloidal produce las micelas precursoras de las nanoestructuras ZnO. Posteriormente, esta suspensión se somete a 3 etapas distintas para producir diferentes muestras: evaporación, filtración y centrifugación. Finalmente, las micelas se someten a un proceso de horneado de 4 horas a 30 min, con la finalidad de eliminar compuestos orgánicos que se generen en la reacción y ayudar en la cristalización. Los diferentes parámetros experimentales para la obtención de las muestras representativas se resumen en la tabla 2, además, se presenta un esquema del procedimiento de síntesis en la figura 9.

Tabla 2. Parámetros experimentales manipulados durante la síntesis de las nanoestructuras ZnO crecidas sobre MWCNT's por el método de impregnación directa.

Muestra	Reflujo (70-80°C)	Filtración/centrifugación/ evaporación	Horneo	
			T	T (°C)
ZnOC-1	1 hora	Filtración	4 horas	200
ZnOC-2	1 hora	Centrifugación(18°C, 14000 rpm, 30 min)	4 horas	200
ZnOC-3	12 horas	Centrifugación(18°C, 14000 rpm, 30 min)	2 horas	200
ZnOC-4	12 horas	Evaporación(~90°C)	4 horas	200
ZnOC-5	12 horas	Evaporación(~90°C)	2 horas	200
ZnOC-6	12 horas	Evaporación(~90°C)	30 min	200
ZnOC-7	12 horas	Evaporación(~90°C)	-----	250
ZnOC-8	12 horas	Evaporación(~90°C)	10 min	250
ZnOC-9	12 horas	Evaporación(~90°C)	20 min	250
ZnOC-10	12 horas	Evaporación(~90°C)	30 min	250

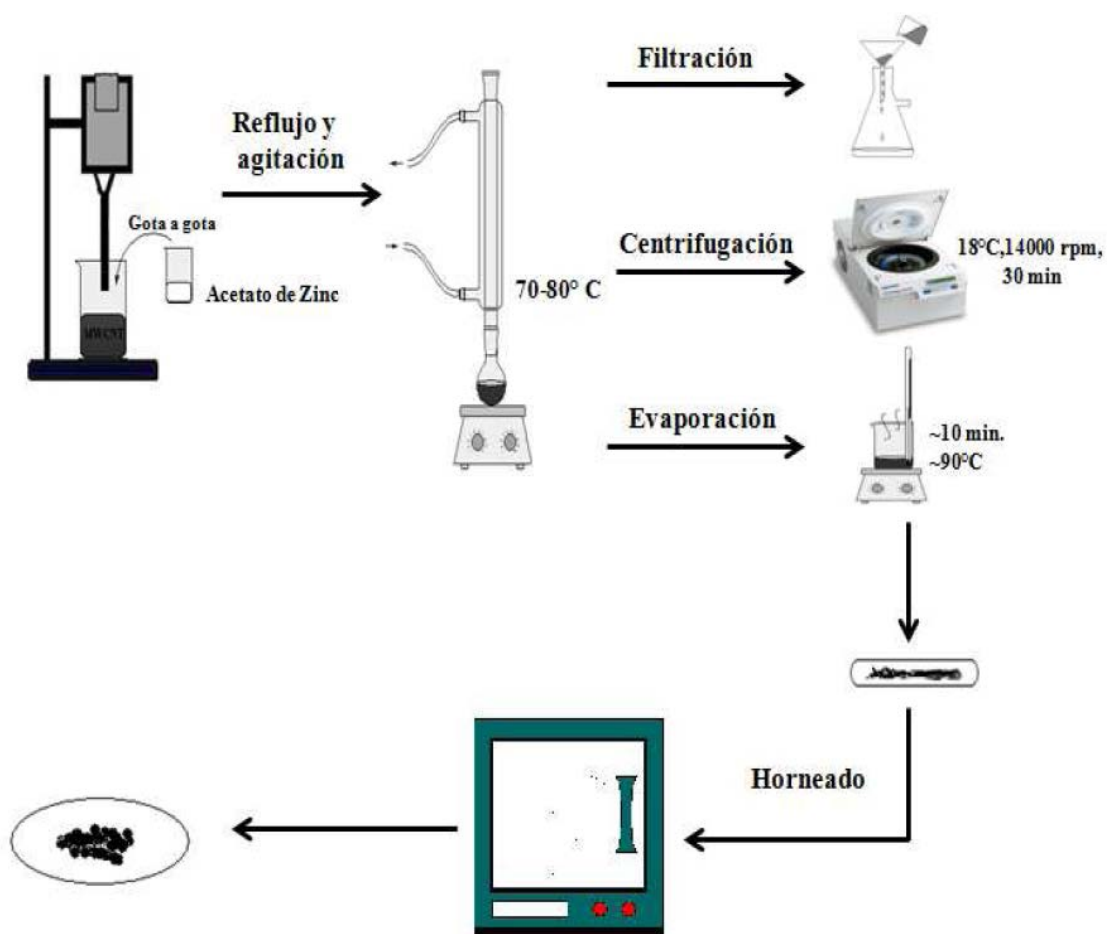


Figura 9. Esquema de la ruta de síntesis por impregnación directa y crecimiento de nanoestructuras ZnO sobre MWCNT's.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por medio de las técnicas que se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 3. Técnicas experimentales.

Equipo	Acrónimo	Modelo
Microscopio electrónico de barrido	SEM	JEOL- JSM 5300
Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X	EDS	
Difracción de Rayos-X	XRD	Difractómetro Philips X’Pert con radiación Cu K α ($\lambda=1.54\text{\AA}$)
Microscopio de transmisión de electrones	TEM	JEOL-JEM 2010
Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	XPS	RIBER LDM-32

Capítulo IV

Resultados y Discusiones

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, donde la variación de tiempo de horneado (ver tabla 2) influyó considerablemente en el crecimiento de la nanoestructura de ZnO/MWCNT's. El resultado óptimo se analizó mediante las técnicas de TEM, XRD Y XPS para la estimación de tamaño de partícula del ZnO, así como la composición química. Finalmente, se evaluó la capacidad fotoelectroquímica del material nanoestructurado mediante el proceso de oxidación de fenol como posible aplicación en tecnología de remediación ambiental.

IV.1 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's)

Se caracterizó el material soporte antes de obtener las nanoestructuras de ZnO. Se obtuvo la morfología y composición elemental de los MWCNT's limpios por medio de SEM-EDS (figura 10).

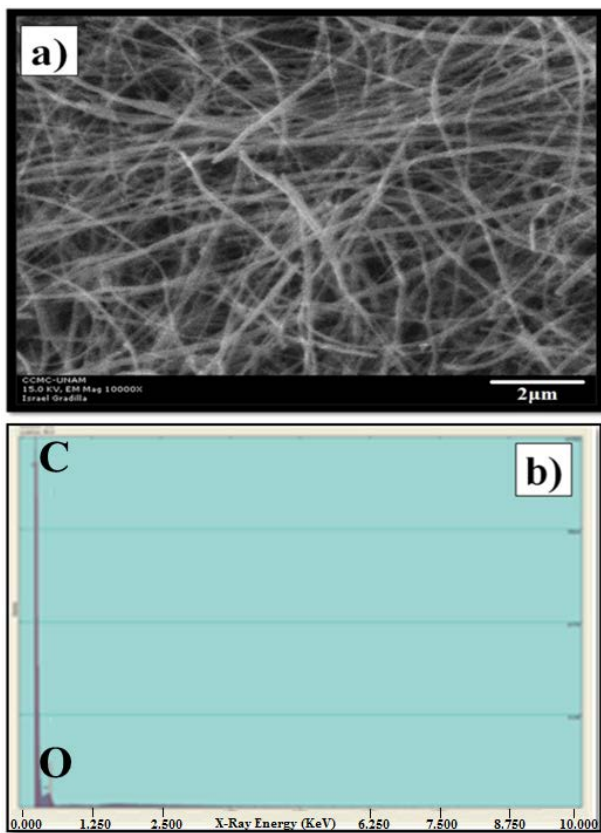


Figura 10. a) Micrografía SEM de los MWCNT's limpios. b) Espectro EDS de los MWCNT'S.

En el análisis morfológico SEM de la figura 10a), se observan MWCNT's limpios con diámetros del orden de ~ 200 nm. El correspondiente espectro EDS de la figura 10b) señala los picos característicos de carbono y oxígeno debidos a la composición del material soporte (C) y (O) que se muestra libre de elementos contaminantes.

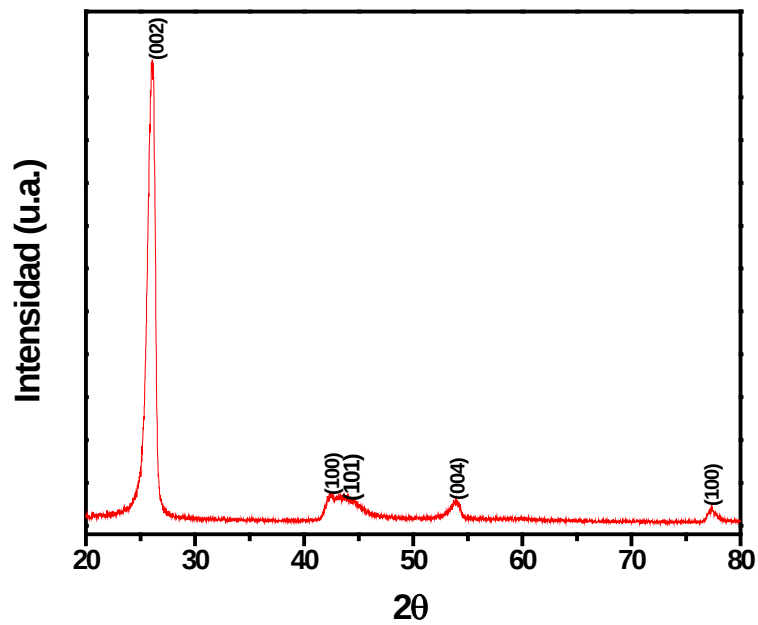


Figura 11. Difractograma de rayos X característico de los MWCNT's.

