

UCH-FC  
DOC-Q  
S454  
C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS

**“Síntesis y caracterización de nanopartículas de Óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ),  
Óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), y estudio de la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ”.**

**Tesis**

**entregada a la**

**Universidad de Chile**

**en cumplimiento parcial de los requisitos**

**para optar al grado de**

**Doctor en Química**

**Facultad de Ciencias**

**Por**

**MARJORIE MERYANN SEGOVIA MONRROY**

**Diciembre, 2017**

**Director de Tesis: Dr. Guillermo González Moraga**

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION  
TESIS DE DOCTORADO

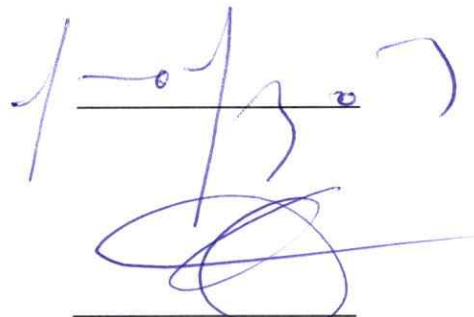
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.

**Marjorie Meryann Segovia Monrroy**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctorado en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 15 de diciembre 2017.

Director de Tesis:

Dr. Guillermo González

Handwritten signature of Guillermo González in blue ink, written over a horizontal line.

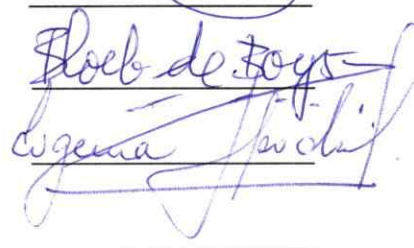
Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Carlos Diaz (presidente)

Dra. Barba Loeb

Dra. Evgenia Spodine

Dra. Maritza Paez

Handwritten signatures of Barba Loeb and Evgenia Spodine in blue ink, written over horizontal lines.

*“Hay hombres que luchan un día y son buenos. Hay otros que luchan un año y son mejores. Hay quienes luchan muchos años, y son muy buenos. Pero hay los que luchan toda la vida, esos son los imprescindibles”*

*Bertolt Brecht*

## BIOGRAFÍA



Marjorie Meryann Segovia Monrroy nació en Santiago de Chile el 18 de enero de 1987. Comenzó sus estudios de pregrado en el año 2005 en la Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y del Medio ambiente de la Universidad Tecnológica Metropolitana, obteniendo su Título de Químico industrial, con grado académico de Licenciado en Ciencias, Mención Química en Julio del año 2011. Su trabajo de tesis consistió en la Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas y fotocatalíticas de las nanoestructuras de ZnO, dirigido por la Dra. Eglantina Benavente Espinosa. En el año 2012 ingresó al programa de Doctorado en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, desarrollando su trabajo de tesis titulado, Síntesis y caracterización de nanopartículas de Óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), y estudio de la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ , en el laboratorio de Síntesis Inorgánica y electroquímica, bajo la dirección del Dr. Guillermo González.



## AGRADECIMIENTOS

En estas líneas quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas esas personas que con su ayuda han colaborado en la realización de este trabajo.

Al profesor Guillermo González, por su paciencia, comprensión, apoyo y por darme la oportunidad de trabajar con él. A la profesora Eglantina Benavente, que me apoyo a seguir estudiando, gracias a su apoyo y confianza durante todos estos años.

A mis compañeros y amigos, Leslie, Sindy, Escarlett, Tamara, Daniel, Manuel, Bárbara, Toño, Luis y Harold. Infinitas gracias a cada uno, gracias a su amistad y su buena disposición y tiempo para ayudarme siempre.

A mis amigas Caty, Rosita y Karla, por su apoyo, cariño y amistad brindada en los momentos más difíciles.

Infinitas gracias a mi familia, a mi esposo Oscar, que en los momentos de aflojo siempre estuvo dándome fuerza y apoyo, gracias a su amor incondicional en los momentos más difíciles, sin su ayuda no hubiera podido finalizar esta etapa. A mis padres Eva y Roberto por amarme, apoyarme y estar presentes en cada etapa de mi vida. A mi hermano y abuelita por su amor y cariño. Gracias a la vida y a dios, por darme la oportunidad de conocer gente linda que me ama, y por permitirme finalizar esta etapa.

## INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
I.1 Aspectos generales de los semiconductores con actividad fotocatalítica.....	3
I.2 Materiales semiconductores nanoestructurados y efecto de cuantización por tamaño .....	9
I.3.- Nanocompósitos híbridos orgánico-inorgánicos.....	10
I.4 Óxido de Zinc (ZnO).....	12
I.5 Óxido cuproso (Cu <sub>2</sub> O).....	15
I.6 Heterounión Cu <sub>2</sub> O/ZnO.....	17
INVESTIGACIÓN PROPUESTA .....	19
1.7 Hipótesis .....	19
1.8 Objetivo General.....	19
1.9 Objetivos Específicos .....	20
CAPITULO II: MATERIALES Y MÉTODOS .....	21
II.1 Materiales.....	21
II.2 Métodos: Síntesis de Precursores.....	22
II.2.1 Óxido de Zinc-Sin y de nanocompósitos laminares de ZnO-Ac carboxílicos....	22
II.2.3 Nanopartículas de óxido de cobre (I) en Solución (Cu <sub>2</sub> O-Sol).....	23
II.2.4 Nanopartículas de óxido de cobre (I) por Tratamiento Hidrotermal (Cu <sub>2</sub> O-HT)	25
II.2.5 Compósitos híbridos de óxidos de zinc con nanopartículas de óxido de cobre (I), Cu <sub>2</sub> O/ZnO-Ac .....	26

II.3 Caracterización de los sólidos obtenidos .....	26
II.3.1 Difracción de rayos X .....	26
II.3.2 Estimación de tamaño de partícula Debye-Scherrer .....	27
II.3.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	28
II.3.4 Análisis térmico (TG) .....	28
II.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y EDS) .....	28
II.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	29
II.3.7 Reflectancia difusa y banda de energía prohibida .....	29
II.3.8 Dispersión dinámica de la luz .....	31
II.3.9 Eficiencia de degradación v/s longitud de onda de irradiación .....	31
II.4 Propiedades fotocatalíticas.....	32
CAPITULO III: RESULTADOS .....	37
III.1 Caracterización de los compósitos Cu <sub>2</sub> O/ZnO-Ac y sus precursores.....	37
III.1.1 COMPÓSITOS DE ÓXIDOS DE ZINC.....	37
III.1.2 Difracción de rayos X.....	37
III.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR) .....	40
III.1.4 Análisis térmico (TGA) .....	43
III.1.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) .....	44
III.1.6 Propiedades Ópticas.....	48
III.1.7 Propiedades Fotocatalíticas .....	50
III.1.8 Compósitos de óxidos de Zinc con sistema buffer .....	58

III.2 NANOPARTICULAS DE $\text{Cu}_2\text{O}$ POR EL MÉTODO DE REDUCCIÓN EN SOLUCIÓN ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol) .....	62
III.2.1 Difracción de rayos X .....	63
III.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR) .....	64
III.2.3 Análisis térmico (TGA) .....	66
III.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y dispersión dinámica de la luz (DLS) .....	67
III.2.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	69
III.2.6 Propiedades Ópticas.....	71
III.3. NANOPARTÍCULAS DE $\text{Cu}_2\text{O}$ OBTENIDO POR TRATAMIENTO HIDROTERMAL ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT) .....	74
III.3.1 Difracción de rayos X .....	74
III.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR) .....	76
III.3.3 Análisis térmico (TGA) .....	78
III.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y dispersión dinámica de la luz (DLS) .....	79
III.3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	83
III.3.6 Propiedades Ópticas.....	84
III.4 ESTRUCTURAS HÍBRIDAS ÓXIDOS DE ZINC/NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P).....	87
III.4.1 Difracción de rayos X .....	87
III.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR) .....	91
III.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) .....	93

III.4.4 Propiedades Ópticas.....	96
III.4.5 Propiedades Fotocatalíticas .....	98
III.5 ESTRUCTURAS HÍBRIDAS ÓXIDOS DE ZINC/NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) (Cu <sub>2</sub> O-HT/ZnO-P).....	101
III.5.1 Difracción de rayos X.....	102
III.5.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR) .....	105
III.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de Absorción Atómica (AAS).....	107
III.5.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	109
III.5.5 Propiedades Ópticas.....	110
III.5.6 Propiedades Fotocatalíticas .....	112
III.5.7 Análisis del proceso de degradación fotocatalítica.....	116
III.5.8 Eficiencia de degradación v/s longitud de onda de irradiación. ....	128
III. 5.9 Discusión de resultados .....	133
CAPITULO IV: CONCLUSIONES.....	138
CAPITULO V: REFERENCIAS.....	143
CAPITULO VI: APENDICE .....	150
APENDICE A.....	150
APENDICE B.....	152
APENDICE C.....	153

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (a) y a $T \gg 0$ K. El grisado indica los estados ocupados por electrones. ....	4
<b>Figura 2.</b> Esquema del comportamiento fotocatalítico de un semiconductor. ....	5
<b>Figura 3.</b> Posición energética de los semiconductores ZnO y Cu <sub>2</sub> O, en contacto con una solución acuosa a pH 1, en electrón voltios (eV) respecto al electrodo normal de hidrogeno (NHE). ....	6
<b>Figura 4.</b> Óxido de Zinc con estructura hexagonal wurtzita. Los átomos de Zn y O son representados por las esferas amarillas y blancas respectivamente. ....	13
<b>Figura 5.</b> Estructura cristalina del Cu <sub>2</sub> O. Los átomos de Cu y O son representados por las esferas celestes y rojas respectivamente. ....	16
<b>Figura 6.</b> Estructura química del ácido ascórbico. ....	24
<b>Figura 7.</b> Evolución en los espectros de absorción de AM con el tiempo de irradiación, utilizando ZnO-P como fotocatalizador. ....	34
<b>Figura 8.</b> Estimación de la longitud del anión estearato realizada por el programa Chemdraw. ....	39
<b>Figura 9.</b> Patrones de difracción de rayos X de los óxidos de zinc con ácidos carboxílicos. En el recuadro se muestra la zona a alto ángulo de los difractogramas ampliada en un factor de 10. ....	39
<b>Figura 10.</b> Espectros FTIR de (A) ácidos carboxílicos y (B) compósitos de óxido de zinc obtenidos con ácidos carboxílicos. ....	41

<b>Figura 11.</b> Espectros FTIR para el compósito de óxido de zinc laminar con ácido palmítico y su comparación con el surfactante comercial (AP).....	42
<b>Figura 12.</b> Curvas termogravimétricas de TGA/DTGA para el compósitos de óxido de zinc obtenidos con adición de ácido palmítico. ....	44
<b>Figura 13.</b> Imágenes SEM (A y B) e imágenes TEM (C y D) para los compósitos de óxidos de zinc sin incorporación surfactantes (A y C) con ácido palmítico (B y D). ....	46
<b>Figura 14.</b> Espectro EDS para el compósito ZnO-P. En el recuadro se indica la zona en la que se realizó el análisis. ....	47
<b>Figura 15.</b> Reflectancia difusa de las muestras de óxidos de zinc con y sin ácidos carboxílicos (después de la transformación de Kubelka-Munk).....	49
<b>Figura 16.</b> Curvas de Tauc de los compósitos óxidos de zinc y estimación de la banda de energía prohibida.....	49
<b>Figura 17.</b> Variación en la concentración de azul de metileno al adicionar los compósitos de óxidos de zinc laminares en oscuridad.....	51
<b>Figura 18.</b> (A) Actividad fotocatalítica de los compósitos de óxidos de zinc y (B) cinética de la degradación de AM bajo irradiación con luz Visible.....	52
<b>Figura 19.</b> (A) Comparación de la degradación fotocatalítica del azul de metileno con concentración de $2 \times 10^{-5}$ M y $1 \times 10^{-5}$ M en presencia de 5,7 mg de ZnO-P y (B) Cinética de la degradación de AM bajo irradiación con luz Visible.....	56
<b>Figura 20.</b> Variación de pH en condiciones de oscuridad e irradiación para una solución de AM con adición de ZnO-P. ....	58
<b>Figura 21.</b> (A) Porcentaje de adsorción (en oscuridad) y (B) Fotodegradación del azul de metileno.....	60

<b>Figura 22.</b> (A) patrón de difracción de rayos X para ZnO-P después del proceso fotocatalítico y (B) Ciclos de reutilización .....	62
<b>Figura 23.</b> Patrón de difracción de rayos X para las nanopartículas de óxido de cobre (I) sintetizadas (Cu <sub>2</sub> O-Sol).....	64
<b>Figura 24.</b> Espectro de FT-IR para las nanopartículas de óxido de cobre (I) sintetizadas por el método de reducción en solución (Cu <sub>2</sub> O-Sol). .....	65
<b>Figura 25.</b> Análisis Termogravimétrico para las nanopartículas Cu <sub>2</sub> O-Sol, en atmósfera de nitrógeno.....	67
<b>Figura 26.</b> Imágenes SEM (A y B) y distribución de tamaños DLS (C) de las nanopartículas Cu <sub>2</sub> O-Sol.....	68
<b>Figura 27.</b> Espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) para nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O-Sol. (A) Cu 2p <sub>3/2</sub> , (B) Cu LMM y (C) O 1s. ....	70
<b>Figura 28.</b> (A) Banda de absorción característica de la formación de de nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O-Sol. (B) Suspensión de nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O-Sol en presencia de ácido ascórbico como estabilizante.....	72
<b>Figura 29.</b> Curvas de Tauc para óxido de cobre (I) (A) <i>bulk</i> y (B) nanoparticulado con valores de la banda de energía prohibida .....	73
<b>Figura 30.</b> Patrón de difracción de rayos X para nanopartículas de óxido de cobre (I) por tratamiento hidrotérmal (Cu <sub>2</sub> O-HT/3d).....	75
<b>Figura 31.</b> Espectro obtenido por FT-IR para nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O bajo tratamiento hidrotérmal (Cu <sub>2</sub> O-HT/3d).....	77
<b>Figura 32.</b> Análisis Termogravimétrico para las nanopartículas Cu <sub>2</sub> O-HT3d, en atmósfera de nitrógeno.....	78



<b>Figura 33.</b> Microscopía Electrónica de Barrido para nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT obtenidas por tratamiento hidrotermal. (A) $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d (Filamentos), (B) $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/5d (Esponjas), (C) $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/7d (Cubos), (D) $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/10d (Láminas). .....	81
<b>Figura 34.</b> Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) para nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d. ....	82
<b>Figura 35.</b> Distribución de tamaños de las nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT, obtenido mediante DLS .....	82
<b>Figura 36.</b> Espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) para nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d. (A) Cu $2p_{3/2}$ y (B) O 1s. ....	84
<b>Figura 37.</b> Banda de absorción característica de la formación de nanopartículas de óxido de cobre (I) por tratamiento hidrotermal ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d). En recuadro se muestra la desconvolución de los máximos del espectro. ....	85
<b>Figura 38.</b> Estimación de la banda de energía prohibida para nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{O}$ bajo tratamiento hidrotermal ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT).....	86
<b>Figura 39.</b> Comparación de los patrones de difracción de rayos X para el nanocompuesto de (ZnO-P) con $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol en las relaciones 1:1 y 1:10. En el recuadro se muestra la zona a alto ángulo de los difractogramas ampliada en un factor de 10. ....	89
<b>Figura 40.</b> Determinación del tamaño promedio de grano para la unión $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ZnO-P 1:10 por el método Williamson-Hall.....	90
<b>Figura 41.</b> Comparación del espectro FT-IR obtenido para el compuesto $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ZnO-P 1:10 con aquellos del ZnO-P y $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol. ....	92
<b>Figura 42.</b> Imágenes SEM para los compósitos $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ZnO-P 1:10. Imagen (A) es un acercamiento de imagen (B).....	94

<b>Figura 43.</b> Imágenes TEM para los compósitos Cu <sub>2</sub> O-Sol/ZnO-P 1:10. La figura (A) representa un acercamiento de (B).....	95
<b>Figura 44.</b> (A) Espectro comparativo de UV-vis, para el compuesto óxido de zinc- ácido palmítico, nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O-Sol y unión Cu <sub>2</sub> O-Sol/ZnO-P 1:10. (B) Desconvolución del espectro UV-vis para la unión Cu <sub>2</sub> O-Sol/ZnO-P 1:10. ....	97
<b>Figura 45.</b> (A) Actividad fotocatalítica y (B) Cinética de la degradación de AM en presencia Cu <sub>2</sub> O-Sol/ZnO-P con diferentes relaciones en masa Cu/Zn. ....	100
<b>Figura 46.</b> Comparación de los patrones de difracción de rayos X para el nanocompuesto de ZnO y aquellos con adición de nanopartículas Cu <sub>2</sub> O/HT3d. En el recuadro se muestra la zona a alto ángulo de los difractogramas ampliada en un factor de 10.....	103
<b>Figura 47.</b> Determinación del tamaño promedio de grano para la unión Cu <sub>2</sub> O-HT3/ZnO-P 1:10 por el método Williamson-Hall. ....	104
<b>Figura 48.</b> Comparación del espectro FT-IR obtenido para el compuesto de óxido de zinc- ácido palmítico y aquel con adición de nanopartículas de por tratamiento hidrotérmal Cu <sub>2</sub> O-HT/3d. ....	106
<b>Figura 49.</b> Imágenes SEM para el compuesto de óxido de zinc-ácido palmítico con adición de nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O-HT3d/ZnO-P 1:10. La imagen (A) es un acercamiento de (B). ....	107
<b>Figura 50.</b> Espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) para la unión Cu <sub>2</sub> O-HT/ZnO-P 1:10. (A) Cu 2p <sub>3/2</sub> y (B) Zn 2p <sub>3/2</sub> .....	109
<b>Figura 51.</b> Espectro comparativo de UV-vis, para el compuesto híbrido óxido de zinc- ácido palmítico, nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O-HT/3d y unión Cu <sub>2</sub> O/ZnO-P 1:10. ....	111

<b>Figura 52.</b> (A) Actividad fotocatalítica y (B) Cinética de la degradación AM en presencia de Cu <sub>2</sub> O-HT/ZnO-P 1:10 bajo irradiación con luz Visible.....	115
<b>Figura 53.</b> (A) Degradación fotocatalítica para el fotocatalizador de Cu <sub>2</sub> O-HT/3d en presencia de los secuestradores: 2-propanol (PP), benzoquinona (BQ), y oxalato de amonio (OA); concentración del secuestrador: $1,4 \times 10^{-4}$ mol. (B) Esquema propuesto para el proceso fotocatalítico .....	119
<b>Figura 54.</b> (A) Degradación fotocatalítica para el fotocatalizador de ZnO-P en presencia de los secuestradores: 2-propanol (PP), benzoquinona (BQ), y oxalato de amonio (OA); concentración del secuestrador: $1,4 \times 10^{-4}$ mol. (B) Esquema propuesto para el proceso fotocatalítico.....	123
<b>Figura 55.</b> (A) Degradación fotocatalítica para el fotocatalizador de Cu <sub>2</sub> O-HT3d/ZnO-P en presencia de los secuestradores: 2-propanol (PP), benzoquinona (BQ), y oxalato de amonio (OA); concentración del secuestrador: $1,4 \times 10^{-4}$ mol. (B) Esquema propuesto para el proceso fotocatalítico .....	125
<b>Figura 56.</b> Degradación de AM asistida con diferentes masas de fotocatalizadores: Cu <sub>2</sub> O-HT/3d, ZnO-P y Cu <sub>2</sub> O-HT3d/ZnO-P 1:10 tras 120 minutos de irradiación. ....	127
<b>Figura 57.</b> Porcentaje de degradación fotocatalítica a diferentes longitudes de onda de excitación ( $300 \leq \lambda \leq 700$ nm, con intervalos de 50 nm) y espectros de absorción de los distintos materiales sintetizados: nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O-HT/3d; nanocompuesto laminar de ZnO-P y la unión de estos Cu <sub>2</sub> O-HT3d/ZnO-P 1:10.....	129

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla I.</b> Listado de Reactivos y solventes empleados.....	21
<b>Tabla II.</b> Distancias interlaminares estimadas para los compósitos de óxidos de zinc sintetizados y las longitudes de iones carboxilatos utilizados. ....	40
<b>Tabla III.</b> Brechas de energía prohibida ( $E_g$ ) para ZnO obtenidas a partir de la Fig. 1150	
<b>Tabla IV.</b> Constantes de velocidad y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las gráficas mostradas en la Fig.18 B. ....	53
<b>Tabla V.</b> Dependencia de las constantes de velocidad y coeficientes de correlación de la concentración de colorante utilizando ZnO-P como fotocatalizador (Fig.19 B). ....	55
<b>Tabla VI.</b> Constantes de velocidad y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las gráficas mostradas en la Fig.45 B. ....	101
<b>Tabla VII.</b> Resultados obtenidos por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) para el compósito Cu <sub>2</sub> O-HT3d/ZnO-P 1:10.....	108
<b>Tabla VIII.</b> Variables de la unión Cu <sub>2</sub> O-HT/ZnO-P y sus resultados fotocatalíticos...	114
<b>Tabla IX.</b> Constantes de velocidad y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las gráficas mostradas en la Fig.52 B. ....	116
<b>Tabla X.</b> Porcentajes de degradación observados para Cu <sub>2</sub> O-HT/3d.....	119
<b>Tabla XI.</b> Porcentajes de degradación observados para ZnO-P.....	122
<b>Tabla XII.</b> Porcentajes de degradación observados para Cu <sub>2</sub> O-HT3d/ZnO-P 1:10 .....	125

## ABREVIATURAS

Compósito	Material Compuesto
ZnO-Sin	Nanocompósito sin adición de surfactantes
ZnO-Ac	Nanocompósito con adición de ácidos carboxílicos
ZnO-M	Nanocompósito con adición de ácido mirístico
ZnO-P	Nanocompósito con adición de ácido palmítico
ZnO-E	Nanocompósito con adición de ácido esteárico
Cu <sub>2</sub> O-Sol	Nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O obtenidas por el método de reducción en solución
Cu <sub>2</sub> O-HT	Nanopartículas de Cu <sub>2</sub> O obtenidas por tratamiento hidrotermal
Cu <sub>2</sub> O-Sol/ZnO-P 1:10	Compósito formado por la unión de Cu <sub>2</sub> O obtenidas por el método de reducción en solución con adición de ZnO-P en una relación en masa 1:10
Cu <sub>2</sub> O-HT3d/ZnO-P 1:10	Compósito formado por la unión de Cu <sub>2</sub> O obtenidas por tratamiento hidrotermal de 3 días con adición de ZnO-P en una relación en masa 1:10
AM	Azul de metileno
E <sub>g</sub>	Banda de energía prohibida
FKM	Función Kubelka-Munk

DRX	Difracción de rayos X
FT-IR	Sigla en inglés para Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
TGA	Sigla en inglés para Análisis termogravimétrico
UV-vis	Espectroscopia Ultravioleta-visible
DLS	Dispersión Dinámica de luz

## RESUMEN

En el presente trabajo se realizaron estudios centrados en la síntesis, propiedades ópticas y fotocatalíticas de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  unidas con nanocompuestos híbridos constituidos por láminas de  $\text{ZnO}$ , estabilizadas entre monocapas de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga ( $\text{ZnO-Ac}$ ). El objetivo principal del trabajo fue diseñar nuevos materiales a base de compósitos  $\text{Cu}_2\text{O/ZnO-Ac}$  potencialmente capaces de catalizar la mineralización de contaminantes orgánicos en aguas residuales por acción de la luz solar. Junto con probar la eficiencia fotocatalítica de los productos en estudio, se buscó contribuir al conocimiento fundamental sobre los procesos fotoquímicos involucrados en la actividad de ese tipo de catalizadores. Como reacción modelo se utilizó la fotodegradación con luz visible de un colorante orgánico (azul de metileno) en solución acuosa.

Las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se sintetizaron mediante modificación de métodos convencionales, preferentemente por reducción en solución acuosa de acetato de cobre (II) en presencia de agentes estabilizadores, etilenglicol e hidracina. Se obtuvo una fase pura de  $\text{Cu}_2\text{O}$  consistente en partículas esféricas con distribución de tamaño medio centrado en  $\sim 260$  nm. La reducción del tamaño de partícula (hasta un tamaño medio de aproximado de 58 nm) se realizó mediante una serie de tratamientos hidrotermales a  $180^\circ\text{C}$  de diferente duración en el rango 3-10 días. Se obtuvieron nanopartículas con diferentes morfologías y relaciones de aspecto; filamentos, esponjas, cubos y láminas. Los nanocompuestos híbridos laminares  $\text{ZnO-Ac}$ , se sintetizaron mediante reacciones de precipitación-transformación en presencia del ácido carboxílico, de distintos largos de

cadena. Los compósitos de híbrido ZnO-Ac con nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O se prepararon agitando suspensiones en agua-etanol 1:1 de los componentes en diferentes proporciones durante 24 horas a temperatura ambiente.

La composición, estructura, morfología y propiedades de los productos se determinaron utilizando diferentes técnicas; e.g. Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS), Dispersión Dinámica de luz (DLS), Absorción Atómica (AA), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).

Tanto las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O como los nanocompósitos se obtuvieron fases mayoritariamente puras, con propiedades ópticas que denotan su comportamiento semiconductor en un estado de confinamiento acorde a su nanoestructuración. Esto es, con un valor de “*band gap*” para el Cu<sub>2</sub>O-HT de 2,37 eV y ZnO-P de 3,29 eV nanoparticulado mayores que para los compuestos en estado “*bulk*”, 2,20 eV y 3,20, respectivamente. En general las propiedades de los compósitos correspondieron cualitativamente a la suma de las propiedades de los componentes. Sin embargo, a menudo se observaron algunas alteraciones —por ejemplo, en los patrones de difracción de rayos X y en los perfiles de los espectros vibracionales y electrónicos— que reflejan un cierto grado de sinergia, un hecho potencialmente relevante para la actividad catalítica del compósito Cu<sub>2</sub>O/ZnO-Ac. Consecuentemente, lo anterior se utilizó como criterio para seleccionar los materiales para los experimentos de fotocatalisis.



Productos seleccionados se probaron como catalizadores heterogéneos en fase acuosa para la conversión de luz solar en energía química; específicamente para promover reacciones redox asociadas a la descomposición de residuos orgánicos. La eficiencia fotocatalítica de los productos se estudió utilizando como reacción modelo la fotodecoloración del azul de metileno (AM) en solución acuosa. El avance de los procesos en el tiempo, incluyendo adsorción irreversible y la cinética de la reacción fotocatalítica, fue monitoreando a través de la variación de la concentración del colorante en la suspensión. Los nanocompuestos híbridos de ZnO, así como sus compósitos con Cu<sub>2</sub>O, mostraron en general una alta adsorción de colorante. La constante de equilibrio en el proceso de adsorción mostró ser altamente dependiente del pH de la solución.

Acorde con lo anterior, las mediciones de la eficiencia de los fotocatalizadores híbridos, así como de la cinética asociada al respectivo proceso, se realizaron a base de la concentración de colorante en la solución trabajando a pH constante (*buffer*). Para obtener información sobre el mecanismo de acción de los sistemas fotocatalíticos estudiados, se analizó el efecto de la presencia de radicales secuestradores (*scavengers*) sobre la eficiencia fotocatalítica de los mismos. Las especies secuestradoras utilizadas fueron: 2-propanol (*PP*, secuestrador de  $\bullet OH$ ), benzoquinona (*BQ*, secuestrador de  $\bullet O_2^-$ ) y oxalato de amonio (*OA*, secuestrador de  $h^+$ ).

Finalmente se observó un aumento en la degradación fotocatalítica para el sistema Cu<sub>2</sub>O/ZnO-P, la que se atribuye al efecto sinérgico de sus componentes, y a la modificación en el tamaño de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O utilizadas para esta unión.

La eficiencia del  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO-P}$  se debe a la transferencia efectiva de portadores fotogenerados del óxido de cobre al óxido de zinc, las que podrían estar moduladas por las láminas de zinc utilizadas en la unión. Así la estrategia de síntesis propuesta representa un aporte importante para la preparación y conocimiento para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO-Ac}$ .

## ABSTRACT

In the present work, studies were carried out focusing on the synthesis, optical and photocatalytic properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles joined with hybrid nanocomposites constituted by lamellar  $\text{ZnO}$ , stabilized between monolayers of long chain aliphatic carboxylic acids ( $\text{ZnO-Ac}$ ). The main objective of this work was to design new materials based on  $\text{Cu}_2\text{O/ZnO-Ac}$  compounds potentially able of catalyzing the mineralization of organic pollutants in wastewater by sunlight. Along with testing the photocatalytic efficiency of the products under study, it was sought to contribute to the fundamental knowledge about the photochemical processes involved in the activity of this type of catalysts. As a model reaction, the photodegradation with visible light of an organic dye (methylene blue) in aqueous solution was used.

The  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles were synthesized by modification of conventional methods, preferably by reduction in aqueous solution of copper (II) acetate in the presence of stabilizing agents, ethylene glycol and hydrazine. A pure phase of  $\text{Cu}_2\text{O}$  consisting of spherical particles with medium size distribution centered at  $\sim 260$  nm was obtained. The reduction in particle size (up to an average size of approximately 58 nm) was made by a series of hydrothermal treatments at  $180^\circ\text{C}$  of different duration in the range 3-10 days. Nanoparticles with different morphologies and aspect ratio were obtained; filaments, sponges, cubes and lamella. The lamellar  $\text{ZnO-Ac}$  hybrid nanocomposites were synthesized by precipitation-transformation reactions in the presence of of different chain lengths carboxylic acids. Compounds of  $\text{ZnO-Ac}$  hybrid with  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles were prepared by stirring 1: 1 water-ethanol suspensions of the components in different proportions for 24 hours at room temperature.

The composition, structure, morphology and properties of the products were determined using different techniques: X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Dynamic Light Dispersion (DLS), Atomic Absorption (AA), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning (SEM).

Both, the  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles and the nanocomposites were mostly pure phases, with optical properties that denote their semiconductor behavior in a state of confinement according to their size. That is, with a band gap value for  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT of 2.37 eV and  $\text{ZnO}$ -P of 3.29 eV nanoparticle higher than for compounds in the bulk state, 2.20 eV and 3.20, respectively. In general, the properties of the composites corresponded qualitatively to the sum of the properties of the components. However, some alterations were observed, for example, in the patterns of X-ray diffraction and in the profiles of the vibrational and electronic spectra, which reflect a certain degree of synergy, a fact potentially relevant to the catalytic activity of the compound  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ -Ac. Consequently, the above was used as a criterion to select the materials for the photocatalysis experiments.

Selected products were tested as heterogeneous catalysts in aqueous phase for the conversion of sunlight into chemical energy; specifically, to promote redox reactions associated with the decomposition of organic waste. The photocatalytic efficiency of the products was studied using as a model reaction the photodegradation of methylene blue (MB) in aqueous solution. The progress of the processes over time, including irreversible adsorption and the kinetics of the photocatalytic reaction, was monitored by following the variation of concentration of the dye in the suspension. The hybrid  $\text{ZnO}$  nanocomposites, as well as their  $\text{Cu}_2\text{O}$  composites, generally showed high dye adsorption. The equilibrium

constant in the adsorption process showed to be highly dependent on the pH of the solution.

In accordance with the above, the measurements of the efficiency of the hybrid photocatalysts, as well as the kinetics associated with the respective process, were made based on the concentration of dye in the solution working at constant pH (buffer). To obtain information about the mechanism of action of the studied photocatalytic systems, the effect of the presence of scavenger on their photocatalytic efficiency was analyzed. The scavengers used were: 2-propanol (*PP*, scavenger of  $\bullet OH$ ), benzoquinone (*BQ*, scavenger of  $\bullet O_2^-$ ) and ammonium oxalate (*OA*, scavenger of  $h^+$ ).

Finally, an increase in photocatalytic degradation was observed for the  $Cu_2O/ZnO$ -P system, which is attributed to the synergic effect of its components, and to the modification in the size of the  $Cu_2O$  nanoparticles used for this join. The efficiency of  $Cu_2O/ZnO$ -P is due to the effective transfer of photo-generated carriers from copper oxide to zinc oxide, which could be modulated by the zinc sheets used in the join. Thus, the proposed synthesis strategy represents an important contribution to the preparation and knowledge for the  $Cu_2O/ZnO$ -Ac composite.

## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este trabajo de tesis ha sido contribuir al conocimiento fundamental y mejor entendimiento de la nanoquímica involucrada en la preparación, fabricación y potencial aplicación de nuevos sistemas semiconductores a base de óxido de zinc-Ac, de óxido de cobre (I) así como heterouniones generadas por la mezcla de ambos.

Actualmente existe un creciente interés en crear conocimiento potencialmente relevante para solucionar problemas sociales. Entre ellos el contar con nuevas fuentes de energía limpias, renovables y buscar vías eficientes para la remediación de la creciente polución ambiental. En relación a esto último, durante las últimas décadas el desarrollo de materiales semiconductores a base de óxidos metálicos ha atraído creciente atención, debido a su actividad como catalizadores de la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánico en medios acuosos, potencialmente útiles para encarar problemas ambientales relacionados con aguas residuales [1,2].

El ZnO es un semiconductor de *tipo-n*, con una banda de energía directa de 3,3 eV que ha sido estudiado en los campos de celdas solares, sensores de gas y degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [3-8]. Sin embargo, las propiedades fotofísicas del ZnO —entre ellas su absorción de luz en la región del UV— limitan seriamente la eficiencia fotocatalítica de este semiconductor en su forma pura. La mayor parte de la investigación realizada en torno a ZnO y a otros semiconductores de banda ancha de este semiconductor está enfocada a mejorar su eficiencia mediante modificación química de los mismos o a formar compósitos con otros absorbentes de luz.

Entre las aproximaciones más importantes se cuentan por un lado el dopaje de iones metálicos y óxidos de metales de transición (CuO, TiO<sub>2</sub>, Fe) con otros elementos [9,10] y, por otro, las mezclas con metales nobles (Pt, Au, Pd) con otros semiconductores (SrTiO<sub>3</sub>). Ejemplo de esto último es el acoplamiento de ZnO con semiconductores de separación de banda estrecha, como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, CuO, Cu<sub>2</sub>O y WO<sub>3</sub> [11-15].

El Cu<sub>2</sub>O es un semiconductor de *tipo-p* con una banda de energía directa de ancho mediano de 2,2 eV. Es un producto de bajo costo que ha sido utilizado en celdas solares, baterías de ion litio y también como fotocatalizador en la degradación de contaminante orgánicos bajo luz visible [16]. Como se describe más adelante en esta tesis, la posición de las bandas en la estructura de la frontera electrónica del Cu<sub>2</sub>O es promisoría para un acoplamiento con el ZnO para mejorar su actividad fotocatalítica [17]. Según lo expuesto anteriormente surgió el interés de utilizar Cu<sub>2</sub>O nanoparticulado para estudiar el comportamiento de semiconductores híbridos orgánico-inorgánico a base de ZnO, recientemente desarrollado en nuestro laboratorio en heterounión con semiconductores con brecha de energía menor.

En este trabajo se informa la fabricación y propiedades fotocatalíticas de compósitos de nanopartículas de óxido de cobre (I) con nanocompósitos laminares de óxido de zinc con ácidos carboxílicos (Ac) de cadena larga, Cu<sub>2</sub>O/ZnO-Ac. Los resultados muestran entre otros que la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras de Cu<sub>2</sub>O nanoparticulado con ZnO modificado con ácido palmítico (ZnO-P), evaluada mediante la degradación del azul de metileno (AM), exhiben actividades fotocatalíticas mejoradas respecto a las de sus componentes.

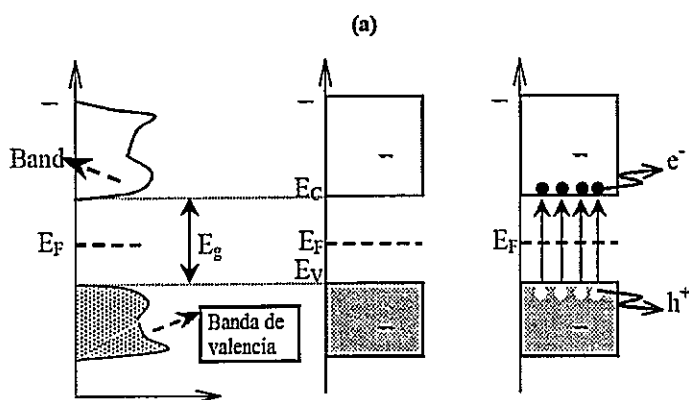
En este capítulo introductorio se revisan brevemente algunos aspectos relevantes para esta tesis sobre conceptos básicos la fotocatalisis mediada por semiconductores inorgánicos nanoestructurados, propiedades químicas, electrónicas y fotocatalíticas de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y nanocompósitos orgánico-inorgánicos. Así mismo se revisa el estado del arte en del comportamiento de fotocalizadores a base de heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO-Ac}$ .

### **I.1 Aspectos generales de los semiconductores con actividad fotocatalítica**

Lo semiconductores se caracterizan por poseer, en su estado fundamental y a temperatura absoluta nula ( $0^\circ \text{K}$ ), una configuración electrónica cuya frontera está constituida por dos bandas de niveles electrónicos permitidos. A saber, la denominada banda de valencia totalmente llena de electrones, seguida en la escala de energía por una banda con todos sus niveles desocupados. El espacio en energía entre esas bandas define la llamada banda prohibida o brecha electrónica ("*band gap*" en el idioma inglés) carente de niveles electrónicos, ilustrado en la Fig.1. Estos materiales conducen la corriente eléctrica (movimiento de electrones) sólo si se les excita proporcionándoles una energía — e.g. eléctrica (diferencia de potencial), térmica (temperatura), o luminosa ( $h\nu$ )— igual o superior al valor de su brecha electrónica. La corriente resultante es unidireccional (rectificadores de corriente). Por esta razón los semiconductores son ampliamente utilizados en áreas como la electrónica, la optoelectrónica y la fotovoltaica para aplicaciones como, por ejemplo, circuitos electrónicos lógicos, dispositivos electroluminiscentes como los LEDs, y celdas solares, respectivamente [18-20].



