



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

*Diseño de un fotoánodo para celdas fotoelectroquímicas
empleando técnicas electroquímicas.*

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO QUÍMICO

PRESENTA:

A. LAURA GONZÁLEZ MENDOZA

ASESOR INTERNO

DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ

ASESOR EXTERNO

DRA. LOURDES I. CABRERA LARA

TOLUCA, ESTADO MÉXICO SEPTIEMBRE 2014





P. QUIM. ALMA LAURA GONZÁLEZ MENDOZA
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad TESIS, estará formado por:

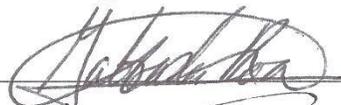
QUÍM. SERGIO CRUZ MARTÍNEZ
PRESIDENTE



Dr. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ
VOCAL



Dra. GABRIELA ROA MORALES
SECRETARIO



Dr. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NÉSTOR
SUPLENTE



Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"

M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA






*Este trabajo de investigación fue registrado con el título de “**Diseño de un fotoánodo para celdas fotoelectroquímicas empleando técnicas electroquímicas para la deposición de nanopartículas de oro**” bajo el No. 021/14 ante la Comisión de Evaluación Profesional.*

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS), Universidad Autónoma del Estado de México – Universidad Autónoma de México (UAEMéx – UNAM) bajo la dirección de la Dra. Lourdes I. Cabrera Lara.

Nuestras horas son minutos cuando esperamos saber, y siglos cuando sabemos lo que se puede aprender.

Antonio Machado.

Pies, para qué los quiero si tengo alas para volar.

Frida Kahlo.

AGRADECIMIENTOS

*La gratitud es la memoria del corazón.
L. Albert*

A Dios por permitirme contemplar cada día el milagro de la vida.

A mis padres, por ser los co-autores de todo este proceso forjándome como una mujer de bien. A ti madre por hacerme ver la vida de una manera distinta y enseñarme que nada es imposible excepto la muerte.

A mis hermanas con las que he aprendido a reír y disfrutar mis defectos y virtudes. Gracias por que siempre supieron alegrarme los días difíciles

A la Dra. Lourisa, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, confiar en mis habilidades, por su gran paciencia, comprensión, apoyo y por transmitirme parte de sus conocimientos, que Dios te colme de bendiciones, nunca cambies.

Al Dr. Marco Antonio Camacho López por su tiempo invertido en la investigación y elaboración de este trabajo. Al Dr. Abel Moreno Cárcamo por su amable atención y apoyo para la caracterización de diversas muestras por SEM y al Dr. Bernardo A. Frontana Uribe que me facilitó su laboratorio y equipo para alcanzar las metas propuestas del proyecto.

A mis revisores Dra. Gabriela Roa Morales, Q. Sergio Cruz Martínez, Dr. Marco A. Camacho López, gracias por tomarse el tiempo para que este trabajo saliera adelante.

A ti que cuando leas este párrafo, considera que siempre estás en mi mente y tu nombre marcado en mi corazón.

Al Comité Técnico del PAPIIT, UNAM para el apoyo al proyecto IB2013-2.

A todos mis amigos, compañeros y maestros de la UAEMex, que formaron parte de esta aventura “siempre se quedarán en mis recuerdos”.

Mi muy especial agradecimiento a todo el equipo que labora en el CCIQS, a mis compañeros del laboratorio de electroquímica fue un honor conocerlos y compartir pláticas, risas y sobre todo conocimiento, a todas aquellas personas que de una u otra forma se vieron involucradas en esta investigación.

A todas aquellas personas que creyeron en mí...

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
ÍNDICE	III
ÍNDICE DE TABLAS	VI
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	X
RESUMEN	XII
GENERALIDADES	XIV
G. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	XVI
G.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	XVI
G.1.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	xvi
G.2 TÉCNICAS MICROSCÓPICAS.....	XVIII
G.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	xix
G.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	xxi
G.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	XXII
G.4 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)	XXIV
G.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	XXV
G.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	XXV
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	2
1.1 CELDAS FOTOVOLTAICAS.....	2
1.2 ÓXIDO DE ZINC (ZnO)	2
1.2.1 Estructura y Propiedades Cristalinas del ZnO.....	3
1.2.2 Propiedades Ópticas de ZnO	3
1.3 NANOESTRUCTURAS DE ZnO Y MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	4
1.4 NANOPARTÍCULAS DE MÉTALES NOBLES	6
1.5 NANOPARTÍCULAS DE ORO (NPs DE Au)	6
1.5.1 Anclaje de NPs de Au sobre nanoestructuras de ZnO para su aplicación en celdas fotoelectroquímicas.	7
1.6 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES.	8
1.7 SÍNTESIS SONOQUÍMICA.....	9
1.7.1 Fundamentos de la técnica por sonoquímica.....	9
1.7.2 Sonosíntesis de Nanopartículas de Oro.....	11

1.8 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA.....	12
1.8.1 Síntesis de nanoestructuras por técnicas electroquímicas	12
1.8.2 Cronoamperometria.....	12
1.8.3 Síntesis electroquímica del ZnO.	13
CAPÍTULO II.....	15
DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	16
2.1 JUSTIFICACIÓN.....	16
2.2 HIPÓTESIS	16
2.3 OBJETIVOS.....	16
2.3.1 Objetivo general	16
2.3.2 Objetivos específicos.....	16
CAPÍTULO III.....	18
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
3.1 PREPARACIÓN DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO.....	19
3.1.2 Preparación del electrodo vidrio/ITO.....	19
3.1.3 Contraelectrodo de Platino (CE)	21
3.1.4 Electrodo de Referencia (ER)	21
3.2 ELECTRODEPOSICIÓN DE LAS NP _p DE ZnO EN UNA PLACA DE VIDRIO RECUBIERTO DE ITO.....	22
3.3 ELECTRODEPOSICIÓN DE NP _L DE ZnO EN UN SUSTRATO DE ITO/ZnO _{NP_p}	22
3.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE NPS DE Au SOBRE NP _L DE ZnO EN UN SUSTRATO DE ITO.....	23
3.5 SÍNTESIS SONOQUÍMICA DE NPs DE Au	24
3.5.1 Purificación de las nanopartículas de Au	24
3.6 DEPOSICIÓN COLOIDAL DE NANOPARTÍCULAS DE Au SOBRE LOS PILARES DE ZnO.	24
3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS ITO/ZnO _{NP_p} , ITO/ZnO _{NP_p} /ZnO _{NP_L} , e ITO/ZnO _{NP_p} /ZnO _{NP_L} /Au _{NP_s}	25
3.7.1 Espectroscopia UV-Vis	25
3.7.3 Difracción de rayos X	25
3.8 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Au.....	26
3.8.1 Espectroscopía UV-Vis	26
3.8.2 Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	26
3.8.3 Dispersión dinámica de Luz (DLS).....	26

3.8.4 Microscopía Electrónica de Transmisión	26
3.8.5 Difracción de rayos X	27
3.8.6 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	27
3.8.7 Caracterización del Sistema ITO/ZnO _{NP_P} /ZnO _{NP_L} /Au _{NP_S} mediante voltamperometría cíclica.	27
CAPÍTULO IV	29
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
4.1 Electrodeposición y caracterización de NP _P y NP _L de ZnO.....	30
4.2 SONOSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NPs DE Au	35
4.2.1 Efecto de la concentración de SDBT sobre las NPs de Au	39
4.2.2 Efecto de la temperatura durante la reacción sonoquímica para la generación de NPs de Au.	42
4.2.3 Efecto del tiempo de reacción durante la generación de NPs de Au.....	44
4.3 ANCLAJE Y CARACTERIZACIÓN De NPs DE Au SONOSÍNTETIZADAS SOBRE EL SISTEMA ITO/ZnO _{NP_P} /ZnO _{NP_L} /Au _{NP_S}	48
4.4 ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NPs DE Au EN SISTEMA ITO/ZnO _{NP_P} /ZnO _{NP_L} /Au _{NP_S}	50
CAPÍTULO V.....	29
CONCLUSIONES.....	58
APÉNDICE A. PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS.61	
A.1 Crecimientos de los núcleos	65
A.2 Terminación del Crecimiento.	65
APÉNDICE B. RESONANCIA DEL PLASMÓN SUPERFICIAL	66
APÉNDICE C. FUNDAMENTO DE LA BARRERA DE SCHOTTKY DE UN SEMICONDUCTOR CON UN METAL.....	67
Apéndice D. MODELO DE TAUC PARA CALCULAR LA BRECHA DE ENERGÍA PARA LAS NP _P DE ZnO.....	67
APÉNDICE E. ECUACIÓN DE SCHERRER PARA CALCULAR EL TAMAÑO DE GRANO.....	68
APÉNDICE F. ELECTRODOS DE CALOMEL	69
APÉNDICE G. LAVADO DE MATERIAL DE VIDRIO.	69
BIBLIOGRAFÍA.....	71
PRESENTACION DE EVENTOS	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Disponibilidad de algunos tipos de energía renovable en el mundo.	xiv
Tabla 2. Variación de condiciones de electrodeposición de NPs de Au.	23
Tabla 3. Modificación de las variables para la síntesis sonoquímica de las NPs de Au.	24
Tabla 4. Variación de condiciones para el anclaje de nps de au sobre un sistema ITO/ZnO _{NpP} /ZnO _{NpL} /Au _{Nps}	25

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura y principio del funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante.	xv
Figura G1. Excitación de las vibraciones de enlaces químicos, siendo por tanto específico según el tipo de enlace y el grupo de átomos involucrados en la vibración.	xviii
Figura G2. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	xx
Figura G3. De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia a) constructiva o b) destructiva.....	xxiii
Figura G4. Geometría del proceso de difracción de la radiación X. La estructura cristalina es una red de difracción tridimensional. La ley de Bragg describe la condición de difracción.	xxiii
Figura G5. Difracción entre el ángulo de Bragg (θ) y el ángulo de difracción medido experimentalmente (2θ).....	xxiv
Figura G6. Barrido de potencial para voltametría cíclica a 0.08 V/s.	xxv
Figura G7. Voltamograma característico de la técnica por voltametría cíclica.	xxvi
Figura 2. (a) Celda unitaria del ZnO; (b) Secuencia de apilamiento de planos atómicos empaquetados de la estructura hexagonal.....	3
Figura 3. Espectro de luminiscencia del ZnO.....	4
Figura 4. Representación esquemática de semiconductores de óxidos metálicos nanoestructurados, donde se pueden tener (a) nanopartículas; (b) nanovarillas; (c) nanovarillas ramificadas; y (d) cristales porosos.	5
Figura 5. Interacción de ZnO con NPs de Au.....	8
Figura 6. Vías de síntesis de materiales nanoestructurados.....	9
Figura 7. (a) Intervalos de frecuencia del ultrasonido (b) Fenómenos de cavitación del ultrasonido.....	10
Figura 8. (a) Forma de la onda de potencial para la cronoamperometría de doble pulso. (b) Curva i vs t resultante de la aplicación de la onda de potencial.	13
Figura 9. Sistema electroquímico empleado para la síntesis de NP_P y NP_L de ZnO.	19
Figura 10. (a) Identificación de la parte conductora del ITO. (b) Técnica de cortado del ITO.....	20
Figura 11. Arquitectura de ET.....	20
Figura 12. Imagen de un electrodo saturado de Calomel.	22
Figura 13. Celda Electroquímica para la electrodeposición de NP_P de ZnO.	22
Figura 14. Sistema electroquímico empleado para la electrodeposición de NP_L de ZnO.....	23
Figura 15. (a) Cronoamperograma generado de la síntesis de NP_P de ZnO con un $E_{ap} = -1.1$ V vs ESC, $t = 3600$ s a temperatura ambiente.(b) Cronoamperograma del crecimiento de NP_L de ZnO bajo un $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC con $T = 80$ °C a $t = 3600$ s.....	30
Figura 16. Espectro de UV-Vis de NP_L de ZnO (línea azul), NP_P de ZnO (línea roja) e ITO (línea negra)..	32
Figura 17. Representación gráfica para obtener el valor de la energía de banda prohibida para NP_P y NP_L de ZnO.	33

Figura 18. (a) Electrodeposición de NP _L de ZnO con E _{ap} = -0.9 V vs ESC, T=80°C a un t _{rxn} = 3600 s. (b) Distribución de tamaño del diámetro de NPL de ZnO.....	33
Figura 19. (a) Patrones de DRX para NP _p y NP _L de ZnO, e ITO; (b) Patrón de DRX para wurtzita de ZnO. ⁵⁸	35
Figura 20. Representación de la estructura molecular de SDBT.....	36
Figura 21. (a) Espectros FTIR del SDBT libre y (b) NPs de Au en presencia de SDBT.....	37
Figura 22. Difractograma de XDR de NPs de Au sintetizadas sonoquímicamente.....	38
Figura 23. (a) Curva de TGA y (b) gráfico de DSC de NPs de Au preparadas por sonosíntesis. Los análisis se realizaron en presencia de aire con una velocidad de flujo de 100 mL min ⁻¹	39
Figura 24. (a) Suspensiones coloidales de Au utilizando diferentes concentraciones SDBT (5mM, 10 mM, y 15 mM) a T = 30 °C y t _{rxn} = 60 min. (b) espectros UV-Vis de NPs de Au en suspensiones coloidales, sintetizados con diferentes concentraciones SDBT (5 mM, 10 mM, y 15 mM) a T = 30°C y t _{rxn} = 60 min. ...	41
Figura 25. (a) Suspensiones coloidales de Au utilizando [SDBT] = 10 mM, a diferentes temperaturas (T = 30°C, 40°C, 50°C) y t _{rxn} = 60 min. (b) Espectros UV-Vis de suspensiones coloidales de NPs de Au sintetizados con [SDBT] = 10 mM, a diferentes temperaturas (T = 30°C, 40°C, 50°C) y t _{rxn} = 60 min.	44
Figura 26. (a) Curvas de tiempo vs [Au ³⁺]; y (b) tiempo vs absorbancia construidas para las reacciones llevadas a cabo a T = 30°C, 40°C, y 50°C, con un SDBT 10 mM durante t _{rxn} = 60 min.	44
Figura 27. (a) Curvas tiempo vs λ _{máx} para Au(III) libre construidas para las reacciones realizadas con [SDBT] = 5 mM, 10 mM y 15 mM, con T = 50°C durante 120 min; (b) Curvas tiempo vs λ _{máx} de SPR de NPs de Au construidas para las reacciones realizadas con [SDBT] = 5 mM, 10 mM y 15 mM, con T = 50°C durante 120 min; (c) los espectros UV-Vis para las reacciones realizadas con [SDBT] = 5 mM, 10 mM y 15 mM, con T = 50°C a t _{rxn} = 60 min.	46
Figura 28. (a) Micrografías por TEM para NPs de Au [HAuCl ₄] = 1mM con [SDBT] = 10 mM a 50°C t= 60min, sintetizadas por vía sonoquímica; (b) distribución de tamaño de NPs de Au.	47
Figura 29. Anclaje de NPs de Au sintetizadas por la vía sonoquímica a diferentes tiempos (s)	49
Figura 30. Micrografías SEM con (a) electrones secundarios y (b) retrodispersos del sistema ITO/ZnO _{NPp} /ZnO _{NPp} /Au _{NP_s} anclaje a 50 min a una velocidad de 5 RPM	49
Figura 31. Espectro UV-Vis del sistema ITO/ZnO _{NPp} /ZnO _{NPp} /Au _{NP_s}	50
Figura 32. Espectros de UV- Vis para la electrodeposición por pulsos de NPs de Au (a) E _{ap} = -0.8 V vs ESC; (b) E _{ap} = -0.9 V vs ESC.	52
Figura 33. (a) Micrografía del decorado de los NP _L de ZnO con NPs de Au obtenidas por cronoamperometría de pulsos. (b) Gráfica de distribución de tamaño de las NPs de Au electrodepositadas en NP _L de ZnO.	52
Figura 34. Difractogramas de rayos X de anclajes y electrodeposiciones de NPs de Au sobre el sistema ITO/ZnO _{NPp} /ZnO _{NPp} /Au _{NP_s}	53
Figura 35. Representación esquemática del decorado del NPL de ZnO con NPs de Au, empleando tartrato como medio de fijación.	54

Figura 36. Voltamograma del sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_s} con HClO₄ y HClO₄ 1 M bajo un intervalo de E_i = -0.4 V y E_F = 0.9 V vs ESC a una velocidad de barrido de 50 mV cm⁻¹. 56

Figura A1. Velocidad de crecimiento en la maduración de Ostwald de partículas con radio arbitrario. La línea recta se refiere a la tasa máxima de crecimiento, cuando R_p = 2RP. 64

Figura B1. Oscilación colectiva de la nube de electrones al incidir un campo eléctrico sobre nanopartículas metálicas. 67