En el difractograma de la figura 11, se observan los picos característicos correspondientes a la fase cristalina del grafito (ver apéndice A.2.1). Estos picos se encuentran en los siguientes ángulos de difracción (2θ): 26.06° , 42.49° , 43.89° , 53.88° y 77.31° . Los planos de difracción correspondientes son (002), (100), (101), (004) y (110) respectivamente. Las reflexiones detectadas son propias de la estructura hexagonal del grafito.

IV.2 Análisis Morfológico por SEM – EDS de las nanoestructuras del ZnO crecidas sobre MWCNT's

El tiempo de horneado es un factor que favorece la dispersión y evita la aglomeración de las nanopartículas, hecho que se evidencia en la figura 12, la cual corresponde a la muestra etiquetada como ZnOC-1. La muestra ZnOC-1 fue filtrada para separar el disolvente, y sometida a un tratamiento térmico por 4 horas, el mayor tiempo de tratamiento en nuestra serie de experimentos. En la micrografía SEM (figura 12a) se observa el “decorado” con nanopartículas de ZnO, en este caso, el tamaño promedio es de ~ 270 nm. Se encuentran depositadas sobre MWCNT's y no se observan aglomerados de ZnO. La figura 12b) corresponde a un espectro EDS de una zona representativa de la muestra ZnOC-1 donde se analizó la proporción elemental ZnO/C y donde se reiteró que no hubo aglomeración del ZnO.

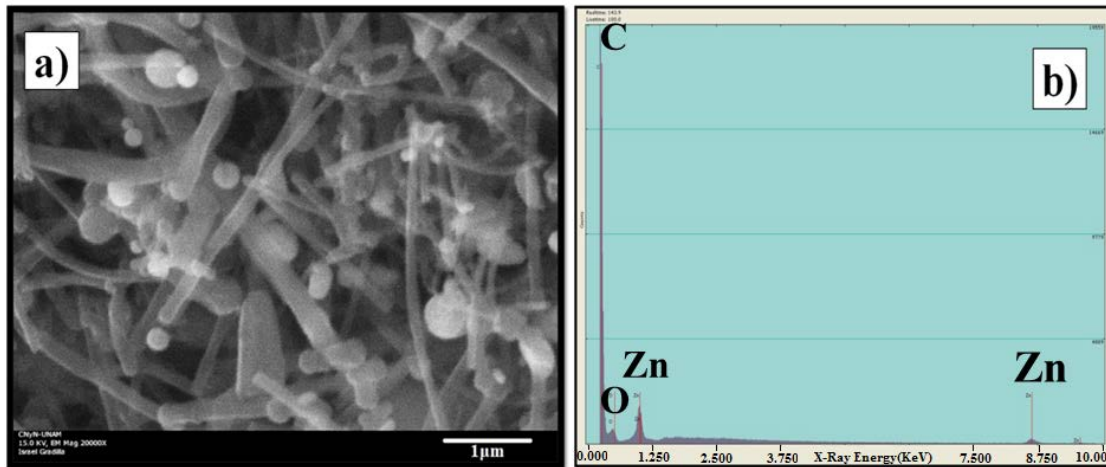


Figura 12. a) Micrografía SEM de la muestra ZnOC-1 y b) espectro EDS de la composición elemental de la misma muestra.

Con el fin de reducir el tamaño de las nanopartículas de ZnO y mejorar la impregnación de las nanopartículas en los MWCNT's, se realizó una separación del disolvente por centrifugación. La

figura 13 corresponde a la muestra nominada ZnOC-2 en la cual se observa la reducción de tamaño de las nanopartículas de ZnO hasta ~ 150 nm.

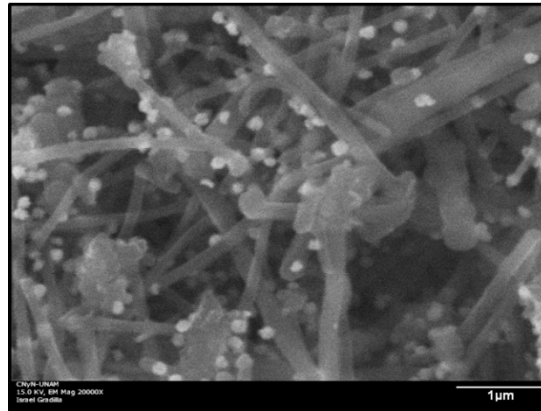


Figura 13. Micrografía SEM de las muestras ZnOC-2.

Como parte de la estrategia de reducir el tamaño de las nanopartículas de ZnO, se disminuyó la temperatura de horneado de 4 a 2 horas y se aumentó el tiempo de reflujo de 1 a 12 horas. En la figura 14 se observa la muestra etiquetada como ZnOC-3 donde se obtuvo la reducción tamaño de la partícula hasta ~ 130 nm.

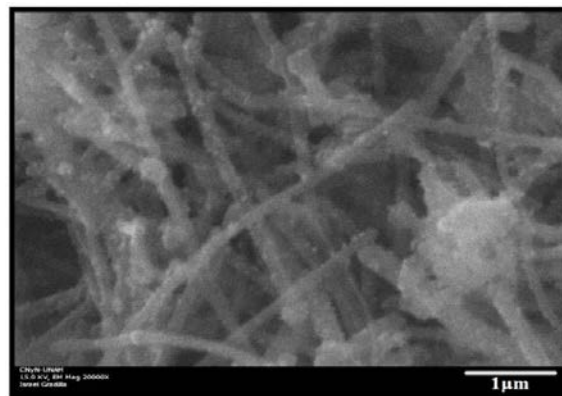


Figura 14. Micrografía de la muestra ZnOC-3.

Según la figura 14, se presentaron aglomeraciones de nanopartículas de ZnO, lo cual interfiere en la formación de un tamaño más pequeño y uniforme. Así que se continuó modificando el

desarrollo de la síntesis. Para disminuir la impregnación miscelar, se optó por la eliminación de disolvente evaporando la muestra a 90°C en una caja petri sobre un termoplato, además de modificar el tiempo de horneado de 2 a 4 horas (muestra ZnOC-4). Se produjeron 2 muestras mas: con evaporación del solvente a 90°C y 2 horas de horneado (muestra ZnOC-5) y una mas con evaporación del solvente a 90°C y 30 minutos de horneado (muestra ZnOC-6). En la figura 15 se compara la morfología de las tres muestras. Se observa una sensible reducción del tamaño de las nanopartículas de ZnO con un menor tiempo de horneado.

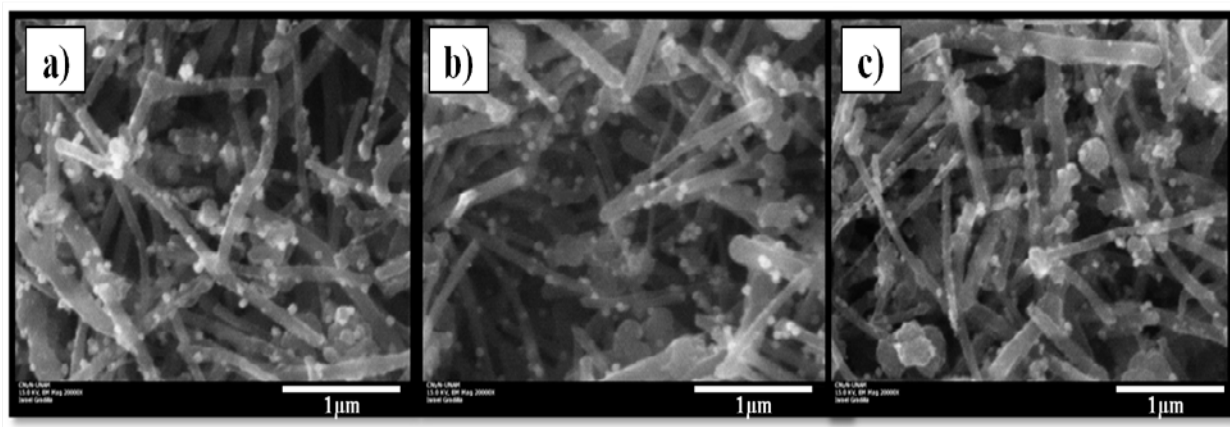


Figura 15. Micrografías SEM de la muestras: a) ZnOC-4; tiempo de horneado de 4 horas; tamaño de partícula de ~120 nm; b) ZnOC-5; tiempo de horneado 2 horas; tamaño de partícula de ~110 nm y c) ZnOC-6; tiempo de horneado 30 minutos; tamaño de partícula de ~100 nm.