Mediante un proceso esencialmente similar, muchos semiconductores pueden actuar también como catalizadores de reacciones de fotoquímicas; esto es aprovechando la energía luminosa para producir cambios químicos. Por ejemplo, el uso de luz para inducir la degradación de contaminantes presentes en las aguas residuales [21,22].



**Figura 1.** Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (a) y a  $T \gg 0$  K. El grisado indica los estados ocupados por electrones.

En forma simple y sucinta el proceso fotocatalítico en un semiconductor se puede describir mediante el esquema presentado en la Fig. 2. Cuando un semiconductor se irradia con una luz de energía igual o mayor que su brecha de energía, un electrón de la banda de valencia se excita localizándose en la banda de conducción generándose, a nivel atómico, un par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ) al que asignándosele un carácter de partícula se le denomina "excitón". El electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia pueden recombinarse volviendo el sistema a su estado fundamental y liberando energía. Alternativamente el par  $e^-h^+$  asistido por campos eléctricos internos o externos, puede disociarse y, cada uno de sus componentes migrar separadamente hacia posiciones en la superficie del semiconductor espacialmente distintas. Así se generan sitios químicamente

activos potencialmente capaces de reaccionar con especies dadoras (D) oceptoras (A) adsorbidas en la superficie. Sitios que albergan un electrón definen centros reductores mientras los huecos definen centros oxidantes; esto es algo similar a lo que ocurre en la escala macroscópica con los electrodos de una celda electroquímica. Termodinámicamente la fuerza reductora y oxidante de esos sitios está determinado por el potencial químico del electrón y hueco respectivamente, aproximadamente coincidente con la energía absoluta de las respectivas bandas, de valencia y de conductividad del semiconductor. En el esquema ilustrado Fig. 3 se muestran los niveles energéticos característicos de los compuestos de interés para este trabajo ZnO y Cu<sub>2</sub>O en contacto con una solución acuosa a pH 1.

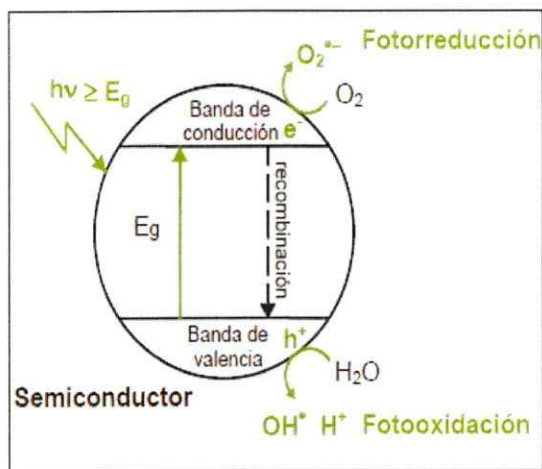
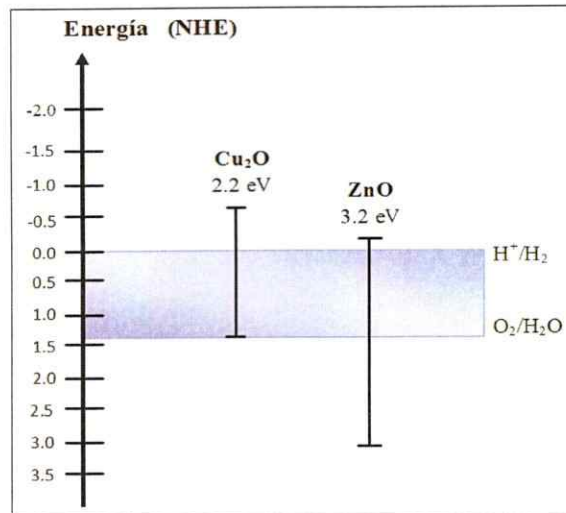


Figura 2. Esquema del comportamiento fotocatalítico de un semiconductor.



**Figura 3.** Posición energética de los semiconductores ZnO y  $Cu_2O$ , en contacto con una solución acuosa a pH 1, en electrón voltios (eV) respecto al electrodo normal de hidrogeno (NHE).

En los semiconductores de banda prohibida ancha, la posición de las bandas de conductividad y valencia en la escala absoluta son extremas, alta y baja respectivamente. Consiguientemente, el electrón fotogenerado tiene un fuerte poder reductor y el fotohueco un fuerte poder oxidante. Así, por ejemplo, en suspensiones acuosas del semiconductor abiertas al aire el fotoelectrón puede reaccionar exergónicamente con el oxígeno molecular adsorbido, para posteriormente producir el anión radical superóxido ( $\bullet O_2^-$ ). Por otro parte, los huecos fotoinducidos en la banda de valencia tienen la capacidad de oxidar fácilmente dadores electrónicos; por ejemplo, agua para generar radical hidroxilo  $\bullet OH$ . En general este tipo de semiconductores han demostrado ser particularmente apropiados para la mineralización de contaminantes orgánicos en medio acuoso mediante fotoxidación directa o mediada por radical hidroxilo.

La efectividad de una reacción fotocatalítica está esencialmente determinada por la cantidad de cargas fotoinducidas, electrones y huecos, disponibles para reaccionar con especies adsorbidas en la superficie de las partículas del fotocatalizador. Los principales factores que determinan esa eficiencia son la cantidad de luz absorbida y la dinámica de los portadores de carga en el semiconductor. Un ejemplo de la importancia del aspecto dinámico es el hecho que una vez generado el excitón, la existencia de portadores de carga en el sistema está determinada por la competencia cinética de los procesos de separación y recombinación de las cargas. La velocidad del proceso de migración de las cargas en la partícula, así como el de su transferencia al medio, también afecta en forma importante la actividad fotocatalítica. Tanto la existencia como la velocidad de migración de los portadores de carga dependen de la existencia y magnitud de campos eléctricos internos o externos. La creación de campos internos se puede optimizar, por ejemplo, mediante dopaje con elementos metálicos o no metálicos o también creando interfaces con otros semiconductores. La aplicación de campos eléctricos externos como diferencia de potencial o polarización en sistemas fotoelectroquímicos o potencial químico mediante cuplas redox. Respecto a la capacidad del sistema fotocatalítico para absorber energía lumínica, lo más importante es la congruencia entre la energía de la radiación disponible y la energía mínima necesaria para excitar el semiconductor determinada por su banda de energía prohibida. Como ya comentamos antes, este es un problema particularmente relevante en el caso de los semiconductores de banda ancha como el ZnO y TiO<sub>2</sub> que teniendo un "band gap" del orden de los ~3 eV absorben radiación centrada en la región del UV, limitando su uso con luz visible. Sólo un 5% de la luz solar puede ser aprovechada para excitar este tipo de semiconductores.

Las dos principales formas de aproximación a la remediación de ese problema son: la creación de niveles electrónicos ubicados energéticamente en la brecha de energía del semiconductor; por ejemplo, mediante dopaje con elementos metálicos o no metálicos (mencionado anteriormente). La segunda es el acoplamiento del semiconductor u otros que por presentar una brecha relativamente más estrecha absorban en la región del visible. Este segundo semiconductor debe además poseer una estructura de bandas que le permita, tras ser excitado, transferir carga (electrones y/o huecos) al semiconductor de banda ancha. Esto es cumplir una función similar a una antena.

Otra condición importante es lograr un sistema fotocatalítico eficiente es utilizar estrategias que permitan disminuir la distancia entre el lugar de generación del excitón y la superficie mediante disminución del tamaño del grano. De hecho, este tipo de aplicaciones de los semiconductores fue prácticamente posible sólo tras el advenimiento de la nanoquímica. El aumento de la eficiencia, asociado a tamaños de la partícula en la escala de los nanómetros principalmente, se debe por un lado a que al disminuir la distancia que deben cubrir las fotocargas para ser efectivas, también disminuye significativamente la probabilidad de recombinación. Por otro parte, cuando el tamaño de la partícula es comparable a la longitud de onda de De Broglie el excitón se encuentra probabilísticamente deslocalizado en toda la partícula.

## I.2 Materiales semiconductores nanoestructurados y efecto de cuantización por tamaño

El número de estudios científicos dirigido al diseño y preparación de materiales con nuevas arquitecturas moleculares y morfologías en escala de tamaño nanométrico se ha visto incrementado notablemente durante los últimos años. Esto, debido a un creciente interés por explorar propiedades de las partículas sólidas en esa escala de tamaño y establecer relaciones estructura-propiedad. El atributo más notable de un compuesto nanoparticulado— entendiéndolo como tal, todo aquél en el que al menos una de sus dimensiones es del orden de los nanómetros, (1 a 100 nm)— es la dependencia del tamaño que presentan muchas de sus propiedades químicas y físicas, las que consecuentemente difieren marcadamente de aquellas del sólido en volumen, “*bulk*”.

La energía y la reactividad de los átomos superficiales de los sólidos cristalinos, debido a la ocurrencia de enlaces no saturados, son considerablemente mayores que la de los átomos en el seno del material. El efecto de la energía superficial en las propiedades “intensivas” de los sólidos convencionales, de tamaño micrométrico o mayores del sólido es indetectable debido a la preponderancia de los átomos en el volumen respecto a los de la superficie. Sin embargo, en los sistemas nanocristalinos, donde el número de átomos en la superficie o límites de grano de las regiones cristalinas es comparable al número de átomos localizados en la red, el área superficial específica de la partícula influye en las propiedades físicas y químicas del material.

Desde el punto de vista físico cabe destacar la interacción de las nanopartículas con la radiación electromagnética. Cuando la longitud de la onda es del orden del tamaño de partícula ocurre el llamado efecto de cuantización por tamaño [23-24].

Este es un fenómeno netamente electrónico propio de la transición entre un sólido convencional y el correspondiente estado molecular que se refleja en la frontera electrónica del material. Debido al menor número de orbitales atómicos disponibles, las bandas de niveles moleculares monoeléctricos se van estrechando y, a la vez, la distancia en energía entre los niveles de una misma banda va aumentando. Esto es, una transición, la configuración electrónica de una configuración de niveles discretos, por ejemplo, desde las bandas BV y BC en sólido convencional hacia los HOMOs y LUMOs en un clúster de pocos átomos del mismo material semiconductor, respectivamente. Este fenómeno se puede a menudo detectar, por ejemplo, a través del espectro electrónico del semiconductor en el desplazamiento del canto de la banda de absorción hacia el azul (incremento de la brecha electrónica) del material y la aparición de estructura fina en el espectro. Otra manifestación importante de la reducción de tamaño de la partícula a la escala de los nanómetros es el comportamiento cuántico del excitón que ya mencionamos antes. Cuando la longitud de onda de De Broglie [25] del excitón se relaciona con el tamaño de la partícula asociada al electrón, la presencia del par de carga se encuentra distribuida en toda la partícula, favoreciendo la disponibilidad de cargas separadas sobre la superficie de la misma y así la eficiencia fotocatalítica del material.

### **I.3.- Nanocompósitos híbridos orgánico-inorgánicos**

Un nanocompósito híbrido orgánico-inorgánico es un compuesto bifásico donde las fases orgánica e inorgánica se encuentran unidas a escala nanométrica. En ellos, las interfaces juegan un papel preponderante logrando que las propiedades de los productos difieran de la simple suma de aquellas de los componentes. Esta forma de agregación, que se encuentra ampliamente representada en la naturaleza, por ejemplo, en la

biomineralización, se origina generalmente por un proceso de auto-ensamblaje en donde las superficies orgánicas pre-organizadas regulan la nucleación, crecimiento, morfología y orientación de cristales inorgánicos, a través del establecimiento de interacciones sutiles, tipo puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. Así, en estos procesos la estabilidad de los productos está determinada más por la cantidad de interacciones que por la fuerza individual de las mismas. Los compuestos híbridos orgánico-inorgánicos corresponden habitualmente a fases metaestables. Por ello las condiciones de preparación deben ser en general suaves, como las usuales en la denominada “química dulce”, que permitan acceder de manera fácil y versátil al diseño químico de materiales orgánico-inorgánicos. La fuerza motriz para la formación de estos compuestos proviene de la afinidad entre las fases, donde se conjugan conceptos como el reconocimiento molecular, el auto-ordenamiento y la co-organización.

La estructura, el grado de organización y las propiedades de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos dependen de la naturaleza química de sus componentes, así como del sinergismo entre los mismos. Un punto clave para el diseño de nuevos híbridos es la conexión entre la naturaleza de sus componentes, su extensión, y la accesibilidad a la interfase.

La modificación de la nanoarquitectura de partículas de un material dado requiere de estrategias de síntesis y condiciones de reacción selectas, que en lo posible lleven jerárquica y espontáneamente a la formación de las nanoestructuras diseñadas. Así es posible obtener, por ejemplo, nanopartículas de dimensionalidad, morfología, topografía, e incluso propiedades diferentes. Una aproximación especialmente interesante en la síntesis de especies nanoparticuladas es la utilización de plantillas; es decir, de moldes



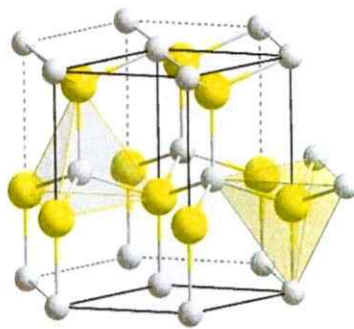
formados, por ejemplo, por metales o cerámicos mesoestructurados o por ordenamientos supramoleculares espontáneos de especies anfifílicas (surfactantes), que generan estructuras de diferentes formas sobre cuya superficie se autoconstruye la partícula [26].

Para los efectos de este trabajo son especialmente importantes los materiales híbridos orgánico-inorgánicos a base de semiconductores auto-ensamblado laminarmente, por ejemplo, a base de óxido de zinc [27]. Específicamente lo propuesto consistió en sintetizar nanocompósitos en forma de arreglos laminares híbridos, constituidos por capas orgánicas alternadas con capas del semiconductor [28].

#### **1.4 Óxido de Zinc (ZnO)**

Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son de tipo wurzita y blenda. En condiciones ambientales normales, la fase más estable es hexagonal tipo wurzita [29]. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno genera un enlace con un grado de ionicidad relativamente alto. Cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa como se ilustra en la Fig. 4. El óxido de zinc es un semiconductor con una banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de 3,2 eV, y se le clasifica como un semiconductor de *tipo-n* [30]. La estabilidad del excitón en este óxido es de 60 meV. En los últimos años, el ZnO ha generado un gran interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas [31], llegando a ser considerado en la actualidad un material optoelectrónico [32]. Las propiedades de este óxido son también muy promisorias para utilizarse en otras aplicaciones tecnológicas, entre ellas, sensores de gas. Por ejemplo, el ZnO con forma de nanobarra se ha empleado para construir un dispositivo electrónico que detecta la

presencia de ciertas moléculas de gas o de líquidos en la atmósfera ambiental, cuyas aplicaciones se utilizan comúnmente para el control medioambiental y aplicaciones industriales [33]. El ZnO nanoestructurado se ha utilizado también para aplicaciones fotovoltaicas [34], entre otras para mejorar el rendimiento en celdas solares [35].



**Figura 4.** Óxido de Zinc con estructura hexagonal wurtzita. Los átomos de Zn y O son representados por las esferas amarillas y blancas respectivamente.

El control de la morfología de las estructuras de ZnO, es generalmente importante para el uso del material. Entre las técnicas más utilizadas para la obtención de compósitos de óxido de zinc laminar se cuenta la transformación por calcinación de un precursor laminar de zinc [36-38], los métodos hidrotérmicos [39] y la utilización de surfactantes como directores de estructura [40-41]. Este último método de preparación ha sido efectivamente empleado por nuestro grupo de investigación en la síntesis de estructuras laminares de ZnO intercalados con surfactantes aniónicos [42].

Entre la variedad de procedimientos reportados, el método de precipitación-transformación resulta particularmente interesante por cuanto ha sido ya validado para

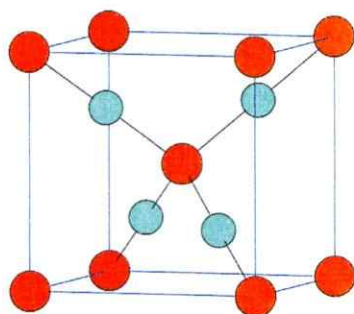
obtener de estructuras laminares de ZnO, usando surfactantes como directores de estructura en condiciones de síntesis suaves [43,44].

El método de precipitación como tal, se ha utilizado para la producción de óxido de zinc, partiendo de sulfato de zinc y carbonato de sodio, con temperaturas sobre los 400°C [45]. En el método de precipitación-transformación se utiliza como precursor el producto laminar hidrocincita ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ), generado en una primera etapa del proceso anterior, agregando surfactantes y regulando el pH con hidróxido de sodio. Así por ejemplo Pichon y col. [46] sugieren que la obtención de compósitos híbridos laminares es más probable cuando se utilizan surfactantes con una longitud de cadena hidrocarbonada entre los 10 y 18 carbonos. En línea con lo anterior, en esta investigación se utilizan 3 ácidos carboxílicos con diferentes largos de cadena como directores de estructura; ácido mirístico, palmítico y esteárico (C-14, C-16 y C-18, respectivamente).

## 1.5 Óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

El óxido de cobre se encuentra en la naturaleza en los minerales tenorita ( $\text{CuO}$ ) y cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). El óxido de cobre (I) cristaliza en el sistema cúbico y forma una red cúbica centrada en el cuerpo de átomos de oxígeno con los átomos de cobre insertados entre dos capas consecutivas de oxígeno, de tal manera que cada átomo oxígeno está rodeado por un tetraedro de átomos de cobre, como se observa en la Fig. 5. El óxido de cobre (I) es un semiconductor de *tipo-p* [47] con una banda de energía prohibida mediana [48] ( $E_g$ ) de 2,1 eV. La estabilidad del excitón 140 meV, es más alta que la del ZnO.

El óxido de cobre (I) se ha investigado principalmente debido que es un material prometedor para la generación de energía fotovoltaica [49]. Se caracteriza por su naturaleza química, baja toxicidad y la economía del material. Además, presenta un espectro amplio [50] en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos. En la actualidad es de gran interés el estudio de estos materiales debido a la fuerte necesidad de contar con fuentes de energías renovables y limpias [51], lo cual ha motivado la fabricación de materiales de bajo costo para dispositivos de energía solar. En este contexto se ha estudiado el  $\text{Cu}_2\text{O}$  buscando obtener sólidos con diferentes estructuras, morfologías, tamaños que permitan potenciar las propiedades fotocatalíticas y químicas del semiconductor.



**Figura 5.** Estructura cristalina del  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Los átomos de Cu y O son representados por las esferas celestes y rojas respectivamente.

En la literatura se reportan distintas investigaciones y métodos para la obtención de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Bhanage y colaboradores [52] obtienen partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocrystalino mediante irradiación de microondas de acetato de cobre disuelto en alcohol bencílico. En otras investigaciones, por ejemplo, Sisman y colaboradores [53], se describen sistemas que originan morfologías nano/microestructuras de óxido de cobre (I) en solución acuosa a temperatura de reacción bajas, utilizando ácido ascórbico como reductor y el tensioactivo catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente protector.

A base de diferentes metodologías informadas en literatura se realizó la preparación de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , utilizando  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  como precursor del metal en presencia de hidracina como co-ayudante a la reducción del cobre (II), ácido ascórbico como agente protector y etilenglicol como disolvente que sirvió tanto como controlador de tamaño, así como protector. Cabe destacar que nuestro método de síntesis se realizó bajo condiciones normales, lo que facilita el método de obtención de este producto.

## I.6 Heterounión Cu<sub>2</sub>O/ZnO

La heterounión de semiconductores se plantea como una estrategia para desarrollar fotocatalizadores eficientes bajo la luz visible para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua, con aplicaciones en celdas fotovoltaicas y dispositivos optoelectrónicos [54]. En general, las uniones *n-p* de semiconductores muestran una eficiencia mucho mayor en comparación con los dispositivos que constan de un solo semiconductor [55]. Entre los semiconductores, el TiO<sub>2</sub> ha sido el más ampliamente investigado en las reacciones de degradación de tintes y degradación de contaminantes orgánicos, incluyendo una variedad de estudios sobre la heterounión de Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> [56]. Actualmente, se considera que el ZnO nanoestructurado se puede convertir en un competidor directo del TiO<sub>2</sub>, debido a su alta actividad fotocatalítica, baja toxicidad, fácil disponibilidad y bajo costo de producción. Sin embargo, la heteroestructura de Cu<sub>2</sub>O/ZnO ha sido relativamente menos explorada en aplicaciones fotocatalíticas. Se han informado investigaciones sobre apilamiento de heteroestructura de Cu<sub>2</sub>O/ZnO [57], la formación de una heteroestructura de Cu<sub>2</sub>O/ZnO sobre un sustrato para la degradación de contaminantes orgánicos y dispositivos fotovoltaicos [58]. Ejemplo de esto último es la investigación reportada de Seo y colaboradores [59], quienes analizaron la alineación de bandas de la interfaz fisicoquímica en la heterounión Cu<sub>2</sub>O-ZnO para aclarar el mecanismo de la fotorrecorriente en la heterounión de la celda solar. Además, Fan y colaboradores [60], lograron la síntesis de la heterounión de Cu<sub>2</sub>O/ZnO, alineados verticalmente sobre sustratos de vidrio de óxido de estaño dopado con indio (ITO) usando un método hidrotérmico simple seguido por un proceso de electrodeposición. Observaron que existe un aumento en la degradación fotocatalítica bajo luz visible con la cantidad de Cu<sub>2</sub>O

electrodepositado sobre la superficie del ZnO. Por otra parte, Pal y colaboradores [61] realizaron el diseño, síntesis y caracterización de tres nanomateriales diferentes (Cu-ZnO, Cu-Cu<sub>2</sub>O-ZnO y Cu<sub>2</sub>O-ZnO), sintetizados de manera directa por tratamiento hidrotérmal, concluyendo que los productos Cu-Cu<sub>2</sub>O-ZnO presentaron una mayor actividad fotocatalítica, debido a la transferencia efectiva de portadores fotogenerados y a la presencia de un fuerte efecto de SPR (Resonancia plasmónica de superficie).

Si bien, se han informado investigaciones sobre heteroestructuras fotocatalítica Cu<sub>2</sub>O/ZnO, no existen reportes de una heteroestructura (Cu<sub>2</sub>O/ZnO-Ac) formada de Cu<sub>2</sub>O unida con nanocompuestos híbridos laminares de ZnO-Ac.

En general, la incorporación de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O en la estructura orgánica-inorgánica de ZnO provoca cambios sensibles en sus propiedades estructurales y electrónicas, llevando entre otros, a mejorar la actividad fotocatalítica de los compósitos [62]. En este trabajo demostramos que el uso de ZnO modificado con surfactantes orgánicos genera una estructura laminar que facilita la incorporación de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O, produciendo una heterounión que mejora sinérgicamente la actividad fotocatalítica respecto a ambos componentes. El análisis de los resultados de este estudio nos ha permitido además corroborar la actividad fotocatalítica bajo luz visible de los semiconductores de banda ancha intercalados con surfactantes orgánicos.

## INVESTIGACIÓN PROPUESTA

### 1.7 Hipótesis

La interfase formada al intercalar nanopartículas de óxido de cobre (I) en óxido de zinc laminarmente se comportará como una heterounión *p-n* generando un potencial interno que ayudará a la separación de carga en el proceso de fotoexcitación del  $\text{Cu}_2\text{O}$  aumentando la eficiencia fotocatalítica.

La eficiencia del sistema  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  depende de la transferencia de carga desde el óxido de cobre al de zinc. Se espera por tanto que la eficiencia del sistema pueda ser en alguna medida modulada por la forma de estabilizar las mono-láminas de zinc utilizadas en la unión.

### 1.8 Objetivo General

Contribuir al conocimiento fundamental, y mejor entendimiento, de la nanoquímica involucrada en el diseño y fabricación de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que, mediante una arquitectura de su superficie adecuada, presenten propiedades potencialmente aplicables para el desarrollo de sistemas fotocatalíticos a base de semiconductores de banda ancha como el  $\text{ZnO}$  en la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ .



## 1.9 Objetivos Específicos

1. Síntesis y caracterización de los nanocompuestos híbridos laminares de ZnO con ácidos carboxílicos de diferentes largos de cadena alifática (ácido mirístico, ácido palmítico y ácido esteárico).
- 2.- Síntesis, caracterización y propiedades de las nanopartículas de óxido de cobre a partir de la reducción de su precursor metálico en presencia de agentes protectores.
- 3.- Síntesis y caracterización de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a través del método hidrotermal con diferentes tiempos de reacción.
- 4.- Diseño, síntesis y caracterización de la unión de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con los nanocompuestos laminares híbridos de ZnO en diferentes proporciones.
- 5.- Estudio de la proporción en la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ , morfología de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y factores de influencia significativa en el proceso de fotocatalisis, tales como, adsorción del colorante, pH y tiempos de reacción.

## CAPITULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

### II.1 Materiales

Los reactivos empleados en este trabajo se muestran en la Tabla I; los cuales se adquirieron comercialmente y se usaron sin ningún proceso de purificación adicional.

**Tabla I.** Listado de Reactivos y solventes empleados

<i>Solvente o reactivo</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
<i>Sulfato de Zinc</i>	Merck	P. A
<i>Carbonato de Sodio</i>	Merck	P. A
<i>Ácido mirístico</i>	Sigma-Aldrich	99%
<i>Ácido palmítico</i>	Sigma-Aldrich	90%
<i>Ácido esteárico</i>	Sigma-Aldrich	95%
<i>Etanol</i>	Merck	P. A
<i>Acetona</i>	Merck	P. A
<i>Acetato de Cobre</i>	Merck	95%
<i>Ácido ascórbico</i>	Merck	98%
<i>Etilenglicol</i>	Merck	P. A
<i>Hidróxido de Sodio</i>	Merck	95%
<i>Azul de metileno</i>	Sigma-Aldrich	98%

## II.2 Métodos: Síntesis de Precursores

### II.2.1 Óxido de Zinc-Sin y de nanocompuestos laminares de ZnO-Ac carboxílicos.

El desarrollo de los nanocompuestos laminares de óxido de zinc con ácidos carboxílicos (AC), ZnO-Ac se realizó en nuestro laboratorio [63,64]. Los productos híbridos de ZnO se sinterizaron a base de ese conocimiento.

Para la preparación del Óxido de Zinc-Sin, se prepararon 3 soluciones acuosas 1 M de  $ZnSO_4$ ,  $Na_2CO_3$  y de NaOH respectivamente. A una alícuota de 10 ml de la solución de  $ZnSO_4$  se agregaron gota a gota 10 ml de  $Na_2CO_3$ ; se formó una suspensión de un precipitado blanco con un pH 5,8, la que se calentó y mantuvo bajo agitación constante durante 10 minutos a 70°C. Tras ello, se adicionó gota a gota 10 mL de NaOH en caliente, alcanzando la suspensión con un pH cercano a 11. Luego se mantuvo bajo agitación vigorosa, a la misma temperatura, durante otros 10 minutos. Se obtiene una suspensión de óxido de zinc, la que subsiguientemente se utilizó para las preparaciones de nanocomposito. Además, el producto lavado y secado de ZnO “*bulk*” se caracterizó mediante técnicas como *e.g.* Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).

### II.2.2 Nanocompuestos ZnO-Ac.

A la suspensión de ZnO-Sin recién preparada, se agregaron —en caliente (70°C) — 5 ml de una solución 0.4 M del correspondiente ácido carboxílico disuelto en una mezcla de agua-acetona (1:1). La mezcla de reacción se mantiene a 70°C bajo agitación durante 72 horas. Luego la suspensión resultante se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente. Se obtuvieron sólidos blancos que se recuperan por centrifugación, se lavaron con una mezcla agua-acetona (1:1 v/v) y se secaron a 60 °C durante 24 horas. Los producto lavados y secos, ZnO-Ac, se caracterizaron mediante técnicas como *e.g.* Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).

### II.2.3 Nanopartículas de óxido de cobre (I) en Solución (Cu<sub>2</sub>O-Sol)

La obtención de nanopartículas de óxido cuproso por reducción de cobre (II) por el método del poliol es conocida. Huang y colaboradores [65] informaron la síntesis de nanocintas de Cu<sub>2</sub>O protegidas con Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) calentando, a 130 °C, utilizando como disolvente dietilenglicol. A partir de esa idea se diseñó un nuevo procedimiento para la síntesis de Cu<sub>2</sub>O asistida por etilenglicol. Tras probar numerosas alternativas se logró la optimización de una ruta sencilla en la que, a diferencia de otras preparaciones, se trabajó en una solución no acuosa, atmosfera inerte a temperaturas en el rango 34-45°C. Utilizando acetato de cobre (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) como

precursor de los iones metálicos, ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) como estabilizante, hidracina ( $N_2H_4$ ) como co-ayudante a la reducción del cobre (II), y etilenglicol como disolvente y reductor se obtuvieron nanopartículas de  $Cu_2O$  con alta estabilidad química, debido principalmente al etilenglicol que actúo como disolvente y agente protector.

El ácido ascórbico se destaca como antioxidante por su capacidad para eliminar los radicales libres y las moléculas reactivas de oxígeno [66] para dar el radical semi-dehidroascorbato y ácido dehidroascórbico, como se observa en la Fig. 6.

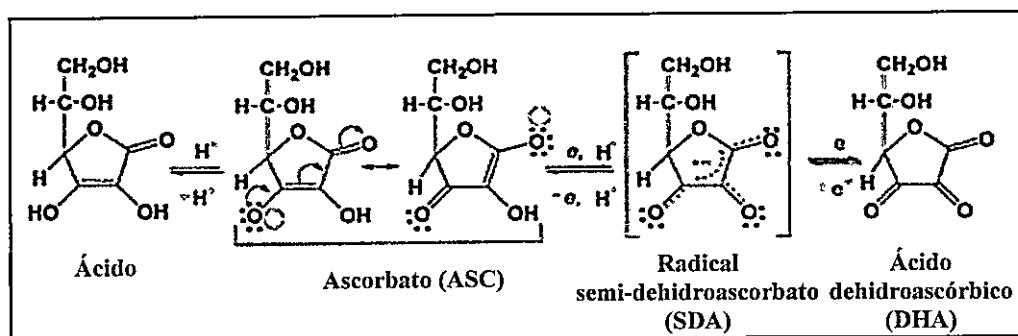


Figura 6. Estructura química del ácido ascórbico.

Típicamente, a 20 ml de etilenglicol en un matraz Erlenmeyer, se agregaron 0,38g del precursor metálico ( $Cu(CH_3COO)_2$ ) calentando a  $40^\circ C$  bajo agitación constante. A la solución resultante se adicionaron secuencialmente el agente protector y el agente reductor. La solución se agitó durante 60 minutos. Se obtuvo una suspensión amarilla mostaza, característico de la formación de nanopartículas de  $Cu_2O$ . El sólido se separó por centrifugación, lavándolo 3 veces con una solución agua-etanol (1:1 v/v). El producto se secó en estufa a  $60^\circ C$ , se guardó en frascos de vidrio ámbar para su caracterización mediante técnicas, e.g. Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia UV-Visible (UV-

Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS), Dispersión Dinámica de luz (DLS), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).

#### **II.2.4 Nanopartículas de óxido de cobre (I) por Tratamiento Hidrotermal (Cu<sub>2</sub>O-HT)**

Las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-Sol dispersas en una mezcla de 4,5 ml agua: etanol (1:1 v/v), se sometieron a tratamiento hidrotermal con diferentes tiempos de reacción. La concentración de los productos de cobre en la suspensión fue siempre aproximadamente 0,04 M y el pH del medio aprox. 7,5. Típicamente, se traspasaron 2,5 mL de la suspensión a una autoclave de acero inoxidable revestido interiormente con teflón, donde se calentó a 180°C durante 3, 5, 7 y 10 días a presión autogenerada. Los sólidos obtenidos se lavaron con una mezcla agua, alcohol (1:1 v/v), se secaron en estufa al aire a 45°C durante 14 h, y se guardaron en frascos de vidrio ámbar en condiciones normales de temperatura y presión para su caracterización, mediante técnicas, *e.g.* Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Dispersión Dinámica de luz (DLS), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM) para su posterior utilización.

## **II.2.5 Compósitos híbridos de óxidos de zinc con nanopartículas de óxido de cobre**

### **(I), Cu<sub>2</sub>O/ZnO-Ac**

Los nanocompósito ZnO-Ac con nanopartículas de óxido de cobre, Cu<sub>2</sub>O-Sol o Cu<sub>2</sub>O-HT en relaciones masa/masa 1:1, 1:2, 2:1, 1:10, 1:20, 1:150, 1:200, se prepararon mediante el procedimiento descrito aquí típicamente para el compósito Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P 1:10: a  $8,111 \times 10^{-4}$  mol (66 mg) del compósito laminar ZnO-P se adicionaron  $4,612 \times 10^{-5}$  mol (6,6 mg) de Cu<sub>2</sub>O-Sol en agua: etanol (1:1 v/v). La mezcla se mantuvo bajo agitación en oscuridad durante 24 h. El sólido separado por centrifugación se lavó con una solución de agua: etanol (1:1 v/v) y se secó en una estufa a 50°C. El producto se caracterizó mediante técnicas, *e.g.* Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Dispersión Dinámica de luz (DLS), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).

## **II.3 Caracterización de los sólidos obtenidos**

### **II.3.1 Difracción de rayos X**

Para la determinación de la estructura cristalina de los sólidos obtenidos se utilizó un difractómetro de rayos X de polvos Bruker D8 Advance (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056$  Å). La respuesta fue registrada a temperatura ambiente en un rango de 2-80°.

### II.3.2 Estimación de tamaño de partícula Debye-Scherrer

La estimación promedio de partículas se determinó mediante la ecuación de Debye-Scherrer. De acuerdo con esta ecuación, la difracción es una medida del tamaño medio de las partículas ( $D$ ) del material en la dimensión de la reflexión correspondiente, la cual es una medida del ordenamiento estructural de los compuestos y por lo tanto se puede relacionar con los tamaños de granos correspondientes a cada una de las reflexiones observadas. La ecuación de Scherrer relaciona ambos parámetros permitiendo así estimar el tamaño promedio de las partículas ( $D$ ) haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.0)$$

Donde,  $K$  es la constante de Debye-Scherrer, llamado también factor de forma, la cual puede tomar valores entre 0,8 y 1,  $\lambda$  es la longitud de onda de irradiación de rayos X,  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico de reflexión y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.



### **II.3.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

Los espectros FTIR en el rango de 3800-400  $\text{cm}^{-1}$  se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker modelo IFS25 utilizando pastillas de los sólidos en bromuro de potasio (KBr).

### **II.3.4 Análisis térmico (TG)**

El estudio del comportamiento térmico de los compósitos sintetizados se realizó mediante termogravimetría (TG), utilizando un equipo TGA/DSC de Mettler Toledo. Las mediciones se realizaron en los rangos 25-800°C en atmósfera de nitrógeno extra puro, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se utilizaron crisoles de alúmina con una capacidad máxima de 70  $\mu\text{L}$ .

### **II.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y EDS)**

Las muestras soportadas en un portamuestras de aluminio, y adheridas con una película conductora fueron recubiertas con una película de oro en un Magnetron Sputter Coater PELCO SC-6 a temperatura ambiente utilizando exposiciones 20 s con 25 mA de corriente, en atmósfera inerte. Las mismas se observaron en el microscopio electrónico de barrido JEOL JEM-1200 ex II, operando en el rango 15-30 kV controlado por su correspondiente software de fábrica. Se obtuvieron micrografías con diferentes aumentos,

donde se pudo observar la morfología y superficie de cada uno de los sólidos sintetizados. Paralelamente se realizó un microanálisis de las muestras mediante espectroscopia de dispersión de electrones (EDS).

### **II.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Para el análisis TEM, una pequeña cantidad de sólido se dispersó en 0,5 mL de etanol P.A. homogeneizándola en un baño con ultrasonido durante 2 minutos. Se adicionó una gota de la suspensión a una grilla de cobre recubierta con una película de carbón, dejando evaporar el solvente a temperatura ambiente. Las muestras se observaron en un microscopio de transmisión FEI Tecnai F20 HRTEM/STEM.

### **II.3.7 Reflectancia difusa y banda de energía prohibida**

Para la determinación de la banda de energía prohibida de los sólidos sintetizados, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu de doble haz, modelo 2450 PC, equipado con una esfera integradora. Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron en un rango de longitud de onda de 200-800 nm a temperatura ambiente, utilizando sulfato de bario como referencia, en un intervalo de 0,5 nm/s y una apertura de 5 nm. Los resultados obtenidos fueron convertidos usando la función Kubelka-Munk,  $F(R_{\infty})$  (ec. 1.1), donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia de la muestra. La función  $F(R_{\infty})$ , que en adelante llamaremos FKM, permite relacionar el coeficiente de absorción  $K$  con el coeficiente de difusión  $S$ , siendo un indicador de la capacidad de absorción de la luz de la muestra [67, 68,].