Símbolos y abreviaturas

A	Absorbancia a una longitud de onda
aprox.	Aproximadamente
Au	Oro
C	Coulomb
°C	Grados Celsius
ca.	<i>Circa</i> , cerca de
CB	Banda de conducción
CE	Contraelectrodo
cm	Centímetro
DAP	Par donante–aceptor
D_h	Radio hidrodinámico
DLS	Dispersión dinámica de luz
DSSCs	Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante
E_{ap}	Potencial aplicado
E_i	Potencial inicial
E_f	Potencial final
E_F	Nivel de Fermi
E_g	Energía del band gap o banda prohibida
ER	Electrodo de referencia
ESC	Electrodo saturado de Calomel
ET	Electrodo de trabajo
eV	Electrón Volts
h	Horas
H^\bullet	Radicales primarios de hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
$HAuCl_4$	Ácido tetracloroaurico
ITO	Óxido de indio(III) dopado con óxido de estaño(IV)
K_s	Producto de solubilidad
KCl	Cloruro de potasio
KHz	Kilohertzio
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Longitud de onda máxima
nm	Nanómetro
meV	Milielectrón Volts
min	Minutos
mm	Milímetros
mM	Milimolar
mmHg	Milímetros de mercurio
M	Concentración molar

MHz	Megahertzio
NaOH	Hidróxido de sodio
N ₂	Nitrógeno gaseoso
NP _L	Nanopilares
NP _P	Nanopelículas
NPs	Nanopartículas
O ₂	Oxígeno Gaseoso
OH [•]	Radicales hidroxilo
RPM	Revoluciones por minuto
OPE	Óxido de Polietileno
Pa	Pascales
PDI	Índice de polidispersidad
Pt	Platino
s	Segundo
SDBT	Tartrato dibásico de sodio
SEM	Microscopía de barrido electrónico
SPR	Resonancia superficial de plasmón
t	Tiempo
t _{off}	Tiempo de apagado
t _{on}	Tiempo de encendido
t _p	Tiempo de pulso
T _A	Temperatura ambiente
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
TiO ₂	Oxido de titanio
TW	Terawatts
% T	Porcentaje de transmitancia
VB	Banda de valencia
U.A	Unidades de Absorbancia
UV	Ultravioleta visible
UV-Vis	Radiación electromagnética en la región del ultravioleta y visible
V	Voltaje
XDR	Difracción de rayos X
Zn ⁺²	Zinc
ZnO	Óxido de zinc
σ	Desviación estándar
Ω	Ohm
λ	Longitud de onda
ΔE	Potencial redox estándar

Resumen

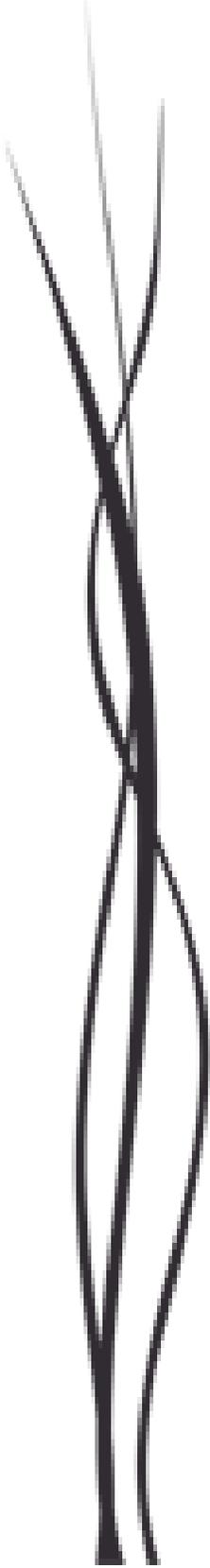
En el presente proyecto, se estudia el diseño de un fotoánodo a base de nanopilares de óxido de zinc (ZnO), decorados con nanopartículas de oro (Au) para proveer una mejora en sus propiedades ópticas y electrónicas. El estudio comprende la síntesis del fotoelectrodo, hasta la caracterización de éste mediante técnicas analíticas disponibles.

La primera parte del proyecto consiste en la síntesis de nanopilares de ZnO a partir de una técnica electroquímica. Consecutivamente se caracterizan los nanopilares obtenidos por métodos microscópicos y espectroscópicos.

La segunda parte del proyecto consiste en la electrodeposición de nanopartículas de Au por técnicas electroquímicas, para llevar a cabo un decorado de nanopartículas sobre los pilares de ZnO, buscando y estudiando los parámetros óptimos para lograrlo. Posteriormente, se realiza la caracterización de dicho decorado, igualmente, por técnicas microscópicas y espectroscópicas.

La tercera parte del proyecto consiste en la síntesis sonoquímica de nanopartículas de Au, de dimensión, morfología y distribución apropiada para lograr un anclaje en los nanopilares de ZnO por métodos coloidales. El sistema de nanopilares de ZnO con nanopartículas de Au ancladas por ésta técnica es caracterizado.

Finalmente, concluido el diseño de ambos fotoelectrodos (generados por vía electroquímica y vía electroquímica-coloidal), se comparan evaluando sus propiedades. Las propiedades de estos sistemas darán pauta a poder ser utilizados como fotoelectrodos en celdas fotoelectroquímicas.



GENERALIDADES

GENERALIDADES

A nivel mundial, la reducción de las reservas de los combustibles fósiles muestra una necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas (tales como energía eólica, hidroeléctrica, solar, etc.)

Tabla 1.¹

Tabla 1. Disponibilidad de algunos tipos de energía renovable en el mundo.

TIPO DE ENERGIA	DISPOSICIÓN (TW)
Energía Solar:	100000
Eólica	14
Corrientes marinas	0.7
Geotérmica	1.9
Hidroeléctrica	1.2

En la actualidad el mundo consume alrededor de 10 terawatts ($TW=10^{12}$ watts) de energía eléctrica por año y las estimaciones de expertos prevén un aumento para los siguientes años. La búsqueda de dichas fuentes alternas es uno de los más importantes retos que la humanidad enfrenta actualmente. En particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método popular es mediante celdas solares basadas en silicio, las cuales transforman parte de la luz del sol en electricidad, a través del efecto fotovoltaico. No obstante, la fabricación de dicha tecnología a base de silicio implica altos costos.²

El efecto fotoeléctrico, es la conversión directa de luz en electricidad a nivel atómico. Algunos materiales presentan esta propiedad, que hace que absorban fotones de luz y emitan electrones. Cuando estos electrones libres son capturados, el resultado es una corriente eléctrica.³

En 1991 Michael Grätzel publicó la construcción de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs), basado en semiconductores de óxido de titanio y tintes orgánicos o

ⁱ El primero en notar el efecto fotoeléctrico fue el físico francés Edmundo Becquerel en 1839. Él encontró que ciertos materiales producían pequeñas cantidades de corriente eléctrica cuando eran expuestos a la luz.

tintes metalorgánicos complejos.^{4,5} Estas celdas han surgido como una alternativa de bajo costo debido a sus componentes y al proceso de fabricación extremadamente simple.^{4, 6} La estructura de la celda consiste en dos electrodos planos (fotoánodo y un cátodo simple) y un tinte fotosensible que genera electrones al contacto con la luz (Figura 1). El electrodo simple es básicamente un soporte transparente con un depósito de un semiconductor transparente, como óxido de indio-estaño (ITO). El fotoánodo está generalmente construido de nanocristales de óxido de titanio (TiO_2) depositado sobre un soporte conductor. Este electrodo se impregna con los tintes fotosensibles, de modo que toda la superficie de TiO_2 quede recubierta. Cuando una molécula del tinte absorbe un fotón, un electrón pasa a un estado excitado y puede transferirse por tuneo a la banda de conducción del TiO_2 . El electrón se difunde desde el TiO_2 hacia el soporte conductor, y desde allí, el electrón es llevado mediante un cable conductor hacia el cátodo simple, de esta manera el proceso se transforma en un ciclo que genera una corriente eléctrica.^{3, 6-7}

Aunque los resultados obtenidos hasta ahora son importantes en cuanto a estas celdas, todavía es posible mejorar la eficiencia de las celdas solares DSSCs. Esto puede lograrse gracias a la aplicación de nuevos materiales y arquitectura de estos, de forma que puedan reducirse o eliminarse problemas en la conversión de energía solar a energía eléctrica.

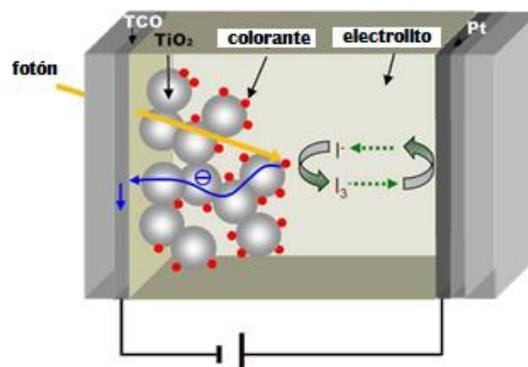


Figura 1. Estructura y principio del funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante.

G. Técnicas de Caracterización ⁸

G. 1 Técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas se han usado ampliamente para la caracterización de nanomateriales, tanto la espectroscopia electrónica como la vibracional. La espectroscopia electrónica informa sobre la estructura de átomos, iones, moléculas o cristales mediante la excitación de electrones desde el estado fundamental a estados excitados (absorción), y la relajación desde estados excitados al estado fundamental (emisión).

Las técnicas vibracionales suponen la interacción de fotones con especies en una muestra que resultan en la transferencia de energía hasta o desde la muestra a través de la excitación o des-excitación vibracional. Las frecuencias vibracionales suministran información de los enlaces químicos en las muestras estudiadas.

G.1.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopia de absorción en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis) es la medida de atenuación de un haz después de que éste pasa a través de una muestra o después de la reflexión de una superficie de la muestra. Esto se origina por la luz en los rangos UV y visible siendo lo suficientemente energética como para provocar excitación de electrones desde el estado fundamental a niveles de mayor energía. Un espectrómetro hace incidir un haz de luz a partir de una fuente de luz UV-Vis, el cual es separado en las longitudes de onda que lo componen.

Experimentalmente lo que se mide es la absorbancia o la transmitancia, pero éstas están relacionadas con el coeficiente de absorción. Cuando un haz incide en una superficie, una parte de éste es reflejada y otra porción no es reflejada, si no absorbida por el material. La absorción óptica de un material se define por la Ec. G1:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Ec.G1}$$

Donde I es la intensidad del haz transmitido e I_0 es la intensidad del haz incidente. Por otra parte, la transmitancia óptica del material se define como la fracción de la radiación transmitida e incidente, esto es Ec. G2:

$$T = \frac{I_0}{I} \quad \text{Ec. G2}$$

Frecuentemente la transmitancia se expresa como un porcentaje ($T * 100 \%$), al cual se le llama transmisión óptica porcentual.

En este trabajo los espectros de absorción para muestras de nanopartículas (NPs) de Au en suspensión, ofrecen información valiosa sobre las especiales propiedades ópticas de estos sistemas. Por una parte, el fenómeno de la resonancia del plasmón superficial (SPR) da lugar a una banda de absorción que caracteriza tanto el tamaño de las partículas como su modificación superficial por ligandos orgánicos. El desplazamiento hacia el rojo en esta banda se interpreta como un efecto del acoplamiento en la resonancia del plasmón entre partículas que se agregan y pueden tomarse como una medida de la estabilidad de la suspensión.⁹

G.1.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La energía con la que las moléculas y los cristales vibran se encuentra en el rango que va de 1012 a 1014 Hz, el cual corresponde con la región infrarroja (IR) del espectro electromagnético. De esta forma, es posible estudiar la interacción entre la materia con la radiación electromagnética infrarroja, observando un intercambio de energía cuando se verifica la resonancia entre una cierta frecuencia vibracional y la frecuencia del haz incidente. Este intercambio de energía representa excitación de las vibraciones de enlaces químicos, siendo por tanto específico según el tipo de enlace y el grupo de átomos involucrados en la vibración (Figura G1).¹⁰

Cualquier enlace entre dos átomos vibra a medida que los átomos se acercan y se alejan uno del otro. Este tipo de movimiento se denomina “tensión”. Las moléculas poliatómicas pueden sufrir además vibraciones de “flexión” en las cuales los ángulos entre los enlaces periódicamente aumentan y disminuyen. La frecuencia a la cual las moléculas vibran depende de las masas de sus átomos y de la rigidez de sus enlaces: una molécula formada por átomos livianos unidos por enlaces rígidos tiene una frecuencia vibracional más alta que una formada por átomos pesados unidos por enlaces más débiles. Además, los movimientos de flexión de las moléculas tienden a ser menos rígidos que los movimientos

de tensión. Por tanto, las vibraciones de flexión absorben típicamente radiación de frecuencias más bajas que las vibraciones de estiramiento.

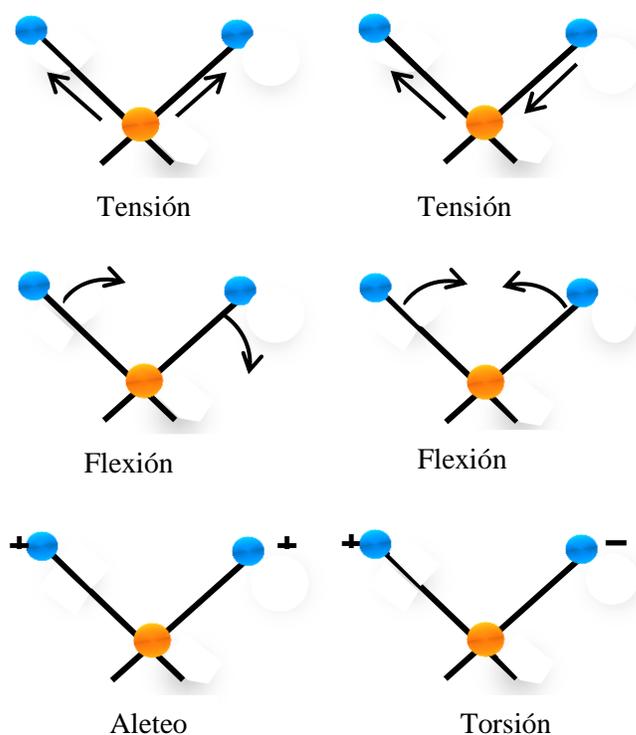


Figura G1. Excitación de las vibraciones de enlaces químicos, siendo por tanto específico según el tipo de enlace y el grupo de átomos involucrados en la vibración.

La modalidad de transmisión en IR es una de las más comunes. En ella, la radiación atraviesa una muestra que puede estar en estado sólido (pastillas o emulsiones), líquido o gaseoso, comparándose la intensidad de la luz transmitida. En cuanto al empleo de Transformada de Fourier, que da origen al familiar término FT-IR (Fourier Transformed Infrared spectrum), ha hecho posible optimizar la relación señal/ruido, permitiendo obtener buenos registros para el caso de especies moleculares adsorbidas.

G.2 Técnicas microscópicas

Las técnicas microscópicas representan un conjunto de valor inestimable para la caracterización de nanopartículas y nanoestructuras, puesto que sólo por observación

directa de la imagen se puede hacer una determinación correcta del tamaño y morfología de la nanopartículas, así como su distribución. Dentro de las técnicas microscópicas, son muy empleadas las técnicas de electrones acelerados, tanto en la modalidad de barrido (microscopía electrónica de barrido, SEM), como en la modalidad de transmisión (microscopía electrónica de transmisión, TEM). Otro grupo de técnicas microscópicas de importancia son las conocidas bajo el nombre de microscopía de sonda de barrido (SPM), que engloba la microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Sin embargo, estas últimas no serán discutidas en este manuscrito.

G.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El fundamento del microscopio electrónico se apoya en las propiedades ondulatorias del electrón, haciendo uso de un haz de electrones de alta energía y longitud de onda inferior a la de la luz, lo que permite incrementar la resolución.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Así, disponen de un cañón de electrones y una serie de lentes magnéticas que crean campos que dirigen y enfocan el haz de electrones hacia la muestra (Figura G2). Una parte esencial de un microscopio electrónico la constituye el sistema de vacío, pues los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, requiriéndose, para evitar esto, un vacío casi total en el interior del microscopio. Finalmente, el sistema debe constar de un sistema para registrar las imágenes que producen los electrones al interactuar con la muestra.