De acuerdo con la figura 15 c) se observa un menor tamaño de las nanopartículas de ZnO, lo cual sugirió un nuevo desarrollo de la síntesis. Se sintetizaron muestras sin hornear, y con 10, 20 y 30 minutos de horneado. Estas muestras se etiquetaron con los nombres ZnOC-7, ZnOC-8, ZnOC-9,

ZnOC-10 respectivamente. Como se observa en la figura 16, el tamaño de partícula de las diferentes muestras no varió, manteniendo un tamaño promedio de ~ 70 nm.

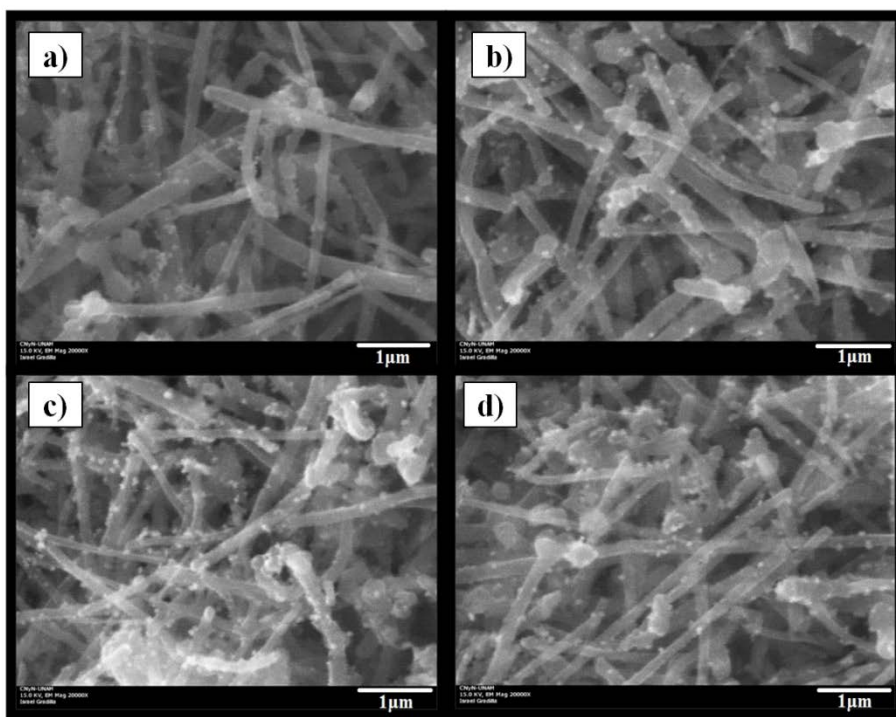


Figura 16. Micrografías de SEM de las muestras a) ZnOC-7, b) ZnOC-8, c) ZnOC-9 y d) ZnOC-10.

Las pruebas anteriores son argumento suficiente para demostrar que se logró un control de tamaño de partícula, a la vez que el tiempo de horneado ayudó a aumentar el recubrimiento de nanopartícula de ZnO en la superficie de los MWCNT's.

De acuerdo con la figura 16 c), en la muestra nominada ZnOC-10 se logró un fino control del tamaño de las nanopartículas de ZnO y una buena dispersión en la superficie de los MWCNT's.

Para estudiar este resultado más a fondo, se realizó un estudio detallado por medio de TEM, RDX Y XPS.

IV.3 Estudio detallado del tamaño de las nanopartículas de ZnO (TEM)

Las micrografías obtenidas por TEM de la nanoestructura de ZnO / MWCNT's se muestran en la figura 17. En la figura 17 a), se observan los MWCNT's con diámetros que oscilan entre 110-170 nm, anteriores a la formación de la nanoestructura de ZnO/MWCNT's. En las imágenes de la figura 17 b), c) y d), se observa que las nanopartículas de ZnO presentan una dispersión homogénea de aproximadamente 4 nm sobre la superficie de los MWCNT's.

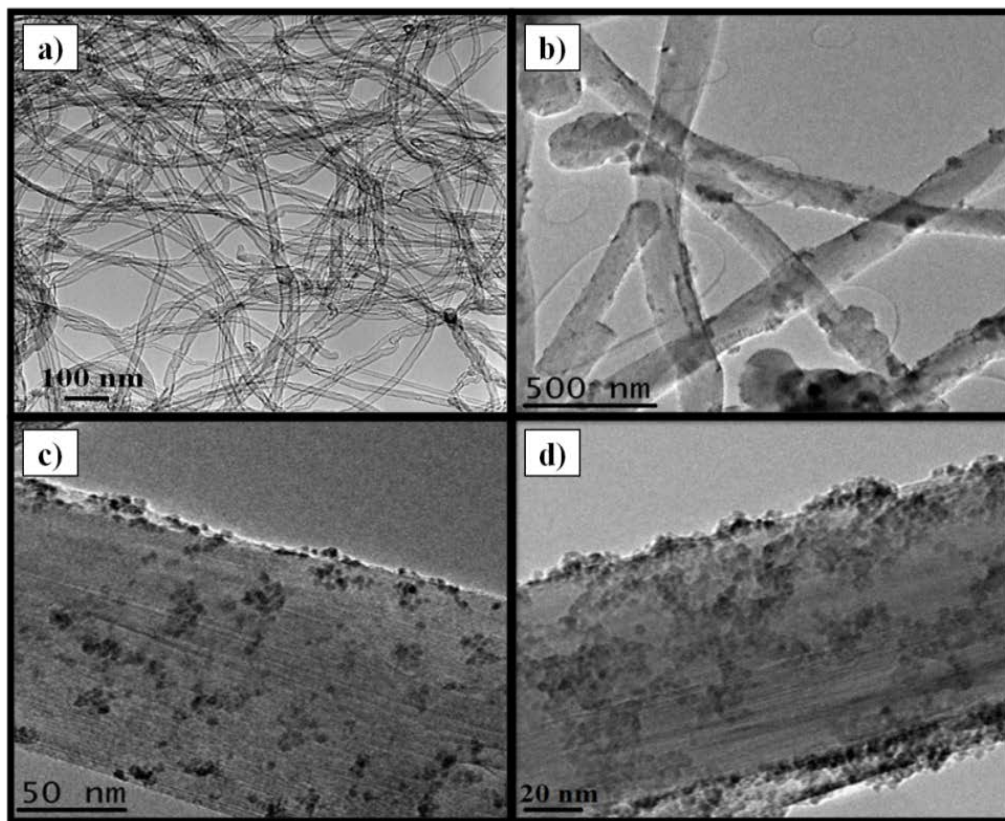


Figura 17. Imágenes TEM, a) MWCNT's y nanoestructura de ZnO/ MWCNT's a la escala de 100 nm, b) 500 nm, c) 50 nm y d) 20 nm.

En la figura 18 se muestra una imagen de HRTEM, en donde se observó el crecimiento de nanoestructuras de ZnO en la superficie de los MWCNT's. Con apoyo en la imagen anterior, se realizó un análisis cristalográfico de las nanopartículas impregnadas. La distancia interplanar es de alrededor de 0.26 nm, correspondiente al plano cristalino (002) del ZnO en fase wurzita, comparable con el valor de la distancia interplanar reportada en la base de datos (ver apéndice A.2.2).

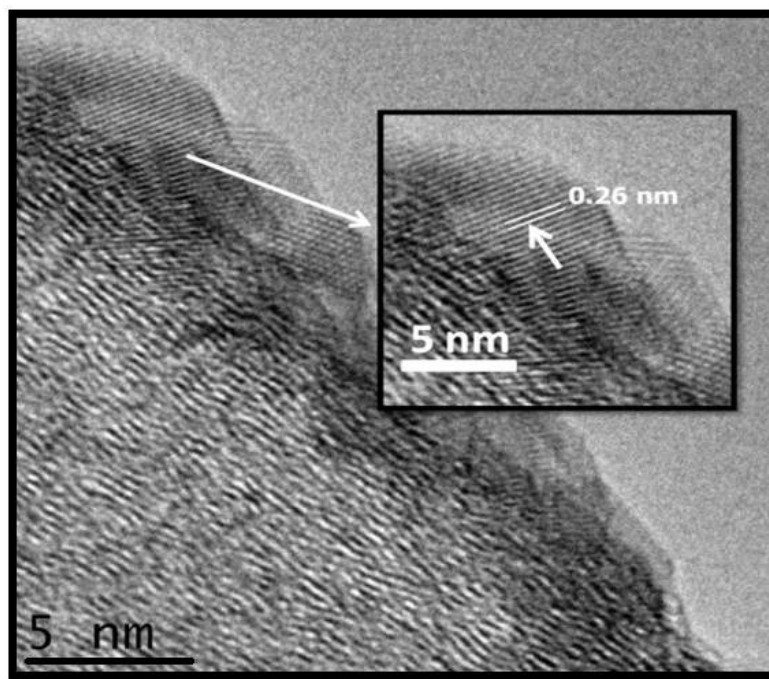


Figura 18. Imagen de HRTEM de la nanoestructura de ZnO/MWCNT's que muestra la distancia interplanar del ZnO fase wurzita.

Se obtuvo un patrón de difracción de electrones de la muestra ZnOC-10 utilizando la técnica de TEM, en el que se identificaron planos correspondientes a las familias $\langle 102 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 002 \rangle$ y $\langle 101 \rangle$ (ver apéndice A.1).