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(R_{\infty}-1)^2}{2R_{\infty}} \quad (1.1)$$

La brecha de energía óptica ( $E_g$ ) corresponde a la energía del borde de la banda de absorción a menor energía del espectro electrónico del material. Para un sólido  $E_g$  se puede calcular de la función FKM utilizando las gráficas de Tauc. En (1.2),  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia del fotón,  $\alpha$  el coeficiente de absorción,  $E_g$  la banda de energía prohibida,  $A$  una constante de proporcionalidad y  $n$  denota la naturaleza de la transición electrónica adoptando el valor  $1/2$  o  $2$  para un transición directa o indirecta respectivamente. Considerando que el coeficiente de absorción  $\alpha$  de Tauc (ec. 1.2) es proporcional a FKM y asumiendo que además que para el caso de los óxidos de zinc y óxido de cobre (I) la transición es directa y permitida ( $n = 1/2$ ) [69,70], el valor de  $E_g$  se puede estimar utilizando la relación (ec 1.2), esto es extrapolando la porción lineal de la gráfica de  $[F(R_{\infty})h\nu]^2 = 0 \cdot \nu$  vs  $h\nu$ .

$$(h\nu * \alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (1.2)$$

### **II.3.8 Dispersión dinámica de la luz**

Esta técnica fue utilizada para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O. Lo anterior fue realizado utilizando un equipo zetasizer NanoZS90 de Malvern.

### **II.3.9 Eficiencia de degradación v/s longitud de onda de irradiación**

El comportamiento de degradación fotocatalítica de los distintos materiales sintetizados fue estudiado a diferentes longitudes de onda de excitación, utilizando una lámpara de Xenon (Oriel modelo 6258) a una potencia de 250 Watts, acoplada a un monocromador de alta resolución (Oriel® CS260™). Las longitudes de onda estuvieron comprendidas entre  $300 \leq \lambda \leq 700$  nm, con intervalos de 50 nm.

## II.4 Propiedades fotocatalíticas

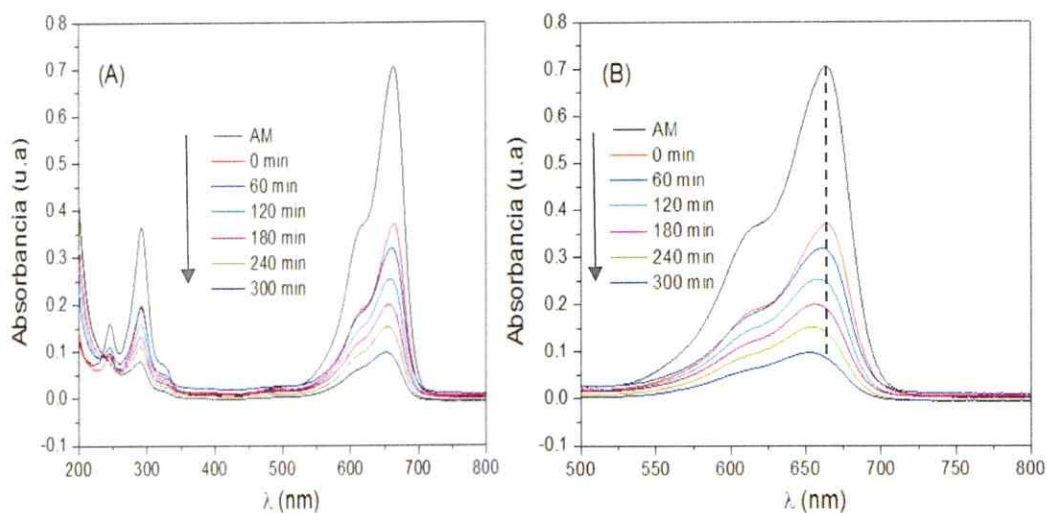
Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los compósitos se utilizaron 30 mL de una solución buffer a pH 7 de azul de metileno  $1 \cdot 10^{-5}$  M (AM). Se adicionó igual cantidad de masa (5,6 mg) para los nanocompósitos de óxidos de zinc, óxido de cobre (I) y compósitos de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  disueltos en 300  $\mu\text{L}$  de etanol.

La irradiación fue realizada con una lámpara de xenón de 300 W modelo 6258, que presentó una intensidad de luz incidente de  $1250 \text{ mW}/\text{m}^2$ , medida con un piranómetro. La distancia entre la lámpara y la suspensión fue de 16 cm. La concentración de AM para cada muestra fue determinada mediante espectrofotometría UV-Vis. Específicamente, se midió la intensidad de la máxima absorbancia correspondiente al pico de menor energía del espectro característico del azul de metileno a 664 nm. La eficiencia fotocatalítica de los productos se expresa como la variación del porcentaje de degradación con respecto al tiempo de irradiación. El porcentaje de degradación se calcula utilizando la siguiente relación:

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1.3)$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial del azul de metileno y  $C$  es la concentración del mismo después de la fotoirradiación.

En la Fig. 7 A y B se presentan los espectros de absorbancia obtenidos para las suspensiones de AM con ZnO-P, las que fueron expuestas a 5 horas de irradiación con luz Visible. En la Fig. 7 B se presenta un acercamiento de la zona entre 500 y 750 nm, utilizada para monitorear la variación en la absorbancia de la señal más intensa ubicada a 664 nm del espectro del azul de metileno con el tiempo de irradiación. Durante el periodo de irradiación, se observa la disminución progresiva en el pico de absorbancia y simultáneamente un desplazamiento hipsocrómico de la banda, que ha sido asociado al mecanismo de degradación de azul de metileno [71]. El desplazamiento hipsocrómico de la banda, se conoce como N-desmetilación del AM, la que fue observada por Mohammad y Morrison [71], entre otros autores [72,73], durante sus estudios utilizando irradiación de luz visible ( $\lambda > 520$  nm). La N-desmetilación de colorantes que contenían grupos alquilamina auxocromos desempeñaron un papel importante en la degradación fotocatalítica. El color de las soluciones de AM se volvió menos intenso (efecto hipocrómico) cuando todos o parte de los grupos auxocrómicos (metil o metilamina) se degradaron.



**Figura 7 .** Evolución en los espectros de absorción de AM con el tiempo de irradiación, utilizando ZnO-P como fotocatalizador

Una vez finalizado el proceso de degradación fotocatalítica, los sólidos fueron recuperados de la solución mediante precipitación, lavados 2 veces con agua destilada: etanol (1:1 v/v) y secados en una estufa a 60°C por 24 h. Posteriormente, una nueva solución de azul de metileno  $1 \cdot 10^{-5}$  M fue adicionada a los sólidos recuperados, probando la capacidad de reutilización de los compósitos híbridos de ZnO.

Con el objetivo de estudiar el mecanismo de degradación del colorante en solución acuosa, se repitieron los experimentos utilizando nanocompósitos de óxidos de zinc, óxido de cobre (I) y compósitos de Cu<sub>2</sub>O/ZnO con  $1,4 \times 10^{-4}$  M de 2-propanol, benzoquinona (BQ) y oxalato de amonio (AO).

Estos compuestos actúan como secuestradores (o *scavengers*) de las especies que son típicamente responsables de la degradación del colorante en solución.

Los procesos de degradación fotocatalítica pueden ser descritos por distintos modelos cinéticos. Para el caso de los nanocompuestos de ZnO-Ac, el análisis de las curvas de concentración versus el tiempo de irradiación muestra un comportamiento similar a lo observado para modelos de decaimiento que siguen la cinética de orden 0, es decir, sistemas en los cuales la velocidad de degradación no depende de la concentración de AM. En tal caso, la ecuación diferencial que describe la degradación del colorante sería:

$$\frac{-dC}{dt} = k_{ap} C^0 \quad (1.4)$$

Donde  $C$  es la concentración de azul de metileno,  $t$  es el tiempo de reacción y  $K_{ap}$  es la constante de velocidad aparente. Si la ecuación anterior se integra entre los límites  $C_0$  y  $C_t$ , que corresponden las concentraciones de colorante inicial a un tiempo  $t$ , se obtiene la siguiente relación:

$$C_t / C_0 = -k_{ap} t \quad (1.5)$$

A partir de la ecuación 1.5 es posible estimar la constante de velocidad aparente, que corresponde a la pendiente de la curva. Los valores de los parámetros obtenidos para la constante de velocidad y el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) se consignan en tablas para los nanocompuestos de ZnO.



Para el caso particular de la degradación del azul de metileno en presencia de los compósitos de Cu<sub>2</sub>O-HT/ZnO-P 1:10, se puede afirmar que las gráficas presentadas exhiben una tendencia similar a la observada en procesos que siguen una cinética de primer orden, es decir, aquellas reacciones en donde la velocidad es dependiente de la concentración del azul de metileno, que puede ser descrita a partir de la siguiente relación [74,75]:

$$\frac{-dC}{dt} = k_{ap} C \quad (1.6)$$

Donde C es la concentración de AM, t es el tiempo de reacción y K<sub>ap</sub> es la constante de velocidad aparente. Si esta ecuación se integra entre los límites C<sub>0</sub> y C<sub>t</sub>, que corresponden las concentraciones del colorante inicial y aquella obtenida a un tiempo t, se obtiene:

$$-\ln(C_t/C_0) = k_{ap} t \quad (1.7)$$

La Ec. 1.7 es lineal, por lo que se puede estimar la constante de velocidad aparente a partir del cálculo de la pendiente de la curva antes mencionada. Se muestran las gráficas de  $-\ln(C_t/C_0)$  en el tiempo de irradiación. Se observa que para todos los compósitos de Cu<sub>2</sub>O-HT/ZnO-P 1:10 los valores (r<sup>2</sup>) fueron cercanos a la unidad, por lo que se concluye que el proceso de degradación fotocatalítica del azul de metileno en presencia de los compósitos de Cu<sub>2</sub>O-HT/ZnO-P 1:10 pueden ser descrito a partir de la cinética de primer orden.

## CAPITULO III: RESULTADOS

### III.1 Caracterización de los compósitos Cu<sub>2</sub>O/ZnO-Ac y sus precursores

#### III.1.1 COMPÓSITOS DE ÓXIDOS DE ZINC

En esta sección se describe la caracterización de los compósitos orgánicos-inorgánicos de óxidos de zinc con ácidos carboxílicos utilizados en este trabajo. Los productos fueron obtenidos utilizando el método de precipitación-transformación descrito previamente e incorporando ácidos carboxílicos con distintos largos de cadena hidrocarbonada durante el proceso de formación de los sólidos.

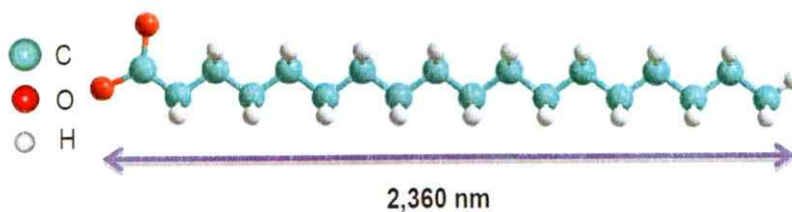
#### III.1.2 Difracción de rayos X

En la Fig.9 se ilustran patrones de DRX típicos de los nanocompósito de óxido de zinc con ácidos carboxílicos utilizados en este trabajo: Óxido de Zn/ácido mirístico (ZnO-M), Óxido de Zn/ácido palmítico (ZnO-P) y Óxido de Zn/ácido esteárico (ZnO-E). Los patrones de difracción de los nanocompósito ZnO-Ac muestran reflexiones a bajo ángulo de los planos (00l) características de fases laminares. Se observan distancias interplanares  $d_{00l}$  consecutivas y equidistantes, hasta el séptimo orden, que indican la formación de fases altamente ordenadas. El espaciamiento entre las láminas, —calculado considerando la primera reflexión (001) en cada difractograma — que es característico para cada producto, correlaciona con el largo de la cadena hidrocarbonada en los mismos (Tabla II).

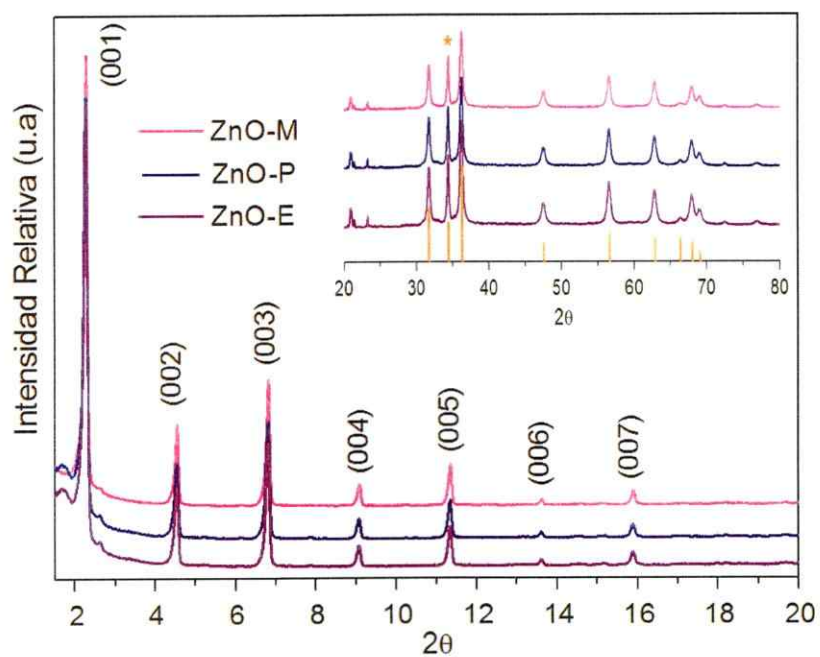
Esto demostraría que el ácido carboxílico se encuentra incorporado como un elemento estructural del producto.

En la zona de los difractogramas a alto ángulo (inserto de la Fig. 9) se observa la presencia de señales agudas características del óxido de zinc. El difractograma del ZnO-Sin original (Fig. A1 del apéndice A) puede ser indexado completamente como óxido de zinc hexagonal tipo wurtzita (según JCPDS 89-1397). Sin embargo, para los nanocompósito laminares de este tipo, se espera que las reflexiones ( $hkl$ ) a alto ángulo sean anchas y de baja intensidad, o bien inexistentes, debido a que el grado de ordenamiento de las láminas a lo largo del eje mayor es normalmente muy bajo [76]. Por ello, la detección de reflexiones propias del ZnO agudas sugiere que los productos corresponderían a una fase laminar mayoritaria impurificada por óxido prístino. Dado que la reflexión en la zona de alto ángulo a  $2\theta = 34,4^\circ$  (marcada con un asterisco), correspondiente a los planos (002) de la wurzita, es más intensa que aquella de la referencia, ello sugiere que el ZnO formado en estas reacciones crecería preferencialmente a lo largo del eje [001], en concordancia con lo reportado en la literatura [77,78].

El grosor medio de las partículas de nanocompósito se estimó mediante la ecuación de Debye-Scherrer utilizando las reflexiones (001). De acuerdo a ello, el nanocompósito de ZnO-P tiene un grosor de partícula promedio de 84 nm, lo que correspondería aproximadamente a 21,6 láminas por partícula.



**Figura 8.** Estimación de la longitud del anión estearato realizada por el programa Chemdraw.



**Figura 9.** Patrones de difracción de rayos X de los óxidos de zinc con ácidos carboxílicos. En el recuadro se muestra la zona a alto ángulo de los difractogramas ampliada en un factor de 10.

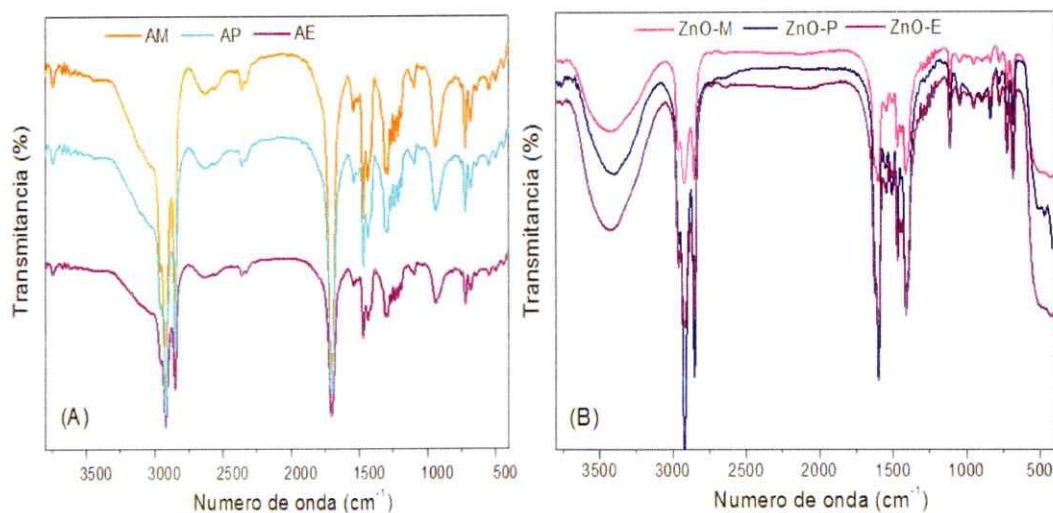
**Tabla II.** Distancias interlaminares estimadas para los compósitos de óxidos de zinc sintetizados y las longitudes de iones carboxilatos utilizados.

<i>Compósito</i>	<i>FM Surfactante</i>	$2\theta$	$d_{001}(nm)$	<i>Longitud Total R-COO<sup>-</sup> (nm)</i>
<b>ZnO-M</b>	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	2,309	3,379	1,860
<b>ZnO-P</b>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2,036	3,889	2,110
<b>ZnO-E</b>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1,855	4,399	2,360

### III.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR)

La incorporación de las moléculas orgánicas en los nanocompósito se corroboró comparando sus espectros FTIR con los de sus componentes correspondientes en el rango 3800-400 cm<sup>-1</sup>.

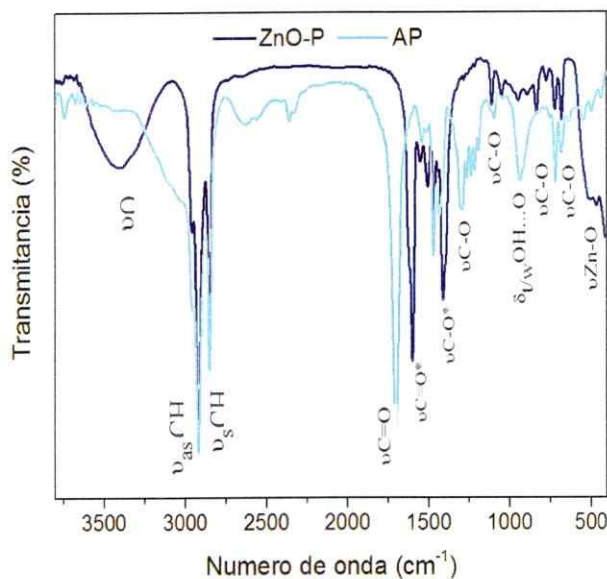
En la Fig.10 se observa que las frecuencias vibracionales que aparecen en los espectros FT-IR para las 3 muestras en estudio son similares. Un ejemplo típico de los mismos se ilustra en la Fig. 11, donde se compara el espectro del ácido palmítico con el nanocompósito ZnO-P. En la misma figura se consignan las asignaciones de las bandas vibracionales más importantes. Las asignaciones de todas las bandas y su respectivo surfactante se presentan en el anexo (tabla A 1).



**Figura 10.** Espectros FTIR de (A) ácidos carboxílicos y (B) compósitos de óxido de zinc obtenidos con ácidos carboxílicos

La Fig.11 muestra una banda de absorción ancha en el rango  $3660$  y  $3150\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento de grupos O-H, atribuible a la presencia de moléculas de agua de hidratación [79,80]. Las bandas correspondientes a las vibraciones antisimétricas y simétricas de los grupos  $\text{CH}_2$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  y  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ) que se observan a  $2958$  y  $2834\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, en los nanocompósitos laminares, no muestran diferencias significativas respecto a aquellas en sus respectivos agentes directores de estructura. Sin embargo, no ocurre lo mismo para las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo carboxílico C-O,  $\nu\text{C}=\text{O}$  y  $\nu\text{C}-\text{O}$  que en el ácido libre se observan centrada a  $1701\text{ cm}^{-1}$ , y centradas a  $1295$  y  $1102\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En cambio, en los nanocompósitos laminares, esas bandas no se observan.

En reemplazo de ellas se detectan dos nuevas bandas, centradas a 1598 y 1104  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a la vibración del estiramiento antisimétrico y simétrico del grupo carboxilato ( $\text{R-COO}^-$ ) respectivamente. Lo anterior indica que en el nanocompuesto de óxido de zinc se generaría un enlace directo entre el grupo carboxílico los átomos de zinc de la estructura inorgánica. La banda ancha observada a 457  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace Zn-O, corroboraría la presencia de óxido de zinc en el nanocompuesto [81]



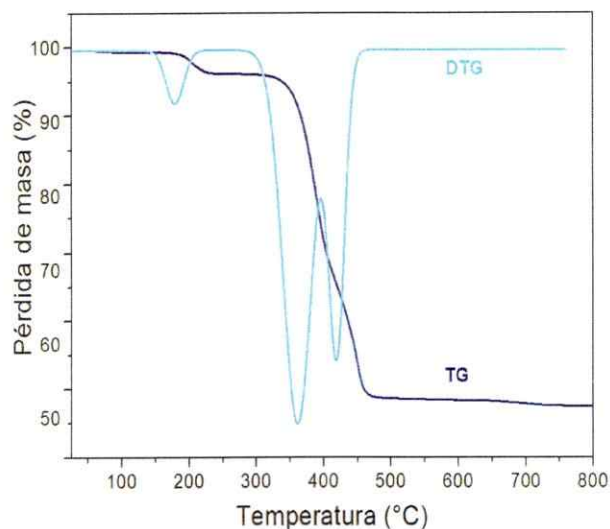
**Figura 11.** Espectros FT-IR para el compuesto de óxido de zinc laminar con ácido palmítico y su comparación con el surfactante comercial (AP).

### III.1.4 Análisis térmico (TGA)

Con el fin de corroborar la composición de los nanocompuestos ZnO-Ac utilizados en este trabajo, se realizaron estudios termogravimétricos (TGA) de los productos. En la Fig.12 se muestra el termograma para el ZnO-ácido palmítico (ZnO-P), como ejemplo típico del perfil termogravimétrico que presentan estos productos.

En el perfil térmico del nanocompuestos de ZnO-P se observan dos hechos importantes. La pérdida del material orgánico en el intervalo de temperatura 100-250°C aproximadamente 7% que se atribuye a la descomposición de iones carbonatos residuales del proceso de síntesis o atribuible a la descomposición de moléculas de agua de hidratación [64] Posteriormente se observa dos pérdidas de masa consecutivas en el rango de 330-450 °C que suman alrededor del 40%, este valor se puede asociar a la descomposición del surfactante con dos diferente grado de fijación a la matriz inorgánica, en un proceso posiblemente mediado por cambios estructurales en el espacio interlaminar [64]. Restando 53% que correspondería al contenido del componente inorgánico del nanocompuesto.





**Figura 12.** Curvas termogravimétricas de TGA/DTGA para el compósitos de óxido de zinc obtenidos con adición de ácido palmítico.

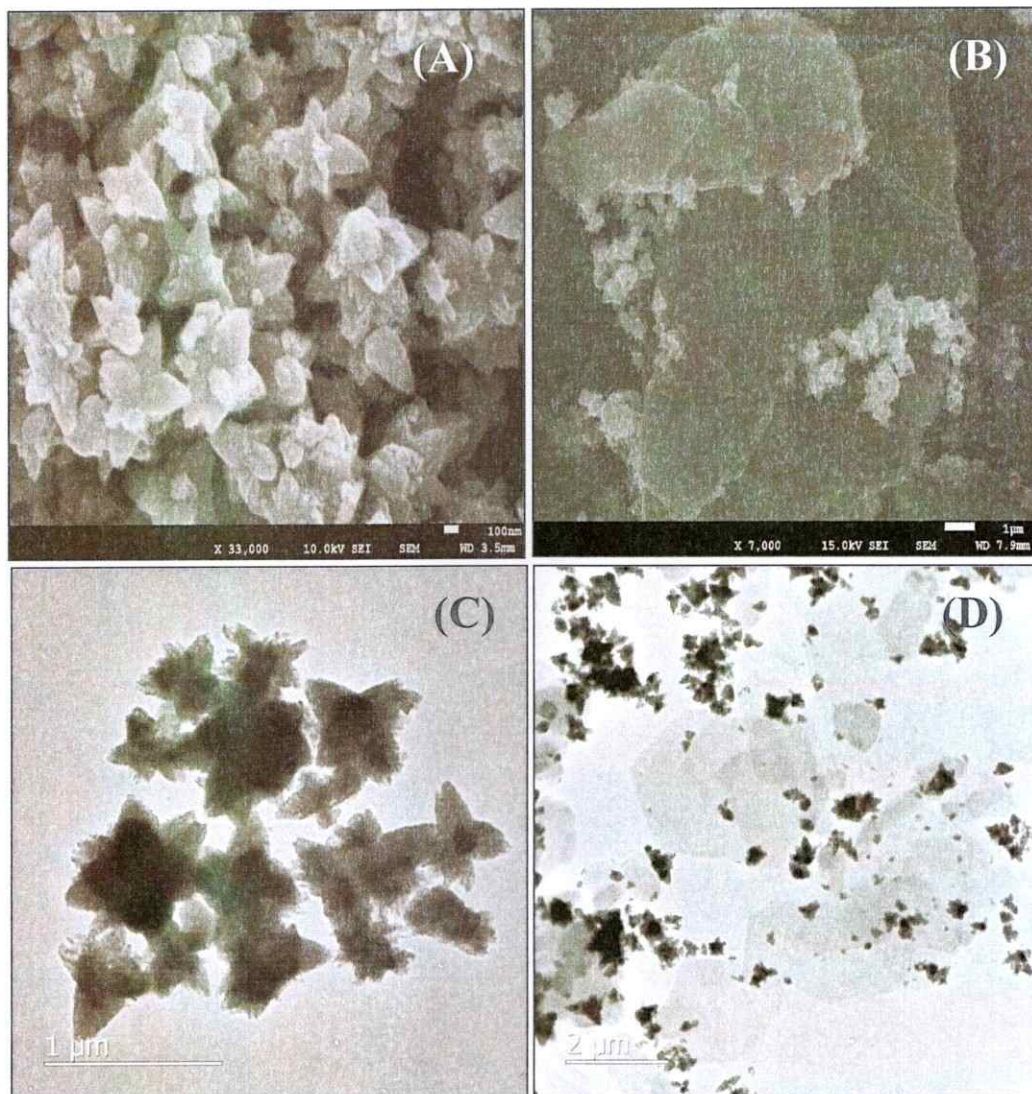
### III.1.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

La morfología de los productos se investigó mediante microscopia electrónica. En la Fig. 13 A se muestra una imagen SEM del ZnO-Sin. Se forman partículas puntiagudas de tamaño nanométrico (cercano a 100 nm) que se encuentran homogéneamente formando arreglos de nanoflores. En la Fig. 13 B se ilustran imágenes SEM de los nanocompósitos de óxidos de zinc con ácido carboxílico sintetizados (ácido palmítico). En la imagen se observa la presencia de láminas superpuesta aleatoriamente en conjunto con pequeños agregados en forma de nanoflores, similares a los observados para la muestra obtenida en ausencia de surfactantes (Fig 13.A). Lo anterior confirma la co-existencia de dos tipos de

estructuras de ZnO, en línea con lo sugerido a base del análisis de los difractogramas de los productos descrito en la sección anterior.

Esto es, una fase laminar mayoritaria y otra ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita correspondiente a los arreglos de nanoflores.

Similares resultados morfológicos se obtuvieron utilizando microscopía electrónica de transmisión, Fig.13 (C y D). Se observan claramente la presencia de láminas de 2,5 y 3  $\mu\text{m}$  de longitud, confirmandose la naturaleza laminar del componente mayoritario. En todas las muestras de los nanocompósito se observa además la formación de pequeños agregados tipo prisma, que crecen principalmente en los bordes de las láminas. Estas formaciones minoritarias, con tamaños entre 250-300 nm parecen encontrarse formadas por varios cristales agregados en distintas direcciones formando arreglos tipo flores, similares a las del ZnO reportado previamente por Zhang y colaboradores [82]. Adicionalmente, se determinó cualitativamente la composición del nanocompósito mediante espectroscopia de dispersión de electrones (EDS). Un resultado típico de estas mediciones se ilustra en la Fig. 14. En todos los casos se comprobó positivamente la presencia de zinc, oxígeno y carbono.



**Figura 13.** Imágenes SEM (A y B) e imágenes TEM (C y D) para los compósitos de óxidos de zinc sin incorporación surfactantes (A y C) con ácido palmítico (B y D).

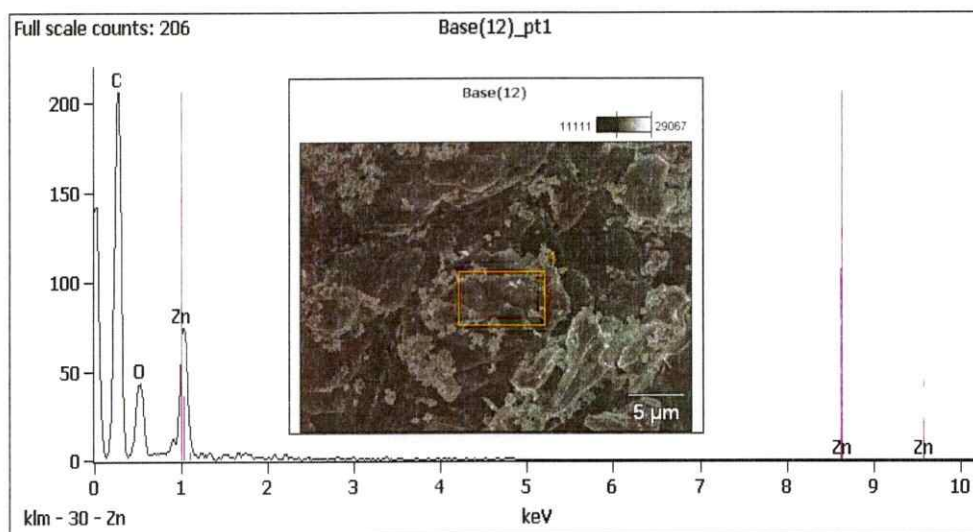
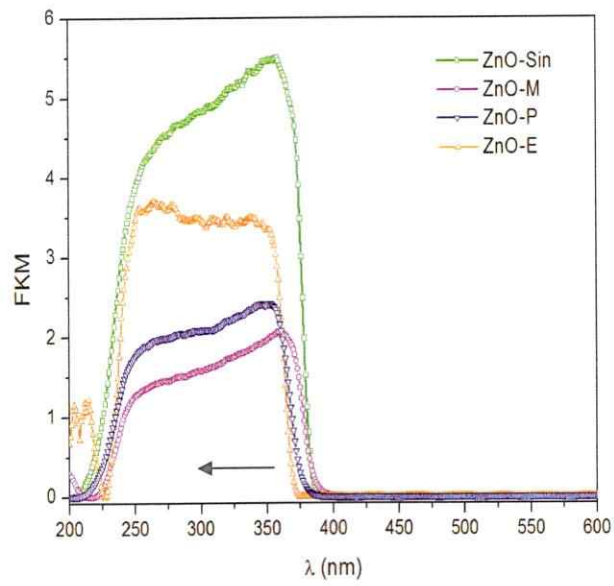


Figura 14. Espectro EDS para el compuesto ZnO-P. En el recuadro se indica la zona en la que se realizó el análisis.

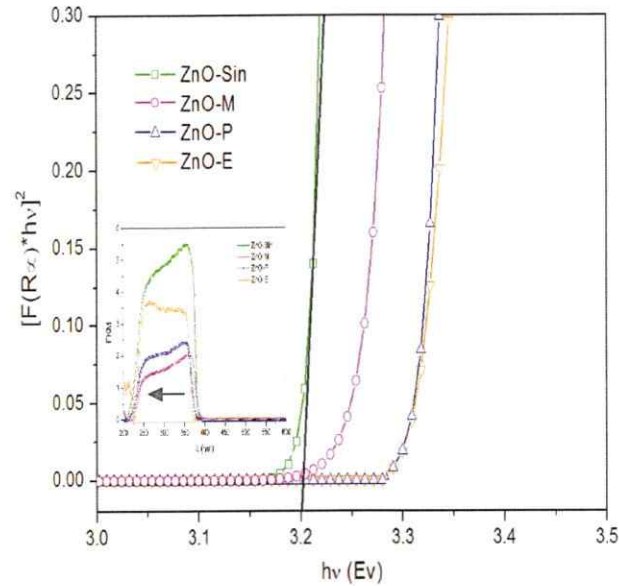
### III.1.6 Propiedades Ópticas

En la Fig. 15 se comparan los espectros de absorción, obtenidos por reflectancia difusa (transformación de Kubelka-Munk, sección II.3.7) en el rango de 200 a 600 nm, de los nanocompuestos ZnO-Ac con aquél del ZnO-Sin. Se observa que la formación de los nanocompuestos conlleva un leve desplazamiento del canto de absorción hacia mayor energía.

A base de los espectros de la Fig. 15, se calculó la brecha de energía ( $E_g$ ) del ZnO-Sin y de los nanocompuestos ZnO-Ac utilizando el método de Tauc, Fig. 16 (sección II.3.7). Los valores obtenidos se consignan en la tabla III. Aunque los valores  $E_g$  de los nanocompuesto no son muy diferentes al del ZnO prístino (3,20 eV), se observa consistentemente un aumento que crece con el largo de la cadena del surfactante (3,25, 3,29 y 3,30 eV). Este es un fenómeno que ocurre típicamente en la escala nanométrica conocido como "*Efecto de Confinamiento Cuántico*" [83]. El aumento de la brecha de energía se produciría en este caso por la reducción de la dimensionalidad del semiconductor, al pasar desde una partícula tridimensional a una bidimensional.



**Figura 15.** Reflectancia difusa de las muestras de óxidos de zinc con y sin ácidos carboxílicos (después de la transformación de Kubelka-Munk).



**Figura 16.** Curvas de Tauc de los compósitos óxidos de zinc y estimación de la banda de energía prohibida.



**Tabla III.** Brechas de energía prohibida ( $E_g$ ) para ZnO obtenidas a partir de la Fig. 11

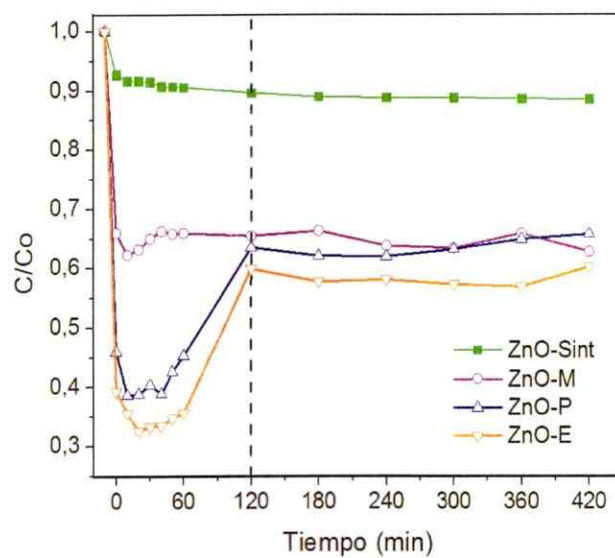
<i>Óxidos de Zinc (ZnO)</i>	
<i>Compuesto</i>	<i><math>E_g \pm 0,001</math> (eV)</i>
<i>ZnO Sintetizado</i>	3,20
<i>ZnO-M</i>	3,25
<i>ZnO-P</i>	3,29
<i>ZnO-E</i>	3,30

### III.1.7 Propiedades Fotocatalíticas

En esta sección se describen las propiedades fotocatalíticas de los nanocompuestos ZnO-Ac utilizados en esta tesis. Como reacción modelo se utilizó la fotodecoloración de azul de metileno (AM) por luz visible siguiendo los procedimientos descritos en la sección II.4.

En estudios precedentes a esta tesis [64] se observó que los nanocompuestos ZnO-Ac tienen una gran tendencia a adsorber colorantes orgánicos que dificultan el estudio de su actividad fotocatalítica. En consideración a ello, en este trabajo se puso especial atención en ese fenómeno de manera de evitar al máximo su interferencia en la evaluación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores en estudio. Específicamente, se estudió el proceso de absorción en lo referente al tiempo necesario para alcanzar un equilibrio térmico en ausencia de luz y, al efecto del pH de medio en el mismo.

En la Fig. 17 se compara la evolución del proceso de adsorción en oscuridad del AM en los nanocompuestos ZnO-Ac con aquél en el ZnO-Sin. En los nanocompuestos se observa una fuerte adsorción en los primeros 60 minutos, la que sin embargo se revierte parcialmente, alcanzando el equilibrio alrededor de los 120 minutos. Ello indica un mecanismo de adsorción complejo posiblemente asociado a proceso de acomodación del colorante en la matriz orgánico-inorgánica. Se observa claramente que la mayor adsorción en los ZnO-Ac se debe a la presencia de su componente orgánico, la que crece con el largo de la cadena del surfactante (E>P>M).



**Figura 17.** Variación en la concentración de azul de metileno al adicionar los compósitos de óxidos de zinc laminares en oscuridad.



Considerando lo anterior, los experimentos de degradación fotocatalítica de AM asistida por los nanocompuestos bajo luz visible ilustrados en la Fig. 18, se realizaron con muestras en equilibrio térmico con el colorante; esto es, tras un periodo de 120 min en oscuridad. Para efectos de comparación, en la misma figura se incluyen resultados observados utilizando óxido de zinc comercial, ampliamente utilizado como fotocatalizador.