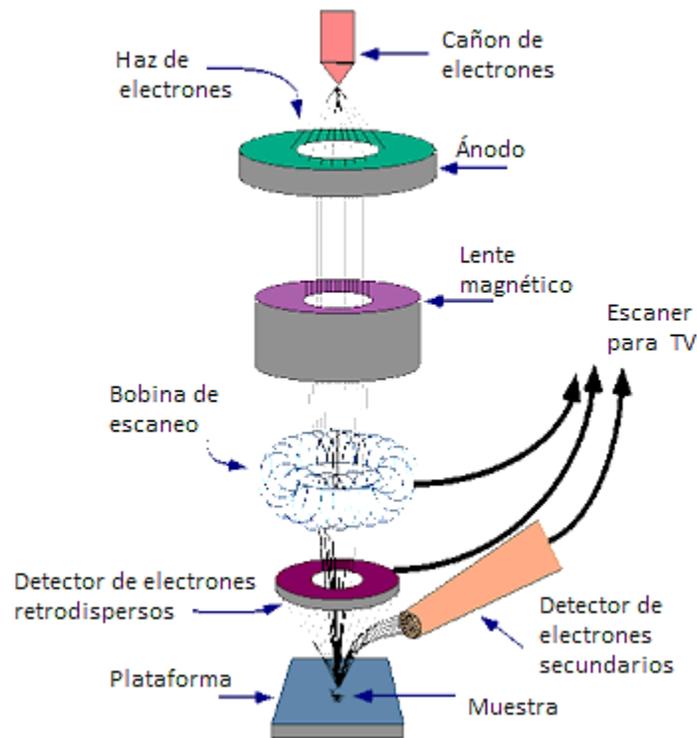


Figura G2. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

La resolución de SEM se aproxima a los pocos nanómetros y el instrumento puede trabajar con magnificaciones fácilmente ajustables entre 10 y 300.000 nm. Además, no sólo genera información topográfica, como otros microscopios ópticos, sino que también aporta datos sobre la composición química superficial.

En este tipo de microscopios se emplea una sonda que recorre la superficie de una muestra, proporcionando una imagen tridimensional de la misma. Su funcionamiento consiste en recorrer la muestra con un haz de electrones, con un punto muy fino de tamaño próximo a 5 nm y con una energía comprendida en el rango que va de unas pocas centenas de eV hasta 50 KeV. A medida que los electrones chocan y penetran en la superficie, se producen una serie de interacciones que conducen a la dispersión de los electrones incidentes, o bien, provocan la emisión de electrones secundarios por la muestra. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos en un tubo de rayos catódicos y cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en un monitor.

El límite teórico del poder de resolución del instrumento está determinado por la longitud de onda del haz electrónico usado y la apertura numérica del sistema. El poder de resolución, R , de un instrumento se define como:

$$R = \frac{\lambda}{NA} \quad \text{Ec. G3}$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones usados y NA es la apertura numérica, la cual está grabada sobre cada objetivo y sistema de lentes condensadores y da una medida de la capacidad del objetivo para recolectar electrones o la capacidad del condensador para suministrar electrones.⁹

G.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En TEM, los electrones son acelerados hasta energías de 100 KeV o mayores (por encima de 1MeV) y proyectados sobre una muestra delgada (menor de 200 nm) mediante un sistema de lentes condensadores. Una parte de los electrones son dispersados o absorbidos por la muestra. Los electrones que se transmiten forman una imagen aumentada de la muestra sobre una pantalla fluorescente, la cual puede recogerse en una fotografía. La gran ventaja que ofrece TEM reside en su elevado rango de magnificación que va desde 50 hasta más de 106 nm y su capacidad para suministrar tanto imágenes como información de difracción para una única muestra.

La elevada magnificación o resolución de TEM es un resultado de la pequeña longitud de onda efectiva del electrón, λ , la cual viene dada por la relación de Broglie (Ec. G4):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}} \quad \text{Ec. G4}$$

donde m y q son la masa y la carga del electrón, h es la constante de Planck y V es la diferencia de potencial mediante la cual los electrones son acelerados. Cuanto mayor sea el voltaje operativo de un TEM, mayor será su resolución espacial lateral. Teóricamente, la resolución instrumental para discriminar entre dos puntos próximos es proporcional a $\lambda^{3/4}$.

Los TEM de elevado voltaje alcanzan resoluciones superiores a 0.2 nm y presentan la ventaja adicional de un mayor poder de penetración electrónica, debido a que los electrones de alta energía interaccionan menos fuertemente con la materia que los de baja energía.

Una limitación de TEM es su escasa resolución en profundidad. La información de los electrones dispersados en una imagen TEM se origina por una muestra tridimensional, pero es proyectada en un detector en dos dimensiones. Por consiguiente, la información estructural a lo largo de la dirección del haz se superpone sobre la imagen plana.

G.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD), se basa en los principios generales de la difracción de ondas electromagnéticas al pasar a través de una sustancia cristalina, la cual sería una red de difracción específica.

La DRX se produce por la interacción entre un haz de rayos X y los electrones del entorno ordenado de un cristal, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación. La cristalografía por XRD consiste en medir intensidades de los haces difractados por la muestra, mediante un detector adecuado y, a partir de esto reconstruir matemáticamente la distribución electrónica en la celda unitaria, cuyos máximos corresponderán de forma aproximada a las posiciones atómicas. Los rayos X usados para la difracción son ondas electromagnéticas en el intervalo de 0.5 a 2.5Å.

Cuando un haz de rayos X incide un material sólido, parte de ese haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de DRX que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica, con el ángulo de incidencia del haz difractado.

Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable e incluso menor que la constante de red, pueden aparecer haces difractados en direcciones muy diferentes de la correspondiente al haz incidente. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, como se indica en

la Figura G3. Si los haces reflejados no están en fase se producirá un haz no reforzado, por lo que se dice que ocurre una interferencia destructiva (Figura G3b).

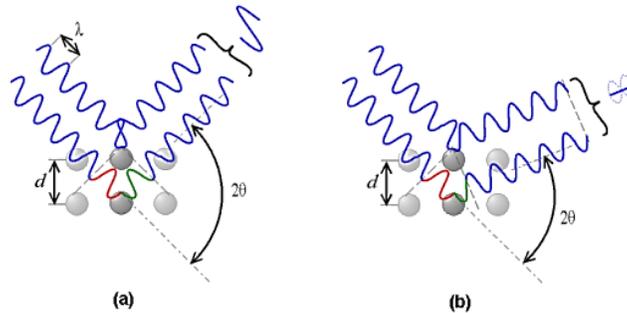


Figura G3. De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia a) constructiva o b) destructiva.

Consideremos los planos paralelos de la red con una distancia de separación d entre ellos. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en los planos adyacentes es $2d\text{sen}\theta$, midiendo θ a partir del plano. Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero n de la longitud de onda λ , de modo que:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Ec. G5}$$

Esta expresión (Ec. G5) es conocida como la ley de Bragg. La Figura G4 muestra un ejemplo de la interferencia constructiva al momento de la interacción del haz con la muestra.

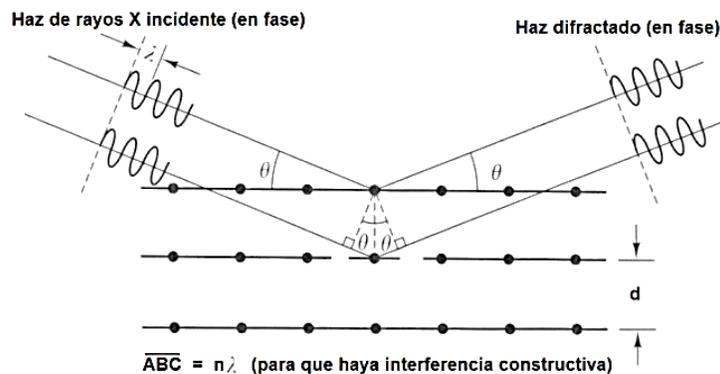


Figura G4. Geometría del proceso de difracción de la radiación X. La estructura cristalina es una red de difracción tridimensional. La ley de Bragg describe la condición de difracción.

El ángulo θ se conoce como ángulo de Bragg y el 2θ como ángulo de difracción, ya que este es el ángulo medido experimentalmente, como se muestra en la Figura G5.

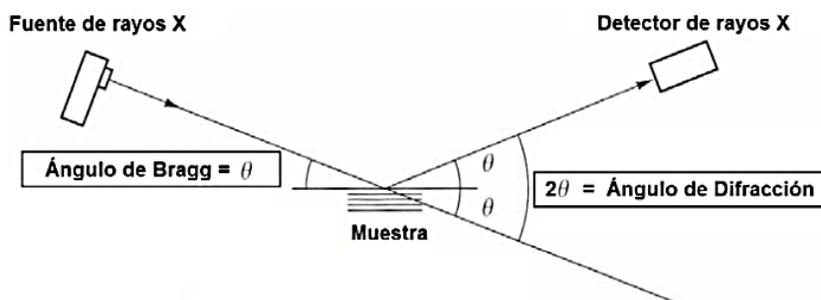


Figura G5. Difracción entre el ángulo de Bragg (θ) y el ángulo de difracción medido experimentalmente (2θ).

Un patrón de XRD, se obtiene de hacer un barrido del ángulo 2θ y medir la intensidad de la radiación especular mediante un contador electrónico. Cuando el máximo es un solo pico angosto, indica la presencia de un alto grado de cristalinidad, con más de un pico el material es policristalino; mientras que un pico muy ancho del orden de varios θ , indica que el material es amorfo. Con la posición de las señales en el eje del barrido 2θ es posible conocer la distancia interplanar y las posiciones de interferencia, que en el estudio de las estructuras de los materiales se conoce como índices de Miller.

G.4 Dispersión dinámica de luz (DLS)

También conocida como dispersión de luz cuasi-estática, que sólo cambia la dirección del vector de dispersión pero no el módulo. En una dispersión coloidal, la intensidad dispersada a un determinado ángulo, fluctúa en el tiempo debido al movimiento Browniano de las partículas. Esto es debido a que la intensidad dispersada en un tiempo t depende de la configuración espacial de las partículas en ese mismo instante, basado en la medición de las fluctuaciones dependientes del tiempo en la intensidad de la luz dispersada por partículas bajo movimiento browniano aleatorio. En la práctica, la medición de tamaño de partícula de polvos nanométricos, requiere la dispersión de estos en un disolvente apropiado, lo que normalmente se logra con el uso de tensoactivos específicos. Los instrumentos actuales de dispersión dinámica de luz (DLS), pueden determinar la distribución de tamaño de partícula de una muestra en el rango de valores desde 0.1 nm hasta decenas de μm .

G.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), en su conjunto, son herramientas de gran ayuda en la caracterización de materiales mediante el estudio de la respuesta de éstos, a los cambios de temperatura. El TGA revela los cambios posibles de masa que tienen lugar en una muestra que es calentada de manera programada, lo que dependiendo del material puede asociarse a procesos de deshidratación, descarboxilación y deshidroxilación entre otros.

G.6 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica consiste en la aplicación de un barrido de potencial a la celda electroquímica en condiciones estacionarias, es decir, aquellas en las que, sin agitación, varía el potencial aplicado desde un valor inicial (E_i) hasta un vértice de potencial (E_v), seguido de un barrido inverso hasta llegar a un potencial final (E_f), el cual es normalmente idéntico al inicial (Figura G6). La corriente resultante (I), es monitorizada en función del potencial aplicado (E_{ap}) para dar la curva i vs E , la cual se denomina voltamograma cíclico (Figura G7).¹¹

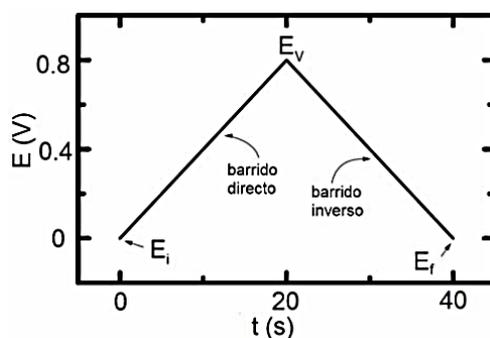


Figura G6. Barrido de potencial para voltametría cíclica a 0.08 V/s.

Los procesos voltamétricos en disolución están normalmente regidos por la difusión del material disuelto hacia el electrodo. Éstos deben ser claramente diferenciados de los procesos debidos a fenómenos superficiales ocurridos sobre el electrodo. La Figura G7 muestra un voltamograma cíclico típico, como es el caso del obtenido para el ferroceno en disolvente acuoso. En este caso, tanto la forma reducida como oxidada de hierro son solubles en agua. El valor de E_i es 0.2 V, en el que no tiene lugar ningún proceso electroquímico ni ningún otro tipo de corriente al comenzar el ciclo.¹²

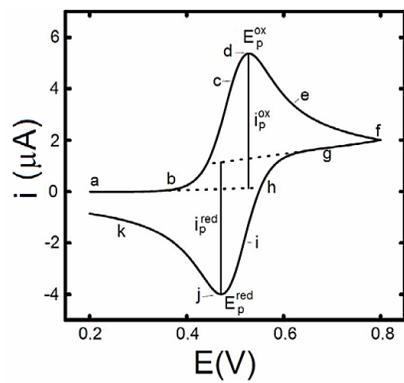
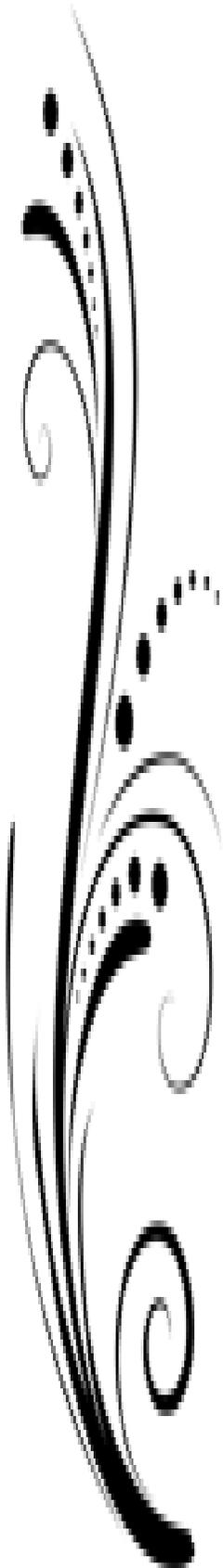


Figura G7. Voltamograma característico de la técnica por voltametría cíclica.



CAPÍTULO I

Introducción

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Celdas Fotovoltaicas

Las celdas fotovoltaicas han sido dominadas hasta ahora por los dispositivos de estado sólido de unión *p-n* hechas a base de películas delgadas de silicio amorfo, arseniuro de galio, telurio de cadmio, etc.¹³ Recientemente, ha aumentado el interés de los dispositivos basados en semiconductores de óxidos metálicos a nanoescala. La investigación en este campo ha adquirido un impulso significativo en cientos de grupos de investigación, para desarrollar nuevas variantes de celdas solares y mejorar su rendimiento. Estos dispositivos ofrecen la perspectiva de fabricación de bajo costo y bajo consumo energético. Son compatibles para facilitar la entrada en el mercado, tanto para los dispositivos domésticos y en aplicaciones arquitectónicas o decorativas.⁶⁻¹⁴ Por lo tanto, parece posible salir completamente del concepto de las celdas planas con unión *p-n* clásicas para remplazarlas con nanoestructuras de óxidos metálicos.³

Los semiconductores de óxidos metálicos han ganado importancia en los últimos años en vista de sus distintas propiedades dignas de aplicación en el ámbito de la optoelectrónica. Entre los óxidos metálicos más usados en la aplicación de celdas fotovoltaicas, encontramos al TiO₂ y ZnO debido a sus propiedades ópticas y eléctricas similares. Estos dos óxidos metálicos son transparentes a la luz visible, debido a su respectivas bandas prohibidas de 3.2 eV y 3.37 eV. La movilidad de TiO₂ se encuentra en el rango de 20 a 10⁻⁶ cm²V⁻¹s⁻¹, altamente independiente de su estructura, y cuyo valor puede aumentar mediante el dopado con algún metal.¹⁵

1.2 Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un material con numerosas características atractivas, tales como fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. En la escala nanométrica, el ZnO unidimensional muestra novedosas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas, que son utilizadas en fotodetectores, diodos emisores de luz, sensores de gas, guías de onda, moduladores ópticos, celdas solares y su costo es menor comparado con los demás óxidos metálicos.¹⁶⁻¹⁷ El ZnO posee una banda prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente, es el único material optoelectrónico que genera luz eficazmente en el color verde en la gama del

espectro UV. Su energía de enlace es de 60 meV, la cual se puede extender hasta los 100 meV, lo que le da la propiedad de formar supraredes^{ii,18}

1.2.1 Estructura y Propiedades Cristalinas del ZnO.

La red cristalina del ZnO presenta una estructura de tipo wurtzita, con sistema de empaquetamiento hexagonal, en donde los átomos de zinc y oxígeno están coordinados de forma tetraédrica (Figura 2a), apilados según la secuencia ABABAB (Figura 2b). Los parámetros de la celda unitaria de wurtzita son: $a = b = 0.3249$ nm; $c = 0.5206$ nm. Típicamente, los cristales de wurtzita son pirámides de seis caras donde la parte superior del cristal en un punto mientras que la parte inferior es la base de la pirámide.¹⁸

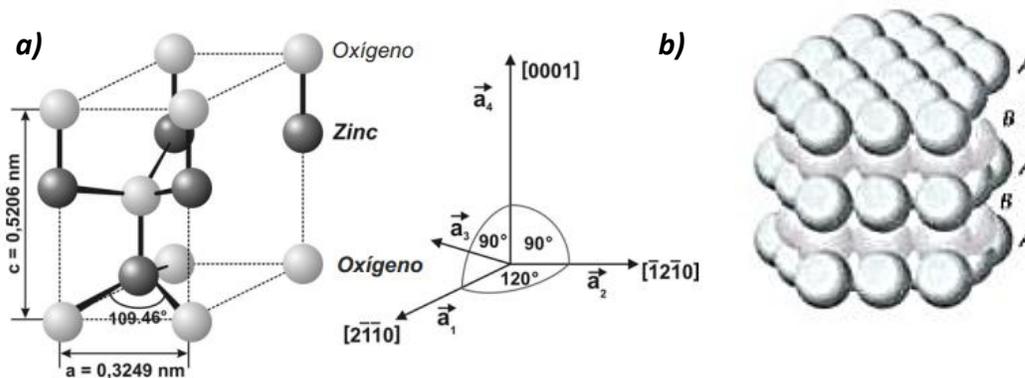


Figura 2. (a) Celda unitaria del ZnO; (b) secuencia de apilamiento de planos atómicos empaquetados de la estructura hexagonal.