IV.4 Análisis estructural (XRD)

En la figura 19 se comparan los difractogramas de a) MWCNT's y b) la nanoestructura de ZnO/MWCNT's. En el difractograma de la figura 19b, se observa el crecimiento de ZnO en los MWCNT's. Las señales, están localizadas en ángulos de difracción 2θ de 31.66° , 34.22° , 36.12° , 47.37° , 56.39° , 62.69° , 66.22° , 67.74° y 68.88° que corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) de la estructura hexagonal de ZnO, ratificada del patrón de difracción de electrones del apéndice A.1.

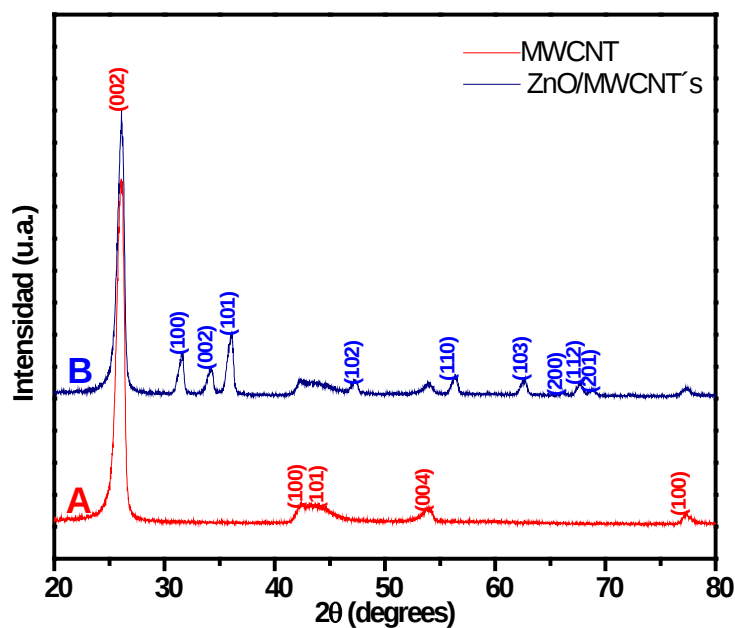


Figura 19. Comparación entre los difractogramas a) MWCNT's y b) nanoestructura de ZnO/MWCNT's.

En la tabla 3, se muestran los valores del tamaño de las nanopartículas de ZnO crecidas sobre los MWCNT's. Dichos valores se obtuvieron mediante la ecuación de Scherrer [42]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (6)$$

donde D es el diámetro en nm de un hipotético cristal esférico, λ es la longitud de onda de los rayos X (0.159 nm), β es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes, y θ es la posición angular del máximo del pico. Los planos cristalinos estudiados fueron aquellos que presentaron las reflexiones con mayor intensidad.

Tabla 3. Picos principales del difractograma de rayos X del nanoestructura de ZnO/ MWCNT's.

Posición 2θ	Tamaño (nm)
31.66	18.64
34.22	16.12
36.12	16.31
47.37	15.64
56.39	17.36
62.69	17.37

IV.5 Composición química (XPS)

Mediante XPS se realizó un estudio de composición elemental de la muestra ZnOC-10. En la figura 20 se muestra el espectro general de la nanoestructura ZnO/MWCNT'S y se señala los elementos que constituyen el material: Zn, O y C. Por otro lado, también se adquirieron espectros de alta resolución para los picos C 1s, O 1s y Zn 2p_{3/2} correspondiente a sus ventanas de transición alrededor de 290 eV, 536 eV y 1023 eV respectivamente (figura 21). Además, se calculó la concentración atómica porcentual de los elementos: carbono (C1s) alrededor de 90 %, oxígeno (O1s) alrededor de 7% y zinc (Zn2p_{3/2}) alrededor de 3%.

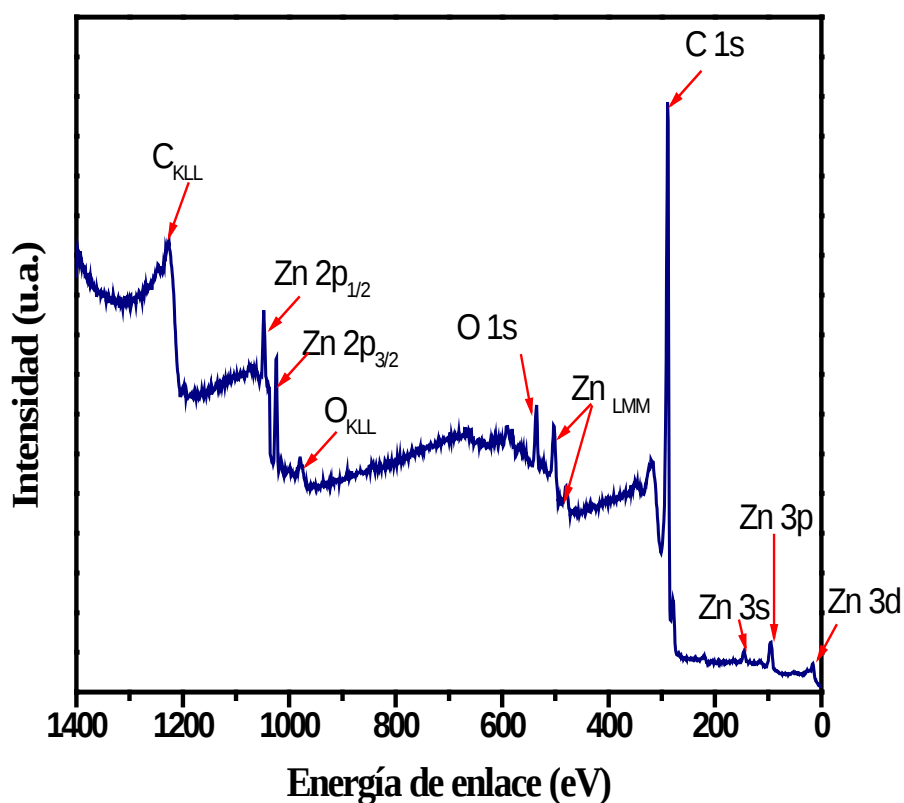


Figura 20. Espectro general XPS que muestra los picos característicos del material.

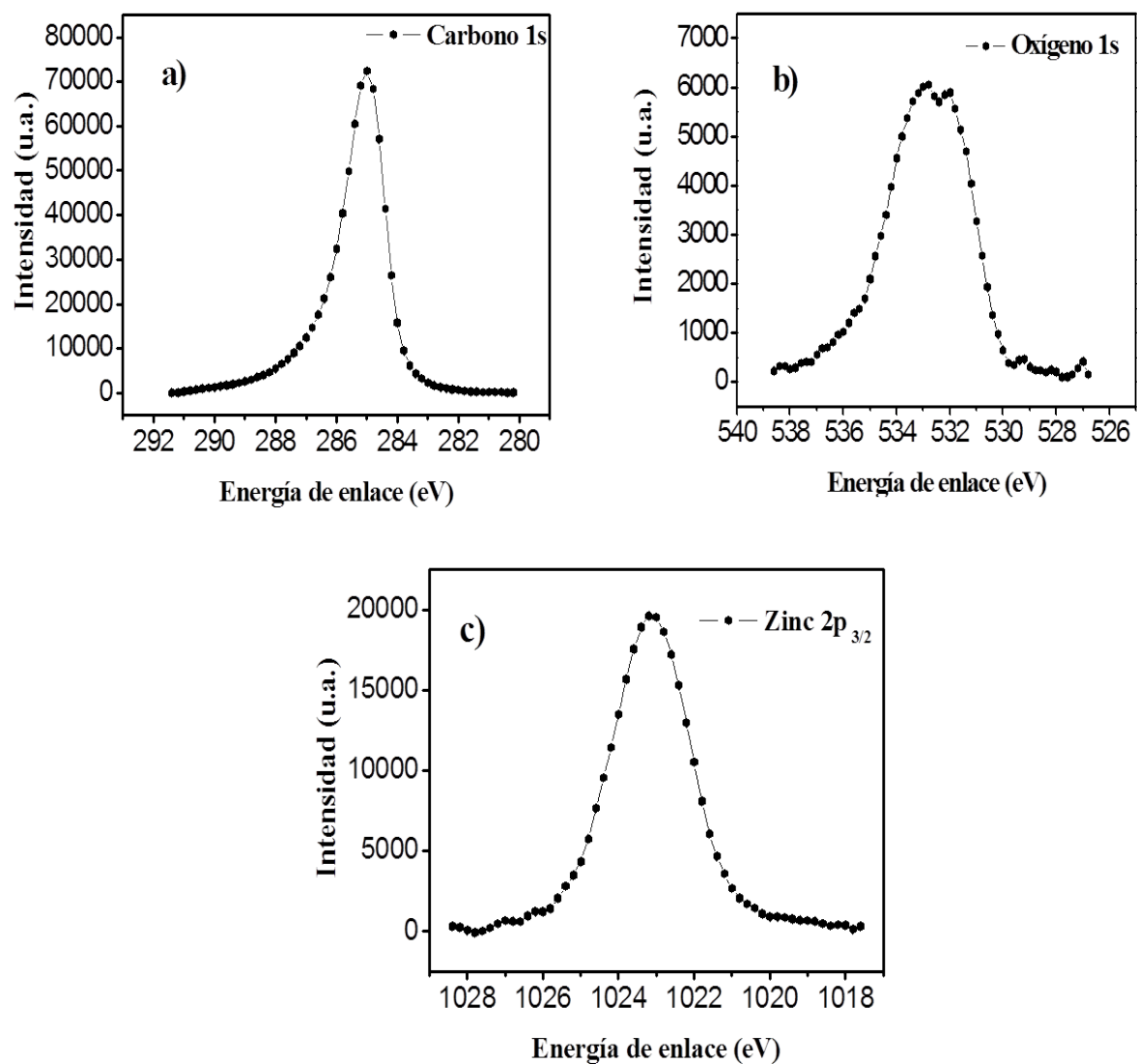


Figura 21. Espectros de alta resolución de XPS para la nanoestructura de ZnO/MWCNT's correspondientes a los elementos: a) C1s, b) O1s y c) Zn 2p_{3/2}.