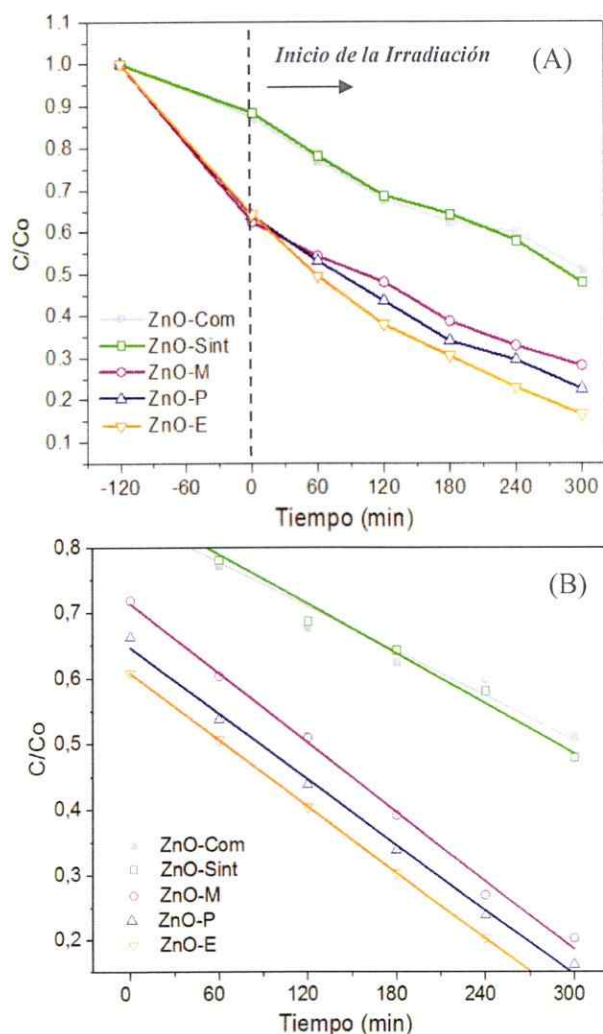


Figura 18. (A) Actividad fotocatalítica de los compósitos de óxidos de zinc y (B) cinética de la degradación de AM bajo irradiación con luz Visible.

**Tabla IV.** Constantes de velocidad y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las gráficas mostradas en la Fig.18 B.

	<i>ZnO-Com</i>	<i>ZnO-Sint</i>	<i>ZnO-M</i>	<i>ZnO-P</i>	<i>ZnO-E</i>
(-) k (M·min <sup>-1</sup> )	1,1x10 <sup>-3</sup>	1,2x10 <sup>-3</sup>	1,7x10 <sup>-3</sup>	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,7x10 <sup>-3</sup>
r <sup>2</sup>	0.9588	0.9820	0.9946	0.9946	0.9999

La tabla IV muestra el análisis de las curvas de concentración versus el tiempo de irradiación muestran un comportamiento similar a lo observado para modelos de decaimiento que siguen la cinética de orden 0, es decir, sistemas en los cuales la velocidad de degradación no depende de la concentración de AM.

Este tipo de modelos es observado normalmente cuando la superficie del fotocatalizador se encuentra saturada con el colorante, por lo que la velocidad de degradación se mantiene relativamente constante [84], dependiendo solo de la generación de cargas fotoinducidas en el catalizador.

La constante de velocidad estimada para la degradación de AM en presencia del ZnO preparado sin surfactantes (ZnO-Sin) es menor que la de los compósitos modificados, lo que sugiere que la modificación estructural y la sinergia de la componente orgánica e inorgánica cumplen un rol fundamental en el incremento de la eficiencia fotocatalítica del semiconductor. La formación de laminas de óxidos de zinc con agregados de ZnO wurtzita depositados en la superficie de las láminas de compósito, permite una mayor dispersión de las estructuras tipo flores con lo que se produce una mayor cantidad de sitios

activos disponibles para los procesos fotocatalíticos, obteniéndose como resultados materiales más eficientes.

Considerando que las propiedades de los nanocompuestos ZnO-Ac son en general similares, para estos estudios se seleccionó el nanocompuesto óxido de zinc con ácido palmítico (ZnO-P) que presenta un número de átomos de carbono (C-16) intermedio entre los estudiados con (C-14) y (C-18). Se observa que en todos los casos el proceso de degradación fotocatalítica del azul de metileno puede ser descrito por la cinética de orden 0. Para comprobar que el fenómeno de degradación fotocatalítica es independiente de la concentración de colorante, se realizó un experimento empleando una concentración de colorante de  $2 \times 10^{-5}$  M que corresponde al doble de la concentración utilizada en los experimentos anteriores ( $1 \times 10^{-5}$  M). La degradación del colorante con estas concentraciones se presenta en la Fig. 19 A. El caso de la concentración  $2 \times 10^{-5}$  M del colorante, presenta un porcentaje estimado de AM en solución luego del proceso de estabilización en oscuridad de 45% y la constante de velocidad de degradación es de  $1,030 \times 10^{-3}$ . Para la concentración de AM  $1 \times 10^{-5}$  M presenta un porcentaje estimado de 79% y la constante de velocidad de degradación es de  $1,420 \times 10^{-3}$ . En la Fig. 19 B se muestran los valores de los parámetros obtenidos para la constante de velocidad y el coeficiente de correlación se consignan en la tabla V. En todos los casos se observa que el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) es cercano a la unidad, lo que indica que efectivamente el proceso de degradación fotocatalítica, mediado por los óxidos de zinc sintetizados, puede ser descrito por la cinética de orden 0, es decir la velocidad de degradación no depende de la concentración del colorante utilizado. Lo anterior indica que, a pesar de

utilizar una concentración de colorante mayor o menor, la velocidad de degradación se mantiene dentro del mismo orden, lo que corrobora la idea planteada previamente.

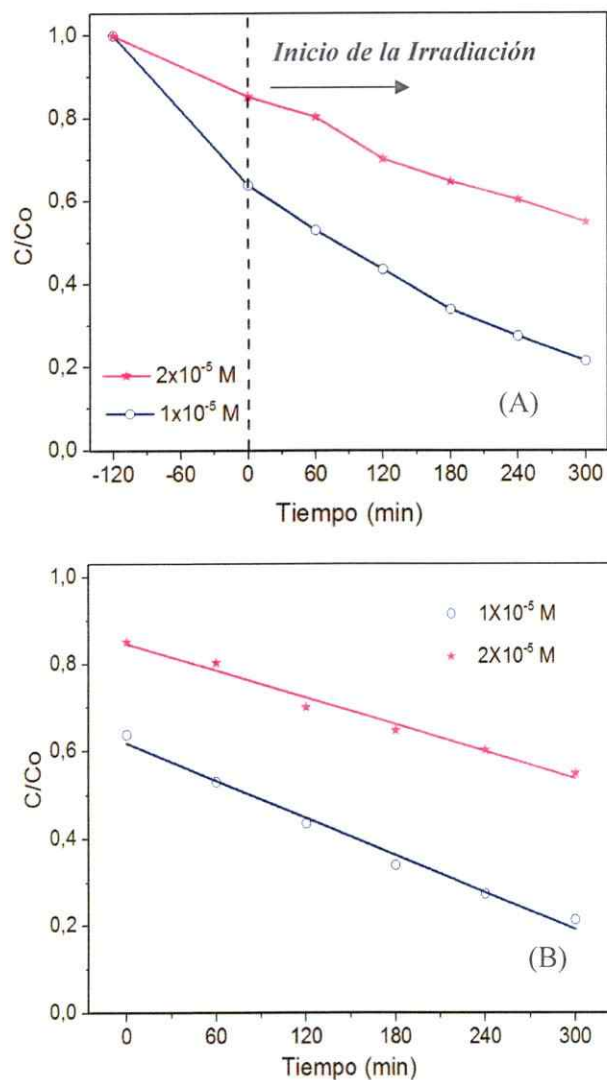
**Tabla V.** Dependencia de las constantes de velocidad y coeficientes de correlación de la concentración de colorante utilizando ZnO-P como fotocatalizador (Fig.19 B).

	$2 \times 10^{-5} M$	$1 \times 10^{-5} M$
$(-)\ k (M \cdot \text{min}^{-1})$	$1,030 \times 10^{-3}$	$1,420 \times 10^{-3}$
$r^2$	0,97855	0,9845

Por otra parte, es importante, tanto desde un punto de vista mecánico como desde una aplicación, estudiar la dependencia de la velocidad de reacción fotocatalítica sobre la concentración del sustrato. Se observa generalmente que la tasa de degradación es menor con el aumento de la concentración del colorante [85, 86], tal como es observado en la Fig. 19 A.

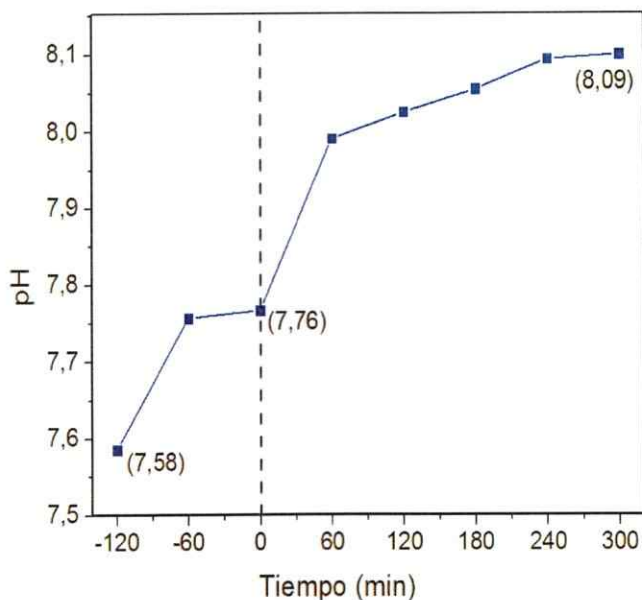
Se presume que cuando la concentración del colorante es muy grande o la concentración de los sitios activos es relativamente baja, se produce la saturación de los mismos, dando origen a un proceso de orden cero, en que la velocidad depende sólo del tiempo, debido a que las altas concentraciones del colorante reduce la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  en la superficie del catalizador ya que los sitios activos están cubiertos por los iones de colorante, reduciendo la eficiencia de la reacción catalítica debido a que las concentraciones de  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{O}_2^{\bullet-}$  disminuyen [87-93].

Por lo tanto, se concluye que a medida que la concentración inicial del colorante aumenta, deberá aumentar la superficie del catalizador necesaria para que la degradación fotocatalítica sea favorable [94].



**Figura 19.** (A) Comparación de la degradación fotocatalítica del azul de metileno con concentración de  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  y  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  en presencia de 5,7 mg de ZnO-P y (B) Cinética de la degradación de AM bajo irradiación con luz Visible.

Para comprender los fenómenos que ocurren en el proceso de irradiación, se procedió a monitorear el pH en condiciones de oscuridad e irradiación para una solución de AM con adición de ZnO-P. Los resultados de estos experimentos se presentan en la Fig. 20. En esta gráfica se observa que el sistema en oscuridad mantiene su pH constante a 7,58, a diferencia del procedimiento con irradiación de luz visible que presenta un incremento en su pH de 8,09 a 300 min. Lo anterior se podría interpretar que existe una relación directa entre el pH e irradiación del sistema, provocando una mayor adsorción de AM por parte del fotocatalizador. La adsorción del colorante es mínima cuando el pH de la solución es neutro, es decir, cuando la superficie del fotocatalizador no presente carga eléctrica (punto isoeléctrico cero). Los compósitos de ZnO son altamente básicos debido que se utiliza en la síntesis NaOH para la formación del óxido de zinc, generando con ello un punto isoeléctrico negativo en la superficie del fotocatalizador. Con el objetivo de disminuir la adsorción del colorante sobre la superficie, se utilizó una solución buffer de pH=7 para alcanzar un punto isoeléctrico cero. A partir de estas observaciones nos llevaron a estudiar los sistemas en soluciones buffer.



**Figura 20.** Variación de pH en condiciones de oscuridad e irradiación para una solución de AM con adición de ZnO-P.

### III.1.8 Compósitos de óxidos de zinc con sistema buffer

En general el grado de adsorción del colorante depende, entre otros, de la naturaleza y concentración inicial de colorante, de la superficie del fotocatalizador y también del pH de la solución [95, 96]. La dependencia del pH está estrechamente relacionada con la carga superficial del fotocatalizador. La adsorción del colorante es mínima cuando el pH de la solución es el necesario para alcanzar el punto de carga cero en la superficie del fotocatalizador. Un ejemplo de esto es lo reportado por Soltani y colaboradores [97] para la decoloración fotocatalítica de la solución de AM catalizada por nanopartículas de ZnS/CdS a diferentes valores de pH.

Los autores observaron que a pH 10 se logra una decoloración del 90%, pero el 70% de ella corresponde a la adsorción. En cambio, a pH 7 observaron una decoloración del 75% alcanzando sólo un 15% de adsorción, lo que demuestra que existe una disminución considerable en la adsorción a pH neutro.

Considerando lo discutido en párrafo anterior, se buscó optimizar el porcentaje de adsorción del sistema para lograr un aumento en la degradación fotocatalítica mediante el control del pH de la solución. Tras algunos experimentos preliminares se decidió trabajar con soluciones a pH constante, específicamente a pH =7 utilizando una solución buffer ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Estos resultados se ilustran en la Fig. 21. En la Fig.21 A se comparan los porcentajes de adsorción de AM en el nanocompósito ZnO-P se observa que alcanza un 42% de adsorción y aquella en la solución buffer un 22%.

La Fig.21 B se presenta una gráfica comparativa del fotocatalizador de ZnO-P, (la solución del colorante en agua alcanza un 78% de degradación a los 300 min de irradiación). Para saber la degradación neta del sistema se debe restar el porcentaje de adsorción que corresponde al 42%, dando como resultado sólo un *36% de degradación*. Para el caso de la solución buffer a pH =7, la degradación es del 82 %, restando el 22% de adsorción, el sistema logra un *60% de degradación*, valor considerablemente mayor para la solución original, alcanzando un efecto en la regulación de pH sobre la tasa de degradación fotocatalítica utilizando el mismo fotocatalizador.



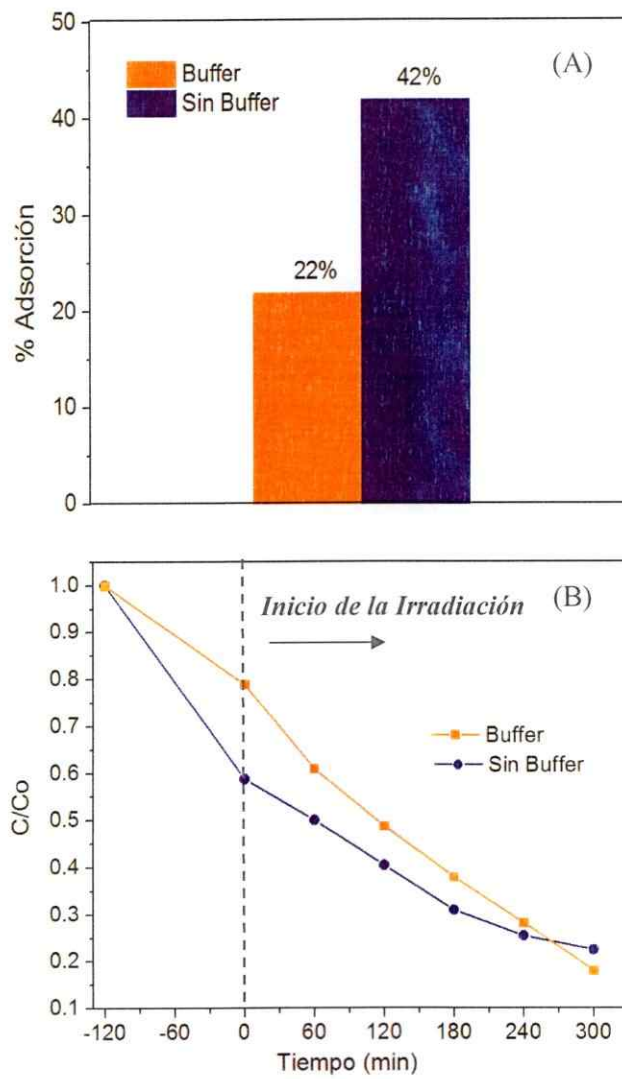
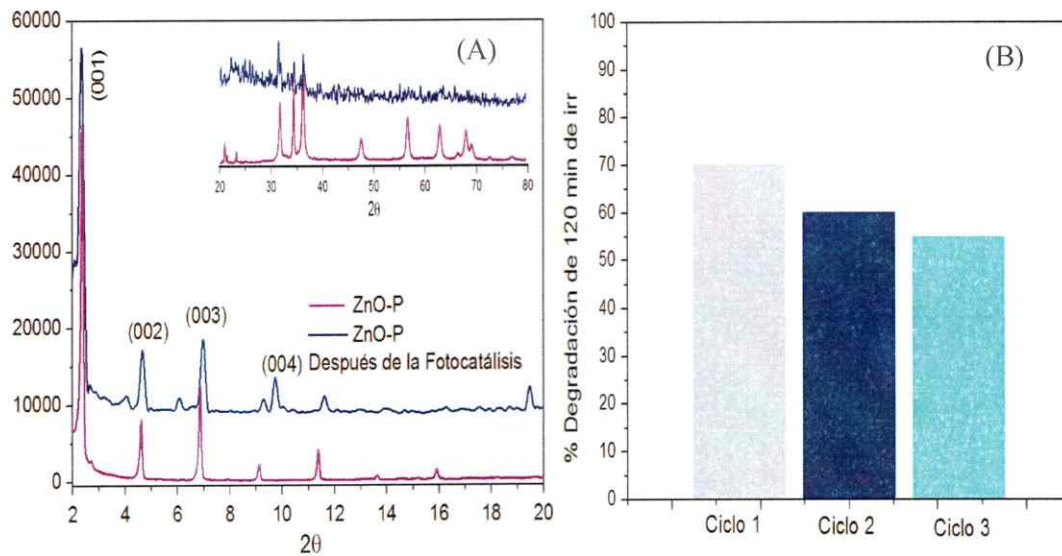


Figura 21. (A) Porcentaje de adsorción (en oscuridad) y (B) Fotodegradación del azul de metileno

Con el objetivo de probar la estabilidad de los nanocompuestos ZnO-Ac durante el proceso de fotocatalisis, se hicieron los siguientes experimentos utilizando suspensiones de 50 mg de nanocompuesto ZnO-P en la solución acuosa del colorante en condiciones similares a las descritas en párrafos anteriores. Una de ellas se irradió durante 5 h con luz visible; luego el fotocatalizador separado por centrifugación se lavó dos veces con mezcla acetona/agua y se secó a 60 °C durante 24 h; el sólido obtenido se analizó mediante DRX. En otro experimento, la misma suspensión se irradió durante 120 min; se determinó la cantidad de AM degradado; luego, el sólido recuperado, limpio y seco se resuspendió en una nueva solución de colorante repitiendo el procedimiento anterior 2 veces. Los resultados de estos experimentos se ilustran en las Figs. 22 A y B respectivamente. Se puede apreciar (Fig. 22 A) que el nanocompuesto, aunque como lo indican la intensidad y ancho de las reflexiones, algo más desordenado que el original, mantiene su estructura original. También, como lo indica la Fig. 22 B, el decaimiento de su actividad fotocatalítica es razonablemente bajo, considerando posibles pérdidas de masa producidas durante el procedimiento.



**Figura 22.** (A) patrón de difracción de rayos X para ZnO-P después del proceso fotocatalítico y (B) Ciclos de reutilización

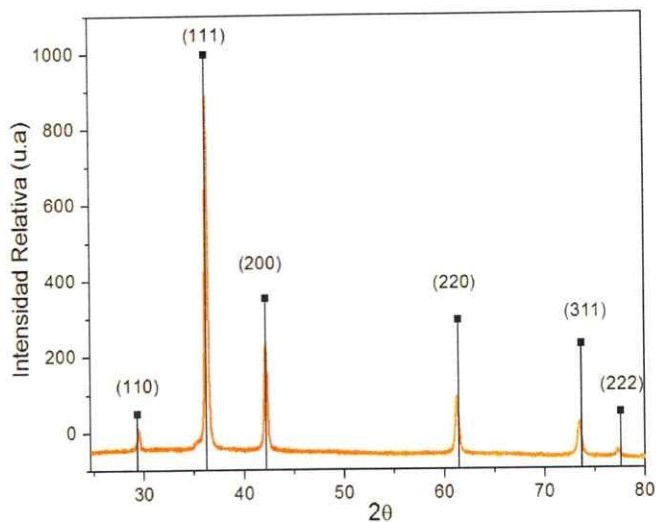
### III.2 NANOPARTICULAS DE $\text{Cu}_2\text{O}$ POR EL MÉTODO DE REDUCCIÓN EN SOLUCIÓN ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol)

El  $\text{Cu}_2\text{O}$  es un semiconductor de tipo p que debido a su separación de banda directa de 2,2 eV se le considera en general como un material prometedor para procesos fotocatalíticos con luz solar [98]. Como fotocatalizador, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  fue el primer material con el que se demostró en 1998 la posibilidad de descomponer agua utilizando luz visible [99]. Desde ese entonces se han invertido muchos esfuerzos en estudiar la influencia sobre la actividad fotocatalítica del  $\text{Cu}_2\text{O}$  que tienen variables como la morfología y tamaño de partícula, los mecanismos de crecimiento cristalino, y la estabilidad química de materiales a base de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [100-105].

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  preparadas mediante una reducción en solución de sales de  $\text{Cu}$  (II) en etilenglicol como solvente y estabilizadas con ácido ascórbico. En lo que sigue, nos referiremos a los productos por este proceso como  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol.

### III.2.1 Difracción de rayos X

En la Fig. 23 se ilustra el difractograma de rayos X típico de los productos obtenidos para  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol. Los difractogramas de los productos se indexaron en forma prácticamente unívoca utilizando información existente en la literatura para el  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS 653288). De acuerdo con ello los productos presentan una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. En los difractogramas de todos los productos se pudieron identificar claramente 6 reflexiones típicas del óxido de cobre (I) con esa estructura; a saber, aquellas correspondientes a los planos (110), (111), (200), (220), (311) y (222). El tamaño de partícula se estimó mediante la ecuación de Debye-Scherrer (acápite II.3.2). De acuerdo con ello, las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol tienen un tamaño promedio de 41 nm.

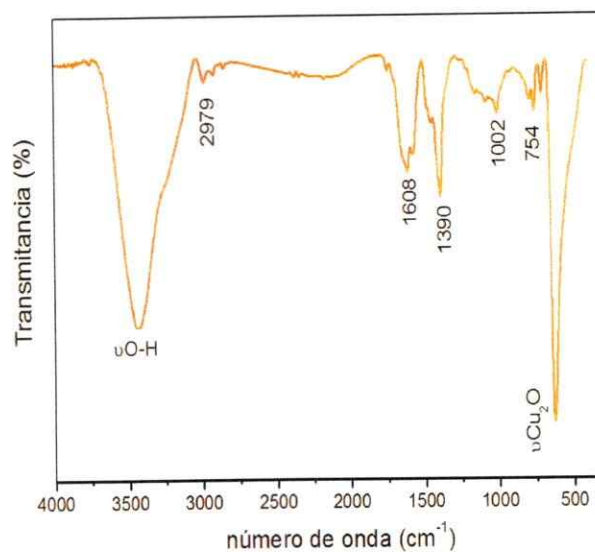


**Figura 23.** Patrón de difracción de rayos X para las nanopartículas de óxido de cobre (I) sintetizadas (Cu<sub>2</sub>O-Sol).

### III.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR)

En la Fig. 24 se ilustra un espectro FT-IR típico de las partículas Cu<sub>2</sub>O-Sol. Se aprecia una primera vibración a 3440 cm<sup>-1</sup> que corresponde a ν(O-H) debido a las moléculas de agua de hidratación absorbida por estas nanopartículas. Posteriormente, las bandas de absorción ubicadas entre 2979-1002 cm<sup>-1</sup>, corresponderían a las señales características de acetato de cobre (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) [106], (Apéndice B1) sal precursora utilizada en el desarrollo de esta síntesis. Además, los modos vibracionales del grupo de iones carbonato derivados de la descomposición del acetato centrados en 754 cm<sup>-1</sup> [106].

Finalmente, las bandas relacionadas con los modos vibracionales del enlace Cu-O [107] propias de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que se encuentran generalmente entre 694-612 [108]  $\text{cm}^{-1}$ , se observan en nuestros productos con una banda centrada en 623  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro FT-IR permitió comprobar la existencia de la fase de óxido de cobre (I).

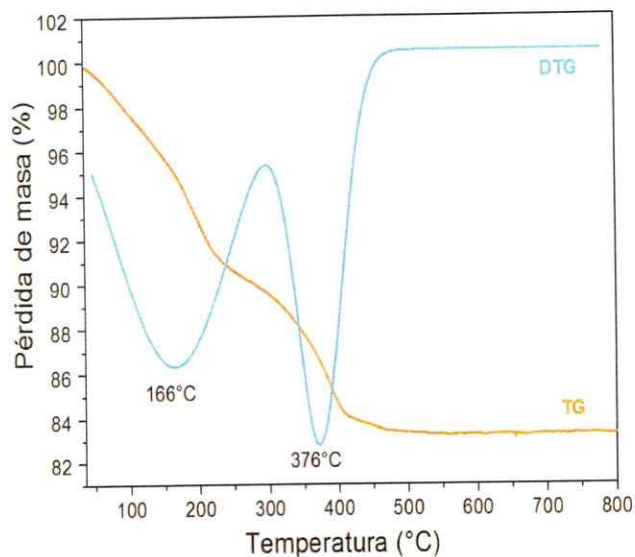


**Figura 24.** Espectro de FT-IR para las nanopartículas de óxido de cobre (I) sintetizadas por el método de reducción en solución ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol).

### III.2.3 Análisis térmico (TGA)

En la Fig. 25 se puede observar los termogramas TGA y dTGA para nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol realizados en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de barrido de ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta una temperatura final de  $800^\circ\text{C}$ .

Se observa un primer decaimiento a  $166^\circ\text{C}$  asociado a una pérdida de masa del 9%, posteriormente a los  $376^\circ\text{C}$  se detecta un segundo decaimiento con una pérdida de masa del 7,5%. Estos valores corresponderían a las temperaturas de descomposición del acetato de cobre ( $\text{CuAc}_2$ ) [106]. Los resultados experimentales de  $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $500^\circ\text{C}$  mostraron que la descomposición térmica incluía dos pasos principales.  $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se deshidrata a una temperatura de  $168^\circ\text{C}$ ; descomponiéndose en productos sólidos iniciales y productos volátiles entre  $168$ - $302^\circ\text{C}$ . Los productos sólidos iniciales  $\text{Cu}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  se oxidan a  $\text{CuO}$  en aire entre  $302$ - $500^\circ\text{C}$ . Estos resultados se condicen con el análisis termogravimétrico obtenido para las nanopartículas  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol. Finalmente queda un 83,5% de compuesto inorgánico que corresponde al  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



**Figura 25.** Análisis Termogravimétrico para las nanopartículas Cu<sub>2</sub>O-Sol, en atmósfera de nitrógeno.

### III.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y dispersión dinámica de la luz (DLS)

La morfología del producto Cu<sub>2</sub>O-Sol sintetizado se analizó en muestras sólidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) así como mediante dispersión de luz (DLS) en suspensión en una mezcla agua nanopura: etanol (1:1 v/v).

En las imágenes SEM ilustradas en la Fig. 26 A y B muestran la presencia de estructuras esféricas con bordes perfectamente definidos que presentan una estrecha distribución de tamaño aproximado de 255 nm. Ello concuerda con la medida por dispersión dinámica de la luz (DLS), Fig. 26 C, muestra una dispersión de tamaño de 260 nm.



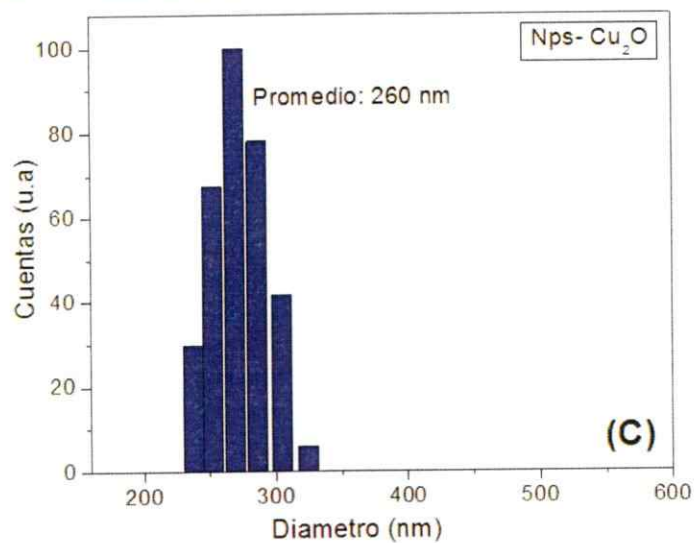
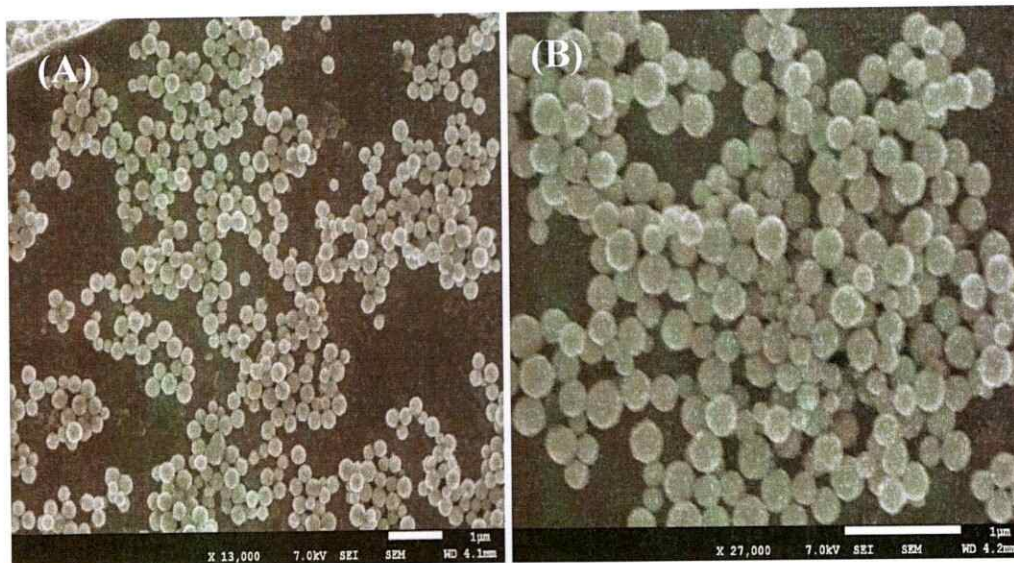
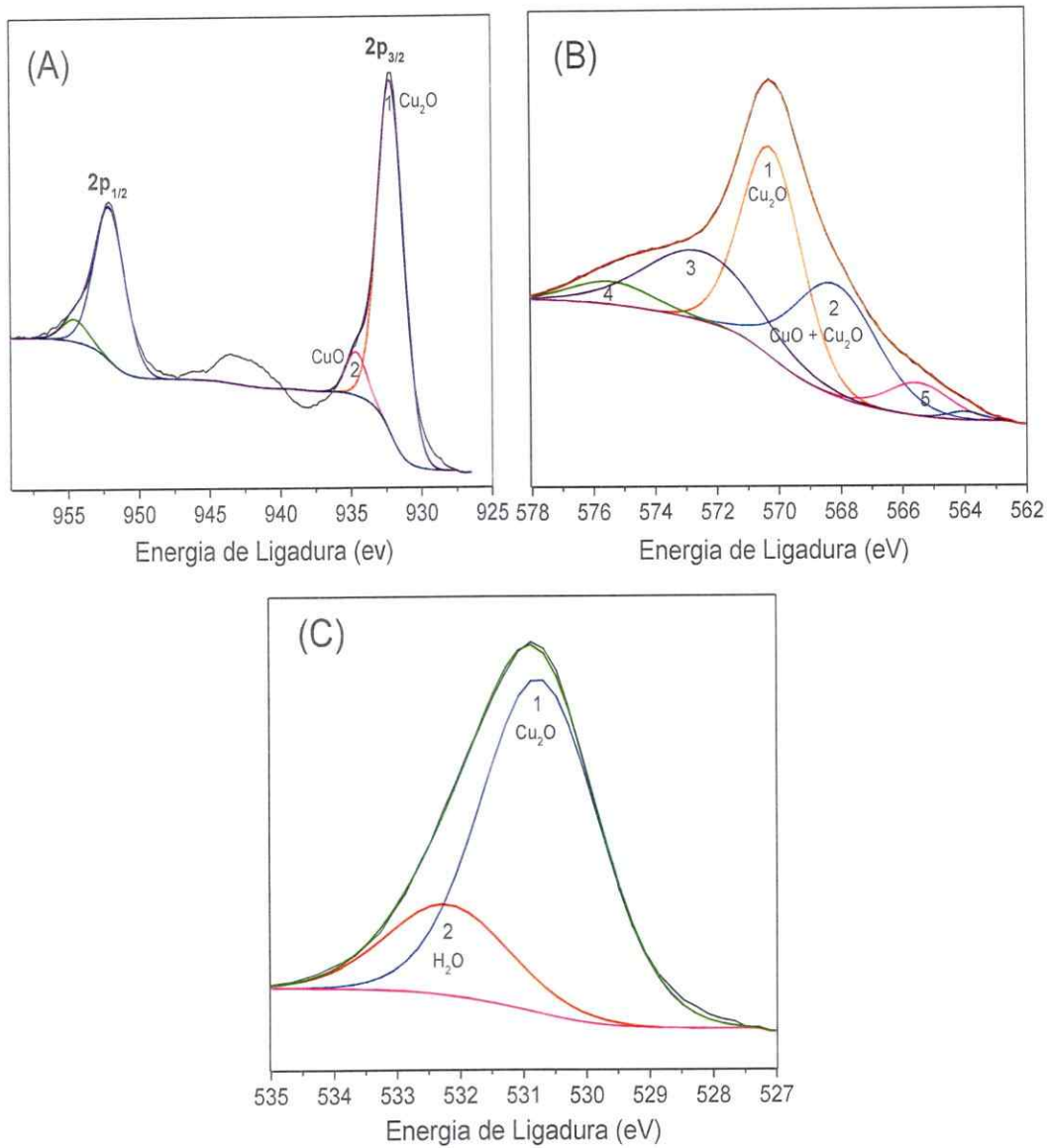


Figura 26. Imágenes SEM (A y B) y distribución de tamaños DLS (C) de las nanopartículas  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol.

### III.2.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición elemental en la superficie de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas por el método de reducción en solución se determinó mediante espectroscopia XPS. La Fig. 27 A, muestra los fotoelectrones  $2p_{3/2}$  del cobre, distinguiéndose dos líneas de Cu intensas de nivel central, que se muestran como un doblete de Cu 2p (Cu  $2p_{1/2}$  y Cu  $2p_{3/2}$ ) con señales de 932-952 eV. Para la primera señal Cu  $2p_{3/2}$  se observan dos picos centrados a 932,1 y 933,7 eV los que corresponden a la presencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y CuO respectivamente. En la Fig. 27 B muestra el espectro LMM de Auger Cu, que representa los niveles de energía del proceso Cu Auger, entre 564 y 578 eV, se muestra un pico principal en 570,2 eV ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), un segundo pico en 568,2 (CuO +  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y otros 3 picos, en 572.8, 575.6 y 565.5 eV que representan diferentes estados de transiciones del espectro de Cu LMM [109]. Finalmente, en la Fig. 27 C ilustra el espectro para el O 1s con una señal intensa ubicada en 530, 7 eV ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y una segunda señal centrada en 532,2 eV ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Estos resultados nos indican la formación de cobre con estado de oxidación +1, pero además se observó la presencia del CuO con estado de oxidación +2 [110,111].

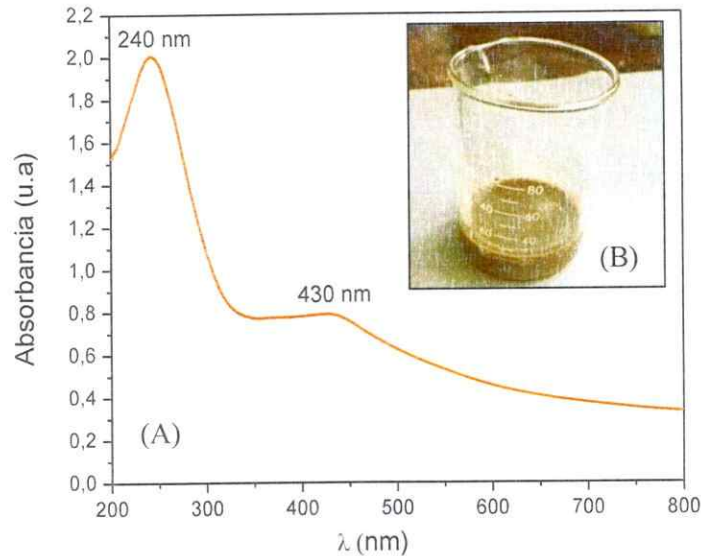


**Figura 27.** Espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) para nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-Sol. (A) Cu 2p<sub>3/2</sub>, (B) Cu LMM y (C) O 1s.