1.2.2 Propiedades Ópticas de ZnO

El espectro de luminiscencia de ZnO consiste en tres máximos que se encuentran en la región UV-VIS del espectro electromagnético (360 nm a 750 nm). Además, incluye banda a banda, transiciones libres, y recombinación del par donante-aceptor (DAP)¹⁹⁻¹⁸ (Figura 3).

ⁱⁱ Suprared: Estructura periódica de capas de dos (o más) materiales. Como un conjunto de puntos cuánticos o alambre cuánticos, el espesor de las capas pueden ser varios nanómetros.

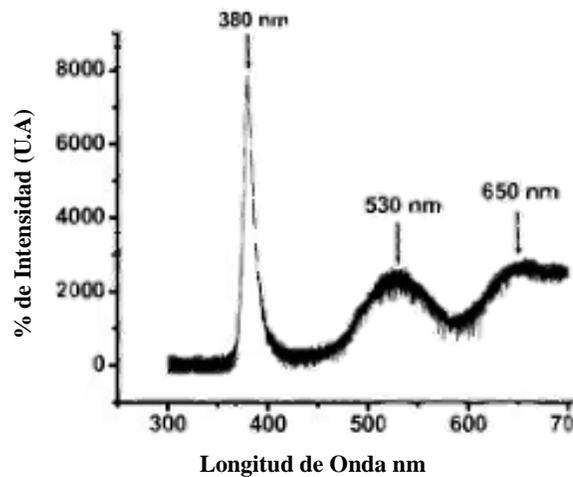


Figura 3. Espectro de luminiscencia del ZnO.

1.3 Nanoestructuras de ZnO y métodos de síntesis

El ZnO presenta una amplia variedad en morfologías posibles, ya que sus propiedades ópticas y eléctricas dependen sensiblemente de la morfología y del tamaño. El ZnO nanoestructurado tiene la ventaja de contar con una alta relación superficie-volumen, lo que tiene gran influencia sobre los procesos electrónicos. En el ZnO, el rango de conductividad varía desde el semiconductor hasta el aislante, la conductividad del ZnO se ve afectada cuando el material está expuesto al aire o a ambientes corrosivos.²⁰

El ZnO nanoestructurado, presenta una alta transparencia, piezoelectricidad y una enorme cantidad de efectos magneto-ópticos y de detección química. Los nanopilares (NP_L) de ZnO, muestran una gran promesa como sensores de radiación UV, debido a su alto promedio de corriente, a su rápida respuesta y recuperación, bloqueo de la luz visible, bajo costo de fabricación y a que cuentan con potencial para su aplicación en la electrónica flexible.²¹ La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno, produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en un compuesto iónico con una distancia de enlace de 0.352 nm. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la de wurtzita.²²

En la actualidad, se están explorando numerosas estructuras de ZnO para su aplicación en celdas solares con la expectativa de aumentar la eficiencia de dichos dispositivos.²³ Los

óxidos nanoestructurados verticalmente alineados tiene la ventaja de aumentar el área interfacial del DPA y así crear vías directas de transporte de electrones (Figura 4).^{19, 24} De hecho, una de las principales ventajas de estos materiales nanoestructurados es que presentan matrices mesoporosas que les otorga mayor eficiencia en la transferencia de carga, y una menor probabilidad de recombinación de vía directa para el par electrón-hueco.²⁵

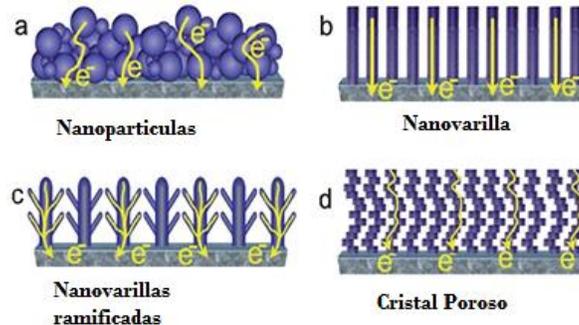


Figura 4. Representación esquemática de semiconductores de óxidos metálicos nanoestructurados, donde se pueden tener (a) nanopartículas; (b) nanovarillas; (c) nanovarillas ramificadas; y (d) cristales porosos.

Los NP_L de ZnO proporcionan un área interfacial mayor, que favorece la separación de cargas. Además, el tamaño longitudinal del NP_L combinado con la longitud de onda de la luz solar, resulta ser más eficiente al momento de absorber dicha luz.² Estos NP_L de ZnO se pueden obtener a través de diversos métodos de síntesis, que en general pueden ser clasificados como métodos de síntesis en fase de gas y métodos de síntesis en fase de disolución.

La síntesis en fase gas se lleva a cabo en ambiente gaseoso en cámaras cerradas a temperaturas altas de 500°C a 1500°C. Se usa comúnmente para la fabricación de nanocables de ZnO, empleando técnicas tales como deposición física de vapor, deposición química de vapor, y deposición de vapor químico orgánico de metal.

Para la síntesis en fase de disolución, el proceso de crecimiento se lleva a cabo en un líquido, por debajo de la temperatura de ebullición del medio. Normalmente el proceso de crecimiento es hidrotermal. Este tipo de síntesis se utiliza por lo general para el crecimiento de nanovarillas de ZnO, por ejemplo, mediante el método sol-gel.²¹ La síntesis más atractiva para la obtención de nanocables y nanovarillas de ZnO es por el método

hidrotérmico, debido a su baja toxicidad, baja temperatura y a las variables que son fáciles de controlar.²⁶

1.4 Nanopartículas de Metales Nobles

Las NPs metálicas presentan una gran aplicabilidad debido a sus propiedades electrónicas. Los electrones están confinados en pequeñas partículas de metal, mostrando así las propiedades de los "puntos cuánticos". Se utiliza la palabra cuántico, para enfatizar que las NPs metálicas muestran una serie de propiedades ópticas y electrónicas inesperadas, resultado del confinamiento de los electrones a un número finito de estados energéticos cuánticos disponibles.²⁷ La síntesis de NPs de metales nobles ha cobrado gran importancia hoy en día debido a sus múltiples aplicaciones, ya que promete beneficios de varios tipos abarcando campos casi de cualquier índole, desde médicos, tecnológicos o beneficios al medio ambiente.²⁸ Entre estas NPs de metales nobles, destacan especialmente las de Au debido a sus peculiares e inesperadas propiedades fototérmicas, por las que al ser activadas en presencia de luz láser, desprenden calor, actuando como auténticos nano-calefactores.²⁹

1.5 Nanopartículas de Oro (NPs de Au)

El oro en tamaño macroscópico, es un metal precioso de color amarillo brillante; es el metal más dúctil y maleable hasta ahora conocido, por lo que se alea con otros metales para endurecerlo. También, presenta alta resistencia a la alteración química por parte del calor, la humedad y la mayoría de los agentes corrosivos. Es usado en joyería, en la industria y en la electrónica.^{30,31}

Sin embargo, al disminuir sus dimensiones a nivel nanométrico, éste puede ser de color gris, violeta o rojo. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC), con un parámetro de red de 407.82 pm. El radio medio de los átomos es 135 pm. La distancia Au-Au es 0.288 nm.³²

Las NPs de Au presentan propiedades ópticas especiales como son:

- La resonancia del plasmón superficial (SPR).ⁱⁱⁱ
- El efecto cuántico del tamaño, que consiste en un incremento en el espaciado entre los niveles de energía electrónicos, cuando el sistema llega a ser confinado.

Debe tenerse en cuenta que las propiedades ópticas de NPs dependen de otros factores tales como la morfología, el medio de dispersión, naturaleza del estabilizante, el grado de floculación y la temperatura.³

1.5.1 Anclaje de NPs de Au sobre nanoestructuras de ZnO para su aplicación en celdas fotoelectroquímicas.

Recientemente las NPs de Au han sido investigadas por su actividad óptica para ser aplicadas en dispositivos fotovoltaicos.³³ Las NPs de Au, ofrecen nuevos enfoques para la captación de energía efectiva en las regiones del visible e infrarrojo, en el espectro de energía solar al emplearse en celdas solares. Las NPs de Au son uno de los nanosistemas en el que la absorción de luz en el espectro visible depende del tamaño, debido a la presencia de electrones en su superficie.³⁴

Actualmente se ha demostrado que las nanoestructuras de metales nobles como el Au, depositados sobre sustratos de semiconductores de óxidos metálicos mejoran los procesos de transferencia de electrones fotoexcitados debido a la creación de la barrera de Schottky^{iv} en la interfaz semiconductor-metal.^{26,35,36} Los metales nobles de oro y platino, han sido utilizados con ZnO, debido a la alta afinidad electrónica y el comportamiento de la barrera de Schottky, la cual es muy alta comparada con otros metales (Figura 5). Como se ha mencionado, el ZnO es un semiconductor de tipo *n* con una banda prohibida de 3.37 eV. Sin embargo, al estar en contacto con NPs de metales nobles de Au y Pt, su banda prohibida aumenta a 5.1 eV y 5.65 respectivamente.³⁷ El Au juega un papel principalmente como aceptor de electrones en la separación de cargas. Los electrones fotoexcitados se transfieren de las NPs de Au, a la banda de conducción del ZnO, mientras que los electrones de los donantes, compensan los huecos que quedan en NPs de Au.^{38,39} La doble capa de carga alrededor de las NPs de metal facilita el almacenamiento de los electrones dentro de ellos.⁴⁰

ⁱⁱⁱ Ver apéndice 6.2

^{iv} Ver apéndice 6.3

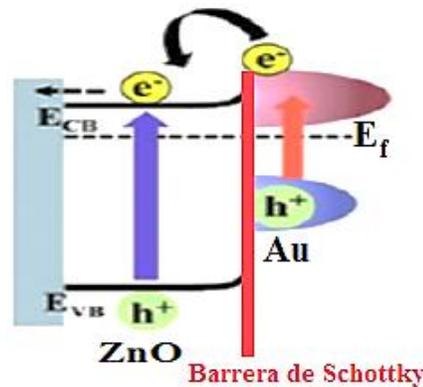


Figura 5. Interacción de ZnO con NPs de Au.

1.6 Síntesis de Nanomateriales.

En la fabricación de nanomateriales, un tamaño pequeño no es el único requisito que se tiene que cumplir para una aplicación práctica. Las condiciones del proceso necesitan controlarse, de manera que se obtengan nanoestructuras con las siguientes características:

19-34

- Tamaño homogéneo de todas las partículas (es decir, obtener muestras monodispersas)
- Morfología homogénea
- Estructura cristalina
- Ausencia de fenómenos de agregación, de forma que, si ocurre la aglomeración, las nanoestructuras puedan redispersarse con facilidad.

En relación con este último punto, todas las síntesis de nanoestructuras suponen el uso de un agente estabilizante que se asocia con la superficie suministrando carga de estabilidad que permite mantenerlas suspendidas en un medio coloidal, previniendo su agregación.

En la Figura 6 se muestra una clasificación de las diversas estrategias de síntesis de NPs desarrolladas. Como se observa, la síntesis de nanoestructuras se lleva a cabo a partir de dos técnicas generales: las llamadas “técnicas descendentes” (*top-down*), en las que se va reduciendo el tamaño un material existente, hasta alcanzar una escala nanométrica. Por otro lado, en las llamadas “técnicas ascendentes” (*bottom-up*), las nanoestructuras se obtienen a partir de átomos individuales en disolución, donde se van formando ensambles cuyos tamaños son controlables. Sin embargo, las técnicas ascendentes *bottom-up* pueden, a su

vez, seguir un enfoque termodinámico de equilibrio o bien un enfoque cinético. Los métodos que se incluyen en la aproximación termodinámica se fundamentan en generar una sobresaturación que conduce a los procesos de nucleación y sucesivamente al crecimiento.

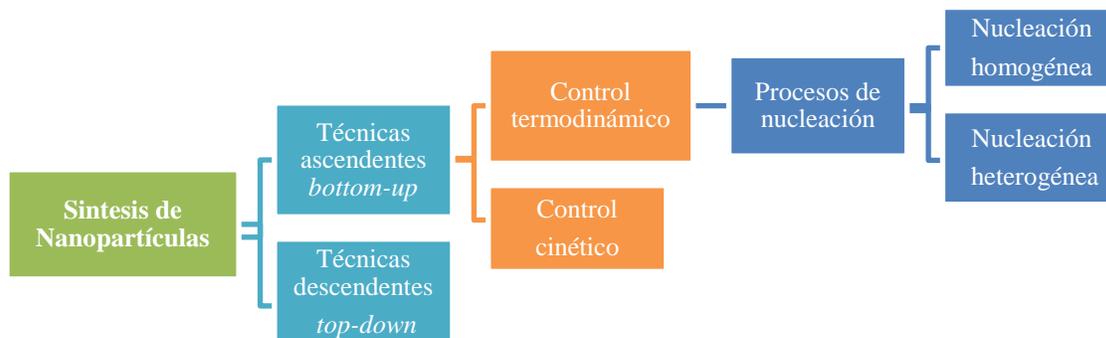


Figura 6. Vías de síntesis de materiales nanoestructurados.

1.7 Síntesis Sonoquímica

La sonoquímica está experimentando una actividad remergente en los últimos años, con un número creciente de trabajos en síntesis química.⁴¹ En general, esta técnica se emplea para la síntesis de diferentes nanomateriales de tamaño y forma controlada bajo condiciones suaves, con precursores seguros y ambientalmente factibles.⁴²

1.7.1 Fundamentos de la técnica por sonoquímica

Muchas reacciones que son normalmente lentas se pueden acelerar mediante la aplicación de ultrasonidos. La aceleración se debe ya sea a efectos físicos o químicos de la cavitación. Los efectos físicos pueden mejorar, por ejemplo al transporte en masa. En cuanto a los efectos químicos, el ultrasonido mejora la tasa de reacción a través de altas temperaturas, altas presiones, y las especies de radicales altamente reactivos formados durante la cavitación.⁴³

La cavitación en un líquido se produce, debido a las tensiones inducidas en el líquido por el paso de una onda de sonido a través del líquido. El proceso de cavitación se compone de ciclos de compresión y descompresión. Si la presión durante el ciclo de descompresión es suficientemente baja, el líquido puede ser degradado hasta obtener pequeñas burbujas. Estas burbujas de cavitación crecen durante las fases posteriores de descompresión, y se

contraen durante las fases de compresión. Debido a los desequilibrios entre el crecimiento y la contracción, las burbujas aumentan de tamaño hasta que ya no son estables. En este punto, las burbujas implotan violentamente durante la siguiente compresión provocando una elevación en la temperatura que pueden alcanzar un estimado de 5000°C, un aumento en la presión cercana a los 108 Pa, y el rompimiento homolítico de las moléculas del disolvente para formar radicales libres (si el disolvente es agua, forma OH^\bullet y H^\bullet) en un entorno de micrómetros de diámetro de 0.3 a 150 μm dependiendo de la frecuencia de ultrasonidos y el umbral de cavitación correspondiente (Figura 7b).⁴⁴

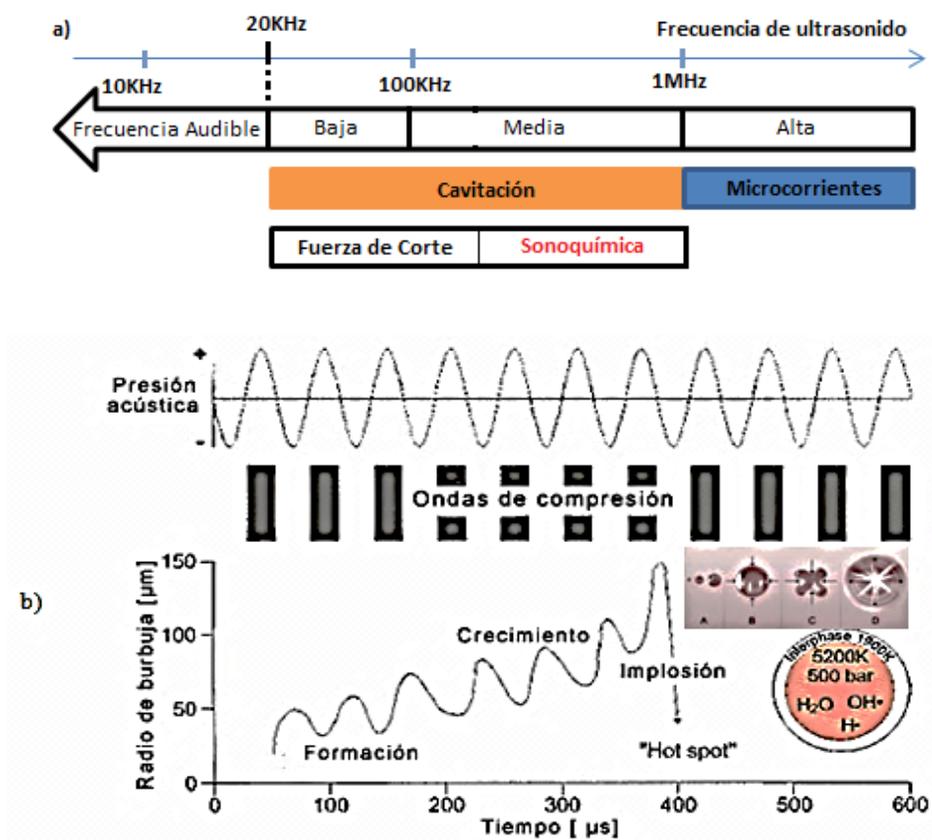


Figura 7. (a) Intervalos de frecuencia del ultrasonido. (b) Fenómenos de cavitación del ultrasonido.