IV.6 Análisis fotoelectroquímico

El análisis fotoelectroquímico fue evaluado por la degradación de una solución de fenol en agua, en la cual se dispersaron las muestras a evaluar: MWCNT's, nanopartículas de ZnO (Sigma-Aldrich) y la nanoestructura de ZnO/MWCNT's. Las muestras fueron expuestas a la radiación de luz proveniente de un foco de 100 watts y una lámpara de luz UV (UVP, modelo UVG-11) de longitud de onda de 254 nm. Se tomaron mediciones sin luz (oscuro) y en luz ambiental. La respuesta electroquímica del sistema se midió por voltamperometría cíclica (CV) con un potencióstato / galvanostato (marca EG & G Princeton Applied Research, modelo VersaStat TM). El análisis electroquímico se realizó en una celda típica de tres electrodos; como electrodo de trabajo (ET) se utilizó carbón vítreo (marca BAS, d= 3 mm), como electrodo de referencia (ER) se utilizó Ag/AgCl (marca Beckman) y como contra-electrodo (CE) una barra de grafito. Todos los barridos de potencial se hicieron a una rapidez de 50 mV/s. Las disoluciones empleadas para el análisis voltamperométrico fueron preparadas con agua desionizada con una resistencia de 18 megaohms. Como soporte iónico se utilizó una solución de hidróxido de sodio 99.99% (NaOH, LabChem Inc.) 10^{-1} M y como analito Fenol 99% (C_6H_6O , Baker Chemical) 10^{-1} M. El pH del soporte iónico y el analito fue de 11. La mezcla del soporte iónico y el analito se consideró como la solución "blanco". Las soluciones evaluadas por voltamperometría fueron: la solución blanco, la solución blanco más MWCNT's, la solución blanco más nanopartículas de ZnO, y la solución blanco más la nanoestructura de ZnO/MWCNT's. Las cuatro soluciones anteriores forman una suspensión que se mantiene en agitación constante durante la prueba voltamperométrica.

A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos durante el análisis electroquímico, todos realizados en dirección inicial de oxidación. Inicialmente se analiza el electrolito soporte y la solución blanco, esto con el fin de identificar el comportamiento característico del analito sin

especies fotocatalíticas. En la figura 22 se muestran las reacciones que ocurren en el electrolito soporte. Posteriormente, en la figura 23 se observa el voltamperograma que muestra la evolución del oxígeno.

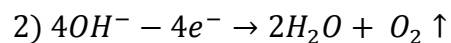
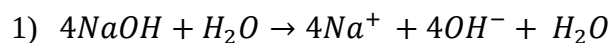


Figura 22. Reacción 1) disociación de NaOH en agua y 2) reacción de oxidación del OH^- .

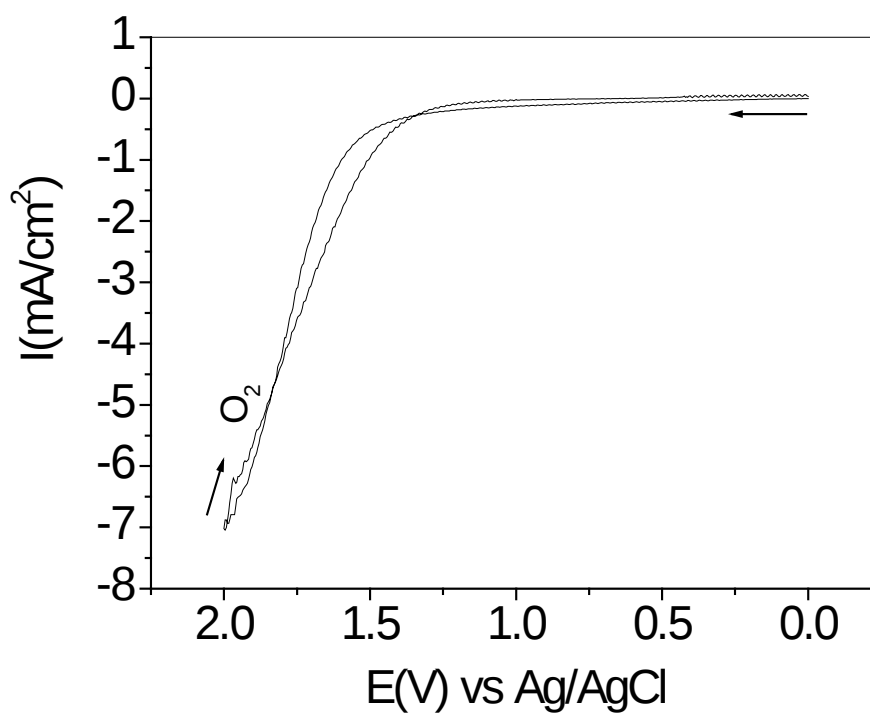


Figura 23. Voltamperograma cíclico del electrolito soporte NaOH 0.1M, el cual se observa la evolución de oxígeno.

La figura 24 correspondiente a la solución blanco (electrolito soporte más solución de fenol). Se observan dos picos; p1 con un máximo en 0.4687 V y $-369.045 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y p2 en 0.8730 V, y $-376.1516 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ los cuales son los picos característicos del fenol en condiciones ambientales.

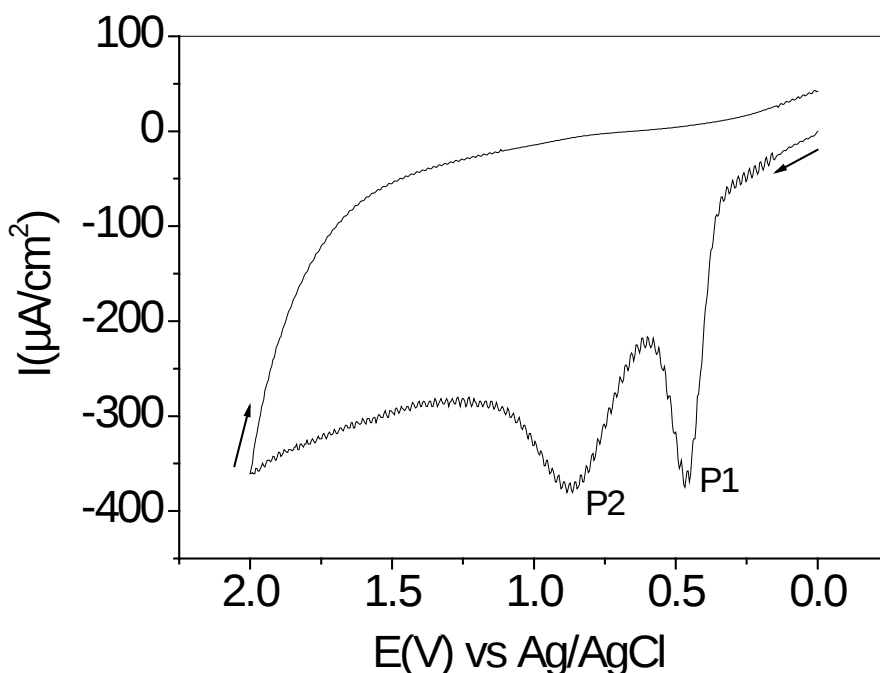


Figura 24. Voltamperograma cíclico de la solución blanco (NaOH + Fenol).

En las figuras 25, 26, 27 y 28 se muestran los resultados del estudio electroquímico donde se adicionó a la solución blanco los materiales MWCNT's, partículas de ZnO y nanoestructura de ZnO/MWCNT's. Los voltamperogramas de cada solución se obtuvieron en condiciones de luz. Cada material se incorporó a una solución blanco nueva para hacer la medición en las mismas condiciones. La variación de la intensidad de los picos p1 y p2 de las soluciones con las muestras problema, con respecto a la intensidad de los picos de la solución blanco, da una interpretación de la respuesta oxidativa de cada sistema; cuando la intensidad aumenta en alguno de los picos indica que el material es electroactivo.