### III.2.6 Propiedades Ópticas

En la Fig. 28 B se muestra una imagen de la suspensión obtenida directamente de la síntesis (producto crudo). Se observa un color café claro característico de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Ello se comprobó mediante espectrofotometría UV-Visible. Un ejemplo de estos resultados se ilustra en la Fig. 28 A. Se aprecia una primera banda centrada en 240 nm, esta se atribuye al solvente agua: etanol (1:1 v/v) utilizado para la suspensión de las nanopartículas, posteriormente la banda centrada en 430 nm [112] está en línea con lo esperado para la presencia de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que según en la literatura absorben en un rango de 300-450 nm [113]. Se distingue en menor magnitud una absorción en la región de 750 nm atribuible a la presencia de nanopartículas de  $\text{CuO}$ , que absorben en el rango 650-800 nm [114]. Esto concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X mencionados anteriormente.

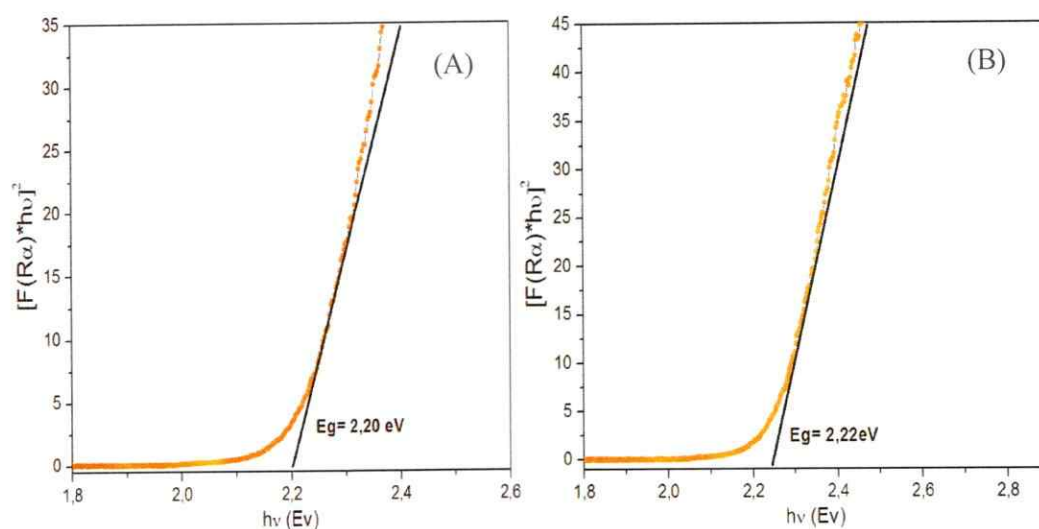


**Figura 28.** (A) Banda de absorción característica de la formación de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol. (B) Suspensión de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol en presencia de ácido ascórbico como estabilizante

El resultado del espectro UV-visible en suspensión señalado en el párrafo anterior se corroboró mediante el espectro de Reflectancia Difusa del  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol, utilizado para evaluar su banda de energía prohibida  $E_g$  (“*band gap*”), la cual se estimó en base a lo expuesto en el acápite II.3.7.

En la Fig. 29 A se muestra la brecha de energía para el óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) “*bulk*” con un valor de 2,20 eV, mientras en la Fig. 29 B se muestra el valor obtenido para el  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticulado con un valor de 2,22 eV, lo que corrobora las dimensiones nanométricas deducidas de los estudios micrográficos descritas en la sección III 2.4 para este producto.

Se observa que los valores de  $E_g$  para  $\text{Cu}_2\text{O}$  son similares a aquellos de las referencias, con un leve desplazamiento hacia mayor energía. Este fenómeno ocurre típicamente en la escala nanométrica, cuando la longitud de onda de De Broglie del excitón es comparable al tamaño del cristal.



**Figura 29.** Curvas de Tauc para óxido de cobre (I) (A) *bulk* y (B) nanoparticulado con valores de la banda de energía prohibida

### **III.3. NANOPARTÍCULAS DE $\text{Cu}_2\text{O}$ OBTENIDO POR TRATAMIENTO HIDROTHERMAL ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT)**

En este capítulo se presentan resultados de la caracterización de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  por tratamiento hidrotermal ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT). Esta exposición se limitará específicamente a la caracterización de los productos obtenidos utilizando tratamiento hidrotermal de 3 días ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d). Ello por cuanto ésta resultó ser la mejor vía para obtener partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con distribución de tamaños y morfología adecuada para la preparación de compósitos de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ .

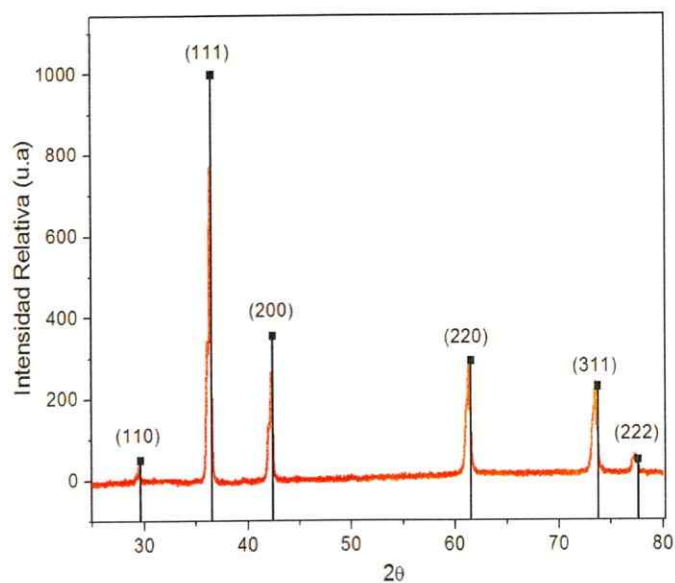
#### **III.3.1 Difracción de rayos X**

En la Fig. 30, se muestra el difractograma de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas tras un tratamiento hidrotermal de 3 días, ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d). Este difractograma, así como los demás productos obtenidos por tratamiento hidrotermal, se pudo indexar en forma prácticamente unívoca utilizando información existente en la literatura para el  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS 653288).

Similarmente a lo consignado en la Fig. 23 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol), en los difractogramas de todos los productos se pudieron identificar claramente 6 reflexiones típicas del óxido de cobre (I) con esa estructura; específicamente, aquellas correspondientes a los planos (110), (111), (200), (220), (311) y (222). Ello confirma la pureza del producto sintetizado.

Se observa también que los picos de difracción son intensos y agudos, lo que indica una cristalinidad relativamente alta del producto; ello, no obstante, el ensanchamiento de los picos de difracción denota la presencia de cristales de tamaño reducido.

El tamaño medio de partícula estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer (acápite II.3.2) para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d es aproximadamente 36 nm, valor inferior al determinado para el precursor,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol por este mismo método, 41 nm (sección III.2.1).



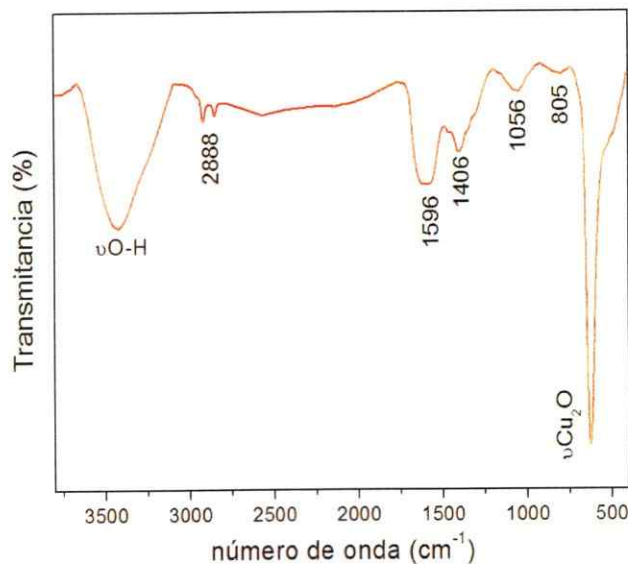
**Figura 30.** Patrón de difracción de rayos X para nanopartículas de óxido de cobre (I) por tratamiento hidrotérmal ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d).



### III.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR)

La Fig. 31 muestra el espectro FT-IR para las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d. La banda ancha a 3428 cm<sup>-1</sup> corresponde a los modos de estiramiento y flexión de los hidroxilos de agua adsorbida. Los picos ubicados entre 1888-1056 cm<sup>-1</sup> corresponderían a la base de datos reportados para los modos vibracionales del acetato de cobre (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). En los espectros de la muestra en estudio se observa también una señal débil en 805 cm<sup>-1</sup> atribuida a la deformación fuera del plano del grupo CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, observado en estructuras con iones carbonatos [114]. La baja intensidad de esta señal sugiere que la presencia de iones carbonatos en la estructura es baja en comparación a lo presentado para las nanopartículas de cobre (I), lo que sugiere que serían moléculas de descomposición del acetato de cobre.

La base de datos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  “*bulk*” informa que tiene sólo modo activo IR alrededor de  $620\text{ cm}^{-1}$ , [115-116], en nuestro espectro se observa un pico ubicado a  $628\text{ cm}^{-1}$  atribuido a la vibración Cu-O de los nanocristales de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El ligero desplazamiento en azul de la vibración de Cu-O podría deberse al efecto de un pequeño tamaño de partícula, para las partículas de tamaño nanoescala, las bandas de absorción de espectro FT-IR cambian a mayor número de onda. El tamaño finito de las nanopartículas es básicamente debido a la ruptura de un gran número de enlaces para átomos de superficie, lo que resulta en el reordenamiento de electrones no localizados en la superficie de la partícula. Como resultado, cuando las partículas se reducen a dimensiones de nanoescala, las bandas de absorción del espectro de FT-IR cambian a mayor número de onda. Este resultado se condice con la banda obtenida por FT-IR para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol ubicada a  $623\text{ cm}^{-1}$  las que presentaron un mayor tamaño nanométrico.

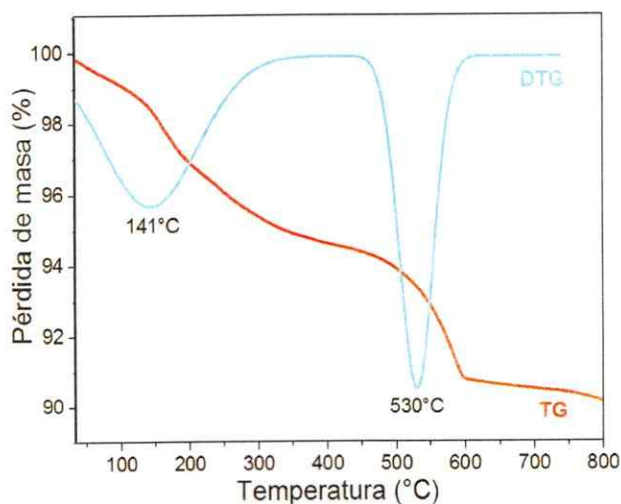


**Figura 31.** Espectro obtenido por FT-IR para nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  bajo tratamiento hidrotermal ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d).

### III.3.3 Análisis térmico (TGA)

En la Fig. 32 se ilustran el perfil termogravimétrico TG/dTG de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ ; en estos se muestran las curvas de pérdida de masa con la temperatura y las gráficas de la primera derivada de los termogramas.

Para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$  obtenidas por tratamiento hidrotérmal se observa un primer decaimiento a  $141^\circ\text{C}$  con una pérdida de masa del 2%. Esto se atribuiría a la descomposición del  $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que se deshidrata a una temperatura de  $168^\circ\text{C}$ . Se observa, además un segundo proceso térmico importante entre  $530^\circ\text{C}$ , esta pérdida de masa asociada a este proceso es del 7%. Este valor correspondería a los productos sólidos iniciales  $\text{Cu}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  que se oxidan a  $\text{CuO}$  en aire, entre  $302\text{-}500^\circ\text{C}$ . Finalmente permanece un 91% de compuesto inorgánico que correspondiente a las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ .

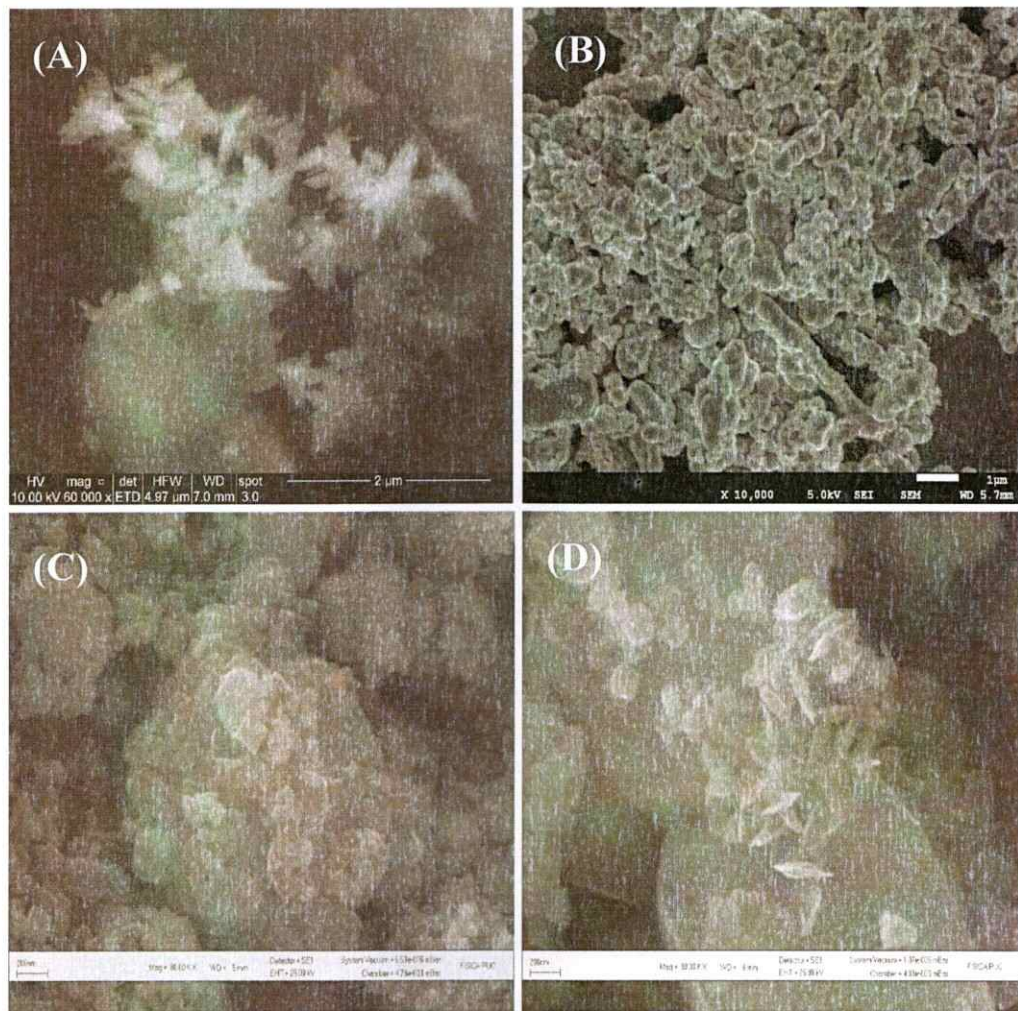


**Figura 32.** Análisis Termogravimétrico para las nanopartículas  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ , en atmósfera de nitrógeno.

### III.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y dispersión dinámica de la luz (DLS)

Muestras del producto sólido obtenido tras el proceso de reducción en solución y debidamente caracterizadas ( $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$ ) se dispersaron en una solución agua nanopura:etanol (1:1 v/v). Luego, las dispersiones se sometieron a una serie de tratamientos hidrotermales (HT) a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  durante distintos tiempos de reacción. Las nanopartículas obtenidas por tratamiento hidrotermal de los  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  ahora denominadas  $\text{Cu}_2\text{O-HT}$  fueron lavadas, secadas y analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En las Figs. 33 A, B, C y D se presentan imágenes de los productos obtenidos tras tratamientos de 3, 5, 7 y 10 días denominadas  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-HT/5d}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-HT/7d}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-HT/10d}$ , respectivamente. Las micrografías muestran partículas con distintas relaciones de aspecto con formas de filamentos, esponjas, cubos y láminas respectivamente, diferentes a las del producto inicial ( $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  Fig.26). Para ratificar el cambio de tamaño inducido por el tratamiento hidrotermal, los productos se analizaron además mediante dispersión dinámica de la luz (DLS). En la Fig. 34 muestra el análisis EDS realizado de una muestra de  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ . Este resultado concuerda con lo esperado para este material; se observan un alto contenido de cobre (91 %) así como una clara emisión (9 %) asignable a la presencia de oxígeno. Estos valores corresponden a una relación atómica de  $\text{Cu}_5/\text{O}_2$  una relación superior (71%) correspondiente a la del  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Aunque esta desviación es cercana a error característico de esta técnica (0,5%), cabe mencionar que las condiciones hidrotermales son reductoras, produciendo el cobre metálico.

El tamaño de las partículas HT se analizó además mediante dispersión dinámica de la luz (DLS). En la Fig. 35 se muestran las distribuciones de tamaño de las partículas obtenidas mediante tratamiento hidrotérmal de diferente duración. A saber, distribuciones centradas en 62, 98, 90 y 58 nm para tratamientos de 3, 5, 7 y 10 días respectivamente. En todos los casos se logra una notable reducción de tamaño respecto a aquel de las partículas originales, centrado en aproximadamente 260 nm (Fig.26); sin embargo, como se ilustra en la Fig. 35, el efecto de la duración del tratamiento hidrotérmal sobre el tamaño de las partículas es claramente no lineal. Este efecto se podría atribuir a los micro y nanocristales, sometidos a condiciones autogeneradas de presión y temperatura propias del tratamiento hidrotérmal, los cuales sufren múltiples procesos de resolución-recristalización que a menudo generan distintas morfologías. En lo fundamental, la ley de Bravais dice que la forma final del cristal está determinada por las caras del cristal que poseen densidades atómicas superficiales más altas. Usualmente el nivel de crecimiento normal de la cara de un cristal es inversamente proporcional a la densidad atómica de superficie, así la velocidad de dirección normal del nivel de crecimiento de la cara de un cristal sería reducida o desaparecida en la morfología final. La teoría del crecimiento de Gibbs-Wulff explica que el total de las energías de superficies de un cristal son mínimas bajo condiciones de temperatura y volumen constante, el equilibrio de la forma de un cristal, y su nivel de crecimiento de las caras es proporcional a las superficies de energías de un cristal, es decir, ciertos planos cristalinos se preferirán sobre los demás, dando la forma de un cristal. Esto nos ayudaría a explicar la obtención de las distintas morfologías para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O-HT}$ .



**Figura 33.** Microscopia Electrónica de Barrido para nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT obtenidas por tratamiento hidrotérmal. (A) Cu<sub>2</sub>O-HT/3d (Filamentos), (B) Cu<sub>2</sub>O-HT/5d (Esponjas), (C) Cu<sub>2</sub>O-HT/7d (Cubos), (D) Cu<sub>2</sub>O-HT/10d (Láminas).



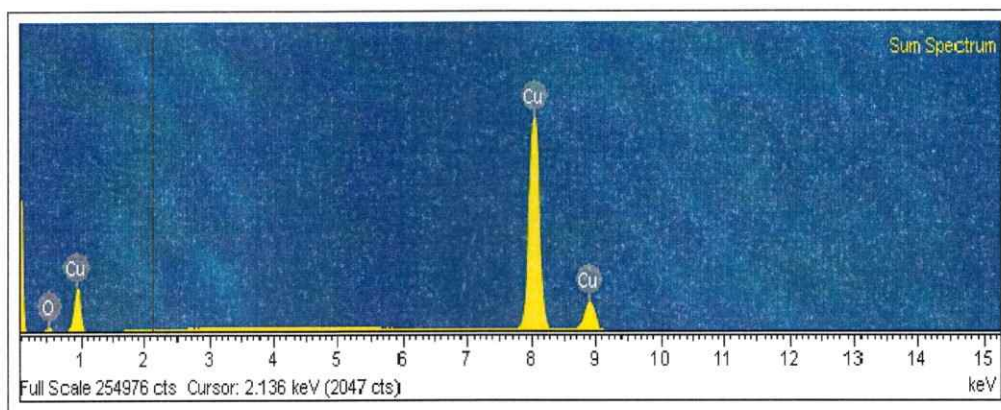


Figura 34. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) para nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d.

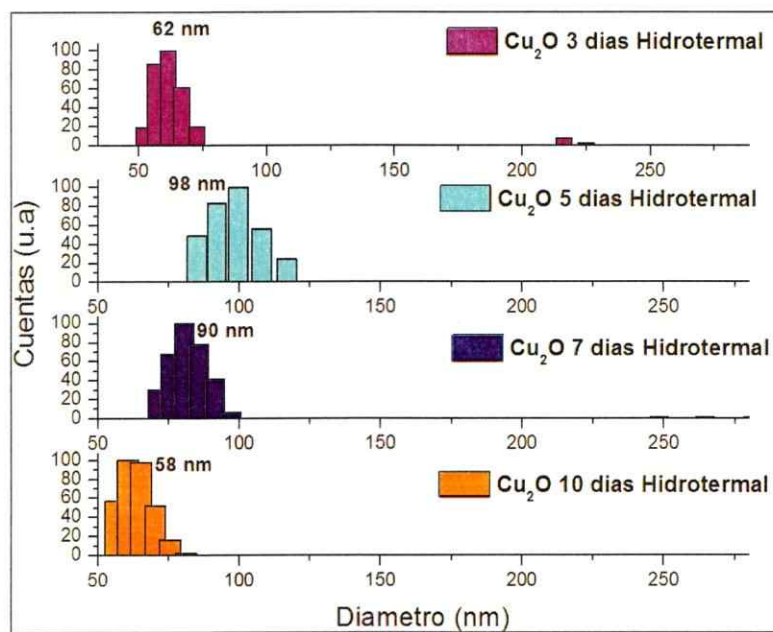
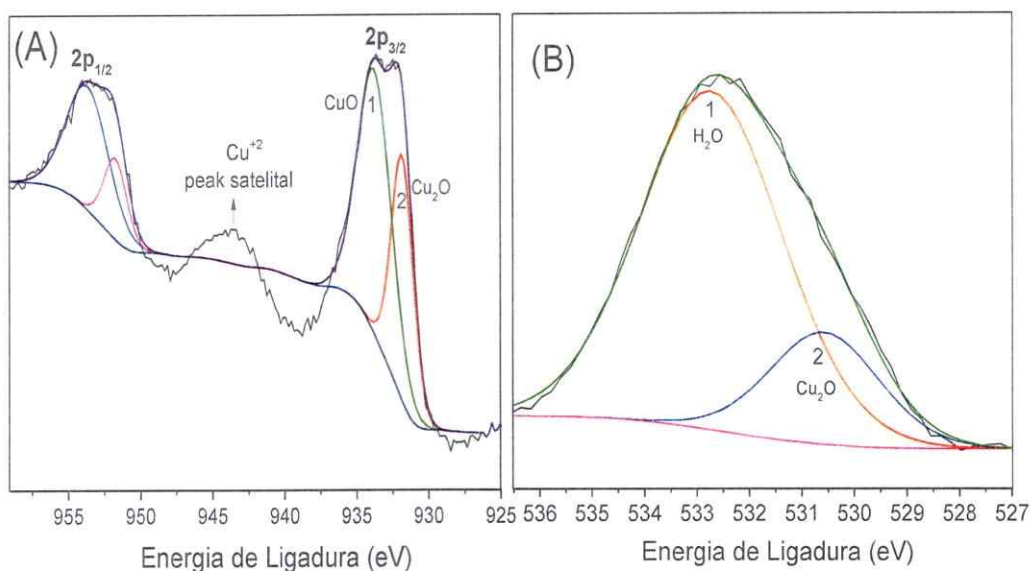


Figura 35. Distribución de tamaños de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT, obtenido mediante DLS

### III.3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Fig. 36 ilustra los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) para nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas por tratamiento hidrotermal de 3 días. En la Fig. A, se observa la sección del espectro XPS correspondiente a los fotoelectrones 2p del cobre. Se distinguen dos picos que corresponden a los niveles electrónicos  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  del cobre. Para la primera señal  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  se observan dos picos centrados a 933,8 y 932,1 eV los que corresponden a la presencia de  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  respectivamente. La Fig. B muestra el espectro para el  $\text{O } 1s$  con una señal intensa ubicada en 532,8 eV ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y una segunda señal centrada en 530,6 eV ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). El alto contenido de cobre (II) que acusa este análisis no se condice con los demás antecedentes de estos productos. Por ejemplo, el espectro de absorción UV-visible del  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol acusa sólo un pequeño aumento de absorción a baja frecuencia (650-800 nm) que desaparece tras su tratamiento hidrotermal. Además, debe considerarse que esta técnica logra información superficial (máximo 1-2 nm), muy pequeña respecto al tamaño de la partícula (aprox. 160 nm). Teniendo en cuenta, además, que las mediciones XPS se realizaron un año después de la preparación de las muestras, la oxidación superficial de las partículas que muestran estos espectros resulta razonable.





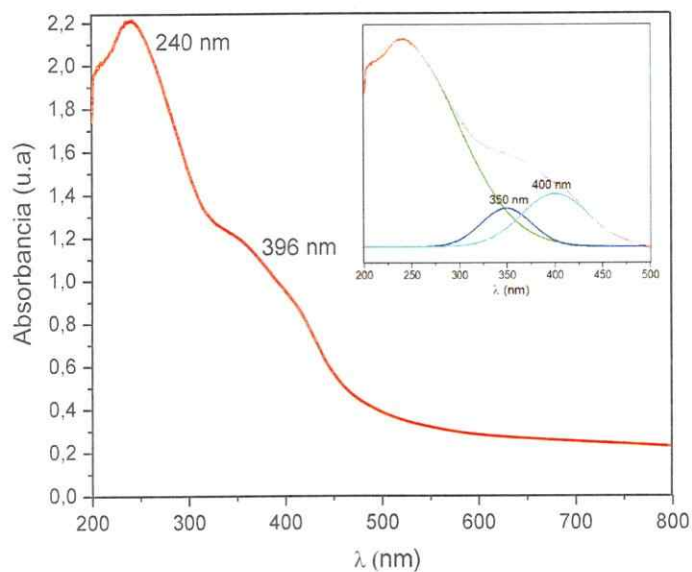
**Figura 36.** Espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) para nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d.

(A) Cu 2p<sub>3/2</sub> y (B) O 1s.

### III.3.6 Propiedades Ópticas

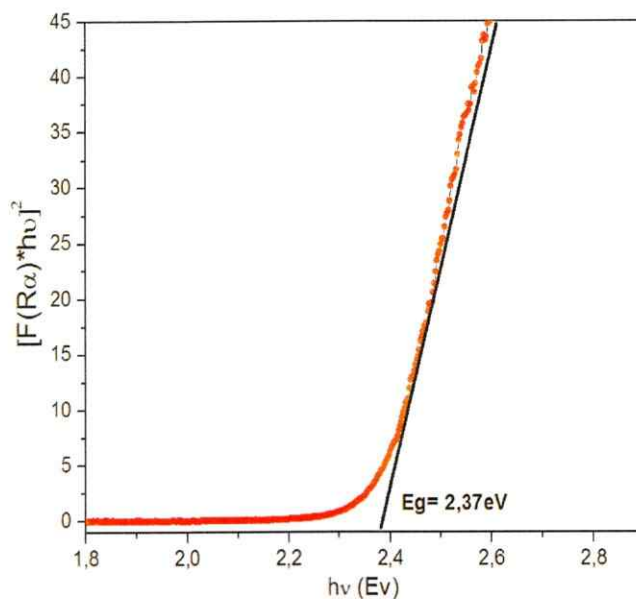
La formación de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O, se corroboró mediante el espectro de absorción UV-Visible del producto Cu<sub>2</sub>O-HT/3d en suspensión. En la Fig. 37 se aprecia la banda centrada en 240 nm, esta se atribuye al solvente agua: etanol (1:1 v/v) utilizado para la suspensión de las nanopartículas. Se realizó una desconvolución de la gráfica para determinar los máximos, dando como resultado dos máximos de absorción de 350 y 400 nm, estas dos bandas se podrían atribuir a la obtención de la nueva morfología (filamentos), en este caso particular presentan una alta relación de aspecto (SEM Fig.33) inducido por el tratamiento hidrotérmal por 3 días.

Estos valores se encuentran en los rangos esperado para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [117]. Se observa un corrimiento hipsocrómico promedio entre estos dos máximos de 55 nm respecto a aquella observada para el  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol (Fig. 28 A). Ello se condice con la disminución de tamaño de las partículas esperada del tratamiento hidrotérmal.



**Figura 37.** Banda de absorción característica de la formación de nanopartículas de óxido de cobre (I) por tratamiento hidrotérmal ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d). En recuadro se muestra la desconvolución de los máximos del espectro.

El resultado del espectro UV-visible en suspensión señalado en el párrafo anterior se corroboró mediante el espectro de Reflectancia Difusa de  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ , Fig 38 utilizado para evaluar su banda de energía prohibida  $E_g$  (“*band gap*”). Se observa un desplazamiento mayor del  $E_g$  (2,37 eV) respecto al correspondiente al semiconductor en estado “*bulk*” (2,20 eV). Este valor es superior al obtenido para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  (2,22 eV, Fig. 29 B). Dada la dependencia del “*band gap*” del tamaño de la partícula (confinamiento), resultados que concuerdan con lo obtenido mediante microscopía electrónica y dispersión de luz.



**Figura 38.** Estimación de la banda de energía prohibida para nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  bajo tratamiento hidrotermal ( $\text{Cu}_2\text{O-HT}$ ).

### III.4 ESTRUCTURAS HÍBRIDAS ÓXIDOS DE ZINC/NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) (Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P)

En esta sección se describen la caracterización de la unión de los nanocompuestos híbridos ZnO y nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-Sol preparados por procedimientos descritos en el acápite II.2.5. Considerando que las propiedades de los nanocompuestos ZnO-Ac son en general similares, para estos estudios se seleccionó el nanocompuesto óxido de Zinc con ácido palmítico (ZnO-P) que presenta un número de átomos de carbono (C-16) intermedio entre los estudiados con (C-14) y (C-18).

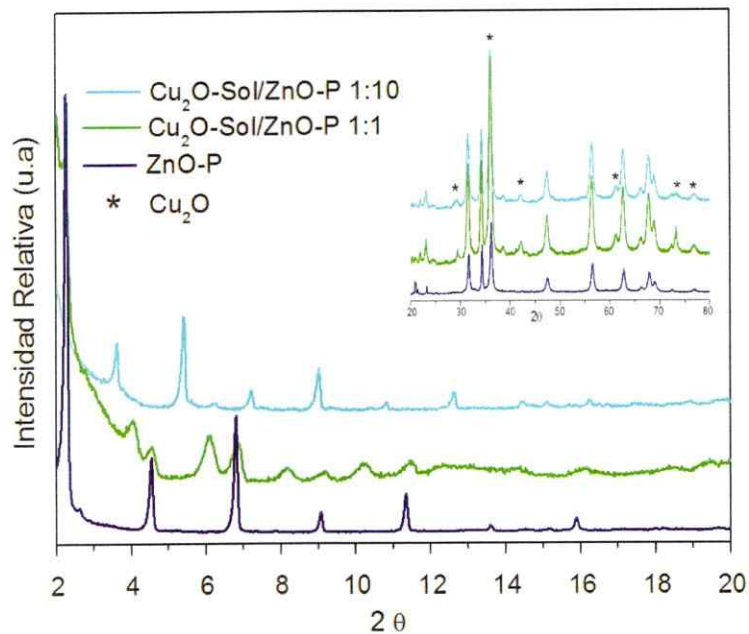
Se prepararon y caracterizaron una serie de productos con diferentes relaciones molares Cu<sub>2</sub>O/ZnO —1:1, 1:2, 2:1, 1:10, 1:20, 1:150, 1:200—. En lo que sigue nos referimos preferencialmente a los productos de **Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P** con relaciones de **1:10**, debido a que consideramos es la relación más representativa entre las estudiadas. Resultados obtenidos utilizando las proporciones 1:150 y 1:20 utilizadas se consigna en el apéndice C (Fig. C1 y C2).

#### III.4.1 Difracción de rayos X

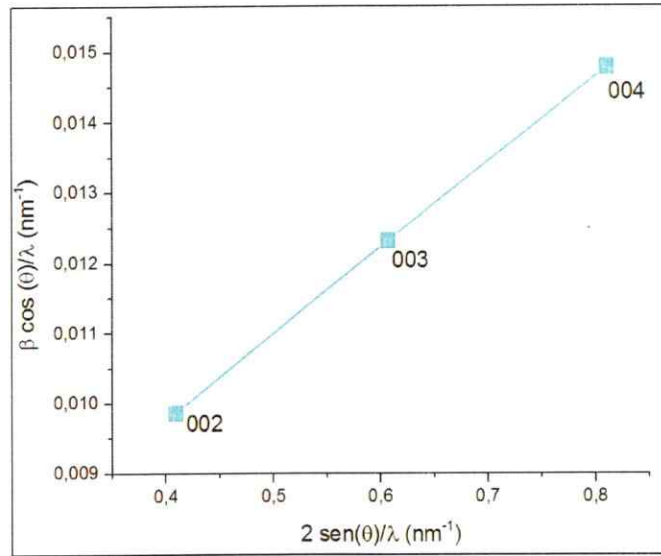
En la Fig. 39 se comparan el patrón de difracción de rayos X del nanocompuesto ZnO-P original con aquellos de los compósitos con relaciones molares Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P 1:1 y 1:10. La adición de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-Sol produce cambios significativos en el difractograma del nanocompuesto, especialmente a bajo ángulo en 2θ. En ambos casos se observa una pérdida de cristalinidad, reflejada con una menor intensidad y mayor ancho de los picos.

Ello no obstante las series de reflexiones equidistantes observadas a ángulo bajo muestran la formación de productos en las que predomina la presencia de especies laminares. Especialmente interesante resultó ser el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-O}$  1:10 cuyo patrón de difracción en el rango  $2-15^\circ$  en  $2\theta$  corresponde a una fase pura con una distancia basal de 4,84 nm, estas distancias interlaminares cumplen las relaciones  $(d1/d1)=1$ ,  $(d1/d2)=2$ ,  $(d1/d3)=3$  y así consecutivamente hasta un cuarto orden, indicando un ordenamiento laminar en la dirección perpendicular a los planos (001). En la Fig. 40 se observa el gráfico obtenido por el método Williamson- Hall [118], que permite corroborar la indexación señalada y la existencia de una sola fase laminar ordenada. Esta distancia, considerablemente mayor que aquella en el nanocompuesto original, apuntaría a una restructuración del espacio interlaminar inducido por la presencia del óxido de cobre o la intercalación de pequeñas partículas del mismo entre las láminas. Para la unión se observa en primera instancia una disminución en la intensidad y un leve ensanchamiento de las reflexiones a bajo ángulo que parece indicar un menor grado de apilamiento de las láminas con un número aproximado de 38,6. En la zona del difractograma a alto ángulo (recuadro de la Fig.39) se observan pico ubicados en  $29,63$ ,  $36,50$ ,  $42,40$ ,  $61,52$ ,  $73,69$  y  $77,56^\circ$  (señaladas con asterisco \*), correspondientes a los planos (110), (111), (200), (220), (311) y (222), característicos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y que fueron identificados en su fase pura (Fig. 23). En esta zona se identifica la presencia de trazas del surfactante en similar proporción a la detectada en el nanocompuesto original.

El difractograma de la muestra 1:1 es más complejo. Al parecer coexistirían al menos dos fases. Una correspondiente al nanocompuesto original ZnO-P y otra con distancia interlaminar intermedia entre la del nanocompuesto y de aquella observada en la muestra 1:10. En la zona de valores de  $2\theta$  altos los difractogramas de ambas muestras son similares.



**Figura 39.** Comparación de los patrones de difracción de rayos X para el nanocompuesto de (ZnO-P) con Cu<sub>2</sub>O-Sol en las relaciones 1:1 y 1:10. En el recuadro se muestra la zona a alto ángulo de los difractogramas ampliada en un factor de 10.



**Figura 40.** Determinación del tamaño promedio de grano para la unión Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P 1:10 por el método Williamson-Hall.

### III.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR)

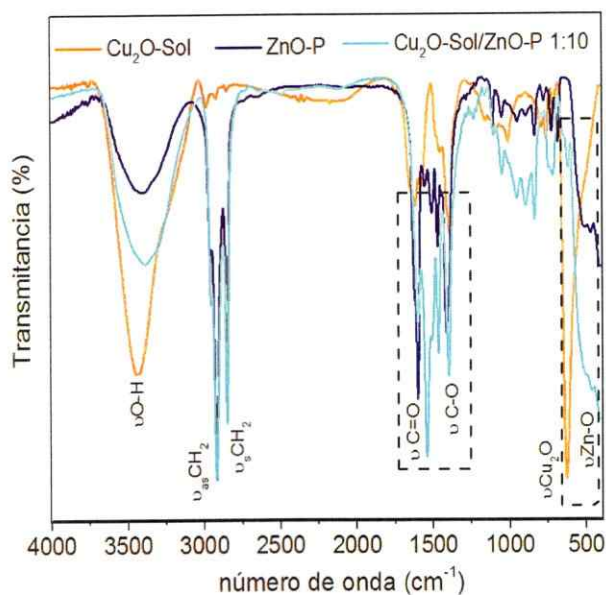
Con el objetivo de estudiar el proceso de incorporación de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol a las nanoestructuras híbridas sintetizadas  $\text{ZnO-P}$ , es que en la Fig. 41 se presentan la comparación de los espectros infrarrojo del compuesto óxido de zinc ( $\text{ZnO-P}$ ) modificado con la adición nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol.