Como se observa en la Figura 7(a), los fenómenos de reacción varían dependiendo de los rangos de frecuencia del ultrasonido empleado. A frecuencias bajas (20 kHz-100 kHz) se generan burbujas de cavitación que dan lugar a fuerzas de corte muy potentes, cuyos efectos son extremos, como desintegración celular y rompimiento de polímeros. En rangos de 100 kHz-1 MHz, se producen burbujas de cavitación más pequeñas, así como reacciones

de radicales en agua; hay degradación de enlaces orgánicos clorados, y liberación de enzimas. A rangos de frecuencia entre 1 y 10 MHz, los líquidos comienzan a fluir a nivel molecular y hay desorción de moléculas orgánicas. Las sustancias orgánicas se hacen disponibles para su biodegradación.¹²

Por otra parte, los efectos físicos de la cavitación ultrasónica (por ejemplo, la deformación mecánica, la creación de los flujos turbulentos y ondas de choque) pueden cambiar la morfología y la cristalinidad de los sistemas coloidales. Esto ocurre como consecuencia de numerosos colapsos de las microburbujas, con las NPs formadas a velocidades de cientos de metros por segundo terminan con un impacto inelástico, resultando en la formación de NPs con diferente morfología y cristalinidad.^{37a}

1.7.2 Sonosíntesis de Nanopartículas de Oro

El Au nanométrico coloidal ha atraído considerable interés, debido a sus propiedades fisicoquímicas sobresalientes, encontrando su aplicación en catálisis, materiales ópticos, electrónicos, etc. Los esfuerzos continuos en el desarrollo de estrategias de preparación, siempre es un requisito importante para la fabricación de estos sistemas coloidales.⁴⁵

Estudios sintéticos indican que las propiedades de las NPs, tales como tamaño, estabilidad y forma, dependen en gran medida de la metodología experimental y las condiciones empleadas. Ya que la cavitación acústica genera condiciones extremas de altas temperaturas transitorias y alta presión, el método de sonoquímica proporciona una ruta atractiva para preparar NPs de Au.⁴⁶

En general, las rutas de síntesis de NPs de Au por sonoquímica utilizan alcoholes y/o tensoactivos para facilitar la reducción AuCl_4^- , donde estas moléculas orgánicas actúan como generadores de radicales. Algunas veces se añade un polímero adicional como estabilizador. Al variar las frecuencias, la eficiencia de la cavitación cambia, por lo tanto el progreso de la reducción de Au(III) se lleva a cabo, de tal forma que la formación de NPs de Au es influenciada significativamente por las frecuencias a emplear.⁴⁷ Por otro lado, aunque exista variación de frecuencias, las reacciones continúan llevándose a cabo; respecto a la cinética tiende a ser afectada siendo más lenta, debido a las temperaturas menores alcanzadas dentro de la burbuja de cavitación, comparada con cavitaciones de mayor frecuencia.

Cabe señalar que la literatura en sonosíntesis de NPs de Au es limitada, encontrándose mayor información con respecto a su obtención por otros métodos.^{44b}

1.8 Síntesis Electroquímica

La electroquímica estudia los cambios químicos que producen una corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas, que implica fenómenos químicos asociados con la transferencia de cargas. Para nuestros fines hablaremos de la electroquímica moderna, la cual cubre todos los fenómenos en el que un cambio químico es el resultado de fuerzas eléctricas.⁴⁸

1.8.1 Síntesis de nanoestructuras por técnicas electroquímicas

La fabricación electroquímica de objetos nanométricos, ocupa un lugar destacado en el diseño de nuevos materiales y sistemas con propiedades especiales, debido a las estrategias de síntesis, además de emplear pocos reactantes, aumentar la cinética de reacción y sobre todo, no genera residuos tóxicos.¹⁷ En este trabajo utilizaremos tres técnicas electroquímicas para la síntesis de nanopelículas (NP_p) y nanopilares (NP_L) de ZnO y para la síntesis de NPs de Au, donde el último permitirá la realización de un decorado de los NP_L de ZnO con NPs de Au. Esta técnica se mencionará a continuación.

1.8.2 Cronoamperometría

Esta técnica lleva consigo, primero, la aplicación de un potencial inicial E_i , en el que no ocurre ninguna reacción de tipo Faradáico. Una vez que se alcanza el equilibrio, se produce un pulso de potencial hasta un potencial final (E_r), el cual provoca que se lleve a cabo la reacción redox del compuesto de interés. El potencial se mantiene durante un tiempo (t_r) determinado (Figura 8a). Simultáneamente, se registra la intensidad generada en función del tiempo, dando lugar a una curva I vs t como la que se muestra en la Figura 8(b). Generalmente, el estudio del proceso inverso también suele ser interesante, en tal caso se realiza de manera consecutiva, aplicando un potencial E_{r2} , al cual la reacción inversa tiene lugar.⁴⁹

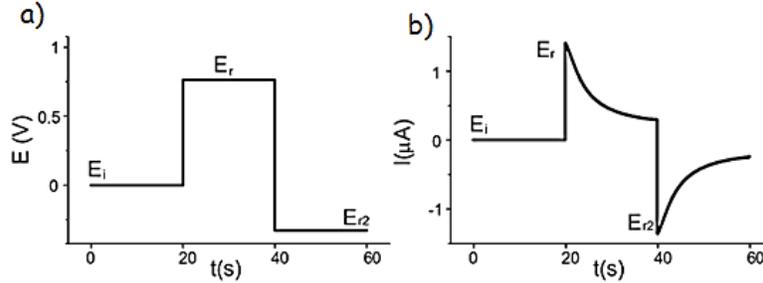


Figura8. (a) Forma de la onda de potencial para la cronoamperometría de doble pulso. (b) Curva i vs t resultante de la aplicación de la onda de potencial.

Cuando se consideran reacciones en disolución, la caída de la corriente faradéica tras el salto hasta E_r , es descrita por la ecuación de Cottrell (Ec. 1).⁴⁹

$$I_f(t) = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}} C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde n es el número de electrones, F es la constante de Faraday (96484 C mol^{-1}), A es el área de electrodo (cm^2), D el coeficiente de difusión (cm^2s^{-1}), con la concentración (C_0) de analito en el seno de la disolución (mol cm^{-3}), y t es el tiempo (s) transcurrido desde la aplicación del pulso de potencial.⁴⁹

La corriente registrada contiene también una componente capacitiva. Ésta decae muy rápidamente, por lo que sólo será significativo a tiempos muy cortos. Además, lo hace de manera exponencial con el tiempo de acuerdo con la Ec. 2.¹¹

$$I_c(t) = \frac{\Delta E}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad \text{Ec. 2}$$

1.8.3 Síntesis electroquímica del ZnO.

La síntesis electroquímica de ZnO ha presentado varias posibilidades de depositar y obtener cristales con diversas estructuras, desde columnas hexagonales hasta estructuras de película continua, las cuales son condicionadas por un sustrato.⁵⁰ El método de síntesis electroquímica de nanoestructuras ha sido utilizado en los estudios de Pauporte et al., obteniendo una alta calidad del material y logrando el crecimiento de morfologías heteroepitaxiales sobre un sustrato de GaN cristalino.⁵¹

La electrodeposición de ZnO ofrece varias ventajas. La técnica permite trabajar a bajas temperaturas, teniendo en cuenta el punto de ebullición del electrolito es posible utilizar temperaturas inferiores de 100°C. Esto elimina problemas de tensiones mecánicas inducidas al enfriarse los sustratos tras el crecimiento, otras ventajas importantes son:⁵²

- Es un proceso de bajo costo, la adquisición de los equipos de depósito son accesibles y requieren un mantenimiento mínimo.
- La velocidad de crecimiento de materiales es superior comparada con otras técnica.
- Permite ajustar el potencial de la celda.
- Se puede variar la composición de las nanoestructuras al variar el electrolito.
- Permite crecer diferentes nanoestructuras logrando productos de alta calidad a un bajo costo.



CAPÍTULO II

Descripción del Proyecto

2 DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

2.1 Justificación

El empleo de DSCC es altamente probable. Sin embargo, debido a una variedad de inconvenientes, su desarrollo a nivel comercial se ha limitado. Esto se debe a que en su diseño se han incorporado tintes orgánicos tóxicos y de alto costo, ya que sus métodos de síntesis de materiales nanoestructurados son complicados, su periodo de vida media es corto, y lo más importante posee una baja eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica. Expresando estos motivos, se busca diseñar un fotoánodo nanoestructurado que permita su generación de manera sencilla, a costos menores y que muestre rendimientos electrónicos iguales o mejores a los que se han desarrollado. Con este fin, se planea la arquitectura de un fotoánodo que posea una barrera de Schottky, como es el caso entre el semiconductor ZnO y el metal noble del tipo ITO/ZnO_{película}/ZnO_{Nanopilares}/Au_{Nanopartículas}.

2.2 Hipótesis

El fotoelectrodo que integra en su estructura nanopilares de óxido de zinc y nanopartículas de oro sobre un electrodo de óxido de indio y estaño (ITO), puede ser obtenido mediante técnicas electroquímicas y coloidales para su futuro empleo como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Diseñar un fotoánodo mediante nanopilares (NP_L) de ZnO con un decorado de nanopartículas (NPs) de Au, empleando técnicas electroquímicas, para ser aplicado en celdas fotoelectroquímicas. El mismo sistema se construirá empleando técnicas coloidales para decorar con NPs de Au los NP_L de ZnO del fotoánodo, buscando ser igualmente aplicado en celdas fotoelectroquímicas.

2.3.2 Objetivos específicos

- Obtener electroquímicamente NP_L de ZnO sobre electrodos de vidrio/ITO con morfología bien definida.

- Caracterizar el sistema ITO/ZnO_{NP_L} mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas.
- Construir el fotoánodo ITO/ZnO_{NP_P}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_S}, dónde las nanopartículas (NPs) de Au se encuentren bien dispersas sobre los NP_L de ZnO.
- Caracterizar el fotoánodo ITO/ZnO_{NP_P}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_S} mediante técnicas microscópicas, espectroscópicas y electroquímicas.



CAPÍTULO III

Metodología

Experimental

3 Metodología experimental

3.1 Preparación del sistema electroquímico.

Los electrodepósitos tanto de NP_P de ZnO, NP_L de ZnO, así como la síntesis electroquímica de los NPs de Au se llevan a cabo en una celda de 30 mL empleando un sistema de tres electrodos. El contraelectrodo (CE) es una placa de Pt de $20 \times 20 \text{ mm}^2$, el electrodo de referencia (ER) es un electrodo saturado de Calomel (ESC).

El electrodo de trabajo (ET) varía dependiendo del electrodepósito a realizar. Para la electrodeposición de la película de ZnO, el ET es una placa de ITO $15 \times 10 \text{ mm}^2$. El ET empleado para electrodepositar los NP_L de ZnO es la placa de ITO con una película de ZnO en la superficie (ITO/ZnO). Para electrodepositar NPs de Au, se emplea el electrodo ITO/ZnO $_{\text{NP}_P}$ /ZnO $_{\text{NP}_L}$. En todos los casos, el ET debe tener 1 cm de separación con respecto al CE (Figura 9).



Figura 9. Sistema electroquímico empleado para la síntesis de NP_P y NP_L de ZnO.

3.1.2 Preparación del electrodo vidrio/ITO.

El vidrio-ITO empleado para el desarrollo de esta tesis, es de la marca Cytodiagnosics, el cual tiene una resistencia de $8\text{-}12 \Omega$, y un depósito de ITO de $120\text{-}160 \text{ nm}$. Las dimensiones del vidrio con el depósito tienen dimensiones de $25 \times 75 \text{ mm}^2$ de área.

Las dimensiones de la placa de vidrio/ITO son demasiado grandes para realizar las electrodeposiciones, razón por la cual se corta dicha placa para obtener dimensiones de $15 \times 10 \text{ mm}^2$. Para ello, primero se limpia la superficie con un poco de acetona y con un multímetro se identifica cual es la parte conductora del vidrio/ITO (Figura 10a). Ésta se

deja sobre una superficie suave para no dañar el depósito. Se realizan las medidas dimensionales útiles para la experimentación y se procede a cortar el vidrio con un lápiz de punta de diamante (Figura 10b), el cual crea una fisura, que hace factible el corte del vidrio al aplicar fuerza sobre ella. Concluidos los cortes deseados se procede a limpiar el vidrio/ITO con papel para limpiar objetivos, humedecido con acetona. Esto con la finalidad de eliminar restos de grasa y polvo y proceder al pegado del alambre de cobre.

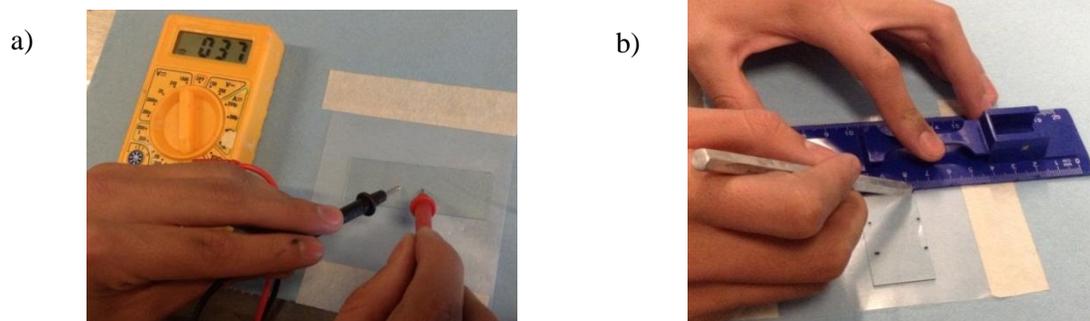


Figura 10. (a) Identificación de la parte conductora del ITO. (b) Técnica de cortado del ITO

Después de cortar y limpiar los pequeños rectángulos de vidrio/ITO, se verifica la parte conductora con un multímetro. Se corta alambre aislado de cobre de 5 cm de largo, y se retira de un extremo el plástico protector, aproximadamente 5 mm. Se aplica resina conductora de plata CircuitWorks sobre una de las puntas descubiertas del alambre de cobre y se procede al pegado en la parte conductora de ITO. Finalmente, se deja secar la resina durante 15 min a una temperatura de 110°C para así formar el ET (Figura 11).

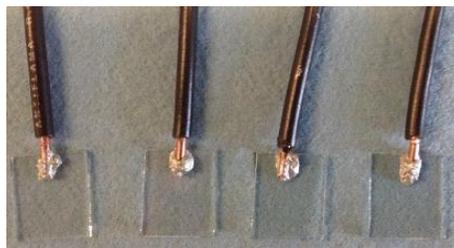


Figura 11. Arquitectura de ET.