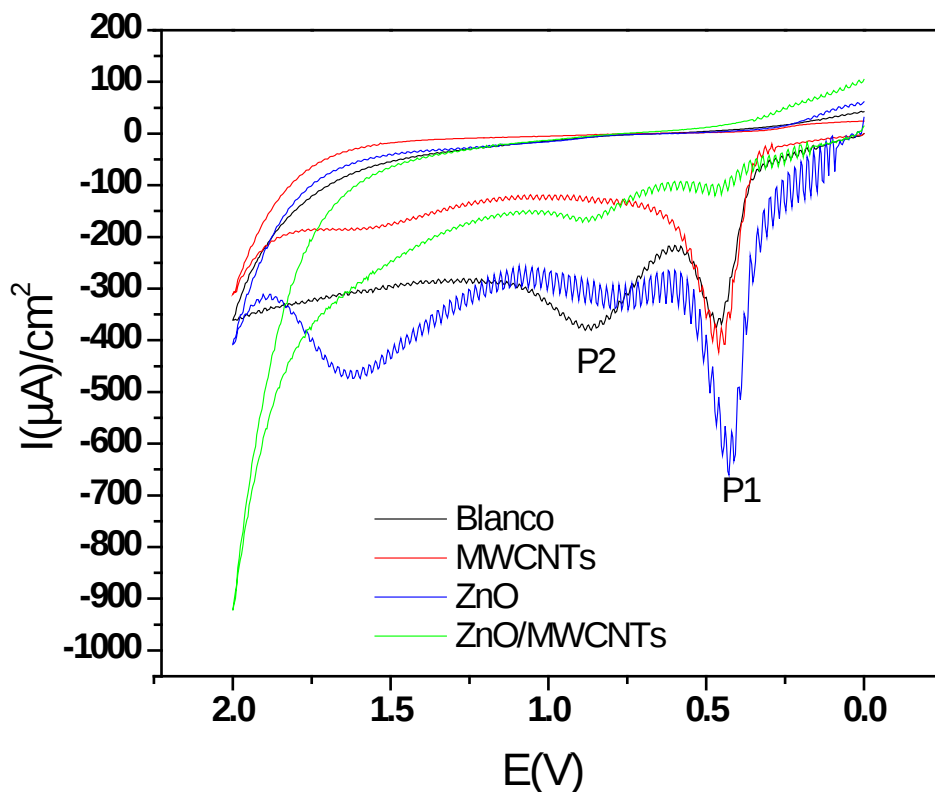


Figura 25. Voltamperograma cíclico de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, ZnO y ZnO/MWCNT's en condiciones ambientales.

En la figura 25 se presenta la comparación voltamperométrica cíclicas de las diferentes soluciones preparadas a partir de la solución blanco al ambiente. Se observa un primer proceso de oxidación para la solución con ZnO, la solución con MWCNT's y para la solución blanco. Es estas 3 soluciones, se observan los picos característicos del fenol. Se observa que para la solución con ZnO, se presenta mayor densidad de corriente en la posición 1.6147 eV y $-468.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo cual es señal de su activación fotoelectroquímica. La reacción fotoelectroquímica en las soluciones con MWCNT's y ZnO/ MWCNT's nos indican que se llevan a cabo en el seno de la solución, sólo en el caso de la nanoestructura se favorece la evolución de oxígeno.

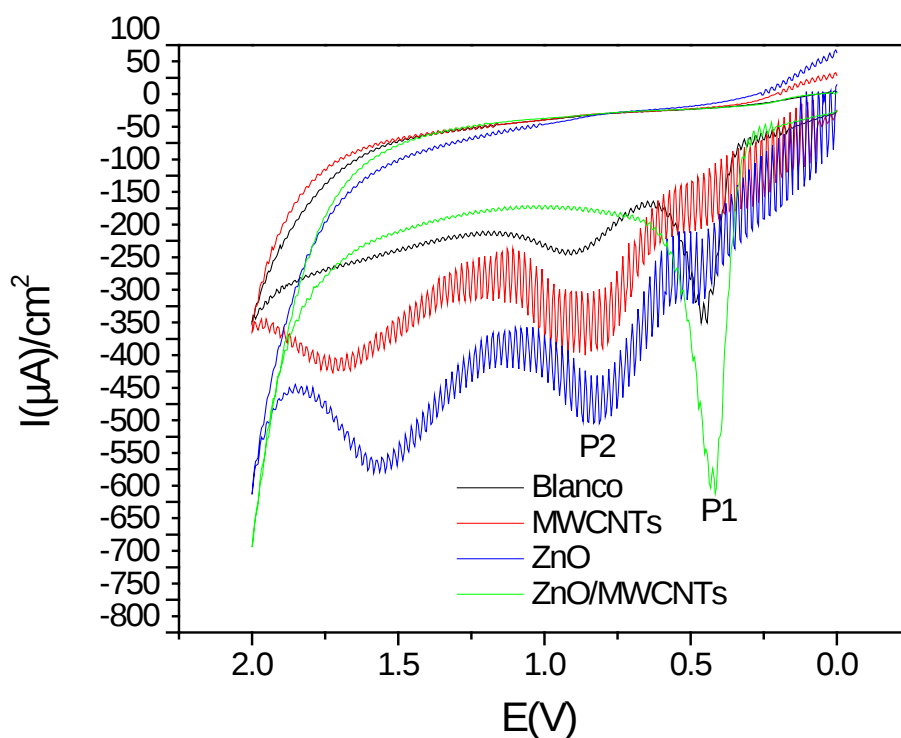


Figura 26. Voltamperograma cíclico de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, ZnO y ZnO/MWCNT's con aplicación de un foco de 100 watts.

En la figura 26 se muestra la comparación voltamperométrica cíclicas expuestas a un foco de 100 watts. La reacción anódica del pico p1 (0.4242 eV y $-581.2023 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) es más intensa con la solución que contiene la nanoestructura ZnO/MWCNT's, sin embargo esta solución también nulifica la intensidad del pico p2. De las tres soluciones comparadas con la solución blanco, se deduce que la presencia de otros solutos en el fenol, reducen o inhiben un proceso de oxidación. Para las soluciones de ZnO y MWCNT's, las reacciones de oxidación de fenol se extienden en el tiempo haciéndolas mas lentas.

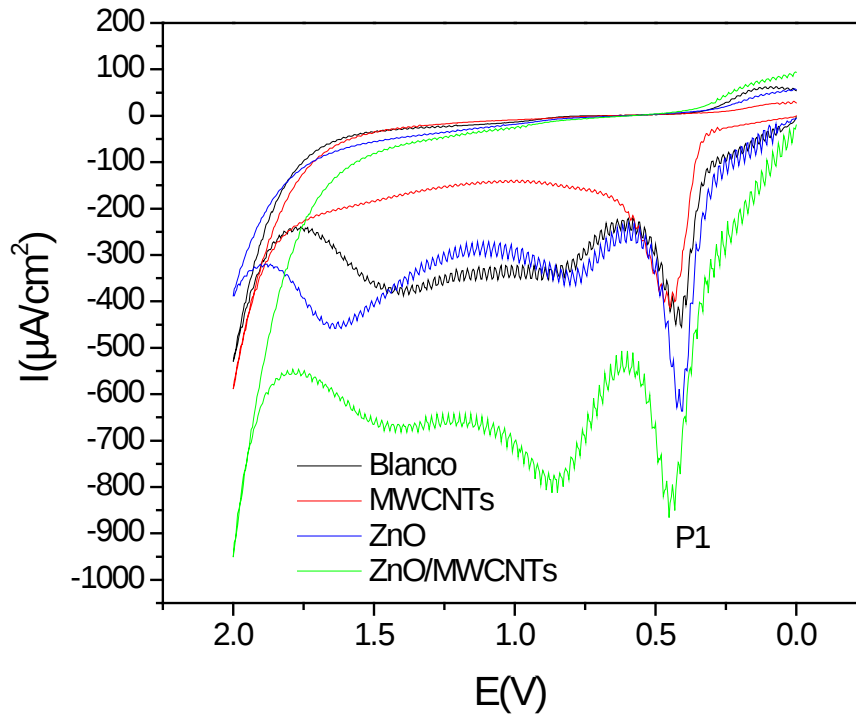


Figura 27. Voltamperograma cíclico de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, ZnO y ZnO/MWCNT's MWCNT's en condiciones de luz UV.

En la figura 27 se muestra la comparación de los voltamperogramas cíclicos de las diferentes soluciones preparadas a partir de la solución blanco con exposición a la luz UV. La luz UV favorece a la nanoestructura ZnO/MWCNT's donde se observan los picos p1 en 0.4314 V y - 857.55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Además, se observan pequeñas diferencias en la densidad de corriente para ZnO, MWCNT's con respecto al blanco, pero es evidente el aumento con la nanoestructura. Bajo la exposición de luz UV, la solución que contiene solamente MWCNT's inhibe por completo un proceso de oxidación.

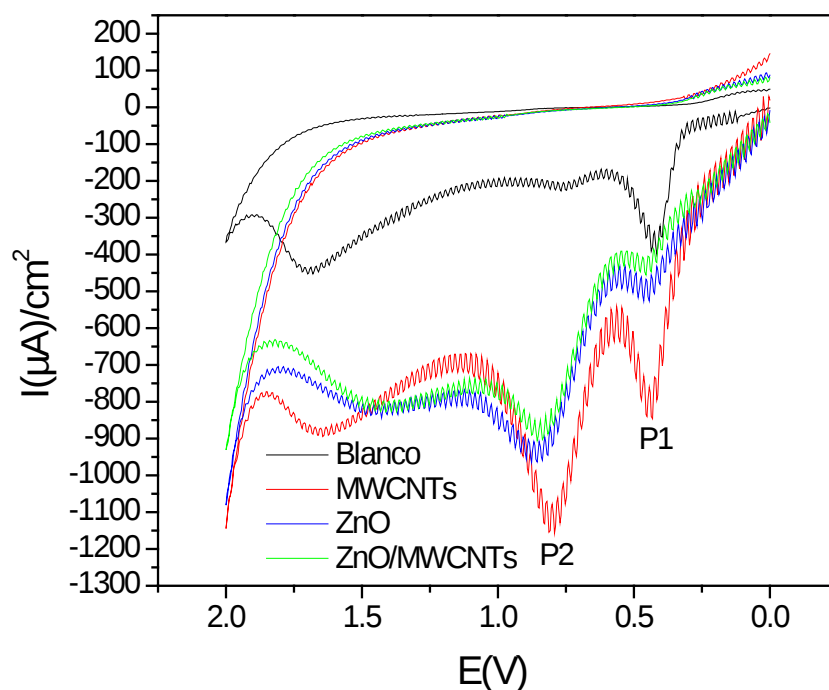


Figura 28. Voltamperograma cíclico de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, ZnO y ZnO/MWCNT's MWCNT's en oscuridad.