Se observa en la Fig. 41 para el espectro del compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO-P}$  1:10, la mayoría de las señales se mantiene inalterada luego de la adición de la suspensión de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol, estas absorciones centradas en  $2910$  y  $2856\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la vibración asimétrica y simétrica de los grupos  $\text{CH}_2$  en el surfactante se mantienen inalteradas en la unión, sugiriendo que las cadenas hidrocarbonadas de los anfífilos se encuentran presentes en el producto sintetizado sin sufrir modificaciones configuraciones.

Posteriormente se observa la aparición de una señal a  $1602\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un desplazamiento de  $56\text{ cm}^{-1}$  en la señal ubicada a  $1546\text{ cm}^{-1}$ , efecto que puede ser atribuido en su conjunto a la interacción del surfactante presente en la superficie del sólido con las nanopartículas y/o el estabilizante de las nanoestructuras. Lo anterior sugiere que para el caso de los híbridos en base a óxidos de zinc la interacción metal-compósito podría ser de tipo electrostática y ocurre por la interacción de la componente orgánica de los híbridos en estudio con las nanopartículas  $\text{Cu}_2\text{O}$  o con el estabilizante presente en la superficie de estas, además de la posible intercalación de estos compósitos. Finalmente se observa para



el producto  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$  1:10 presenta dos bandas correspondientes a las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  ubicada a los  $620\text{ cm}^{-1}$  y  $457\text{ cm}^{-1}$  (zona demarcada) correspondiente al compuesto híbrido  $\text{ZnO-P}$ , lo que nos indicaría la unión de ambas nanoestructuras.



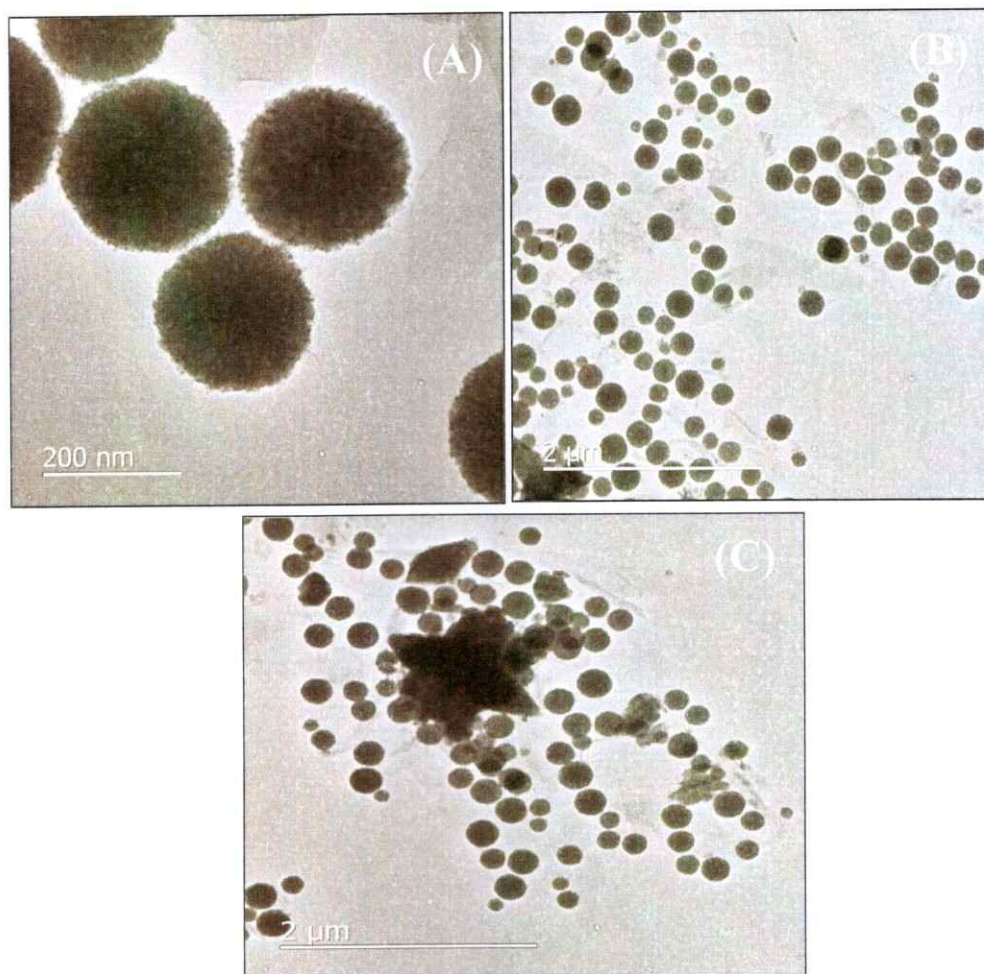
**Figura 41.** Comparación del espectro FT-IR obtenido para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$  1:10 con aquellos del  $\text{ZnO-P}$  y  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$ .

### III.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

En la Fig. 42 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del compuesto  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$  1:10. Se observan en general partículas esféricas similares a las detectadas en  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  original (Fig. 26, sección III. 2.4), que al parecer se encuentran distribuidas sobre y entre las láminas inorgánicas del nanocompuesto  $\text{ZnO}$ . La distribución de tamaño de las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  observada está en el rango 200-260 nm. Lo anterior se complementó con algunas observaciones TEM, Fig.43. Las micrografías muestran observaciones una misma muestra de  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$  1:10 con diferentes grados de magnificación. En general se observan los detalles de las partículas esféricas  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$ , así como también de las láminas de nanocompuesto de  $\text{ZnO}$ . El tamaño de las nanopartículas esféricas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  medido mediante micrografía TEM oscila en el rango 200-260 nm de diámetro. Lo anterior permite observar sólo un compuesto en que, la unión de las nanopartículas  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  de relativamente gran tamaño con las láminas del nanocompuesto de  $\text{ZnO-P}$  es mayormente superficial. Sólo un pequeño número de partículas de tamaño relativamente mucho menor parecen estar entre las partículas del compuesto laminar.



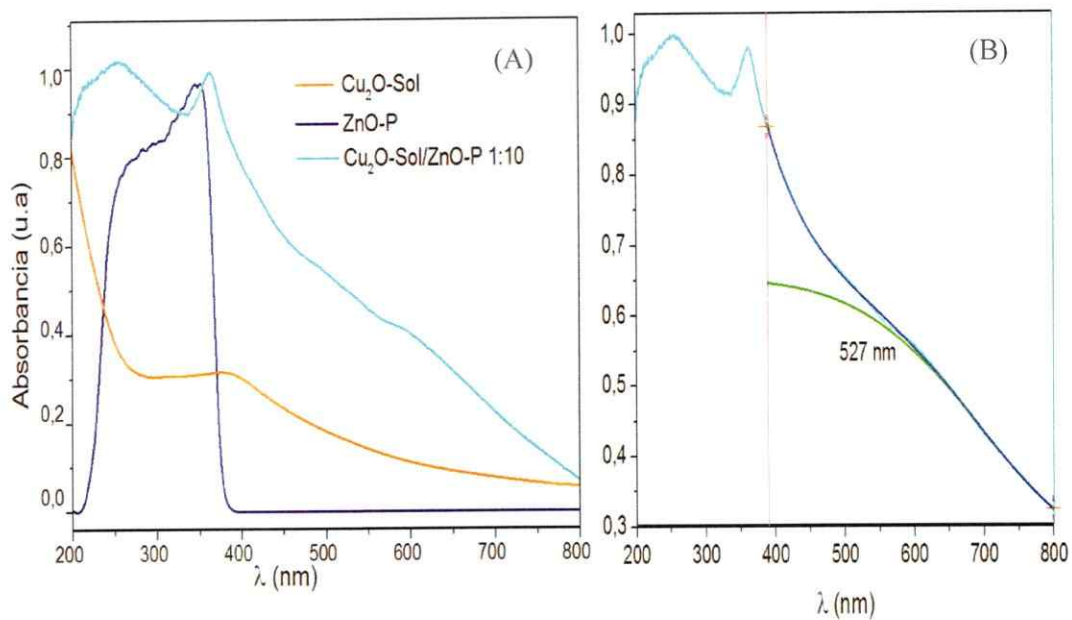
Figura 42. Imágenes SEM para los compósitos  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$  1:10. Imagen (A) es un acercamiento de imagen (B).



**Figura 43.** Imágenes TEM para los compósitos  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$  1:10. La figura (A) representa un acercamiento de (B).

### III.4.4 Propiedades Ópticas

En la Fig.44 se observan los espectros de absorción extraídos de los correspondientes espectros de reflectancia difusa de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol,  $\text{ZnO}$ -ácido palmítico, y del compuesto de ambos en una relación 1:10. El espectro correspondiente a las nanopartículas del  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol presenta un máximo de absorción de 435 nm en la banda que se considera la arista de absorción de este semiconductor (utilizada para el cálculo del “*band gap*” sección II.3.7), señal característica asociada a las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mientras que el nanocompuesto de  $\text{ZnO}$ -P presenta un máximo en 350 nm y un hombro ancho en 283 nm. El compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P 1:10 muestra un espectro algo más complejo; con una banda anchas a alta energía, centradas en 254 nm y una banda relativamente aguda centrada en 364 nm. En este último espectro las dos bandas, centradas en 254 nm y 363 nm parecen corresponder a las componentes  $\text{ZnO}$ -P y  $\text{Cu}_2\text{O}$  respectivamente [119]. Se observa un corrimiento a mayor energía en los máximos de absorbancia para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P 1:10 en comparación con los productos prístinos, esto se podría deber a la disminución de tamaño o empaquetamiento formado por el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P 1:10. La Fig.44 B muestra el espectro UV-visible para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P 1:10, en la región del visible se observa una señal con una menor claridad e intensidad, se realizó la desconvolución de esta zona, la cual presenta una banda centrada en 527 nm, la que correspondería a la oxidación de las nanopartículas de  $\text{Cu}^{+2}$  ( $\text{CuO}$ ).



**Figura 44.** (A) Espectro comparativo de UV-vis, para el compuesto óxido de zinc- ácido palmítico, nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-Sol y unión Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P 1:10. (B) Desconvolución del espectro UV-vis para la unión Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P 1:10.

### III.4.5 Propiedades Fotocatalíticas

En esta sección se informa el estudio de las propiedades fotocatalíticas del compuesto  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$ , comparándolas con aquellas de sus componentes,  $\text{ZnO-P}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$ .

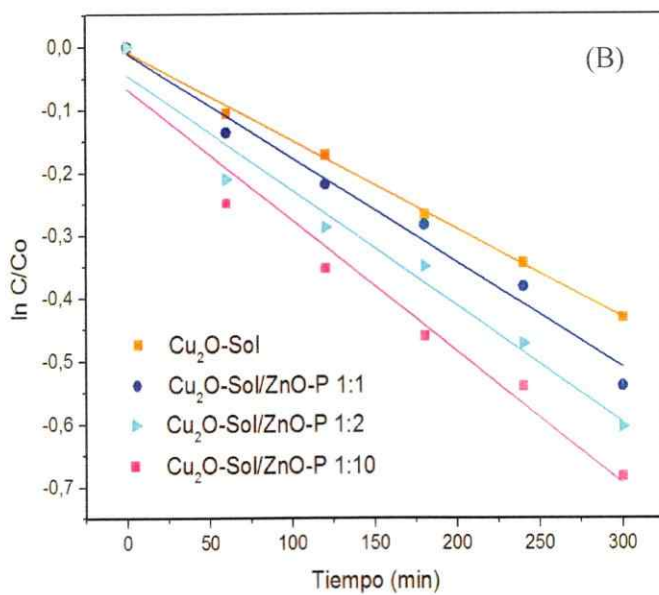
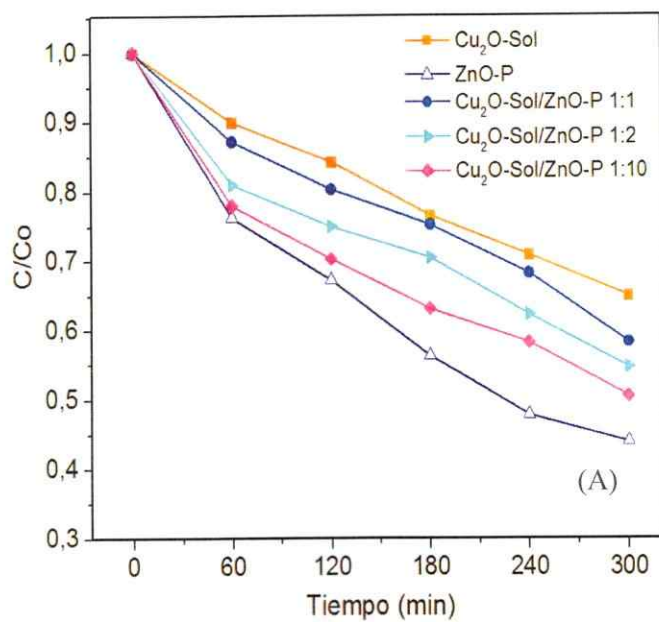
En la Fig.45 se presentan los diagramas de la variación relativa de la concentración del AM,  $C/C_0$ , en función del tiempo de irradiación en la fotodegradación asistida por los compósitos  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$  con relaciones de 1:1, 1:2 y 1:10, en comparación con aquellas observadas utilizando  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  y  $\text{ZnO-P}$  separadamente. Considerando el efecto del pH en la absorción del colorante en los nanocompósito  $\text{ZnO-Ac}$  ya mencionada (sección III.1.7), este estudio se realizó bajo pH controlado (sistema Buffer pH=7). Las tasas de fotodecoloración fueron del 56% para el  $\text{ZnO-P}$ , 35%  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  y, para los compósitos  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$  en sus relaciones 1:1, 1:2, 1:10, del 42, 46 y 50% respectivamente tras 300 min de irradiación. Se puede apreciar en que en todos los casos la eficiencia del compuesto es menor que aquella observada para el nanocompósito de  $\text{ZnO-P}$ . Entre los compósitos probados, aquel con una relación de componentes de 1:10 mostró la mayor tasa de degradación.

Los resultados obtenidos con los compósitos de  $\text{ZnO-P}$  con nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$  recién descritos muestran un comportamiento fotocatalítico deficiente respecto al aquel del nanocompósito de  $\text{ZnO}$  sólo. Considerando que lo anterior se debería particularmente al gran tamaño de las partículas  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}$ , se estimó conveniente modificar las propiedades de las mismas mediante tratamiento hidrotérmal.

Ello con el fin de obtener partículas de menor tamaño que permita mejorar el contacto con la fase híbrida de ZnO. Los resultados de estos experimentos, así como la actividad de los compósitos con esas nuevas partículas se informan a continuación.

A base de los resultados obtenidos (Fig. 45A) se evaluó la velocidad de degradación del colorante presente en la solución. El perfil de las curvas  $C/C_0$  vs. tiempo se ajusta bien a un decaimiento exponencial de primer orden ( $C/C_0 = \text{Const.} \cdot e^{-k_i t}$ ) que, en forma linealizada,  $\ln(C/C_0)$  vs. tiempo de irradiación, se ilustra en la Fig. 45 B. El buen ajuste de esta ley cinética se refleja en los coeficientes de correlación obtenidos para cada curva presentados en la tabla VI junto a las constantes de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) calculadas (pendiente de la curva). El comportamiento de primer orden observado indica que la velocidad del proceso está determinada por el equilibrio de adsorción dinámico sobre los sitios activos fotogenerados en el catalizador el que a bajas concentraciones del adsorbato (colorante) depende sólo de la concentración del mismo en la solución. Esta es una constante de velocidad aparente pues el proceso es intrínsecamente de segundo orden, involucrando tanto la concentración de colorante como de los sitios activos en el catalizador. Bajo las condiciones de concentración en estos experimentos la concentración de sitios activos es una constante (independiente de lo que pasa en solución) que queda incluida en la constante de velocidad observada. En el otro extremo, cuando la concentración del colorante es muy grande o la concentración de los sitios activos relativamente baja, se produce la saturación de los mismos, dando origen a un proceso de orden cero, en que la velocidad depende sólo del tiempo.





**Figura 45.** (A) Actividad fotocatalítica y (B) Cinética de la degradación de AM en presencia  $Cu_2O$ -Sol/ZnO-P con diferentes relaciones en masa Cu/Zn.

**Tabla VI.** Constantes de velocidad y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las gráficas mostradas en la Fig.45 B.

	Cu <sub>2</sub> O-Sol	Cu <sub>2</sub> O-Sol/ZnO-P 1:1	Cu <sub>2</sub> O-Sol/ZnO-P 1:2	Cu <sub>2</sub> O-Sol/ZnO-P 1:10
<i>(-)</i> <i>k</i> ( <i>M·min</i> <sup>-1</sup> )	1,4x10 <sup>-3</sup>	1,7x10 <sup>-3</sup>	1,8x10 <sup>-3</sup>	2,1x10 <sup>-3</sup>
<i>r</i> <sup>2</sup>	0.998	0.990	0.985	0.983

### III.5 ESTRUCTURAS HÍBRIDAS ÓXIDOS DE ZINC/NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) (Cu<sub>2</sub>O-HT/ZnO-P)

En esta sección se describen la caracterización de la unión de los nanocompuestos híbridos ZnO y nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O, compósitos Cu<sub>2</sub>O/ZnO-Ac, preparados por procedimientos descritos en el acápite II.2.5. Al igual que en la sección anterior se seleccionó el nanocompuesto óxido de zinc-ácido Palmítico (ZnO-P). En este capítulo trabajaremos con las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O bajo tratamiento hidrotérmal, Cu<sub>2</sub>O-HT; particularmente se detallará la caracterización de compósitos que utilizan óxido de cobre (I) obtenidos bajo síntesis HT de 3 días, Cu<sub>2</sub>O-HT/3d, debido a que esta última es una ruta relativamente corta que permite disponer de partículas con distribución de tamaños y morfología adecuada para la unión con los nanocompuesto de óxido de zinc. Entre los compósitos estudiados, específicamente se describirán las propiedades de aquellos con una proporción Cu<sub>2</sub>O/ZnO-P 1:10; esto es con el producto señalado como Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P.

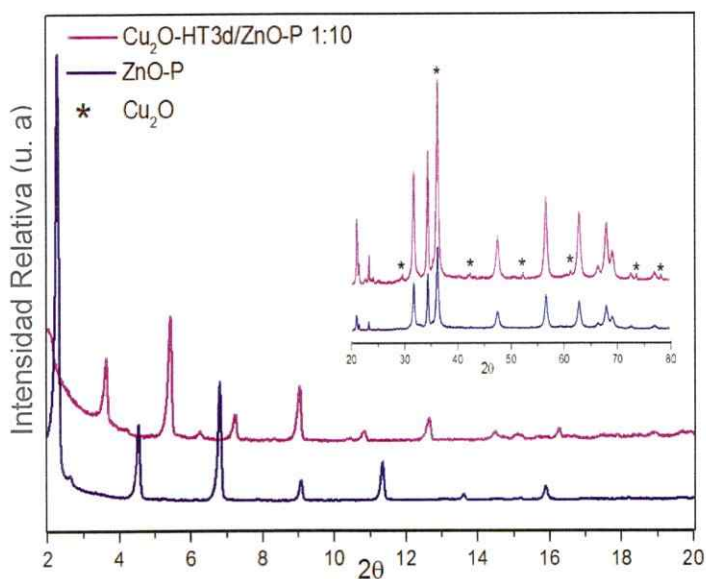
### III.5.1 Difracción de rayos X

En la Fig. 46 se comparan el patrón de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Cu}_2\text{O-HT3d/ZnO-P}$  con el del  $\text{ZnO-P}$  prístino. La adición de óxido de cobre (I) produce cambios significativos en el difractograma del nanocompuesto, especialmente a bajo ángulo en  $2\theta$ . Ello no obstante las series de reflexiones equidistantes típicas de especies laminares denotan la presencia de más de una fase pura, en este sentido, se observa un desplazamiento a bajo ángulo del nanocompuesto original  $\text{ZnO-P}$ , indicándonos la incorporación de las nanopartículas  $\text{Cu}_2\text{O}$  al nanocompuesto laminar de  $\text{ZnO-P}$ . Especialmente interesante resultó ser el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O-HT3d/ZnO-P}$  1:10 cuyo patrón de difracción en el rango  $2-15^\circ$  de  $2\theta$  corresponde a una fase prácticamente pura con una distancia basal de 4,80 nm, estas distancias interlaminares presentan un ordenamiento laminar en la dirección perpendicular a los planos (00l).

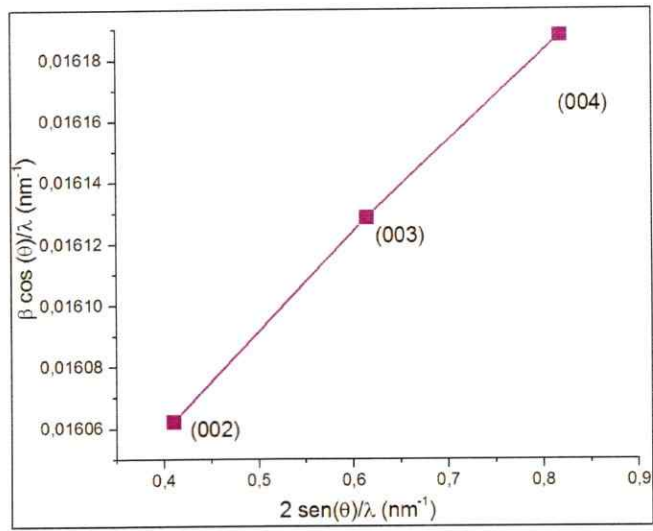
En la Fig. 47 se observa el gráfico obtenido por el método Williamson-Hall [118], en este se puede observar la linealidad de los planos atómicos correspondientes a las reflexiones observadas a bajo ángulo. Esta distancia, considerablemente mayor que aquella en el nanocompuesto original, claramente apuntaría a una intercalación del óxido de cobre entre las láminas del nanocompuesto de óxido de zinc. Para la unión se observa en primera instancia una pérdida y disminución en la intensidad de las señales a bajo ángulo (fase laminar), lo que sugiere que la incorporación de las nanopartículas se produce de forma preferencial entre las láminas y la superficie del nanocompuesto, lo que será posteriormente observado mediante microscopía electrónica de transmisión. El número

medio aproximado de láminas por grano es de 37,5 valores menores en comparación al compuesto de  $\text{Cu}_2\text{O-Sol/ZnO-P}$ . Esta disminución se podría atribuir a la reducción en tamaño de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O-HT}$ .

Posteriormente, en la zona del difractograma a alto ángulo (recuadro de la Fig.46) se observan señales ubicadas a  $29,63^\circ$ ,  $36,50^\circ$ ,  $42,40^\circ$ ,  $61,52^\circ$ ,  $73,69^\circ$  y  $77,56^\circ$  (señaladas con asterisco \*), las que corresponden a los planos (110), (111), (200), (220), (311) y (222) característicos de los compuestos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y que han sido previamente identificadas en la Fig. 23. Se puede observar que estas últimas señales se mantienen, pero con menor intensidad en los compósitos orgánico-inorgánicos de  $\text{ZnO}$  al igual que la adición de nanopartículas por el método de reducción en solución (sección III.4.1).



**Figura 46.** Comparación de los patrones de difracción de rayos X para el nanocompuesto de  $\text{ZnO}$  y aquellos con adición de nanopartículas  $\text{Cu}_2\text{O/HT3d}$ . En el recuadro se muestra la zona a alto ángulo de los difractogramas ampliada en un factor de 10.

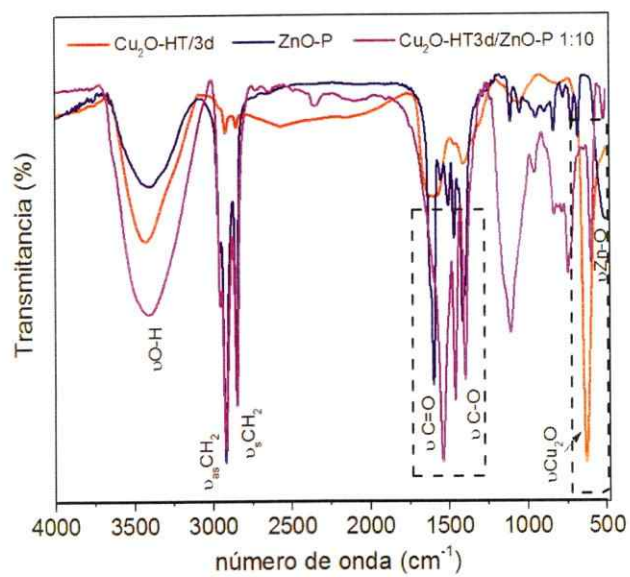


**Figura 47.** Determinación del tamaño promedio de grano para la unión Cu<sub>2</sub>O-HT3/ZnO-P 1:10 por el método Williamson-Hall.

### III.5.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR)

En la Fig. 48 se presentan la comparación de los espectros infrarrojo del compuesto óxido de zinc (ZnO-P) modificado con la adición nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d. Se observa que la mayoría de las señales se mantiene inalterada luego de la adición de la suspensión de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d. Las absorciones centradas en 2908 y 2839 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la vibración asimétrica y simétrica de los grupos CH<sub>2</sub> en el surfactante se mantienen inalteradas en el compuesto, de manera que el producto sintetizado se encuentra sin modificaciones configuracionales.

De manera similar a lo observado para el espectro FT-IR de la unión Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P 1:10 se observa la aparición de una señal a 1603 cm<sup>-1</sup> y un desplazamiento de 63 cm<sup>-1</sup> en la señal ubicada a 1540 cm<sup>-1</sup>, lo que nos indicaría la intercalación de estos compósitos. Finalmente se observa para el producto Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10 presenta dos bandas correspondientes a las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-Sol ubicada a los 588 cm<sup>-1</sup> y 515 cm<sup>-1</sup> (zona demarcada) correspondiente al compuesto híbrido ZnO-P, esto nos indicaría la unión de ambas nanoestructuras.

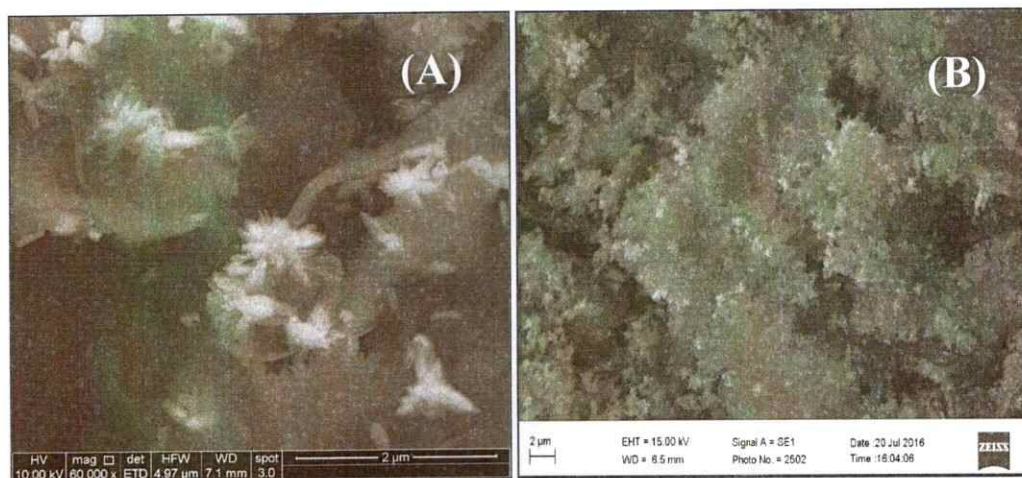


**Figura 48.** Comparación del espectro FT-IR obtenido para el compuesto de óxido de zinc-ácido palmítico y aquel con adición de nanopartículas de por tratamiento hidrotérmal Cu<sub>2</sub>O-HT/3d.



### III.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)

En la Fig. 49 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para los compósitos de óxidos de zinc modificados con adición de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3días. Se aprecia la presencia de dos morfologías distintas; filamentos correspondientes a las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  bajo tratamiento hidrotérmal de 3 días (como se aprecia en la sección III. 3.4) y láminas del nanocompósito de  $\text{ZnO}$ . Lo anterior permite deducir que existe una interacción de la fase laminar del  $\text{ZnO}$ -P con los filamentos de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3días.



**Figura 49.** Imágenes SEM para el compósito de óxido de zinc-ácido palmítico con adición de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT3d/ $\text{ZnO}$ -P 1:10. La imagen (A) es un acercamiento de (B).



La tabla VII muestra los resultados obtenidos por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) para corroborar químicamente la concentración de trazas de Cu y Zn presentes en el compuesto Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10. Estos resultados reflejan parcialmente la relación mayoritaria del Zn sobre el Cu, formando una relación empírica de Cu<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>. A partir de los valores obtenidos por absorción atómica se estima la relación en moles para la formación del compuesto formando una proporción de:

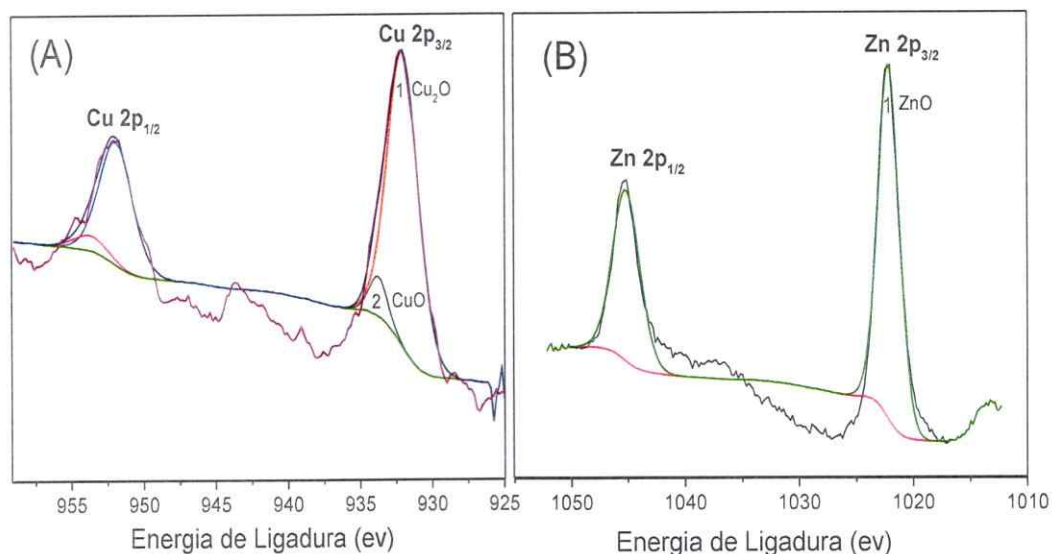


**Tabla VII.** Resultados obtenidos por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) para el compuesto Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10

<i>Nº</i>	<i>Analito</i>	<i>Concentración % p/p</i>
<i>1</i>	Cobre	12,2
<i>2</i>	Zinc	18,34

### III.5.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Fig. 50 muestra los espectros fotoelectrónicos para la unión  $\text{Cu}_2\text{O-HT/ZnO-P}$  1:10. En la Fig. 50 A se observan los fotoelectrones  $2p_{3/2}$  del cobre, distinguiéndose dos líneas de Cu intensas de nivel central, que se muestran como Cu2p (Cu  $2p_{1/2}$  y Cu  $2p_{3/2}$ ) con señales de 932 y 952 eV. Para la primera señal Cu $2p_{3/2}$  se observan dos picos centrados a 932,1 y 933,6 eV los que corresponden a la presencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y CuO respectivamente. La Fig. 50 B muestra los fotoelectrones 2p del zinc, distinguiéndose el doblete característico  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  con señales en 1010 eV y 1050 eV, respectivamente. Las energías de enlace de los electrones correspondientes a esos picos son características para el zinc en estado de oxidación +2 en el ZnO.

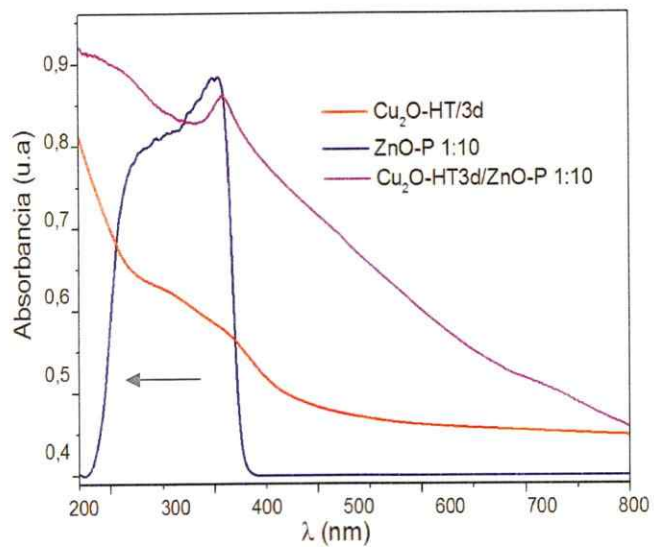


**Figura 50.** Espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) para la unión  $\text{Cu}_2\text{O-HT/ZnO-P}$  1:10.

(A) Cu  $2p_{3/2}$  y (B) Zn  $2p_{3/2}$

### III.5.5 Propiedades Ópticas

En la Fig. 51 se observan los espectros de absorción extraídos de los correspondientes espectros de reflectancia difusa para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  bajo tratamiento hidrotermal de 3 días,  $\text{ZnO}$ -ácido palmítico, y del compuesto de ambos en una relación 1:10. En el espectro correspondiente a las nanopartículas del  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d se observa un máximo de absorción en 396 nm, mientras que el nanocompuesto de  $\text{ZnO}$ -P presenta un máximo en 350 nm y un hombro ancho en 277 nm. El compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT3d/ $\text{ZnO}$ -P 1:10 presenta un espectro algo más complejo; con una banda ancha a alta energía, centrada en 251 nm y una banda relativamente aguda centrada en 357 nm. En este último espectro las dos bandas, centradas en 251 nm y 357 nm parecen corresponder a las componentes  $\text{ZnO}$ -P y  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d respectivamente [117,119]. Se observa un corrimiento a mayor energía en los máximos de absorbancia para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT3d/ $\text{ZnO}$ -P 1:10 en comparación con los productos prístinos. Esto se podría deber a la disminución de tamaño o empaquetamiento formado por el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT3d / $\text{ZnO}$ -P 1:10.



**Figura 51.** Espectro comparativo de UV-vis, para el compuesto híbrido óxido de zinc- ácido palmítico, nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d y unión Cu<sub>2</sub>O/ZnO-P 1:10.

### III.5.6 Propiedades Fotocatalíticas

En el acápite III.4.5 se estudió la degradación fotocatalítica del azul de metileno en presencia de óxido de zinc-ácido palmítico y su comparación con las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas por el método de reducción en solución. En esta sección se busca optimizar la eficiencia del fotocatalizador mediante la adición de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidas por tratamiento hidrotérmal ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT) en una relación 1:10 con  $\text{ZnO}$ -P.

A partir de los bajos resultados obtenidos para la fotocatalisis de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P 1:10 y basado en estudios bibliográficos [96,97] se procedió a modificar el tamaño y morfología bajo tratamiento hidrotérmal, tal como se señaló en el acápite III. 4.5 para obtener una mayor actividad fotocatalítica para esta unión.

En la Fig.52 A se observa la actividad fotocatalítica de la unión  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/ $\text{ZnO}$ -P 1:10 debido que esta relación presentó una mejor degradación fotocatalítica. Además, los estudios SEM y TEM mostraron la existencia de ambas nanopartículas, no así los compósitos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P -2:1, 1:60, 1:150, 1:200- el cual perdía la participación del  $\text{Cu}_2\text{O}$  u/o  $\text{ZnO}$ , tras ser observado por SEM. Este estudio se realizó bajo sistema Buffer (pH=7) para observar la degradación neta del sistema, es decir, sin el proceso de adsorción. En la Fig.46 A se muestra la actividad Fotocatalítica de la unión de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/ $\text{ZnO}$ -P 1:10, alcanzando un porcentaje de degradación de 75%, 57%, 54% y 72% para tamaños de 62, 98, 90 y 58 nm de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT respectivamente.

La comparación de estas muestras compuestas indica un mejor efecto de degradación, lo que indica que el tamaño en las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT juega un papel clave en la actividad fotocatalítica, tal como se observa en la tabla VIII. La optimización puede ser debido a tres razones principales: el aumento de la superficie entre Cu<sub>2</sub>O y ZnO, mejor adsorción del colorante causada por el efecto del tamaño de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O, y las diferencias de energía entre la banda Cu<sub>2</sub>O y ZnO, mejorado por las separaciones par electrón-hueco. A modo de resumen se presenta la tabla VIII los distintos tamaños y morfologías de estas uniones. En la cual se observa que a menor tamaño de nanopartícula se obtiene una mayor degradación fotocatalítica en la relación 1:10 de Cu<sub>2</sub>O-HT y ZnO-P.

De acuerdo con los resultados obtenidos, resulta necesario estimar la velocidad de degradación del colorante. En la Fig. 52 B se presentan las curvas de  $\ln(C/C_0)$  vs tiempo de irradiación, a partir de las cuales se calcularon las constantes de velocidad (pendiente de la curva) y el coeficiente de correlación para cada curva, los que son presentados en la tabla IX. Se observa, al igual que en la sección (III. 1.6), ( $r^2$ ) presenta valores cercanos a la unidad, por lo que los sistemas pueden ser descritos por la cinética de primer orden. Los datos de constantes de velocidad ( $K_{ap}$ ) se obtienen a partir de los gradientes de las rectas mejor ajustadas. Ello se correlaciona con la tendencia mostrada previamente, es decir, la velocidad de degradación del AM al utilizar los compósitos Cu<sub>2</sub>O-HT/ZnO-P son dependiente de la concentración del colorante. Cuando se analizan los resultados obtenidos para la unión Cu<sub>2</sub>O-HT/ZnO-P con partículas de tamaño de 98 y 90 nm, se observa que la constante de velocidad aparente disminuye respecto a los compósitos Cu<sub>2</sub>O-HT/ZnO-P de 62 y 58 nm.