Para limpiar el ET de vidrio/ITO, éste se coloca en un vaso de precipitado que contenga acetona, y se somete a sonicación durante 10 min. El mismo procedimiento se realiza con isopropanol y agua desionizada. El ET se seca a temperatura ambiente. Una vez seco, se le

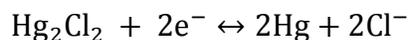
coloca un poco de esmalte de uñas transparente sobre la resina conductora, para evitar que esta reaccione con el medio reactivo al momento de emplearlo.

3.1.3 Contraelectrodo de Platino (CE)

En el sistema electroquímico, se utiliza el electrodo de platino (Pt) por ser un metal inerte que su composición no afecta el sistema de reacción (cinética). Se emplea una placa de Pt de 20x20 mm², de tal manera que esta sea mayor a la superficie del ET y al aplicar un potencial sobre este electrodo, la reacción ocurra uniformemente y en su totalidad sobre el ET. Para la limpieza química del electrodo de Pt, se prepara una disolución fresca de H₂SO₄:H₂O₂ con una relación 3:1. La preparación debe realizarse cuidadosamente ya que la reacción es muy exotérmica, y sólo se prepara la cantidad necesaria a utilizar (10 mL). El electrodo de Pt se coloca en la disolución por 30 min. Pasado el tiempo, el electrodo se retira de la disolución y se enjuaga con abundante agua destilada.

3.1.4 Electrodo de Referencias (ER)

Un ER, se utiliza para dar un valor de potencial para que otros potenciales puedan ser referidos en términos de una posible diferencia de potencial con respecto a un valor de referencia elegido. Por lo tanto, en un sistema electroquímico el ER necesita tener un potencial que sea estable con el tiempo a largo plazo, en un amplio rango de temperatura y pequeñas perturbaciones de medidas (por ejemplo, por el paso de una pequeña corriente). El ER utilizado para esta síntesis fue un electrodo de Calomel saturado (ESC) (Figura 12), basado en la reacción entre mercurio y cloruro mercurioso, esta reacción también determina el potencial del electrodo.



El electrodo está conectado por medio de una porcelana porosa a una disolución de KCl en la que está inmerso el electrodo. Este material poroso actúa como un puente salino.



Figura 12. Imagen de un electrodo saturado de Calomel.

3.2 Electrodeposición de las NP_P de ZnO en una placa de vidrio recubierto de ITO

La electrodeposición de NP_P de ZnO se hace empleando un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100. Para ello se emplea una celda de 30 mL con un sistema de tres electrodos, donde se emplea como CE una placa de Pt, como ER un ESC y como ET una placa de vidrio/ITO (15x10mm²). Se utilizan 15 mL de una disolución acuosa 0.1 M de KCl (Aldrich, 99% de pureza) y 0.5 mM de Zn(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 98% de pureza) como electrolito soporte y como fuente de Zn²⁺. El depósito se realiza mediante la técnica de cronoamperometría aplicando un potencial constante de E_{ap} = -1.1 V vs ESC durante un tiempo de reacción (t_{rxn}) de 3600 s a temperatura ambiente. Concluida la reacción, el ET con el electrodepósito de ZnO se limpia con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente (Figura 13).

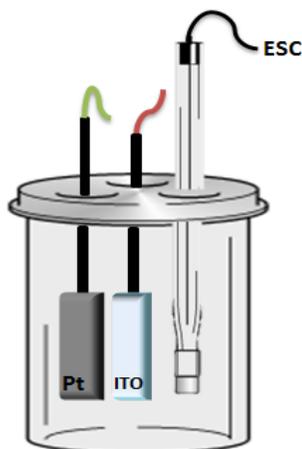


Figura 13. Sistema electroquímico para la electrodeposición de NP_P de ZnO.

3.3 Electrodeposición de NP_L de ZnO en un sustrato de ITO/ZnO_{NP_P}.

Para éste proceso, se emplea igualmente un sistema de tres electrodos: como CE una placa de platino 20x20 mm², como ER el ESC, y como ET el sistema previamente obtenido ITO/ZnO_{NP_P}. La electrodeposición se lleva a cabo por la técnica de cronoamperometría^{53,54} en un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100, aplicando un E_{ap} = -0.9 V vs ESC. Se emplean 20 mL de una disolución acuosa 0.5 mM de Zn (NO₃)₂·6H₂O con 1% de óxido de polietileno (OPE, Aldrich, Mv = 100,00). La reacción se lleva a cabo a T = 80°C,

durante $t_{rxn} = 3600$ s. Concluida la reacción, el ET se limpia con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente (Figura 14).

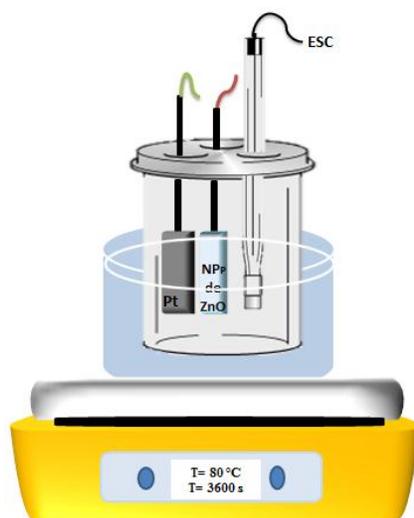


Figura 14. Sistema electroquímico empleado para la electrodeposición de NP_L de ZnO.

3.4 Electrodeposición de NPs de Au sobre NP_L de ZnO en un sustrato de ITO.

La electrodeposición de NPs de Au sobre NP_L de ZnO se logra empleando un potencióstato-galvanostato Autolab PGSTAT100. Para la electrodeposición se emplea nuevamente el sistema de tres electrodos, en una celda de 30 mL similar a los anteriores. Igualmente se emplea como CE una placa de Pt de 20×20 mm², como ER, un ESC y como ET el sistema ITO/ ZnO_{NPp} / ZnO_{NP_L} (15×10 mm²). Se utilizan 20 mL de una disolución acuosa 10 mM de $HAuCl_4$ (Aldrich, 99.99% de pureza) como precursor de Au^0 y como electrolito soporte. El electrodepósito se realiza mediante la técnica de amperometría por pulsos, aplicando un potencial (E_{ap}) constante durante diferentes tiempos de encendido (t_{on}) y reiterándolo durante el tiempo de apagado (t_{off}) durante un tiempo total de reacción de 60 s a temperatura ambiente. Los parámetros variados en esta sección fueron el t_{on} , t_{off} , y E_{ap} , cuyos valores se muestran en la Tabla 2. Concluida la reacción, el ET se limpia con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente.

Tabla 2. Variación de condiciones para la electrodeposición de NPs de Au.

Parámetros de Reacción variado	Valores
t_{on} (s)	0.01; 0.03; 0.06; 0.100
t_{off} (s)	0.200; 0.300
E_{ap} (V vs ESC)	-0.8, -0.9

3.5 Síntesis sonoquímica de NPs de Au

Las NPs de Au se sintetizaron empleando 10 mL de HAuCl₄. A éste volumen se le agregan 10 mL de concentración conocida SDBT (Fluka 98% de pureza) para obtener 20 mL de medio de reacción total. El medio de reacción se purga con N₂ por 20 min. Toda la experimentación se realiza en ausencia de luz. Pasado el tiempo de purga, el medio de reacción se coloca en un baño ultrasónico Elmasonic S 30H para iniciar la reacción.^{43,55} Varios parámetros fueron estudiados y variados (Tabla 3), como la concentración de HAuCl₄, la concentración de SDBT, la temperatura y el tiempo de reacción. La suspensión coloidal resultante de Au se almacena en frascos en ausencia de luz.

Tabla 3. Modificación de las variables para la síntesis sonoquímica de las NPs de Au.

Variables de estudio.	Valores
[SDBT] (mM)	5, 10, 15
Temperatura (°C)	30, 40, 50
tiempo (min)	60, 120

3.5.1 Purificación de las nanopartículas de Au

La purificación de las NPs de Au se realiza mediante la centrifugación de las mismas, con una centrifuga Labtek XC-2000 a 3500 RPM durante 30 min. El sobrenadante es descartado, y las nanopartículas se re-suspenden en agua desionizada. El exceso de SDBT se elimina mediante un proceso de diálisis, donde se colocan las NPs de Au en una membrana de celulosa D9777-100FT. El contenido se dializa en un vaso de precipitado con suficiente agua desionizada, durante 72 h, cambiando del agua desionizada cada 24 h.

3.6 Deposición coloidal de nanopartículas de Au sobre los pilares de ZnO.

Para lograr anclar las NPs de Au sintetizadas por vía sonoquímica y obtener el sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_s} se siguió el siguiente procedimiento. En un vial de 20 mL de capacidad se colocan los electrodos sintetizados de ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}. El vial se llena aproximadamente tres cuartas partes de su capacidad con la suspensión coloidal de NPs de Au sintetizadas por vía sonoquímica. Los viales son colocados en un rotor mecánico a una velocidad de 5 RPM durante tiempos disímiles (Tabla 4). Terminado el tiempo, los electrodos son removidos y lavados con agua desionizada, posteriormente se secan a temperatura ambiente.

Tabla 4. Variación de condiciones para el anclaje de NPs de Au sobre un sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}.

Velocidad RPM	tiempo de rotación (s)
5	5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100

3.7 Técnicas de Caracterización de los sistemas ITO/ZnO_{NPp}, ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L} e ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_s}.

3.7.1 Espectroscopia UV-Vis

Los sistemas ITO/ZnO_{NPp}, ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L} e ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_s} se monitorean por espectroscopia UV-Vis con el fin de detectar la respuesta óptica de los tres sistemas. Esto se logró empleando un espectrofotómetro UV-Vis Genesys 10S Thermo/Scientific. Con una velocidad de barrido media, con longitudes de onda de 190 - 1100 nm.

3.7.2 Microscopía electrónica de barrido

La morfología y dimensiones de las nanoestructuras de ZnO se determinan por microscopia electrónica de barrido (SEM). El microscopio utilizado fue un TESCAN modelo VEGA 3 SBU, con un filamento de tungsteno. Se empleó un voltaje de 30 KV a alto vacío. Las medidas se realizaron detectando electrones secundarios y electrones retrodispersos. Los electrodos se montaron en un porta muestras, logrando el contacto con la cinta de carbono.

3.7.3 Difracción de rayos X

La información sobre la estructura cristalina se obtiene a partir de difracción de rayos X. Lamentablemente, durante parte de la realización del trabajo no se tuvo acceso a un difractor de polvos. Sin embargo, se tuvo acceso a un difractor monocristalino Bruker SMART APEX DUO de tres círculos con un detector CCD apex II usando una microfuelle de radiación de cobre (CuK_α) Incoatec IµS de 30W. La contraparte de emplear este equipo, es que no se puede utilizar la ecuación de Scherrer para determinar el tamaño de grano.

Por otro lado, al finalizar el proyecto, se lograron obtener difractogramas a partir de un Difractor de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de

CuK α , y detector Linxeye. El equipo tiene capacidad para determinar el tamaño de cristallita y análisis de fases con la ayuda del programa PDF-2 conectado a la base CCD.

3.8 Caracterización de las nanopartículas de Au.

3.8.1 Espectroscopía UV-Vis

Se emplea espectrometría UV-vis con el fin de obtener información sobre la morfología de las NPs sintetizadas, además de detectar la longitud de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) del plasmón característico de las NPs. Para ellos, se emplea un espectrómetro UV-Vis Genesys 10S Thermo/Scientific. Se utilizan celdas de cuarzo LUZEREN de longitud de trayectoria de 1 cm con un volumen de 3.5 mL, el espectrómetro UV-Vis se programa para un barrido lento en un intervalo de 200 a 800 nm.

3.8.2 Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Se emplea la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para la detección del estabilizante orgánico (en este caso STDB) que recubre la NP de Au con un espectrofotómetro, BRUKER, TENSOR 27. Se requirieron aproximadamente 10 mg de muestra en seco para realizar el análisis de 400-4000 cm $^{-1}$.

3.8.3 Dispersión dinámica de Luz (DLS)

Para calcular el índice de polidispersidad (PDI) y el diámetro hidrodinámico (D_h) de las NPs de Au en una suspensión coloidal acuosa, éstas fueron analizadas mediante un DLS Malvern Zetasizer, ajustado a una longitud de onda de 530 nm. Se utiliza un índice de refracción de Au (n) de 0.467, con un coeficiente de extinción de 2.14. Para la realización de la medida, se utiliza una celda de cuarzo LUZEREN de longitud de trayectoria de 1 cm con un volumen de 3.5 mL. La muestra se prepara diluyendo 2 mL de la suspensión de NPs de Au de interés con 1 mL de agua desionizada. La mezcla se sonica suavemente por 5 min en un baño ultrasónico Elmasonic S 30Hm para favorecer la dispersión de las NPs. Se agrega un volumen adecuado a la celda de cuarzo y se procede a la medida.

3.8.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

La determinación del tamaño de las NPs de Au se logró mediante microscopía electrónica de barrido en modo transmisión (STEM), empleando un microscopio TESCAN modelo VEGA 3 SBU. La muestra se prepara tomando una gota de suspensión coloidal que

contiene las NPs de interés y se coloca sobre una rejilla de cobre. Ésta se deja secar a temperatura ambiente durante 24 h, previo a la realización del análisis.

3.8.5 Difracción de rayos X

Para determinar la estructura cristalina de las NPs de Au, no se contaba en su momento con difractómetro de polvos, por lo que se empleó un difractómetro para monocristal Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, tubo sellado de molibdeno y microfuelle Incoatec I μ S de cobre. Debido a este inconveniente, no se pudo emplear la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de partícula.

Para realizar la difracción de rayos X de las NPs de Au, éstas se embeben en una matriz polimérica. Para ello se limpian y secan aproximadamente 10mg de NPs de Au. Se prepara una disolución de 50mg de polivinil alcohol (PVA) en 1mL de agua desionizada. La mezcla se calienta hasta lograr una incorporación homogénea. Se toman 100 μ L de la mezcla y se colocan en un sustrato de vidrio evitando la formación de burbujas. La gota se deja secar a temperatura ambiente.

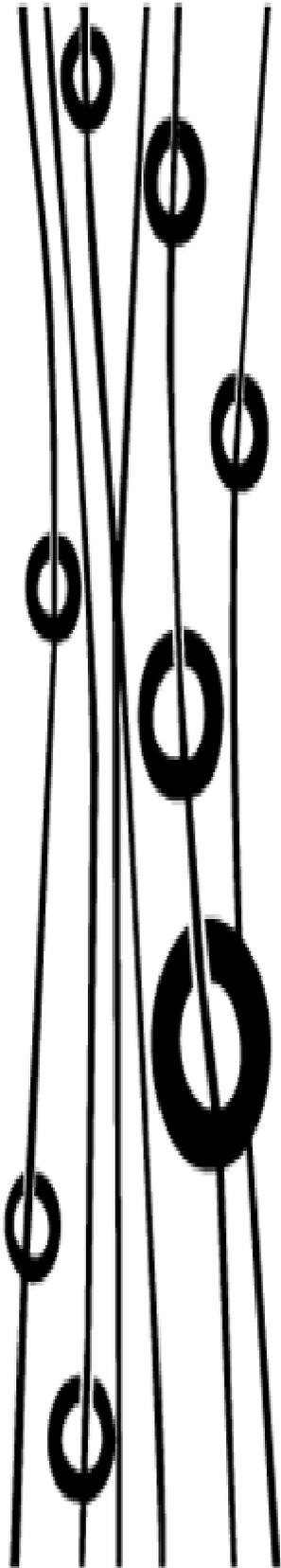
3.8.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para determinar la cantidad del agente estabilizante presente sobre la superficie de las NPs de Au se hace un TGA con el analizador térmico Netzsch modelo Jupiter STA 449 F3 en un intervalo de temperatura de 20- 500 °C, con un flujo de aire a una velocidad de 100 mL min⁻¹. La cantidad de muestra es de 10 mg de NPs de Au totalmente secas.

3.8.7 Caracterización del sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NPL}/Au_{NP_s} mediante voltamperometría cíclica.

Para el estudio del comportamiento electroquímico de las NPs de Au mediante voltamperometría cíclica, se hizo en un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100 mediante un sistema de tres electrodos como CE una placa de platino 20x20 mm², como ER el ESC, y como ET el sistema obtenido ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NPL}/Au_{NP_s}. Primero se emplean 20 mL de una disolución acuosa 1 M de HClO₄ (Aldrich, 70.6 % de pureza), la cual es purgada con N₂ durante 20 min, se procede a realizar la voltametría cíclica con un E_i = -0.4 V y un E_F = 0.9 V vs ESC para observar el comportamiento de el fotoánodo con el HClO₄,

posteriormente se prepara una disolución de 1 M de HClO_4 y NaCl , se aplica un $E_i = -0.4 \text{ V}$ y un $E_F = 0.9 \text{ V}$ vs ESC.



CAPÍTULO IV

Resultados y Discusión

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Electrodeposición y caracterización de NP_P y NP_L de ZnO.