En la figura 28 se comparan los voltamperogramas cíclicos realizados en oscuridad para las soluciones preparadas. En la muestra con solución de MWCNT's se observa una notable activación en ausencia de luz, con aumento en la intensidad del pico p1 (0.4489 V y -521.910 μ A/cm²) con respecto a las otras soluciones. Se observa que todas las soluciones presentan aumento en intensidad del segundo proceso de oxidación del fenol, correspondiente al pico p2, con respecto a la solución blanco.

De acuerdo con la literatura, se ha reportado que las nanopartículas de TiO_2 en fase de anatasa y nanoestructuras de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$'s para la degradación de fenol tienen un efecto positivo en la reducción de oxidación para reacciones fotocatalíticas en condiciones ambientales y de luz visible [42,46]. Sin embargo, las nanopartículas de ZnO no tiene el mismo efecto de degradación del fenol, sólo en derivados del fenol como 2-4,diclorofenol[47], 4,clorofenol[48] en condiciones de iluminación de UV.

En este análisis, el comportamiento del material nanoestructurado de ZnO/MWCNT 's disperso en la solución en presencia de iluminación visible artificial y UV, aumenta notablemente la densidad de corriente así como la intensidad de los picos de oxidación, lo que significa que el proceso redox se produce en la propia solución. Bajo estas condiciones de irradiación, el nanocomposito ZnO/MWCNT 's superaría el rendimiento del ZnO nanoestructurado, el cual es un semiconductor tipo n típico en celdas fotovoltaicas. La interacción soporte-semiconductor modula adecuadamente el valor en la brecha prohibida, o en otras palabras, minimiza la recombinación de pares electrón-hueco para el transporte efectivo de portadores de carga y por lo tanto, para el proceso de fotocátalisis. Al estar siendo irradiado por una fuente de luz artificial, se reservaría su aplicación en, por ejemplo, la degradación fotocatalítica de fenoles en agua, a reserva también de conocer el grado de toxicidad del nanocomposito.

Por otra parte, en condiciones de luz natural, el ZnO nanoestructurado presenta el mejor rendimiento fotocatalítico, y presumiblemente, el mejor rendimiento en un dispositivo fotovoltaico, con respecto a las demás soluciones de prueba.

Por ultimo, en ausencia de luz, la solución con MWCNT 's mostró el rendimiento mas adecuado en la activación fotocatalítica. A reserva de su grado de toxicidad, una aplicación interesante podría encontrarse en descontaminación de componentes orgánicos de aguas residuales con

componentes por tuberías o ductos donde la ausencia de luz es inminente. Ciertamente, nuestra deducción es consistente con un estudio que ha sido reportado recientemente en donde se compara la efectividad en descontaminación de aguas de los MWCNT's contra el típico método del carbón activo [49]

Capítulo V

Conclusiones

El método de impregnación directa que aquí proponemos, favorece la síntesis y control de óxido de Zinc (ZnO) nanoestructurado sobre nanotubos de carbono multipared (MWCNT's). Se logró obtener nanopartículas de ZnO, con un tamaño nanométrico controlado desde 5 nm. El material nanoestructurado de ZnO se formó en fase Wurtzita, donde se identificaron los planos $\langle 102 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 002 \rangle$ y $\langle 101 \rangle$. Este resultado es particularmente satisfactorio, ya que se cumplen los objetivos planteados de inicio. Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden comparar con los reportados en la literatura sobre la síntesis de estos mismos materiales producidos por sol-gel y método hidrotérmico, con la diferencia en la sencillez del control de tamaño de las nanoestructuras.

En los resultados de voltamperometría cíclica, observamos que el material nanoestructurado ZnO/MWCNT's disperso en la solución con fenol, sometido a iluminación visible artificial y UV, aumenta notablemente la intensidad de los picos de oxidación, lo que significa que el proceso redox se produce en la propia solución. Desde nuestro conocimiento, este es un resultado nuevo que debe ser corroborado por otras pruebas analíticas.

Por otro lado, observamos que los MWCNT's en ausencia de luz propician una mayor oxidación de fenol. Como logro colateral de nuestro estudio, el resultado anterior es novedoso en el tema de degradación de contaminantes orgánicos en agua y puede dar pie a detalladas investigaciones.

Se esperaba que el nanocomposito ZnO/MWCNT's, en condiciones de luz natural, tuviera el mejor desempeño en la oxidación de la solución con fenol, por encima del ZnO nanoestructurado. Lo anterior puede deberse a la complejidad del transporte de cargas que ocurre en una celda fotoelectroquímica en solución, donde ocurre el fenómeno de solvatación. En condiciones secas, el resultado anterior no se garantizaría.

Bibliografía

1. Valladares, J., Probst, O.; *Celdas solares electroquímicas*. Tecnológico de Monterrey (<http://www.mty.itesm.mx/die/ddre/transferencia/Transferencia47/eli-03.htm>)
2. Ramos-Quiroga, F.; *Energía solar: Avances en tecnología fotovoltaica*; (http://www.acapomil.cl/investigacion/boletines/boletin_2004/articulos/solar.htm)
3. Bisquert, J; Cahen, D; Hodes, G; Rulhle, S. and Zaban, A; *Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells*, J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 8106-8118.
4. Gargallo-Caballero; *Desarrollo de dispositivos optoelectrónicos mediante crecimiento de MBE y caracterización de nanoestructuras de punto cuántico basadas en (Ga, In) (As, N)*, Tesis Doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, 2010.
5. De la Rosa-Cruz, E; *Nanofotónica: luz más nanopartículas*, Ide@s CONCYTEG, **24** (2007) 412-420.
6. Marotti, R; *Del Estado Sólido a los Nanomateriales: Modificando las Propiedades de la Materia*, Universidad de la República, Grupo de Física del Estado Sólido, Instituto de Física, Facultad de Ingeniería.
7. Forró, L; Salvetat, P; Bonard, M; Bacsá, R; Thompson, H; Garaj, S; Forr, L; *Electronic and mechanical properties of carbon nanotube*, Swiss National Foundation for Scientific Research, 2002.
8. Leung Y.H; Djurisić, A.B; Gao, J; Xie, M.H; *Zinc oxide ribbon and comb structures: synthesis and optical properties*, Chem. Phys. Lett., **394** (2004) 452.

9. Zhu, Y; Elim, H.I; Foo, Y.L; Yu, T; Liu, Y; Ji, W; Lee, J.Y; Shen, Z; Thye-Shen; *Multiwalled carbon nanotubes beaded with ZnO nanoparticles for ultrafast nonlinear optical switching*; Adv. Mater. **18** (2006) 587-592.
10. Changqing, L; Zhong, J; Haibin, C; Yan, L; J. *Seed-mediated growth of ZnO nanorods on multiwalled carbon nanotubes*; Nanosci. & Nanotechnol. **8** (2008) 4441-4446.
11. Sameera, I; Ravi Bhatia; Prasad, V. *Preparation, characterization and electrical conductivity studies of MWCNT / ZnO nanoparticles hybrid*; Physica B: Physics of Condensed Matter. **405** (2010) 1709-1714.
12. Tobin, L; O'Reillya, T, Zerulla, D; Sheridan, J., *Optik Characterising dye-sensitised solar cells*, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, **122** (2011) 1225-1230.
13. Rajeshwar, K; Ibanez, J.G., *Environmental Electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement*, Academic Press, San Diego (1997).
14. Kissinger, P. T., Heineman, W. R; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Second Edition, Ed. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, (1996).
15. Contreras, M.A., Barnes, T., Lagemant, J., Rumbles, G., Coutts., Weeks, C., Glatkowski, P., Levitsky, I., Peltola, J., Britz, D; *Replacement of transparent conductive oxides by single-wall carbon nanotubes in Cu(In, Ga)Se₂-based solar cells*; J. Phys. Chems. **111** (2007) 14045-14048.
16. Zhu, L., Liao, G., Huang, W., Ma, L., Yang, Y., Yu, Y., Fu, S; *Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes*; Materials Science and Engineering, **163** (2009) 194-198.