Si bien la adición de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  parece estar evitando la saturación de los sitios activos observada para  $\text{ZnO-P}$  sólo, la velocidad de degradación es mayor respecto a la muestra modificada ( $\text{Cu}_2\text{O-HT/ZnO-P}$ ). Esto puede ser atribuido a la baja concentración de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en los compósitos, lo anterior sugiere que la sinergia entre ambos componentes conlleva un mejoramiento del mecanismo de generación de sitios activos. Para el caso de los compósitos  $\text{Cu}_2\text{O-HT/ZnO-P}$  de 62 y 58 nm, estos presentan una velocidad de degradación similar y mayor con respecto al resto de las muestras, lo que concuerda con la alta actividad fotocatalítica de estos compuestos.

**Tabla VIII.** Variables de la unión  $\text{Cu}_2\text{O-HT/ZnO-P}$  y sus resultados fotocatalíticos

<i>Uniones 1:10</i>	<i>Tamaños (nm)</i>	<i>Morfologías</i>	<i>% Degradación Fotocatalítica</i>
$\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$ 3 días	62	Filamentos	75
$\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$ 5 días	98	Esponjas	57
$\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$ 7 días	90	Cubos	54
$\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$ 10 días	58	Láminas	72

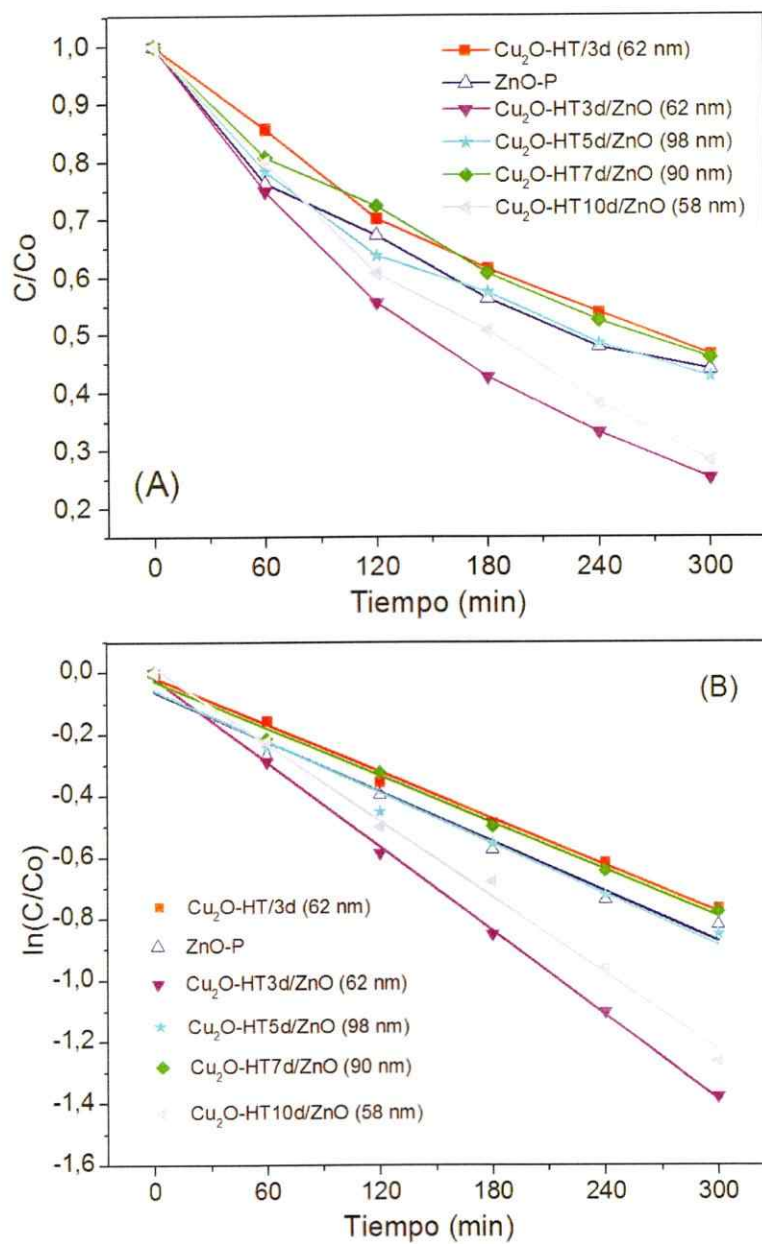


Figura 52. (A) Actividad fotocatalítica y (B) Cinética de la degradación AM en presencia de Cu<sub>2</sub>O-HT/ZnO-P 1:10 bajo irradiación con luz Visible.



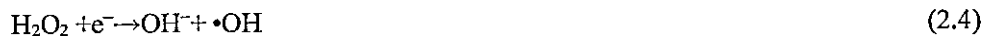
**Tabla IX.** Constantes de velocidad y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las gráficas mostradas en la Fig.52 B.

	<i>Cu<sub>2</sub>O-HT/3d</i>	<i>ZnO-P</i>	<i>Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P (62 nm)</i>	<i>Cu<sub>2</sub>O-HT5d/ZnO-P (98 nm)</i>	<i>Cu<sub>2</sub>O-HT7d/ZnO-P (90 nm)</i>	<i>Cu<sub>2</sub>O-HT10d/ZnO-P (58 nm)</i>
<i>(-) k (M·min<sup>-1</sup>)</i>	2,5x10 <sup>-3</sup>	2,8x10 <sup>-3</sup>	4,5x10 <sup>-3</sup>	2,8x10 <sup>-3</sup>	2,6x10 <sup>-3</sup>	4,2x10 <sup>-3</sup>
<i>r<sup>2</sup></i>	0.9941	0.9734	0.9989	0.9772	0.9929	0.9943

### III.5.7 Análisis del proceso de degradación fotocatalítica.

Con el fin de dilucidar los mecanismos de degradación, específicamente de las especies que participan en el proceso de mineralización fotocatalítica de azul de metileno (AM) asistida por los nanocompuestos de ZnO-P, nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d y la unión de éstos, Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10, se analizó la eficiencia de cada reacción en presencia de una serie de secuestradores (*scavengers*). Las especies secuestradoras utilizadas fueron: 2-propanol (*PP*, secuestrador de  $\bullet OH$  [120]), benzoquinona (*BQ*, secuestrador de  $\bullet O_2^-$  [121]), oxalato de amonio (*OA*, secuestrador de  $h^+$  [121]). Los experimentos se realizaron comparando la tasa de degradación del colorante alcanzado tras 120 min de irradiación con luz solar simulada en presencia de cada uno de los secuestradores, en una concentración de  $1,4 \times 10^{-4}$  M, con aquella de control en ausencia de los scavenger.

De manera general los procesos de degradación fotocatalítica mediados por el semiconductor bajo la interacción de luz pueden, ser expresados mediante el siguiente conjunto de ecuaciones:



El posible mecanismo para la degradación fotocatalítica de los semiconductores estudiados se proponen a continuación. Se muestra la separación de carga y la actividad de transferencia en la heterounión  $\text{Cu}_2\text{O-HT3d/ZnO-P 1:10}$ . Las posiciones de las bandas (BV y BC) para  $\text{Cu}_2\text{O-HT3d}$  y  $\text{ZnO-P}$  fueron calculados aplicando las siguientes ecuaciones, según se informa en la literatura [122]:

$$E_{\text{BC}} = X - E^e - 1/2E_g$$

$$E_{\text{BC}} = E_{\text{BV}} - E_g$$

Donde  $E_{\text{BC}}$  y  $E_{\text{BV}}$  son los potenciales de "band gap" de la banda de conducción y valencia, X es la electronegatividad del semiconductor ( $\text{Cu}_2\text{O}$  es 5,32 eV y  $\text{ZnO}$  es 5,79

eV),  $E^{\circ}$  es la energía de electrones libres en la escala de hidrógeno (4,5 eV); y  $E_g$  es la energía de "band gap" del semiconductor ( $\text{Cu}_2\text{O-HT3d}$  es 2,37 eV y  $\text{ZnO-P}$  es 3,29). Estos se calcularon a partir de datos DRS mostrados en el acápite II.3.7 Mediante la aplicación de la ecuación mencionada anteriormente, se determinó que la  $E_{BV}$  obtenido para  $\text{Cu}_2\text{O-HT3d}$  y  $\text{ZnO-P}$  es 2 eV y 2,93 eV vs NHE respectivamente.

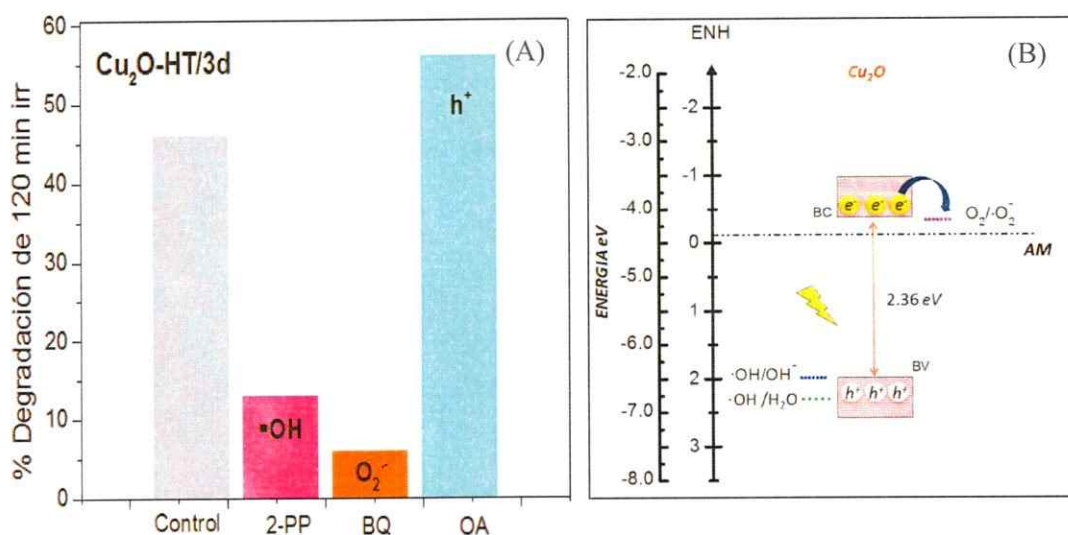
### *Sistema $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$*

Los resultados de los experimentos con scavenger se ilustran en la Fig. 53. En la Tabla X se consignan los porcentajes de degradación observados en cada experimento, así como las respectivas variaciones respecto al experimento control. Se observa claramente, que los secuestradores PP y BQ amagan la actividad fotocatalítica de  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ ; es decir, ambas especies compiten con el AM en la reacción fotogenerada del catalizador que lleva a su degradación. La presencia de OA durante el proceso de fotodegradación produce un aumento de la actividad del fotocatalizador bajo las mismas condiciones. En la Fig. 53. B se representa un esquema del proceso de degradación fotocatalítica de AM en el sistema  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ , construido considerando los niveles de energía conocidos para las especies involucradas en solución acuosa a pH neutro [123].

En este esquema se ilustra la disposición energética de las cuplas redox de interés —  $E^{\circ}\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$  (0,33 eV vs. NHE);  $E^{\circ}\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$  (1,99 eV vs NHE)  $E^{\circ}\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (2,33 eV vs NHE) — con respecto a las posiciones energéticas del diagrama de bandas planas para el fotocatalizador  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ .

**Tabla X.** Porcentajes de degradación observados para Cu<sub>2</sub>O-HT/3d

<i>Control</i>	<i>2-Propanol PP</i>	<i>Benzoquinona BQ</i>	<i>Oxalato de Amonio OA</i>
46,2%	13,1%	6,2%	56,1%



**Figura 53.** (A) Degradación fotocatalítica para el fotocatalizador de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d en presencia de los secuestradores: 2-propanol (PP), benzoquinona (BQ), y oxalato de amonio (OA); concentración del secuestrador:  $1,4 \times 10^{-4}$  mol. (B) Esquema propuesto para el proceso fotocatalítico

De acuerdo a ese esquema (Fig. 53 B), los resultados observados (Fig. 53 A y Tabla X) se pueden racionalizar considerando que cada uno de los secuestradores probados, *PP*, *BQ*, y *OA*, afectarían la actividad fotocatalítica del compuesto Cu<sub>2</sub>O-HT/3d, interactuando preferentemente con especies fotogeneradas involucradas en la fotodegradación del colorante.

El *PP* afectaría el rendimiento de la fotodegradación del AM mediante reacción (secuestro) de los radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) generados (Ec 2.6), por una parte mediante la fotooxidación ( $h^+$  BV) de grupos hidroxilo existentes en la superficie del catalizador (Ec. 2.0) y, por otra, por descomposición de los radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) generados mediante descomposición fotooxidativa del  $H_2O_2$  derivado de la producción de aniones superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) generados, a su vez, mediante fotoreducción ( $e^-$ , BC) del oxígeno molecular disuelto en la solución (Ecs. 2.1-2.4). Considerando que la posición la banda de valencia del  $Cu_2O$  se encuentra en una posición favorable para la producción fotocatalítica de radicales  $\bullet OH$  (Esquema Fig 53.B), produce una disminución de la actividad catalítica de este sistema causada por un secuestrador de esos radicales, como el *PP*, provendría muy mayormente por aniquilamiento de los radicales  $\bullet OH$  producidos vía la fotogeneración de aniones superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) ya comentada.

La *BQ*, que también afecta negativamente el rendimiento de fotocatalizador, actuaría mediante secuestro selectivo de los aniones superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) generados mediante fotoreducción de  $O_2$  por los portadores de carga en la banda de conducción del fotocatalizador analizado ( $e^-/BC$ ) (Ec.2.1), disminuyendo la concentración de radicales OH formados vía  $H_2O_2$ .

Por otra parte, la presencia de *OA*, que reacciona de manera indirecta y selectiva con los  $h^+$  (BV) fotogenerados, produce un claro aumento de la actividad del fotocatalizador.

El hecho que la presencia de *BQ* y *PP* afecte severamente la degradación del colorante, indica claramente que la descomposición del AM catalizada por  $Cu_2O$ -HT/3d ocurre preferentemente por la reacción con radicales  $\bullet OH$ , altamente oxidantes, vía

generación fotocatalítica de aniones superóxido (Ec. 2.1). El notorio incremento de la actividad del fotocatalizador en presencia de *OA* indica que una posible degradación del fotocatalizador por oxidación directa por huecos fotogenerados (Ec. 2.6) sería menos importante o bien inexistente. La acción benéfica del *OA*, en cuanto a la tasa de degradación, radicaría en su rol de regenerar de la banda de valencia del semiconductor mediante captura de huecos (Ec. 2.0) corrobora el mecanismo propuesto. Todos los fenómenos fotocatalíticos son procesos de naturaleza intrínsecamente dinámica en los que la eficiencia de los mismos compete con la recombinación de las cargas fotogeneradas. En ese contexto, cualquier agente que lleve a extraer cargas fotogeneradas del sistema hace que la tasa de recombinación disminuya, promoviendo así la acción del fotocatalizador. Así, el aumento de la tasa de degradación fotocatalítica observado en presencia de un secuestrador de huecos ( $h^+$ ) fotogenerados, *OA*, genera un incremento de la actividad del fotocatalizador por disminución de la tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  aumentando la cantidad de electrones fotogenerados disponibles para producir trabajo químico, favoreciendo la degradación vía aniones superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) (Ec. 2.1).

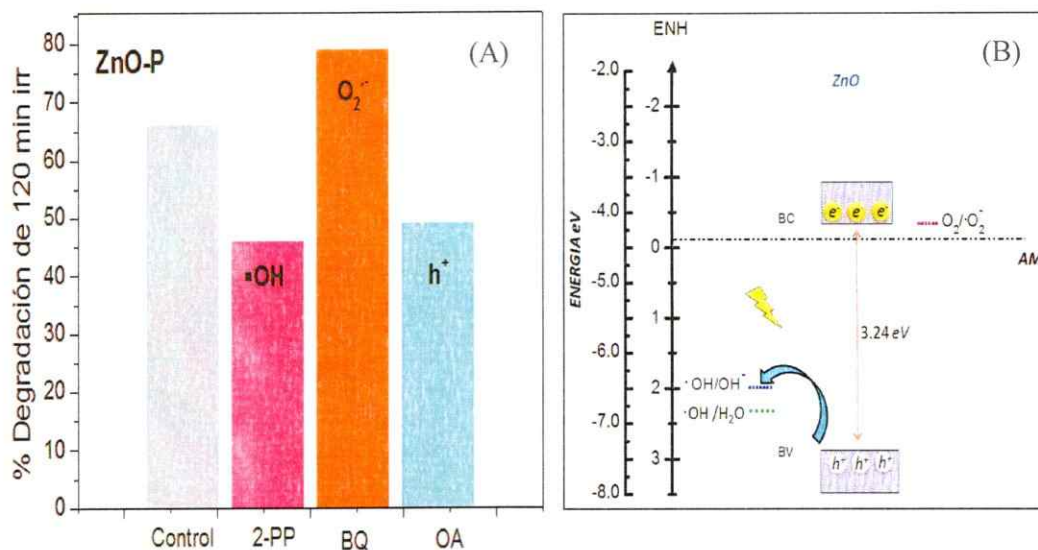
A modo de conclusión, se plantea, como se ilustra en el esquema de la Fig. 53 B, que el proceso de degradación del AM para el sistema  $Cu_2O$ -HT/3d., se produce mayoritariamente mediante los portadores de carga fotogenerados acumulados en la banda de conducción de este semiconductor ( $e^-/BC$ ) vía reducción fotocatalítica del  $O_2$  disuelto en la solución, para producir aniones superóxido ( $\bullet O_2^-$ ).

### *Sistema ZnO-P*

Los resultados del estudio sobre el efecto de la presencia de secuestradores —PP, BQ, OA— en la degradación de asistida por el nanocompósito ZnO-P se consignan en la Fig. 54 y en la Tabla XI. Allí se pueden comparar variaciones de la degradación de AM observada por la presencia de cada uno de los secuestradores en términos porcentuales respecto al experimento control. Los secuestradores PP u OA reducen la actividad fotocatalítica del ZnO-P, mientras que la presencia de BQ induce un incremento de la misma. En la Fig. 54 B se ilustra esquemáticamente el proceso de degradación fotocatalítico planteado para este sistema, construido considerando los niveles de energía conocidos [122] para las especies involucradas en solución acuosa a pH neutro.

**Tabla XI.** Porcentajes de degradación observados para ZnO-P

<i>Control</i>	<i>2-Propanol PP</i>	<i>Benzoquinona BQ</i>	<i>Oxalato de Amonio OA</i>
66,2%	46,2%	78,9%	49,1%



**Figura 54.** (A) Degradación fotocatalítica para el fotocatalizador de ZnO-P en presencia de los secuestradores: 2-propanol (PP), benzoquinona (BQ), y oxalato de amonio (OA); concentración del secuestrador:  $1,4 \times 10^{-4}$  mol. (B) Esquema propuesto para el proceso fotocatalítico.

El análisis de estos resultados, a la luz del esquema energético planteado (Fig. 54 B) permite inferir, que el proceso de degradación asistida por el fotocatalizador ZnO-P está fuertemente determinado por procesos de oxidación gatillados por la acumulación de los  $h^+$  fotogenerados en la banda de valencia de este material. El hecho que el efecto de los ambos secuestradores —de radical OH (PP) y de  $h^+$  (OA)— sea muy parecido, indicaría que en ambos casos se trataría de un proceso indirecto, degradación vía  $\bullet\text{OH}$ , siendo la oxidación directa ( $h^+$ ) mucho menos importante. Por otra parte, la presencia de BQ, particularmente eficiente para atrapar radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , produce un incremento de la actividad de fotocatalizador; ello en línea con lo recién comentado. Esto es un sistema esencialmente



centrado en la actividad de los huecos acumulados en la banda de valencia. El efecto de la presencia de BQ radicaría en la disminución de las tasas de recombinación, causada por la sustracción de los portadores de carga fotogenerado en la banda de conductividad del fotocatalizador, produciendo una mayor disponibilidad de portadores positivos libres.

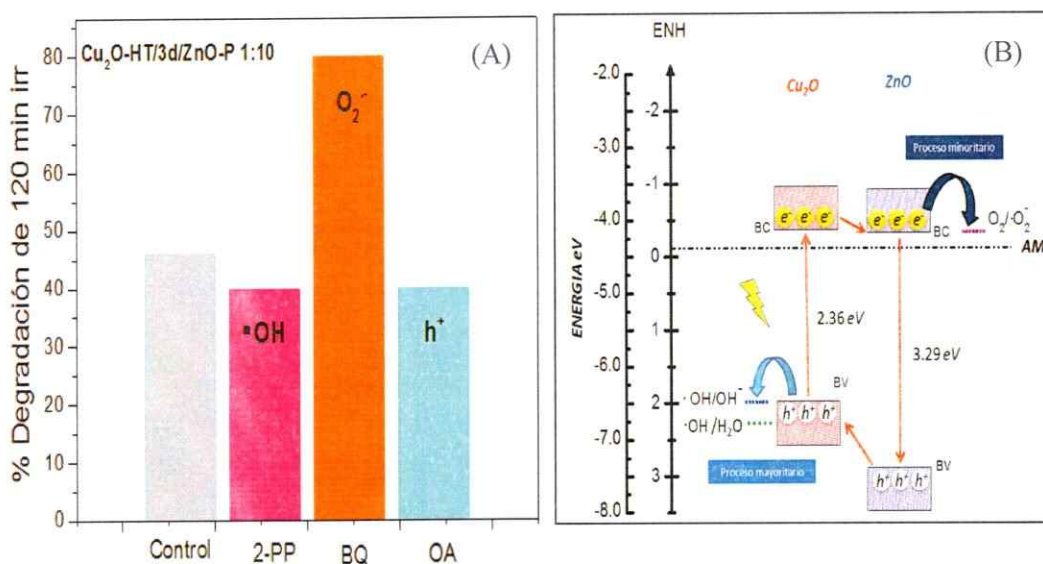
Considerando la relativamente alta eficiencia fotocatalítica de acuerdo a lo anterior, cabe mencionar la discrepancia de esto con las propiedades fotofísicas de este semiconductor. Como se mencionó en el acápite III.1.6 (tabla III), el ZnO-P tiene un "band-gap" de  $3,2\text{ eV}$ , correspondiente a un máximo de absorbancia centrado en la región del UV de 390 nm. A base de ello, el ZnO-P absorbería aproximadamente sólo un 5% del espectro solar [124], por lo que su actividad fotocatalítica solar debería ser mucho menor que lo aquí observado. Un análisis más detallado de esto se discutirá más adelante.

#### ***Sistema Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10***

En lo siguiente se describe un estudio del efecto que producen los tres secuestradores estudiados 2-propanol (*PP*, secuestrador de  $\bullet\text{OH}$ ), benzoquinona (*BQ*, secuestrador de  $\bullet\text{O}_2^-$ ) y oxalato de amonio (*OA*, secuestrador de  $h^+$ ) sobre el compuesto Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10; esto es, una juntura de los semiconductores Cu<sub>2</sub>O-HT/3d y ZnO-P ya analizados. En la Fig.55 A y en la Tabla XII se compara el grado de descomposición fotocatalítica de AM en presencia de cada uno de los secuestradores *PP*, *OA* y *BQ* alcanzado tras 120 min de irradiación solar simulada, con aquél obtenido con el mismo semiconductor en ausencia de secuestrador. En la Fig.55 B se representa el esquema planteado para el proceso de degradación fotocatalítica correspondiente a este sistema.

**Tabla XII.** Porcentajes de degradación observados para Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10

<i>Control</i>	<i>2-Propanol PP</i>	<i>Benzoquinona BQ</i>	<i>Oxalato de Amonio OA</i>
46,2%	40,1%	80,2%	40,1%



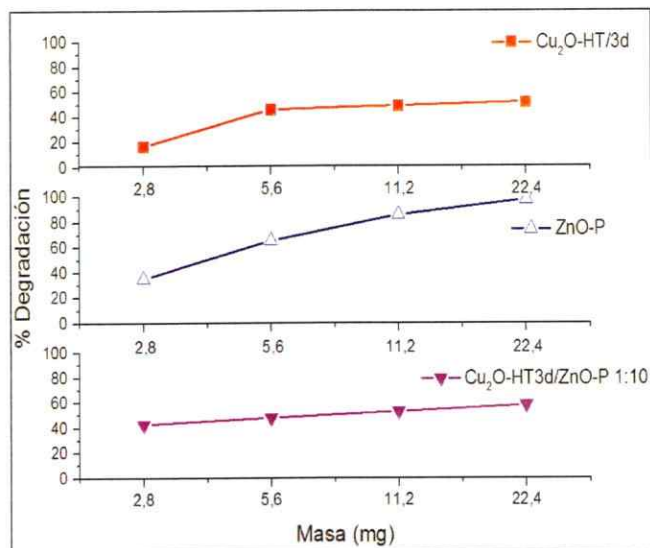
**Figura 55.** (A) Degradación fotocatalítica para el fotocatalizador de Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P en presencia de los secuestradores: 2-propanol (PP), benzoquinona (BQ), y oxalato de amonio (OA); concentración del secuestrador:  $1,4 \times 10^{-4}$  mol. (B) Esquema propuesto para el proceso fotocatalítico

En la Fig. 55 A se ilustra el grado de descomposición del AM logrado tras 120 min de irradiación. Las tasas de degradación observadas se consignan en la Tabla XII, se comparan los resultados en forma de porcentaje de degradación respecto al experimento control, es decir, el catalizador en ausencia de secuestrador determinado bajo las mismas condiciones. La heterounión de los compósito, Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10, alcanza un grado

de descomposición de AM, aproximadamente 46,2%, que es prácticamente igual al observado para el Cu<sub>2</sub>O-HT/3d (46,3%).

Ello sin embargo contrasta con el comportamiento frente a la presencia de los secuestradores, que es cualitativamente mayor a lo observado para el ZnO-P que alcanza un 66,2% de degradación tras 120 minutos de irradiación. La eficiencia del sistema Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10 disminuye en presencia de las especies secuestradoras 2-propanol y oxalato de amonio en aproximadamente 40% en ambos casos, alcanzando un nivel que es sólo levemente inferior al observado para el ZnO-P con esos mismos secuestradores (48%).

Para entender el por qué el Cu<sub>2</sub>O-HT/3d presenta porcentajes de degradación similar a la unión Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10, se realizó la degradación de AM asistida con diferentes masas de los fotocatalizadores (2,8, 5,6 11,2 y 22,4 mg) para Cu<sub>2</sub>O-HT/3d, ZnO-P y Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10 tras 120 minutos de irradiación. En la Fig. 56, se observa que es directamente proporcional la actividad fotocatalítica con la cantidad de masa del fotocatalizador sólo para el ZnO-P, es decir, a mayor masa, mayor es la degradación fotocatalítica del sistema. Las máximas degradaciones alcanzadas para los fotocatalizadores con 22,4 mg de masa son; 53% (Cu<sub>2</sub>O-HT/3d), 98% (ZnO-P) y 59% (Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10) de degradación. Estos resultados nos indican que el ZnO-P alcanza el mayor porcentaje de degradación fotocatalítica y que la unión Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10 presenta una amague en su porcentaje de degradación debido a que el Cu<sub>2</sub>OHT/3d estaría actuando como un efecto pantalla en el sistema, provocando una disminución en la actividad fotocatalítica, lo que se condice con los resultados obtenidos de los *scavengers* utilizados.



**Figura 56.** Degradación de AM asistida con diferentes masas de fotocatalizadores: Cu<sub>2</sub>O-HT/3d, ZnO-P y Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10 tras 120 minutos de irradiación.

Estos resultados permiten interpretar un posible mecanismo de degradación fotocatalítica, observada para el ZnO-P y Cu<sub>2</sub>O-HT/3d de manera individual (es mayoritariamente influenciado por el comportamiento del Cu<sub>2</sub>O-HT/3d). Por lo tanto, el proceso de degradación fotocatalítica de la unión Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10, seguiría un mecanismo de oxidación fotocatalítica a través de los h<sup>+</sup> presentes en la banda de valencia del Cu<sub>2</sub>O. El comportamiento descrito anteriormente, es representado mediante el esquema plantado en la Fig. 55 B.

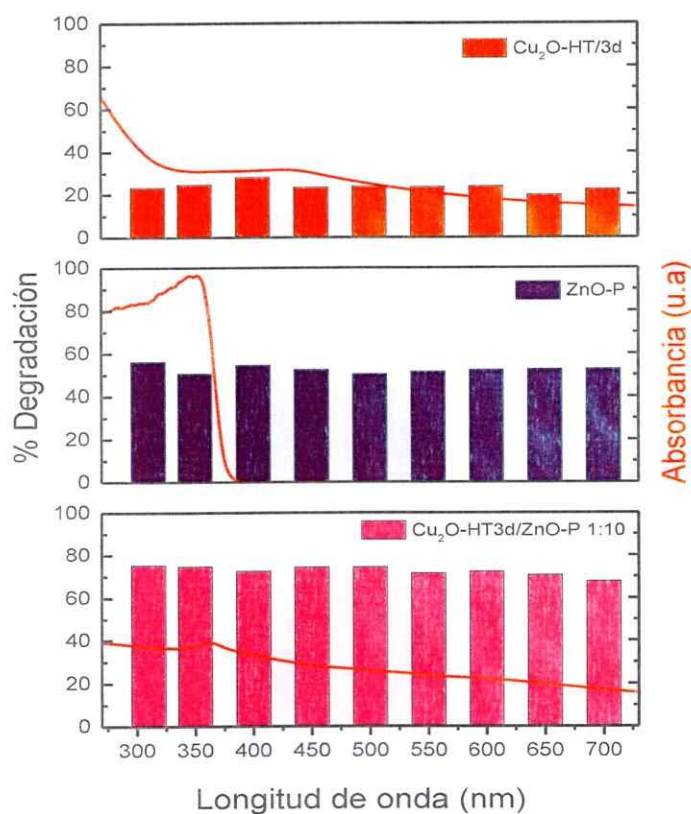
En esta se observa la disposición del diagrama de bandas planas para la unión *p-n* de los de los semiconductores *tipo-p* Cu<sub>2</sub>O y *tipo-n* ZnO-P. A partir de lo reportado para este tipo de sistemas [125], es posible conjeturar que se produciría un equilibrio entre las energías de los portadores de carga a ambos lados de la unión (igualación de los niveles de Fermi). Esta actuaría como fuerza directriz para la difusión de los portadores de carga a través de la unión *p-n*. Una vez establecido este equilibrio energético, se debe considerar que el Cu<sub>2</sub>O-HT posee un “*band gap*” de 2,37 eV y ZnO-P de 3,29 eV (Apartados III. 3.5 y 2.6).

Lo cual, como fue descrito previamente conlleva a que el Cu<sub>2</sub>O-HT/3d absorbe un ~40 % [124] del espectro solar, mientras que el ZnO-P un ~5 % [124]. Lo que deriva en la optimización del proceso de absorción de fotones para esta unión, considerando las propiedades intrínsecas y ópticas de ambos semiconductores [126]. Finalmente, el efecto conjugado de ambos materiales deriva en la generación de un proceso de degradación fotocatalítica mediado mayoritariamente por los  $h^+$  presentes en la banda de valencia del Cu<sub>2</sub>O.

### **III.5.8 Eficiencia de degradación v/s longitud de onda de irradiación.**

El comportamiento de degradación fotocatalítica de los distintos materiales sintetizados —nanocompósito laminar de ZnO-P, nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d y la unión de estos Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P— fue estudiado a diferentes longitudes de onda de excitación, comprendidas entre  $300 \leq \lambda \leq 700$  nm, con intervalos de 50 nm.

Con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, los materiales fueron sometidos a un pre acondicionamiento en oscuridad durante 240 minutos en la disolución de AM. Finalmente, estos materiales fueron sometidos a irradiación con intervalos de 30 minutos a las distintas longitudes de onda previamente señaladas. En la Fig. 57 se muestran los resultados de estos análisis en conjunto con sus respectivos espectros de absorción.



**Figura 57.** Porcentaje de degradación fotocatalítica a diferentes longitudes de onda de excitación ( $300 \leq \lambda \leq 700$  nm, con intervalos de 50 nm) y espectros de absorción de los distintos materiales sintetizados: nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d; nanocompuesto laminar de ZnO-P y la unión de estos Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10.

De los gráficos representados en la figura 57 es posible interpretar lo siguiente:

- Se observa de manera general que los tres materiales presentan una baja variación en sus porcentajes de degradación en todo el rango de longitudes de onda empleadas (300-700 nm), mostrando una actividad fotocatalítica en todo el espectro UV-visible. En cuanto la tendencia del porcentaje de degradación producida por estos materiales el cual sigue el siguiente orden  $\text{Cu}_2\text{O-HT3d/ZnO-P} > \text{ZnO-P} > \text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$  se observa que estos resultados se encuentran en concordancia con los datos obtenidos bajo irradiación con luz solar (Apartado III. 5.6). Lo anterior demuestra que la unión formada por los dos semiconductores  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d/ZnO-P}$  conlleva a la obtención de una mayor degradación producto del efecto sinérgico entre ellos.
- El proceso de degradación fotocatalítica del AM utilizando  $\text{Cu}_2\text{O-HT/3d}$ , presenta una tasa de degradación que oscila entre un 14 % y un 21 % en todo el rango de longitudes empleadas, con un mínimo ubicado a 650 nm y un máximo a 400 nm. Estos resultados no varían más de 7% en todo el espectro analizado, presentando una mayor tendencia de degradación en la región del visible. Considerando el valor de "*band gap*" de este material, como también su espectro de absorción (Fig. 49 (línea roja —)), demuestra que el proceso de fotogeneración de los portadores de carga ( $e^-/h^+$ ) generan principalmente aniones superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) pero a la vez producen subespecies de radicales  $\bullet\text{OH}$ , esta formación de especies explicaría la actividad fotocatalítica en todo el espectro UV-visible.

- El proceso de degradación fotocatalítica del AM utilizando ZnO-P, presenta una tasa de degradación entre un 52 % y un de 40 % (300-350 nm). El máximo de degradación concuerda con el valor calculado de su “*band gap*” (3,29 eV). Estos valores se encuentran en el rango UV, sin embargo, se observa que existe una oscilación dentro de estos valores en todo el rango del visible. Lo anterior podría ser atribuido a varios factores de modificación del material, entre ellos la modificación mediante absorción de colorantes que permitan la transferencia electrónica directa desde el pigmento en estado excitado (absorción de fotones con  $(h\nu \geq E_g)$ ) a la banda de conducción del semiconductor [127]. Lo cual fue finalmente descartado, producto del estudio realizado mediante la utilización de secuestradores, donde no se observa, que se presente un mecanismo de reducción fotocatalítica para este proceso —  $(\bullet O_2^-) (e^- (BC))$  —.
- Por otra parte, el efecto descrito anteriormente para el proceso de degradación fotocatalítica en el rango de luz visible, puede ser explicado mediante la suposición de la presencia de defectos o estados superficiales en este material — Defectos de oxígeno: vacancias ( $V_o$ ); intersticial ( $O_i$ ); antisitio ( $O_{Zn}$ ). Defectos de zinc ( $Zn_i^+$  y  $Zn_i^0$ ). Defectos de estructura y enlaces distorsionados —. A modo de hipótesis, se plantea que la presencia de estos estados discretos en el espacio interbanda, formados a partir de los defectos en este material, permitirían disminuir la recombinación de los portadores de carga fotogenerados mediante la captura y liberación de estos, así como también de la modificación del proceso de absorción de fotones, permitiendo de esta manera que el ZnO presente una actividad fotocatalítica en la región de la luz visible.



- El proceso de degradación fotocatalítica del AM utilizando la unión de los semiconductores  $\text{Cu}_2\text{O-HT3d/ZnO-P}$ , presentan una tasa de degradación entre un 71 % y un de 60% correspondientes a 300 y 400 nm respectivamente. Esta información nos corrobora los resultados mostrado en los acápites III.2.6 y III.1.6 los que señalan que la máxima absorbancia se encuentra en el rango del UV para los nanocompósito de ZnO y en el rango del visible para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  coincidiendo con el valor estimado de "*band gap*". Se observa que estos resultados producen una mayor degradación a través del tiempo, en comparación a los semiconductores por separados, corroborando la tendencia de una mayor degradación producto del efecto sinérgico entre ellos.

### III. 5.9 Discusión de resultados

Una vez presentados los resultados obtenidos tanto para la preparación y caracterización de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol y  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT, así como para la formación y propiedades de uniones  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ , en esta sección se realiza una discusión general de los resultados observados. En la sección III.2.4 se presentaron los análisis que confirmaron la formación de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol por el método de reducción en solución, estabilizadas con etilenglicol y ácido ascórbico en solución. Estas nanopartículas presentaron tamaños superiores de 200-260 nm logrando una degradación fotocatalítica del 35% así como un aumento en la actividad fotocatalítica para los compósitos  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P 1:10 del 50% de degradación. Sin embargo, esta degradación fue inferior a la del nanocompósito de  $\text{ZnO}$ -P (56%) Por esta razón las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol fueron sometidas a tratamiento hidrotérmal a  $180^\circ\text{C}$  durante diferentes tiempos de reacción 3, 5, 7 y 10 días a presión autogenerada constante. Con ello se logró una disminución considerable en tamaño, así como cambios en su morfología: filamentos, esponjas, cubos y láminas con distribución en tamaños cercano a los 62, 98, 90 y 58 nm, respectivamente, aumentando además sus actividades en la reacción de degradación. Es importante destacar que estos experimentos, en que las nanopartículas de cobre son sometidas a tratamiento hidrotérmal sólo tras haber sido sintetizadas y caracterizadas previamente, no han sido descritos en la literatura previamente.