Se obtuvieron NP_P de ZnO que se electrodepositaron con un $E_{ap} = -1.1$ V vs ESC a temperatura ambiente durante $t = 3600$ s en el sustrato de vidrio/ITO. El depósito de ZnO es necesario, ya que funciona como semillas de ZnO, para favorecer el crecimiento de los NP_L de ZnO. En la Figura 15(a) se muestra el cronoamperograma generado a partir de imponer $E_{ap} = -1.1$ V vs ESC. En este valor de potencial, no se presenta la electrolisis del medio de reacción. Igualmente, no se observa ninguna reacción parásita o algún cambio físico del medio de reacción, a juzgar por el cronoamperograma. Por otro lado se observa un cambio en la intensidad de las NP_P de ZnO debido a que la electrodeposición se hace sobre el ITO, gráfica negra (a), y en cuanto a los NP_L es sobre la NP_P de ZnO lo cual hace la variación de intensidades en el cronoamperograma, gráfica roja (b).

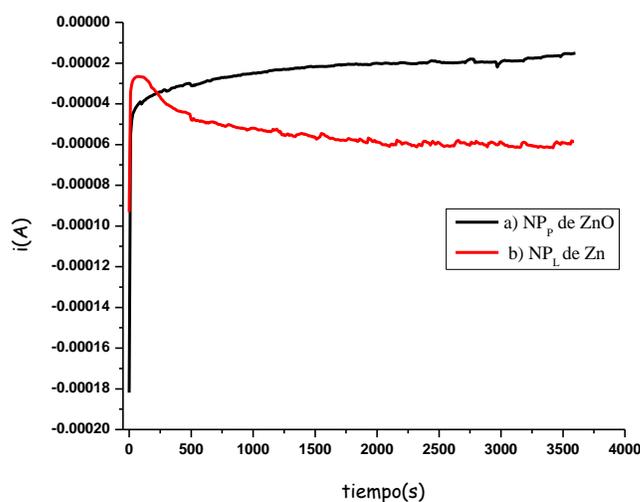


Figura 15. Cronoamperograma generado de la síntesis de NP_P de ZnO con un $E_{ap} = -1.1$ V vs ESC, $t = 3600$ s a temperatura ambiente (a). Cronoamperograma del crecimiento de NP_L de ZnO bajo un $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC con $T = 80$ °C a $t = 3600$ s (b).

El estudio de las reacciones electroquímicas involucradas durante la formación de nanoestructuras de ZnO ha sido realizado por diversos grupos de investigación. El electrodepósito de ZnO se lleva a cabo una vez que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico, es decir, cuando el producto iónico supera el producto de solubilidad (K_s)

del ZnO. El exceso de especies solubles es entonces precipitado con el producto iónico $K_f \gg K_s$ en equilibrio.⁵⁶

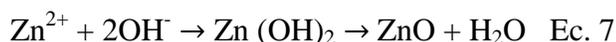
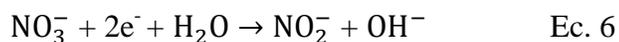
- a) En una disolución en medio acuoso con oxígeno, las capas de ZnO se obtienen a través de una serie de reacciones diferentes:



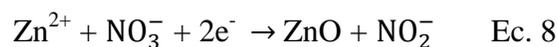
La reacción de depósito es irreversible e implica un paso intermedio que corresponde a la formación de iones hidroxilo y reducción del oxígeno. La reducción electroquímica de oxígeno molecular se produce por la Ec. 3 y la Ec. 4 con dos electrones, en función del electrolito, del medio y también debido a las propiedades del cátodo.

La generación de iones hidróxido conlleva a un incremento del pH en el área más cercana al cátodo. Los iones reaccionan entre sí, dando lugar a la precipitación del ZnO permitiendo el crecimiento del ZnO bajo condiciones de cuasi-equilibrio sobre la superficie del cátodo (Ec. 5).⁴⁸

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



El mecanismo de electrodeposición para el ZnO puede ser descrito en Ec. 6 y Ec 7. La reducción del nitrato en iones nitrito genera iones hidroxilo en el cátodo. Los iones de Zn^{+2} precipitan con los iones hidroxilo y son deshidratados para generar ZnO. Por esta razón, la reacción que describe el proceso de formación de ZnO viene dada por la Ec.8.



El mecanismo de electrodeposición con nitratos posee unos parámetros de crecimiento que tienen una alta influencia sobre la morfología como la temperatura, la concentración de Zn y el potencial (E).

Se ejecutó el crecimiento de NP_L ZnO, sobre las NP_P de ZnO a un E_{ap} = -0.9 V vs ESC a una T= 80°C durante t = 3600 s. Para lograr el crecimiento homogéneo de los NP_L un parámetro a tomar en cuenta es la temperatura, la cual debe ser constante para favorecer el crecimiento.

Se obtuvieron los espectros de UV-Vis para las NP_P, como para los NP_L de ZnO en modo absorbancia y transmitancia, para ambos casos. La Figura 16 muestra los espectros UV-Vis de absorbancia para las NP_P y NP_L de ZnO. Igualmente, se muestra el espectro de ITO a manera de comparación.

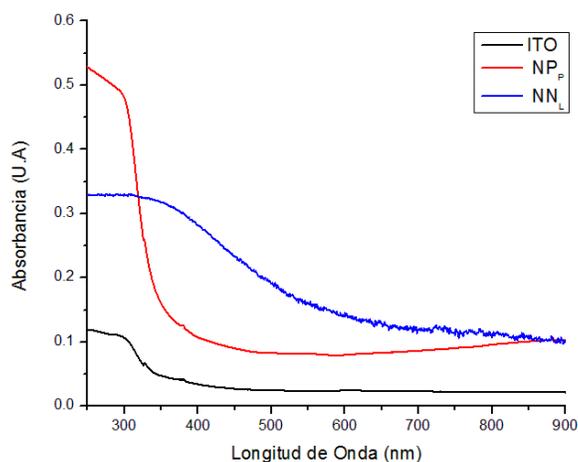


Figura 16. Espectros de UV-Vis de NP_L de ZnO (línea azul), NP_P de ZnO (línea roja) e ITO (línea negra).

Los datos de transmitancia fueron empleados para calcular la energía de banda prohibida para los NP_P y NP_L de ZnO utilizando la ecuación de Tauc (Ec. 9).

$$\alpha h\nu = B(h\nu E_g)^2 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Plank, y ν la frecuencia de radiación incidente. Se puede determinar el valor de la energía de banda prohibida al representar gráficamente $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (Figura 17). El valor encontrado del band gap para las NPP 3.36 eV y el de los NP_L de 3.26 eV, valores muy cercanos al publicado para el ZnO (3.37 eV).

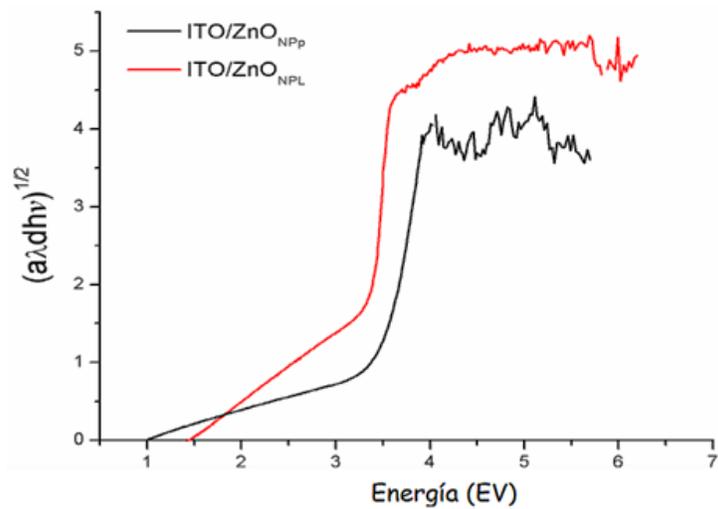


Figura 17. Representación gráfica para obtener el valor de la energía de banda prohibida para NP_p y NP_L de ZnO.

En la Figura 18(a) se muestra una micrografía SEM en la que se aprecia el crecimiento de los pilares sobre la superficie de vidrio/ITO/ZnO_{NPp} empleando $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC, con una temperatura de reacción de 80°C durante 3600 s. Los pilares exhiben diferentes tamaños, mostrando un diámetro promedio de 241.5 nm con una $\sigma = 3.25$ nm (Figura 18b). Esto se debe a que la película de ZnO depositada previamente no tenía un tamaño de grano homogéneo.

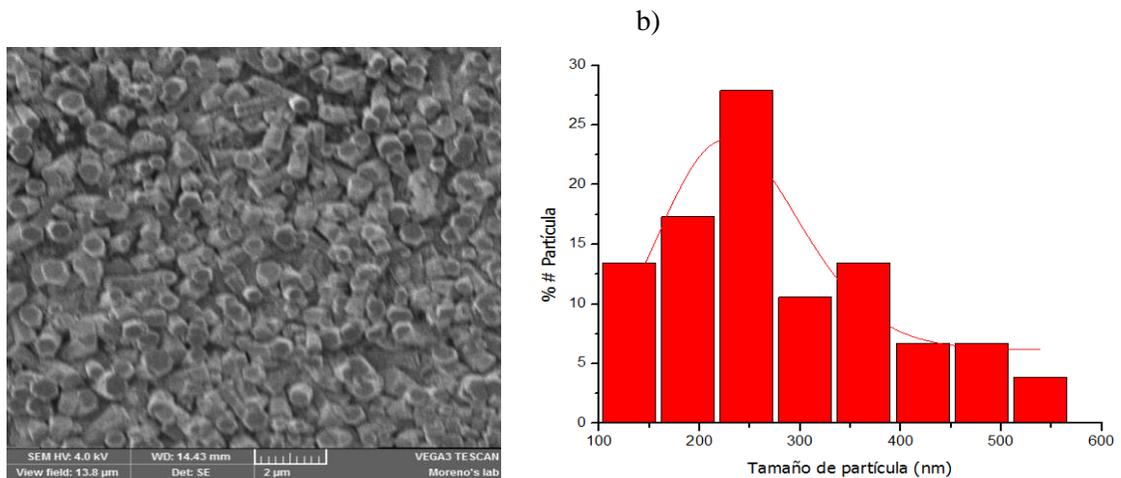


Figura 18. (a) Micrografía SEM del electrodeposito de NP_L de ZnO con $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC, $T = 80^\circ\text{C}$ a un $t_{rxn} = 3600$ s. (b) Representación gráfica de la distribución de tamaño del diámetro de NP_L de ZnO.

Los patrones de XRD de los NP_P de ZnO sintetizados a partir de una disolución acuosa 0.1 M de KCl y 0.5 mM de Zn (NO₃)₂·6H₂O por cronoamperometría con E_{ap} = -1.1 V vs ESC durante 3600 s a temperatura ambiente (Figura 19a, difractograma naranja), muestra picos situados a 2θ = 32.3°, 34.6°, 36.8°, 48.1°, 57.1°, y 63.4° relacionados con las direcciones cristalográficas de la wurtzita (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0) y (1 0 3) respectivamente (Figura 19b).

De estos resultados se puede decir que las muestras de ZnO depositadas con nitratos, son policristalinas y tienen una orientación preferencial en la dirección del eje-c. El difractograma para NP_L de ZnO, muestra los mismos picos, indicativo de que la naturaleza es igualmente wurtzita, con un crecimiento preferencial en la dirección del eje-c. Cabe mencionar que tanto para los NP_P como para las NP_L de ZnO se observan otros dos picos de difracción a 2θ = 50.8° y 60.4°, que corresponden a las fases cristalinas (4 4 0) y (6 2 2) de ITO.⁵⁷

Esto es congruente, ya que los depósitos de ZnO se han realizado sobre ITO. Los picos tienden a ser débiles tanto para las NP_P y los NP_L por la cantidad depositada en el sustrato y la distribución sobre la superficie de ITO.

El tamaño de grano de los NP_L se calculó mediante la fórmula de Scherrer, el cual dio un tamaño de 23 nm.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B(\cos\theta)}$$

donde D es el tamaño del cristal, λ es 1.54 Å, y B es la altura media del pico observada (FWHM).

En cuanto a las NP_P se pueden observar los picos característicos del ZnO las señales se observan débiles y pequeñas, por esta razón no fue posible calcular el tamaño de grano para las NP_P.

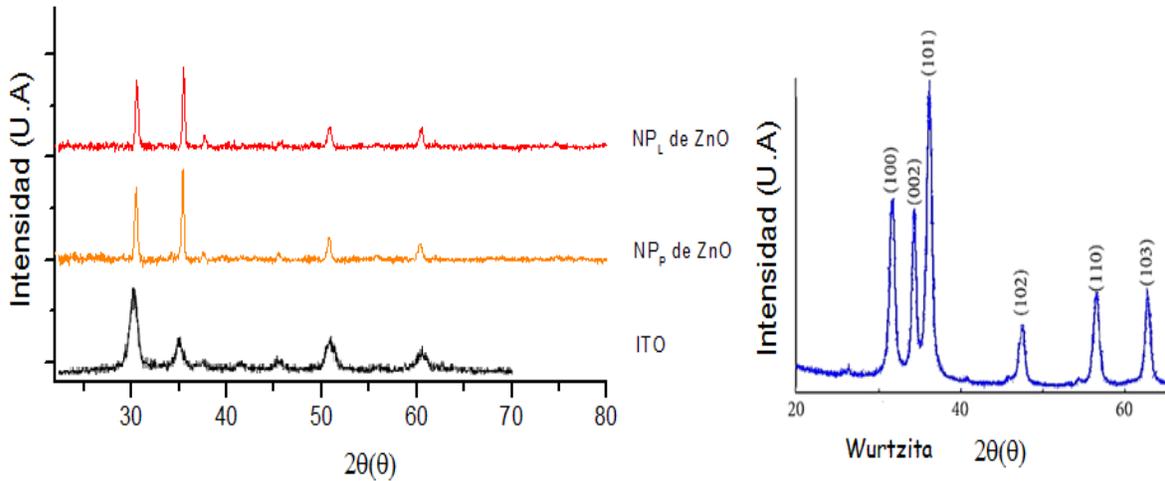
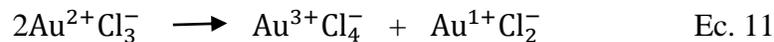
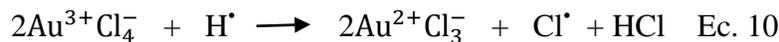


Figura 19. (a) Difractogramas de DRX para NP_P y NP_L de ZnO, e ITO; (b) Difractogramas de DRX para wurtzita de ZnO.⁵⁸

4.2 Sonosíntesis y caracterización de NPs de Au.

La síntesis de NPs Au se ha realizado por el método de síntesis sonoquímica, que consiste en la reducción de H_{Au}Cl₄ mediante radicales libres de OH[•] y H[•] en medio acuoso en presencia de SDBT. Varios autores han propuesto que para la formación de las NPs de Au por sonosíntesis a partir de H_{Au}Cl₄, la especie radicalaria H[•] reduce al precursor de oro (Ec. 10). El Au(II) por dismutación, se reduce a Au(I) y se oxida a Au(III) (Ec. 11), donde el Au(I) puede ser reducido nuevamente por una especie radicalaria (Ec. 12). Al aumentar la concentración de Au⁰ presente en el medio, este comienza a nuclear y crecer para dar lugar a las NPs de Au⁰ (Ec. 13).⁴³



La síntesis por vía sonoquímica, debe realizarse en un ambiente anaeróbico, debido a la reacción que se da entre el oxígeno libre y H[•].⁵⁹ Por esta razón, la disolución acuosa de H_{Au}Cl₄ se burbujea con N₂ durante 20 min, previo a la reacción sonoquímica.

El agente estabilizante en estudio el SDBT, tiene dos grupos carboxílicos que pueden coordinarse con la superficie de la NPs de Au, además de proporcionar la estabilidad en el medio acuoso (Figura 20). La disolución de oro, de color amarillo claro al inicio de la reacción cambió a un color rojo o púrpura tras la reacción, dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas. Las suspensiones coloidales son estables durante un largo periodo de tiempo, si estas son protegidas de la radiación lumínica.

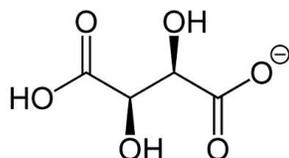


Figura 20. Representación de la estructura molecular de SDBT.

Los parámetros de reacción variados fueron, la concentración de SDBT (con el fin de estudiar el efecto de este parámetro sobre el tamaño de NP de Au y sus propiedades ópticas), la temperatura de reacción (para controlar la cinética), y el tiempo de reacción, para determinar el momento óptimo en el que la mayor parte del precursor de oro es consumido.