17. Wei, M; Danbi, T., *Direct electron transfer and electrocatalysis of hemoglobin in ZnO coated multiwalled carbon nanotubes and Nafion composite matrix*; Bioelectrochemistry, **78** (2010) 106-112.
18. Chen, C.S; Chen, X.H; Yi, B; Liu, T.G; Li, W.H; Xu, L.S; Yang, Z; Zhang, H; Wang, Y.G., *Zinc oxide nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotubes and their optical properties*, Acta Materialia, **54** (2006) 5401–5407.
19. Zhang, Na; Sun, Jing; Jiang, Danyu; Feng, Tao; Li, Qiang., *Anchoring zinc oxide quantum dots on functionalized multi-walled carbon nanotubes by covalent coupling*, Carbon, **47** (2009) 1214 –1219.
20. Kim, H; Sigmund, W., *Zinc oxide nanowires on carbon nanotubes*, Applied Physics Letters, **81** (2002) 2085-2087.
21. Francynelly, J. G., *Crecimiento por baño químico y caracterización de películas semiconductoras semimagnéticas de ZnMnO con potenciales aplicaciones en la implementación de sensores de humedad*. Universidad de Colombia, Manizales (2009).
22. Borges, R. M; Guareño, E. O; González, I. R., *Principios básicos de cinética química y enzimática*. Universidad de Guadalajara, CUCEI (2005).
23. Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, 5^{ta} Edition, Ed. Oxford University Press, Oxford. (1994).
24. Yurkanis, P., *Fundamentos de química orgánica*, 1^{era} Edición, Ed. Pearson, México, 2007.
25. Brown, W.H., *Introducción a la química orgánica*, 2^{da} Edición, Ed. CECSA, México, (2005).
26. Wade, L.G., *Química orgánica*, 5^{ta} Edición, Ed. Pearson, Madrid, (2004).

27. Allouche H, M. , Monthieux: *Chemical vapor deposition of pyrolytic onto carbon nanotubes II- Structure and texture*, Carbon (2003).
28. Basca, RR; Laurent Ch; Peigney, Basca, WS; Vaugien, Th; Rousset, A., *High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process*, Chem. Phys. Lett, **323** (2000) 566-571.
29. Dresselhaus,G., Dresselhaus, M. S., Avouris, P., *Carbono Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin. (2001).
30. Lee, K.R., Park, S., Lee, K.W., Lee, J.H., *Rapid Ag recovery using photocatalytic ZnO nanopowders prepared by solution-combustion method*, Journal of Materials Science Letters, **22** (2003) 65-67.
31. López, W., Castro, P., Molina, J., Arbey J., *Estabilidad y Estructura Electrónica Del ZnO Stability And Electronic Structure Of ZnO*, Revista Colombiana de Física, **43** (2011) 1-4.
32. Özgür, Ü., Alivov, Y., Liu, C., *A comprehensive review of ZnO materials and devices Applied Physics Reviews; A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, **98** (2005).
33. Gallego, J; *Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO)*; J. Scientia, **39** (2008) 416-421.
34. Avalos, M., Gradilla, I. Divulgare. **93**, 50-54.
35. Flegler, S., Heckman, J. and Klomprens, K; *Scanning and Transmision: Electron Microscopy an Introduction* (1994).
36. Egerton, R.F; *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM,SEM and AEM*. Springer, 2005.
37. Cecil, E; *Microscopía Electrónica*. Urmo. Mc Graw- Hill (1970) Barcelona España.

38. Skoog, *Principios de análisis instrumental*, Mc Graw-Hill (2001) España.
39. Sands, D. E, *Introduction to crystallography*, W.A. Benjamin, Inc (1993) New York.
40. W.J. De la Cruz Hernández., *Producción y caracterización de partículas epitaxiales de hierro sobre zafiro depositadas por ablación láser*; Tesis doctoral. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (2001), Ensenada B.C. México.
41. Moulder F., Stickle F., Sobol, E., Bomben, D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division. (1992).
42. Mosqueda K., *Crecimiento de TiO₂ nanoestructurado sobre MWCNT's: aplicación electroquímica*, pag. 32, (2011).
43. Christian Gary D., *Química analítica*, sexta edición, Edit. Mc Graw Hill, pag. 446-447 (2004).
44. Campanati M., Fornasari G., Vaccari A., *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*; *Catalysis Today*, **77** (2003) 299-314.
45. Pinna F., *Supported metal catalysts preparation*; *Catalysis Today*, **41** (1998) 129-137.
46. Andrzej, S., *Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism*; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **213**. (2004), 225–230.
47. Gaya, U., Abdullah, A., *Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenol in Irradiated Aqueous ZnO Suspension*; *International Journal Chemistry*, **2** (2010) 180-193.
48. Ou, H., Lo, S., *Exploring the interparticle electron transfer process in the photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol*; *Journal of Hazardous Materials*, **137** (2006) 1362-1370.
49. Soria, M., Castillejos, E., Maroto, A., Pereira, M., Órfão, J., Guerrero, A., *High efficiency of the cylindrical mesopores of MWCNTs for the catalytic wet peroxide oxidation of C.I.*

ReactiveRed241 dissolved in water; Applied Catalysis B: Environmental, **121– 122** (2012)
182– 189.

Apéndice

A.1 Análisis cristalográfico de la partícula

Para obtener las familias de planos, se utilizó la ecuación de espaciamientos interplanares en un TEM de la forma:

$$d = \frac{\lambda L}{R} \quad (7)$$

Donde, d es la distancia interplanar, L es la longitud de cámara, λ es la longitud de onda asociada a los electrones, y R se relaciona con los radios medidos para los anillos en la micrografía.

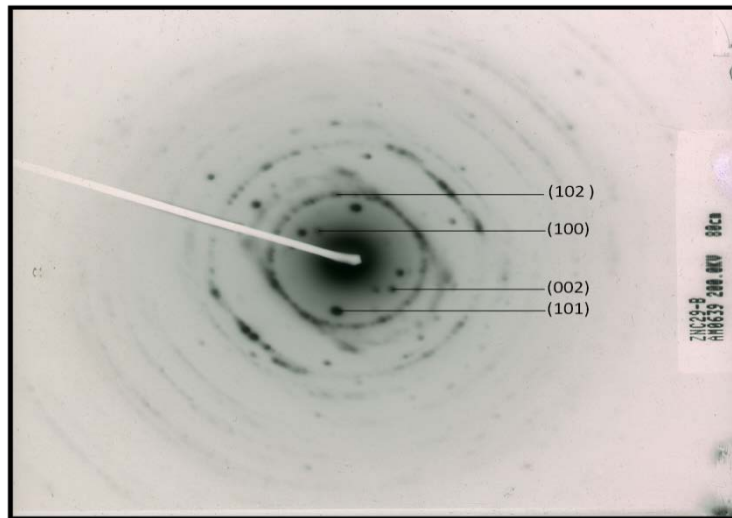


Figura 29. Patrón de difracción de electrones de la nanoestructura ZnO/ MWCNT's.

A.2 Fichas cristalográficas

A.2.1 Carbono

41-1487		Wavelength= 1.54056					i
C		2 θ	Int	h	k	l	
Carbon		26.381	100	0	0	2	
		42.221	2	1	0	0	
		44.391	6	1	0	1	
Graphite-2H		50.452	<1	1	0	2	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54051	54.542	4	0	0	4	
Filter: Ni	Beta	59.692	1	1	0	3	
d-sp: Diff.		77.243	3	1	1	0	
Cut off: 22.1	Int.: Diffract.	83.183	3	1	1	2	
	I/lcor.: 7.78	86.823	<1	0	0	6	
Ref: Sanc, I., Polytechna, Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia, ICDD Grant-in-Aid, (1990)		93.594	<1	2	0	1	
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 ₃ /mmc (194)						
a: 2.4704(15)	b:	c: 6.7244(38)	A:	C: 2.7220			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 2.245	Dm: 2.160	SS/FOM: F ₁₀ = 18(0.042 , 13)					
Color: Black Pattern taken at 25(1) C. Specimen from Netolice, Czechoslovakia. CAS #: 7782-42-5. $\sigma(I_{\text{obs}}) = \pm 0.05$. C type. Also called: cliftonite, plumbago, C.I. Pigment Black 10, C.Silicon used as an external stand. PSC: hP4. To replace 1-640, 1-646, 2-456, 3-401, 23-64, 25-284 and 34-567 and validated by calculated pattern 25-284. Mwt: 12.01. Volume[CD]: 35.54.							



. 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

A.2.2 Óxido de Zinc

36-1451		Wavelength= 1.54056				*
ZnO	2 θ	Int	h	k	l	
Zinc Oxide	31.769	57	1	0	0	
	34.421	44	0	0	2	
	36.252	100	1	0	1	
Zincite, syn	47.538	23	1	0	2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.602	32	1	1	0	
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lcor.:	62.862	29	1	0	3	
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.378	4	2	0	0	
	67.961	23	1	1	2	
	69.098	11	2	0	1	
	72.560	2	0	0	4	
	76.953	4	2	0	2	
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.368	1	1	0	4	
a: 3.24982(9) b:	89.605	7	2	0	3	
c: 5.20661(15) A:	92.781	3	2	1	0	
C: 1.6021	95.301	6	2	1	1	
α :	98.609	4	1	1	4	
β :	102.942	2	2	1	2	
γ :	104.130	5	1	0	5	
Z: 2 mp:	107.426	1	2	0	4	
Ref: Ibid.	110.388	3	3	0	0	
Dx: 5.675 Dm:	116.274	8	2	1	3	
SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 , 29)	121.567	4	3	0	2	
$\epsilon\alpha$:	125.183	1	0	0	6	
$\eta\omega\beta$: 2.013 $\epsilon\gamma$: 2.029 Sign: + 2V:	133.925	3	2	0	5	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504	136.513	1	1	0	6	
	138.505	2	2	1	4	
	142.910	3	2	2	0	
Color: Colorless						
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite SuperGroup, 2H Group. Also called: chinese white, zinc white.FSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.						



. 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4