La modificación en tamaño y morfología repercutió favorablemente en los resultados obtenidos en la degradación fotocatalítica de los compósitos  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO-P}$ . Así por ejemplo utilizando la unión  $\text{Cu}_2\text{O-HT3d}/\text{ZnO-P}$  1:10 como fotocatalizador se logró un 75 % de degradación, valor significativamente mayor que el 50% observado usando el  $\text{Cu}_2\text{O-Sol}/\text{ZnO-P}$  1:10. Estos resultados que son significativamente superiores a los mostrados por ambos semiconductores separadamente demostraron en forma unívoca la sinergia de ambos semiconductores en los compósitos

El mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas fue observado utilizando nanopartículas de cobre tratadas hidrotermalmente, concuerdan con reportes de diversos autores [128-130], quienes plantean que en general que la morfología, tamaño y arquitecturas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  juegan un factor fundamental en la eficiencia fotocatalítica de los compósitos de ese semiconductor. Específicamente, Wu y col. [131] informaron que la utilización de distintos tamaños de Nps de  $\text{Cu}_2\text{O}$  altera el rendimiento fotocatalítico y que la reducción del tamaño de las Nps y el consiguiente aumento en el área superficial mejora la actividad fotocatalítica de ese óxido.

Como se describió en las secciones III.1.7 y III.4.5, la actividad fotocatalítica de los productos se analizó rutinariamente midiendo las respectivas cinéticas de decoloración. Los perfiles de las curvas de decoloración de la solución se analizaron utilizando modelos de velocidad de reacción de orden cero y uno para determinar las correspondientes constantes de velocidad aparente. Como criterio se utilizó la correlación entre los valores experimentales con los teóricos calculados de acuerdo con ambos modelos cinéticos (orden 0 y 1), expresada mediante el parámetro coeficiente de correlación. Los resultados de estos análisis obtenidos para la degradación fotocatalítica del AM mediado por el

nanocompósito de ZnO-Ac mostraron que esta reacción puede describirse mejor mediante una cinética de orden 0. En todos los casos se observa que el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) es cercano a la unidad, indicando que la velocidad de reacción no depende de la concentración de colorante. Esto fue corroborado utilizando distintas concentraciones de AM (Fig.19); independientemente de la concentración de colorante mayor o menor, la velocidad de degradación se mantiene dentro del mismo orden. Como ya se comentó anteriormente (III.4.5) esto indica que, bajo las condiciones de reacción utilizadas, los sitios activos del catalizador están saturados con el colorante y que el proceso está gobernado sólo por la generación de esos sitios activos. Interesantemente, esta situación es diferente tanto para las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol como para las uniones  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ZnO-P y  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT3d/ZnO-P. Todos estos casos se ajustan matemáticamente de mejor manera a la cinética de orden 1. Ello indica la presencia de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  están evitando la saturación de sitios activos observada para ZnO-P sólo. Dada la relativamente baja concentración de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en los compósitos, lo anterior sugiere que la sinergia entre ambos componentes conlleva un mejoramiento del mecanismo de generación de sitios activos.

La optimización de nuestro sistema  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/ZnO-P se explicaría, en primer lugar, la posibilidad de formar interfases al intercalar nanopartículas de óxido de cobre (I) en óxido de zinc laminarmente se comportará como una heterounión *n-p* generando un potencial interno que ayudará a la separación de carga en el proceso de fotoexcitación del  $\text{Cu}_2\text{O}$  aumentando su eficiencia fotocatalítica. En segundo lugar, las estructuras de menor tamaño presentan un efecto considerable en el equilibrio de los niveles de Fermi y

consecuentemente una mayor capacidad de almacenamiento de los electrones fotogenerados, por lo que las nanopartículas Cu<sub>2</sub>O-HT sintetizadas serían en su mayoría adecuadas para este fin.

Se realizaron distintas caracterizaciones de Cu<sub>2</sub>O/ZnO para comprobar la unión de ambos semiconductores, tras la adición de una cantidad determinada de la suspensión de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O a los compósitos orgánicos-inorgánicos de ZnO. Una de estas caracterizaciones fue por difracción de rayos X. Se observó la presencia de señales de ZnO y Cu<sub>2</sub>O para la unión Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P 1:10 y Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10 las que presentaron además un desplazamiento en la posición de las señales, lo que sugiere una modificación de los compósitos en estudio. Los productos correspondieron a una fase prácticamente pura con una distancia basal de 3,89, 4,84 y 4,80 nm para los productos de ZnO-P, Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P y Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P, respectivamente correspondientes a los planos (001), valores que nos indican un aumento de distancias interlaminares debido a la incorporación de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O en el sistema.

Mediante espectroscopia FT-IR, se observa en la unión Cu<sub>2</sub>O/ZnO 1:10 presentan una disminución de la banda ubicada a 1598 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la vibración del grupo C=O de un carboxilato, lo que podría indicar una interacción electrostática entre la cabeza polar del surfactante presente en la superficie de los sólidos y las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O. Conjuntamente se observa la presencia de dos bandas unidas correspondientes a las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O ubicada a los 588 cm<sup>-1</sup> y 515 cm<sup>-1</sup> correspondiente al compuesto de ZnO, lo que nos indicaría la presencia de ambas nanopartículas.

A través de espectroscopia UV-visible se aprecian dos bandas con un máximo de absorbancia de 346 – 436 nm para Cu<sub>2</sub>O/ZnO 1:10, corroborando la interacción de nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O y el híbrido laminar de ZnO-P.

El mecanismo propuesto de degradación, para las especies que participan en el proceso de mineralización fotocatalítica de azul de metileno (AM) asistida por los nanocompuestos de ZnO-P, nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d y la unión de éstos, Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10, se determinó mediante la eficiencia de la reacción en presencia de una serie de secuestradores (*scavengers*), como: 2-propanol (*PP*, secuestrador de  $\bullet OH$ ), benzoquinona (*BQ*, secuestrador de  $\bullet O_2^-$ ), oxalato de amonio (*OA*, secuestrador de  $h^+$ ). Estos resultados permitieron interpretar un posible mecanismo de degradación fotocatalítica, observada para el ZnO-P y Cu<sub>2</sub>O-HT/3d de manera individual (es mayoritariamente influenciado por el comportamiento del Cu<sub>2</sub>O-HT/3d). Por lo tanto, el proceso de degradación fotocatalítica de la unión Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P 1:10, seguiría un mecanismo de oxidación fotocatalítica a través de los  $h^+$  presentes en la banda de valencia del Cu<sub>2</sub>O.

#### CAPITULO IV: CONCLUSIONES

- Los compósito laminares de ZnO pueden ser sintetizadas aplicando el método de precipitación-transformación, utilizando precursores como ZnSO<sub>4</sub>, NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en presencia de ácidos carboxílicos los que actúan como agentes directores de la estructura y co-organizan las especies de zinc, estabilizando los nanocompósitos a través de interacciones electrostáticas. La distancia interlaminar de los nanocompósitos obtenidos se encuentra en crecimiento lineal con el tamaño de la cadena hidrocarbonada de los surfactantes.
- Mediante microscopía SEM y TEM se observó que los compósitos de óxidos de zinc sintetizados se encuentran formando dos tipos de estructuras; láminas orgánicas-inorgánicas ordenadamente apiladas y pequeños agregados tipo flores ubicados en los bordes de las estas. La formación del primer tipo de estructura se debe al efecto de los surfactantes como directores de estructura, los que inducen la formación de arreglos bidimensionales mediante la interacción cooperativa de las componentes orgánicas e inorgánicas. Por otra parte, la presencia de los agregados tridimensionales nanométricos (nanoflores) puede ser atribuido a la rápida nucleación de las estructuras de ZnO, las que se formarían previo a la interacción con el surfactante.

- Los resultados obtenidos en la actividad fotocatalítica para los nanocompuestos de ZnO-Ac fueron optimizados mediante la disminución en la capacidad de adsorción del 20% controlando el pH bajo sistema buffer, dando como resultado una mayor degradación fotocatalítica.
- Se logró la obtención de nanopartículas de cobre (I), por el método de reducción en solución utilizando hidracina en presencia de un agente estabilizante como ácido ascórbico en medio de etilenglicol como disolvente y reductor. Se obtienen estructuras esféricas con bordes perfectamente definidos que presentan una estrecha distribución de tamaño aproximado de 260 nm. Esto permitió una estabilidad química y una funcionalización compatible con las estructuras orgánicas-inorgánicas bidimensionales de ZnO. Pese a ello los resultados fotocatalíticos no fueron los esperados para esta unión, obteniendo tasas de degradación para Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P 1:10 del 50%, degradación inferior en comparación a la degradación del ZnO-P que alcanza un 56%.
- La caracterización de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-Sol y Cu<sub>2</sub>O-HT por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) denotan la presencia de cobre con estado de oxidación +1 (Cu<sub>2</sub>O) y como subproducto la presencia de cobre en estado de oxidación +2 (CuO), lo que nos indica la presencia de productos secundarios como nanopartículas de CuO. Cabe considerar que las mediciones XPS se realizaron un año después de la preparación de las muestras, atribuyendo la oxidación superficial de las partículas.



- La modificación en la morfología y tamaño en las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT fue posible por tratamiento hidrotérmal bajo diferentes tiempos de reacción de 3, 5, 7 y 10 días a una temperatura constante de  $180^\circ\text{C}$ , logrando la formación de filamentos, esponjas, cubos y láminas con tamaños aproximados de 62, 98, 90 y 58 nm respectivamente. Esta modificación en tamaño para el  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT3d (3 días) tuvo una influencia directa en los resultados obtenidos para la degradación fotocatalítica para la unión  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT3d/ $\text{ZnO}$ -P 1:10. Estos productos hidrotérmal alcanzaron un 75% de degradación fotocatalítica, valor muy superior a sus nanocompuestos prístinos.
- Se obtuvo la unión de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y compuesto laminar de  $\text{ZnO}$ -P mediante mezcla mecánica, en los cuales las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se encuentran depositadas en el sólido del  $\text{ZnO}$ -P. Para el caso particular de los compuestos de óxidos de zinc, las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tendrían una interacción directa con el surfactante del compuesto. La unión fue corroborada por difracción de rayos-X, espectroscopia UV-Visible, FT-IR los que muestran la participación de ambos compuestos.
- El desplazamiento en las brechas de energía a valores mayores en nanocompuestos laminares semiconductor-surfactante de  $\text{ZnO}$  y nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  comparado con sus homólogos tridimensionales, refleja el efecto de confinamiento esperado para estos compuestos bidimensionales.

- Los valores de los parámetros obtenidos para las constantes de velocidad y los coeficientes de correlación en la degradación fotocatalítica del AM mediado por los ZnO-Ac y Cu<sub>2</sub>O, pueden ser descritos por la cinética de orden 0 y orden 1, respectivamente. Para la unión de Cu<sub>2</sub>O-Sol/ZnO-P y Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P, las velocidades de reacción se ajustaron matemáticamente de mejor manera a la cinética de orden 1, ello indica que la presencia de las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O están evitando la saturación de sitios activos observada para ZnO-Ac.
- El proceso de transferencia de carga, evaluado a través de la fotodegradación del azul de metileno (AM), muestra una mayor eficiencia para la unión Cu<sub>2</sub>O-HT3d/ZnO-P comparados con el compuesto híbrido laminar de ZnO-P y las nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O-HT/3d. Este comportamiento aparece asociado a un incremento de la eficiencia en la separación de la carga ( $h^+_{BV}/e^-_{BC}$ ) dado tanto por el ancho de su brecha de energía, donde la transferencia de electrones de un semiconductor (Cu<sub>2</sub>O) hacia (ZnO) es llevada a cabo. Al mismo tiempo se reduce la propensa recombinación de carga; lo que lleva a una mayor actividad fotocatalítica en la unión de estos compuestos Cu<sub>2</sub>O/ZnO.
- Se probaron 3 moléculas que actúan como secuestradores de especies típicamente responsables de la degradación fotocatalítica de colorantes en solución, en este caso benzoquinona (*BQ*), 2-propanol (*PP*) y oxalato de amonio (*OA*), los que actúan como secuestradores de los radicales superóxido, hidroxilos y huecos fotogenerados respectivamente. Se encontró que para los procesos fotocatalíticos mediados por óxidos de zinc laminares (ZnO-P) las especies más relevantes son

aquellas producidas en la banda de valencia del fotocatalizador, a diferencia de que sucede para la degradación de AM en presencia de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d, donde las principales especies que participan en el proceso corresponden a aquellas generadas en la banda de conducción del semiconductor. Al utilizar estas mismas moléculas para la unión  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  los electrones fotogenerados pueden ser transferidos fácilmente de BC de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a BC del  $\text{ZnO}$ -P logrando suprimir de manera efectiva el proceso de recombinación de carga en  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT/3d y, por tanto, se mejora la actividad del catalizador.

- Los resultados derivados del desarrollo de este trabajo constituyen un aporte importante para el conocimiento de las reacciones químicas involucradas en la formación de estos materiales semiconductores  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ -Ac. El papel que juegan las interacciones orgánicas-inorgánicas para la estabilización de la estructura, las propiedades ópticas y fotocatalíticas de estos materiales son una herramienta útil para potenciales aplicaciones en dispositivos que permitan la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales, mediante el proceso fotocatalítico.

## CAPITULO V: REFERENCIAS

- [1] C. Byrne, S. Pillaia, G. Subramanian, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 2017, 80-90.
- [2] N. Shaham-Waldmann, Y. Paz, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 2016, 72-80.
- [3] Y.Chen, Z. Hu, Z. Zhong, W. Shi, J. Peng, J. Wang, Y. Cao, *J. Phys. Chem. C*, 118, 2014, 21819-21825.
- [4] S.H. Ko, D.Lee, H.Kang, K.Nam, J.Jeo, S.Hong, P. Grigoropoulos, H.Sung, *Nano Lett*, 11, 2011, 666-671.
- [5] T. Krishnakumara, R. Jayaprakashb, N. Pinnac, N. Donatod, A. Bonavita, G.Micalie, G.Nerie, *Sens. Actuators, B*, 143, 2009, 198-204.
- [6] Z. Wang, X. Zhan, Y. Wang, S. Muhammad, Y. Huang, J. He, *Nanoscale*, 4, 2012, 2678-2684.
- [7] J. Hwang, D. Lee, J. Kim, T. Han, B. Kim, M. Park, K. No, S. Kim, *J. Mater. Chem*, 21, 2011, 3432-3437.
- [8] L. Zhang, L.Yin, Ch.Wang, N. Lun, Y.Qi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 2010, 1769-1773.
- [9] L. Zhenghao, G.Qing-Hua, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 63, 1992, 367-375.
- [10] J. Lan, D. Cao, W.Wang, B. Smit, *ACS Nano*, 7, 2010, 4225-4237.
- [11] Y. Liu, L. Yu, Y. Hu, Ch. Guo, F. Zhang, X. Wen, *Nanoscale*, 4, 2012, 183-187.
- [12] F.Xu, Y. Yuan, H.Han, D. Wu, Z. Gaoab, K. Jiang, et al, *CrystEngComm*, 4, 2012, 3615-3622.
- [13] Y. Liu, J. Shi, Q. Peng, Y. Li, *Chem.-Eur. J*, 19, 2013, 4319-4326.
- [14] X. Zou, H. Fan, Y. Tianb, S. Yanb, *CrystEngComm*, 16, 2014, 1149-1156.
- [15] T. Jiang, T. Xie, L. Chen, Z. Fua, D. Wang, *Nanoscale*, 5, 2013, 2938-2944.
- [16] H.M. Wei, H. B, Gong, L. Chen, M. Zi, B. Q. Cao, *J.Phys. Chem. C*, 116, 2012, 10510-10515.
- [17] X. Wei Liu, H. Qing Yu, W. Li, *Chem. Soc. Rev*, 43, 2014, 7718-7745.

- [18] H. Dong, H. Zhu, Q. Meng, X. Gongb, W. Hu, *Chem. Soc. Rev*, 41, 2012,1754-1808.
- [19] P. Reiss, E. Couderc, J. Girolamo, A. Pron, *Nanoscale*, 3, 2011, 446-489.
- [20] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem. Rev*, 110, 2010, 6873-6890.
- [21] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev*, 38, 2009, 253-278.
- [22] S. Albu, A. Ghicov, J. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, *Nano Lett*, 7, 2007, 1286-1289.
- [23] S. Verma, A. Das, H.N. Ghosh, *J. Phys. Chem. C*, 118, 2014, 28898-28905.
- [24] A. J. Nozik, F. Williams, *J. Phys. Chem*, 89, 1985397-399.
- [25] Marcin Molski, "Advances in Imaging and electron physics". Vol 101.
- [26] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution", UK: John Wiley & Sons Ltd, 2003. Cap 1 y 2.
- [27] S. Girish Kumar, K. S. R. Kotes Rao, *RSC Adv*, 5, 2015, 3306-3351.
- [28] K. Choi, E. Steinmiller, *Electrochimica Acta*, 53, 2008, 6953-6960.
- [29] G.M. Pierre, *Química General*. Reverte, España. 1979, 59-60.
- [30] Z. F. Chuan, *Handbook of Zinc Oxide and Related: Materials*. CRC Press, U.S. 2012, 36-40.
- [31] Y.H. Ok, K.R. Lee, *Thin Solid Films*, 570, 2015, 2822-287.
- [32] U. Endel, *Optoelectronics*. Prentice Hall, Cambridge, 1995, 25-35.
- [33] S. K. Gupta, J. Aditee, K. J. Manmeet, *Chem. Sci*, 1, 2010, 57-62.
- [34] J.L. Hyun, J.L. Seok, L.S.Hyo, N.H.Hong, *Thin Solid Films*, 518, 22, 2010, 6587-6589.
- [35] J. Xie, H. Wang, M. Duan L. Zhang, *Applied Surface Science*, 15, 2011, 6358-6363.
- [36] Y. Zhi, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, H. Wang, *Langmuir*, 26, 2010, 15546-15553.
- [37] W. Ma, R. Ma, J. Liang, Ch. Wang, X.Liu, *Nanoscale*, 6, 2014, 13870-13875.
- [38] H. Li, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Ceram. Soc*, 2011, 1-6.
- [39] H. Li, S. Jiao, H. Li, L. Li, *J Mater Sci: Mater Electron*, 25, 2014, 2569-2573.
- [40] Y. Wang, S. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2005, 61,727-731.
- [41] B. Pichon, A. Mezy, J.C. Tedenac, D.Tichit, *New J. Chem*, 33, 2009, 2350-2354.
- [42] M. Segovia, G. González, E. Benavente, *Mater. Res. Bull*, 46, 2011, 2191-2195.

- [43] S. Zhang, X. Li, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 226, 2003, 35–44.
- [44] L. Tang, B. Zhou, Y. Tian, H. Bala, Y. Pan, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 296, 2007, 92–96.
- [45] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, Dar, M.A, *J. Alloys Compd.* 461, 2008, 66–71.
- [46] B. Pichon, C. Leuvrey, D. Ihiawakrim, D. Tichit, C. Gérardin, *J. Phys. Chem. C* 115, 2011, 23695–23703.
- [47] D. C, “William, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*”. Reverté España. 1996, 612-720.
- [48] Ball, W.B. *Fisicoquímica Ciencias e Ingenierías*. Cengage Learning Editores, México. 2004, 760-764.
- [49] S. S. Sawant, A. D. Bhagwat, Ch. M. Mahajan, *Journal of nano and electronic physics*, 8, 1, 2016, 01035-01040.
- [50] N. Hu, Y. Zhang, Y. Yu, J. Wang, M. Long, Y. Zhang, *Nanoscale Research Letters*, 7, 2012, 347.
- [51] Y. Shiraiishi, T. Hirai, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9, 2008, 157–170.
- [52] B. M. Bhanage, M. A. Bhosale, K. D. Bhatte, *Powder Technology*, 235, 2013, 516–519.
- [53] M. Bicer, I. Sisman, *Powder Technology*, 198, 2010, 279–284.
- [54] H. Wang, L. Wang, Z. Chen, J. Hu, *Chem. Soc. Rev.* 43, 2014, 5234-5244
- [55] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J. M. Coronado, *Energy Environ. Sci.* 2, 2009, 1231-1257.
- [56] M. Sboui, S. Bouattour, M. Gruttadauria, L. F. Liotta, V. La Parola, S. Boufi, *RSC Adv*, 6, 2016, 86918-86929.
- [57] Y. Wang, G. She, H. Xu, Y. Liu, *Mater. Lett.* 2012, 67, 110.
- [58] M. Deo, D. Shinde, A. Yengantiwar, J. Jog, S. Ogale, *J. Mater. Chem.* 22, 2012, 17055.
- [59] H. Seo, K. Eom, S. Kim, D. Leeb, *RSC Adv*, 5, 2015, 103803–103810.
- [60] H. Fan, X. Zou, Y. Tian, S. Yan, *CrystEngComm*, 16 2014, 1149–1156.
- [61] T. Pal, J. Pal, M. Ganguly, Ch. Mondal, *J. Phys. Chem, C*, 119, 2015, 3780–3790.

- [62] P. Ju, D. Zhang, Y. Wang, Y. Sun, *Dalton Trans*, 45, 2016, 4588-4602.
- [63] M. Segovia, C. Sotomayor, G. González, E. Benavente, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 55, 2012, 40-50.
- [64] L. Jalaff. (2016). Estudio de las propiedades ópticas y fotocatalíticas de compósitos laminares orgánicos-inorgánicos con adición de nanopartículas metálicas (Tesis de posgrado). Universidad de Santiago de Chile, Chile.
- [65] W. Huang, Z. Liu, Y. Zheng, *Chinese Chemical Letters*, 22, 2011, 879-882
- [66] P. Khanna, R. Marimuthu, S. Gaikwad, P. V. Adhyapak, N. Singh, *Materials Letters*, 61, 2007, 4711-4714.
- [67] J. Donnay, D. Harker, *Am. Miner*, 22, 1937, 446-467.
- [68] H. Arend, J. Hulliger (Eds.), *Crystal Growth in Science and Technology*, Springer, US, New York, 1989, 49-67.
- [69] G. Wu, L. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *J. Inorg. Chem*, 2006, 3185-3196.
- [70] C. Aydın, A. El-sadek, M. S. Kaibo, I. S. Yahia, F. Yakuphanoglu, *Optics & Laser Technology* 48, 2013, 447-452.
- [71] T. Mohammad, H. Morrison, *Photochem, Photobiol*, 71, 2000, 369.
- [72] D. Li, J. Xue, X. Bai, *CrystEngComm*, 18, 2016, 309-315.
- [73] S. Sohrabnezhad, *Spectrochimica Acta Part A*, 81, 2011, 228-235.
- [74] U. Ibrahim, "Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids", Springer, New York, 2014. Cap. 5.
- [75] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Catalysis Communications*, 9, 2008, 82-84.
- [76] C. Ge' rardin, P. Pichon, A. Mezy, J.C. Tedenac, D. Tichita, *New J. Chem*, 33, 2009, 2350-2354.
- [77] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, *J. Phys. Chem. B*, 108, 2004, 3955-3958.
- [78] X. Chen, H. Xu, N. Xu, M. Wu, Z. Huang, *Inorg. Chem*, 42, 2003, 3100-3106.
- [79] G. Socrates, "Infrared and Raman characteristic group frequencies" Wiley, 2001, Cap. 10 y 22.
- [80] Z. Yang, J. Huang, Z. Freng, R. Wang, *J. Mater. Chem A*, 3, 2015, 7429-7436.

- [81] D. Stoilova, V. Koleva, V. Vassileva, *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 2002, 2051–2059.
- [82] S. Zhang, X. Li, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 226, 2003, 35–44.
- [83] T. Takagahara, K. Takeda, *Phys. Rev B*, 46, 1992, 15578.
- [84] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshimaa, H. Hidaka, *Photochem, Photobiol A*, 140, 2001, 163.
- [85] M. Saquib, M. Muneer, *Dyes Pigments*, 56, 2003, 37–49.
- [86] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V.Shankarb, B.Arabindoo, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 77, 2003, 65.
- [87] W.Z. Tang, H. An, *Chemosphere*, 31, 1995, 4157.
- [88] C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong, *Chemosphere*, 46, 2002, 905.
- [89] J. Grzechulska, A.W. Morawski, *Appl. Catal. B: Environ*, 36, 2002, 45.
- [90] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 157 2003, 111.
- [91] L.B. Reutergarth, M. Iangphasuk, *Chemosphere*, 35, 1997, 585.
- [92] A. Mills, R.H. Davis, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev*, 22, 1993, 417.
- [93] I. Poullos, I. Aetopoulou, *Environ. Technol*, 20, 1999, 479.
- [94] B. Neppolian, H.C. Choi, S.Sakthivelb, B. Arabindoob, V. Murugesanb, *Chemosphere*, 46, 2002, 1173.
- [95] J. Moon, C.Y. Yun, K.Chung, M. Kang, J. Yi, *Catal. Today*, 87, 2003, 77–86.
- [96] S.Kaur, V. Singh, *Ultrason. Sonochem*, 14, 2007, 531–537.
- [97] P. Vaziri, M. Navasery; A. Abedini, N.Soltani, E. Saion, *Int. J. Mol. Sci.* 13, 2012, 12242-12258.
- [98] D. Guoa, L.Wang, Y. Dua, Z. Ma, L. Shenb, *Materials Letters*, 160, 2015, 541–543.
- [99] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S.I keda, A.Tanara, *Chem. Commun*, 3, 1998, 357-358.
- [100] B. Kumar, S. Saha, A. Ganguly, A.K. Ganguli, *RSC Adv.* 4 (2014) 12043-12049.
- [101] L. Liu, W.Q. Cui, *Appl. Surf. Sci*, 351, 2015, 146-1154.
- [102] J. Shi, Y. Tan, J. Li, X. Huang, *Nano Res*, 4, 2011, 448-459.



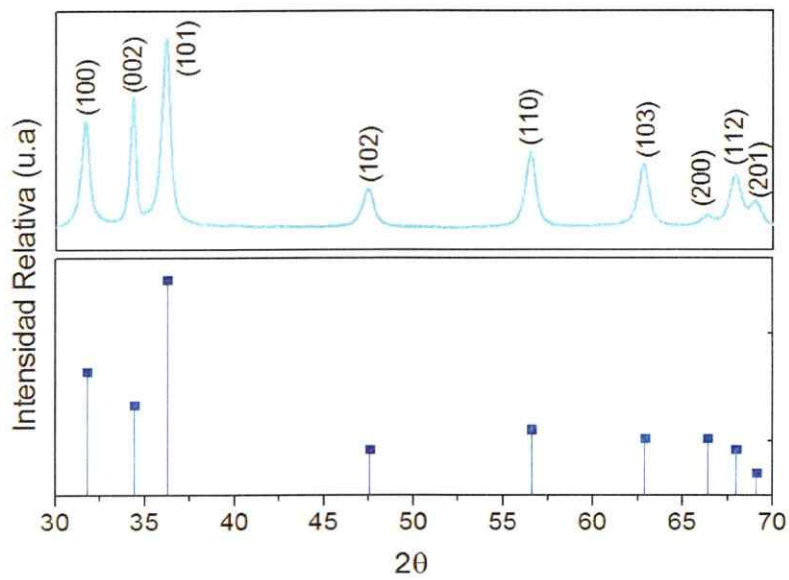
- [103] Ch. Dong, M. Zhong, T. Huang, M. Ma, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 3, 2011, 4332-4338.
- [104] Y. Yu, L. Zhang, J. Wang, Z. Yang, *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 2012, 347.
- [105] W. Zhai, W. Li, F. Sun, W. Chen, *Mater. Res. Bull.*, 48, 2013, 4953-4959.
- [106] Z. Lin, D. Han, *J Therm Anal Calorim.*, 107, 2012, 471-475.
- [107] K. Marek, A. Palomares, A. Glanowska, K. Sadowska, *Microporous and Mesoporous Materials*, 162, 2012, 175-180.
- [108] W. Ming Yan, J. Huang, T. Zhi Wei, L. Wei Hua, *Journal of Alloys and Compounds*, 568, 2013, 26-35.
- [109] I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem, C* 112, 2008, 1101-1108.
- [110] I. Platzman, H. Haick, R. Tannenbaum, *ACSAMI*, 2, 2010, 2585-2593.
- [111] *Handbook de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X*, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [112] M. D. Susman, Y. Feldman, A. Vaskevich, I. Rubinstein, et al, *ACS Nano*, 8, 2014, 162-174.
- [113] M. Yin, S. O'Brien, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 9506-11.
- [114] K. Kakiuchi, S. Fujihara, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 39, 2006, 63-72.
- [115] Y. Xu, H. Wang, R. Zhu, R. Zhu, C. Liu, X. Wu, *Chem. Asian J.*, 8, 2013, 1120 - 1127.
- [116] Zhao, C. Zhao, Y. Wang, Z. Lin, *J. Mater. Chem. A*, 1, 2015, 00, 1-3.
- [117] S. Komarneni, J. Ma, et al, *Ceramics International*, 41, 2015, 2050-2056.
- [118] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.*, 1, 1953, 22-31.
- [119] W.Z. Tang, C.P. Huang, *Chemosphere*, 30, 1995, 1385-1399.
- [120] A. Yavas, N. Ince, *Chemosphere*, 162, 2016, 324-332.
- [121] R. Tang, H. Su, D. Sun, S. Duan, *RSC Adv.*, 5, 2015, 41949-41960.
- [122] M. Yan, Y. Wu, F. Zhu, Y. Hua, W. Shi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 2016, 3308-3315.
- [123] N. Jacob, G. Madras, N. Kottam, T. Thomas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 2014, 5895-5904.

- [124] F. Hu, Y. Zou, In. *J. hydrogen energy*, 41, 2016, 15172-1510.
- [125] J. Pal, A. Sasmal, M. Ganguly, T. Pal, *J. Phys. Chem. C*, 119, 2015, 3780–3790.
- [126] Y. Belaissaa, D. Nibou, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 2016, 254–265.
- [127] W. Zhao, Y. Jin, C.H.Gaoa, W.Gua, Z. M.Jin, *Materials Chemistry and Physics*, 143, 2014, 952-962.
- [128] S. Sun, *Nanoscale*, 7, 2015, 10850-10882.
- [129] Y. Wang, S.Li, H.Shi, K.Yu, *Nanoscale*, 4, 2012, 7817–7824.
- [130] K. Liu, J. Zhang, H.Gao, T.Xie, D.Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 552, 2013, 299–303.
- [131] L. Wu, Y. Wu, S.Yi, L. Zhang, Z. Xun, *Chemical Physics Letters*, 66, 2016, 47-51.

## CAPITULO VI: APENDICE

### APENDICE A

**Figura A1.** Correspondiente al difractograma de rayos X de la muestra ZnO sintetizado, obtenida con el procedimiento descrito en la sección 1.1 para obtención de óxidos de zinc, sin incorporación de surfactantes. En la zona inferior se muestra el patrón asignado al óxido de zinc tipo wurtzita.

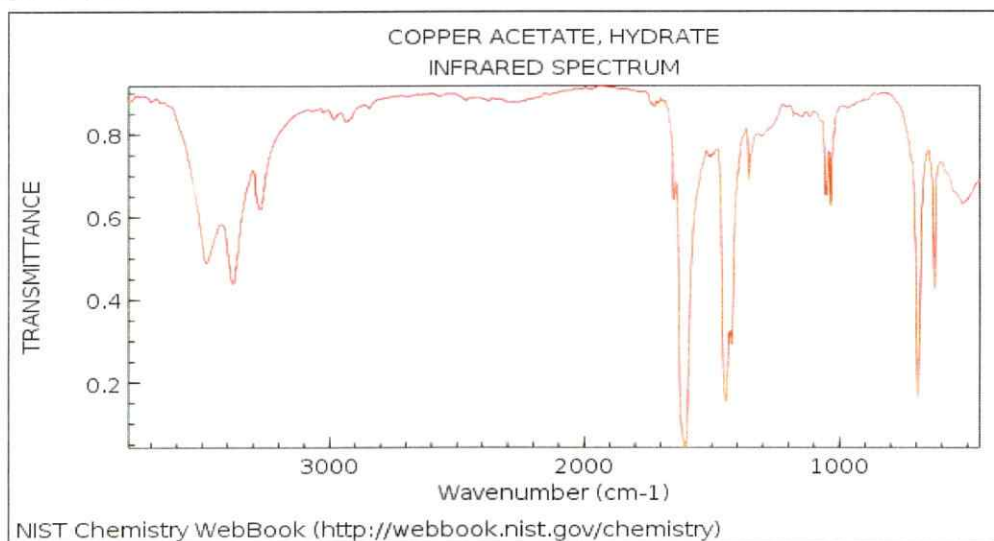


**Tabla A1.** Asignaciones y frecuencias de vibración en FTIR para el compuesto de óxido de zinc con ácido palmítico, obtenidas a partir de la Fig. 6

<i>Asignación</i>	<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	
	<i>AP</i>	<i>ZnO-P</i>
vO-H de agua y/o hidróxidos superficiales (a)		3660-3150
v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>	2958	2958
v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	2834	2834
vO-H (a)	2730-2450	
vC=O y vC=O (Metal- carboxilato)	1700	1598-1407
vas R-COO <sup>-</sup>		1550
δsci/roc CH <sub>2</sub>	1464	1468
vC-O y δscis/roc O-H	1433	
δscis/roc CH <sub>2</sub> CO	1416	
vC-O	1294	
vC-O	1094	1094
δOH···O (as)	931	
δ O-CO (CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )		844
δC-O	720	
δO-CO	680	
vZn-O		610

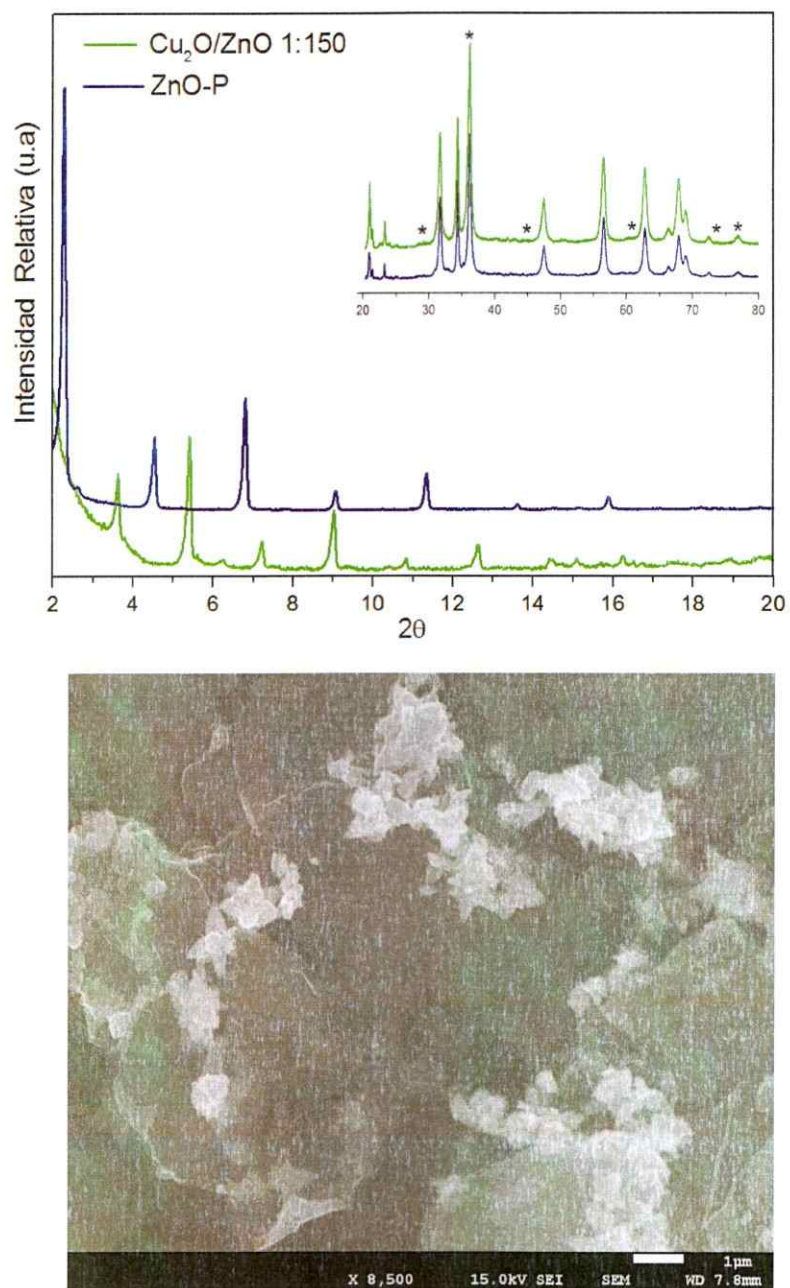
## APENDICE B

**Figura B1.** Base de datos para el espectro FT-IR de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , asignadas para las Figs. 18 y 25.



## APENDICE C

**Figura C1.** Caracterización de difracción de rayos-X y SEM para la unión de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sol/ $\text{ZnO}$ -P para la relación en masa 1:150.



**Figura C2.** Caracterización de difracción de rayos-X y SEM para la unión de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -  
Sol/ $\text{ZnO}$ -P para la relación en masa 1:20.