La técnica de FTIR, fue empleada para determinar si SDBT se adsorbe a la superficie de las NPs de Au. La Figura 21(a) muestra el espectro FTIR para SDBT libre. La señal en 1617 cm^{-1} corresponde a C=O de estiramiento asimétrico debido al grupo carbonilo. La banda a 1410 cm^{-1} , corresponde a la vibración simétrica del grupo C=O. La banda ancha de absorción alrededor de 3440 cm^{-1} es característica de la flexión O-H, revelando la presencia de grupos hidroxilo. La señal que corresponde a C-H se encuentra en 2970 cm^{-1} . La Figura 21(b) muestra el espectro FTIR de Au NP con SDBT. Se muestra sólo un espectro de modo representativo, ya que todos los espectros de las reacciones llevadas a cabo eran similares. Se puede observar la banda del O-H que se extiende alrededor de 3300 cm^{-1} . El C=O debido al grupo carbonilo, se observa alrededor de 1720 cm^{-1} . El O-H fuera del plano de flexión, se observa alrededor de 1000 cm^{-1} . La vibración de tensión C-O, se observa alrededor de 1236 cm^{-1} . La extensión C-H también se observa en torno a 1103 cm^{-1} . La presencia de la unión de Au-O se muestra claramente a partir de los picos a 700 cm^{-1} y 510 cm^{-1} . Esto sugiere que SDBT se encuentra adsorbido sobre la superficie de las NPs de Au a través de su grupo carboxilo.

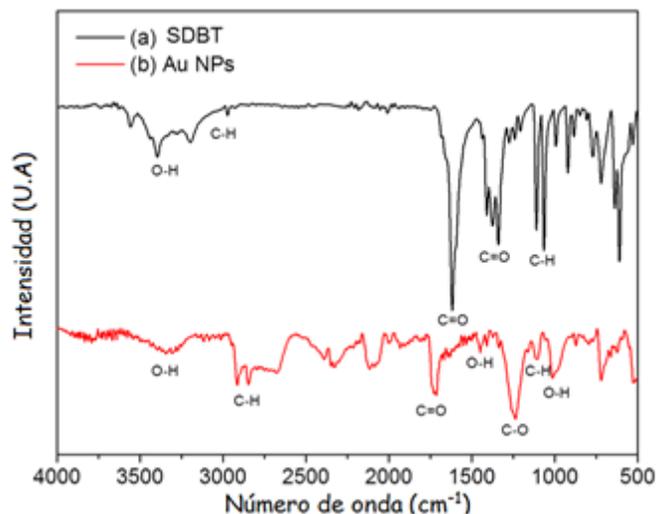


Figura 21(a). Espectros FTIR del SDBT libre y (b) NPs de Au en presencia de SDBT.

Las NPs de Au generadas por este método son muy cristalinas, como fue confirmado por XRD (Figura 22). Los datos fueron generados por un monocristal Bruker Apex-Duo, mediante el uso de una fuente de Cu, ya que un difractor de polvos no estaba disponible para esta parte del trabajo. Por lo tanto, en este caso, no se realizó el cálculo de tamaño del cristal mediante la fórmula de Scherrer. Los difractogramas de rayos X fueron muy similares en todos los casos, razón por la cual sólo se muestra uno. Los picos característicos a $2\theta = 38.2^\circ$, 44.4° , 64.7° , 77.7° y 81.8° se asignan a los índices de Miller (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) respectivamente. Las reflexiones de la celda unitaria fueron cúbica centrada en la cara (FCC), típicas de las NPs de Au (tarjeta JCPDS No.4-784).

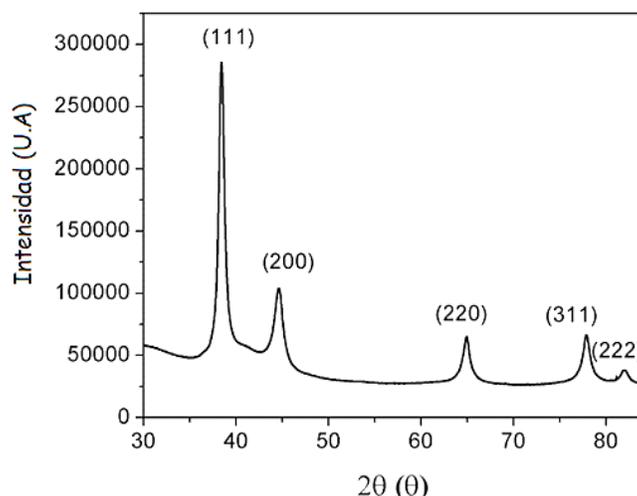


Figura 22. Difractograma de XDR de NPs de Au sintetizadas sonoquímica.

El TGA se realizó en todos los casos después de someter a diálisis las NPs de Au. Los resultados fueron muy similares, por lo que sólo se muestra un termograma. La Figura 23(a) muestra que las NPs de Au comienzan a perder masa aproximadamente a los 100°C (7 % de la masa), que corresponde a la pérdida de agua presente en la superficie de la NP de Au. La pérdida de agua comienza tan pronto como se inicia el calentamiento de la muestra, observándose una pendiente gradual en la primera curva de TGA.

La segunda pérdida de peso (ca. 8%) observada dentro de la región de 250-400 °C, se atribuye a la descomposición de la SDBT adsorbida en la superficie de la NP de Au. Esto está de acuerdo con el punto de ebullición de SDBT, que es 399.3°C a 760 mm Hg. El análisis por DSC muestra dos temperaturas exotérmicas. La primera de ellas, es una exoterma relativamente amplia de DSC a 34°C correspondiente al retardo gradual de la pérdida de agua, la segunda a 368 °C, corresponde a una reacción exotérmica, que puede ser debido a la formación de productos gaseosos de SDBT como CO₂ (Figura 23b).

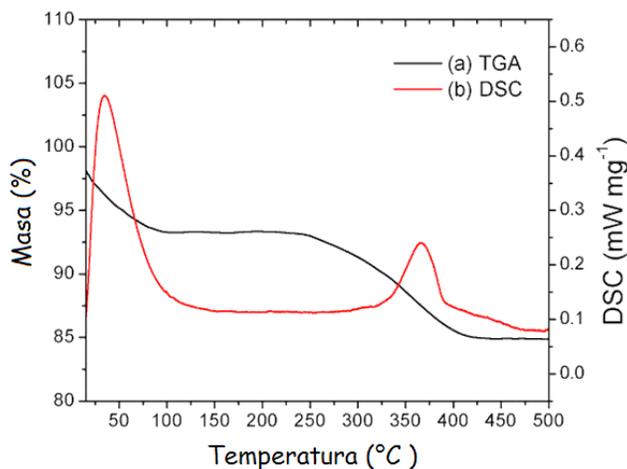


Figura 23. (a) Gráfico de TGA y (b) gráfico de DSC de NPs de Au preparadas por sonosíntesis. Los análisis se realizaron en presencia de aire con una velocidad de flujo de 100 mL min^{-1} .

4.2.1 Efecto de la concentración de SDBT sobre las NPs de Au.

Para identificar las condiciones óptimas de reacción de NPs de Au, se realizó la síntesis de NPs a $T = 30^\circ\text{C}$, durante $t_{\text{rxn}} = 60 \text{ min}$. La concentración de SDBT se varió, usando disoluciones de 5 mM, 10 mM y 15 mM. Sin embargo, al variar la concentración de SDBT, también cambia el pH de la disolución. Se ha informado que la reactividad de los complejos de oro cambia con los valores de pH.⁶⁰ Por lo tanto, es de suma importancia estudiar la respuesta de la reacción con respecto a la concentración de SDBT.

El efecto del pH sobre la distribución de iones complejos de Au(III) ha sido estudiado por otros grupos, que han señalado que los valores bajos de pH, facilitan la formación de NPs de Au muy dispersas, mientras que los valores altos de pH conducen a la formación de agregados de Au.⁶⁰

A un $\text{pH} > 6$, la especie predominante es $\text{AuCl}(\text{OH})_3$, y a un $\text{pH} > 10$, la especie predominante es el $\text{Au}(\text{OH})_4^-$, donde ambas especies son difíciles de reducir. Debido a la variación del pH del sistema, ambos complejos de Au(III), así como SDBT puede cambiar notablemente su reactividad, induciendo la velocidad de reacción, debido al control de la hidrólisis para favorecer la especiación de $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]$, que posteriormente influye en el tamaño de las NPs de Au.⁶¹

Se midió el pH de las disoluciones (1 mM de HAuCl_4 y X mM SDBT, X = 5, 10, 15), donde se obtuvieron los siguientes valores, pH 5.92 para 5 mM de SDBT, pH 6.12 para la reacción con 10 mM de SDBT y pH 6.30 para 15 mM de SDBT. Por lo tanto, se asumió que los iones $\text{AuCl}_2(\text{OH})^-$ y $\text{AuCl}(\text{OH})^-$ participaron en la reacción. La especie de $\text{AuCl}_2(\text{OH})^-$ se reduce fácilmente (probablemente esté presente en la reacción llevada a cabo con 5 mM de SDBT), lo que se traduce en una ventaja para la síntesis de NP de Au, ya que el proceso de nucleación es más rápido que el proceso de crecimiento, lo que permite la generación de coloides de Au de partículas pequeñas. Por otro lado, $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ podría ser la especie predominante en las reacciones llevadas a cabo con 10 mM y 15 mM de SDBT, dicha especie posiblemente se puede reducir, debido a la velocidad de la cinética, obteniendo NPs de Au de dimensiones superiores.

Todas las suspensiones coloidales de Au mostraron un color púrpura (Figura 24a) al final de cada reacción. Se determinó primero la concentración de Au(III) no reaccionado, mediante la adición de NaBr, donde al obtener su espectro de UV-Vis se observa una absorbancia máxima en $\lambda_{\text{máx}} = 380$ nm, muy característico de la especie AuBr_4^- . La reacción llevada a cabo con 10 mM de SDBT mostró la concentración más baja de Au(III) que estaba presente al final de su reacción (0.78 mM Au^{3+}) en comparación con reacciones realizadas con 5 mM de SDBT (0.91 mM Au^{3+}) y 15 mM de SDBT (0.91 mM Au^{3+}).

Se ha informado que los NPs de Au con un diámetro menor de 25 nm, muestran una fuerte banda de absorbancia debido a la resonancia de plasmón superficial (SPR) aproximadamente en $\lambda_{\text{máx}} = 520$ nm.^{44b} Los espectros de UV-Vis obtenidos de las reacciones realizadas mostraron la absorbancia SPR en longitudes de onda desplazadas hacia el rojo del espectro (Figura 24b). Para 5 mM SDBT, el máximo de absorbancia de SPR se encuentra en $\lambda_{\text{máx}} = 540$ nm, para 10 mM SDBT $\lambda_{\text{máx}} = 539$ nm y para 15 mM SDBT $\lambda_{\text{máx}} = 541$ nm. El desplazamiento del pico de absorción de SPR en comparación con lo que se ha informado, es un indicador de que el tamaño de partícula es mayor de 25 nm.⁴¹

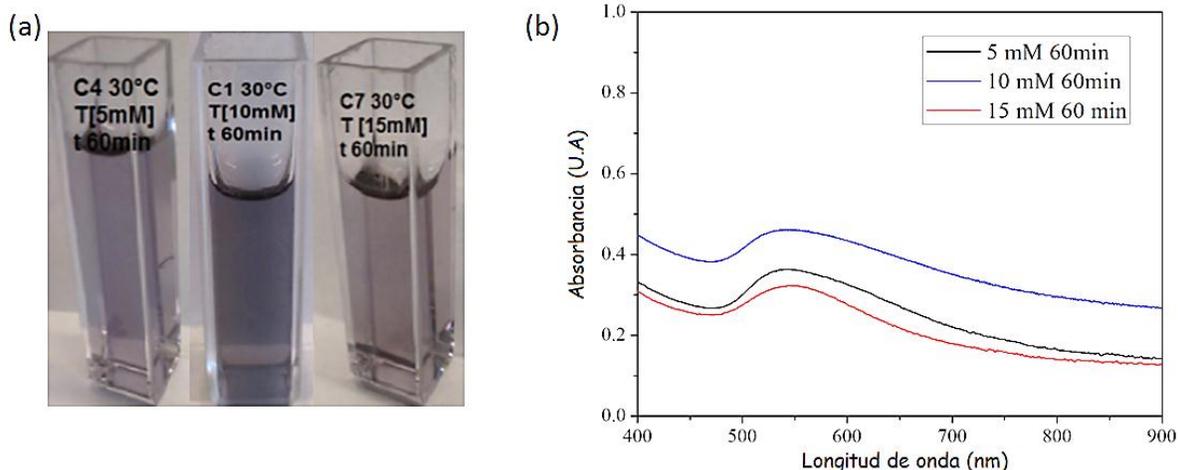


Figura 24. (a) Suspensiones coloidales de Au utilizando diferentes concentraciones SDBT (5 mM, 10 mM, y 15 mM) a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t_{\text{rxn}} = 60\text{ min}$. (b) Espectros UV-Vis de NPs de Au en suspensiones coloidales, sintetizados con diferentes concentraciones SDBT (5 mM, 10 mM, y 15 mM) a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t_{\text{rxn}} = 60\text{ min}$.

Curiosamente, a concentraciones más altas de SDBT (15 mM), los valores de absorbancia disminuyen con respecto a SDBT 10 mM. La concentración de Au(III) final, es la misma que para la reacción llevada a cabo con 5 mM de SDBT. Sin embargo, parece que estas partículas generadas a SDBT 15 mM, están más agregadas que las NPs generadas con 5 mM. A esta concentración, la cantidad de grupos carboxílicos disponibles son los responsables de formar dichos agregados, lo que explica la disminución de la absorbancia.

Por otra parte, se observó que en todos los casos las curvas no son simétricas. El pico de longitud de onda SPR, depende directamente del tamaño y la forma de las NPs.⁴⁸ A medida que la luz ya no puede polarizar las NPs de forma homogénea, cuando el diámetro medio de las NPs de Au es mayor que 20 nm, los efectos de retardo del campo electromagnético a través de la NPs, hace que el desplazamiento sea hacia el rojo, ampliando la SPR con el aumento de tamaño de NPs.³⁵ Como se ha mencionado por otros grupos, esto implica que la distribución de tamaño es amplia o las NPs se están agregando.³⁵ De las tres concentraciones estudiadas, la reacción llevada a cabo en 10 mM mostró una absorbancia más alta, lo que implica que se produce una mayor concentración de NPs de Au o bien, que se encuentran menos agregadas, que está de acuerdo con la técnica colorimétrica de NaBr. De las mediciones DLS, fue posible determinar el diámetro hidrodinámico (D_h) de las NPs de Au. Para 5 mM de concentración de SDBT, el D_h es de 62 nm, con un índice de

polidispersidad (PDI) de 0.588. Para la reacción que se llevó con una disolución de SDBT 10 mM, el D_h fue de aproximadamente 50 nm (PDI = 0.277). Para la concentración de 15 mM SDBT, el D_h fue de 45 nm (PDI = 0.553). Por lo tanto, la tendencia observada es que al aumentar la concentración SDBT, el tamaño de las NPs disminuye.

El SDBT actúa como un inhibidor del crecimiento ocupando los sitios activos en la superficie de la NP de Au. La difusión de iones de Au a los sitios activos se ve obstaculizada por las moléculas SDBT, impidiendo que las NPs de Au crezcan más. Sin embargo, el valor de PDI es alto para 5 mM y 15 mM (>0.500). Esto implica que la distribución de tamaño de partícula es amplia, lo que está en acuerdo con la interpretación del espectro UV -Vis.

El papel del pH en estos experimentos es útil, debido a que las especies de $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$, al parecer predominan para que la reacción se lleve a cabo con una concentración de 15 mM de SDBT (pH 6.30). El $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ es más difícil de reducir, que la especie $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$, que puede ser predominante para la reacción realizada con 5 mM de SDBT (pH 5.92), lo que explica por qué la absorbancia anterior fue menor que la de 5 mM. Sin embargo, en 5 mM no hay suficiente SDBT para promover la reducción de Au(III). Para la reacción que se llevo a cabo con 10 mM de SDBT, las especies $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ y $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ podrían estar presentes (pH 6.12), pero la cantidad de SDBT parece ser suficiente para promover la reducción de $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ presentes.

De los resultados experimentales generados en esta sección, la concentración de SDBT de 10 mM fue la que presentó los mejores resultados. Por esta razón, se continuó empleando esta concentración para el resto de los experimentos.

4.2.2 Efecto de la temperatura durante la reacción sonoquímica para la generación de NPs de Au.

La reacción sonoquímica se realizó a tres temperaturas diferentes ($T = 30^\circ\text{C}$, 40°C , y 50°C) durante 60 min, usando una concentración SDBT de 10 mM. El color final de la suspensión coloidal de las reacciones llevadas a cabo a los 30°C y 40°C fueron de color púrpura, mientras que el color de la suspensión coloidal para la reacción llevada a cabo a 50°C , cambió lentamente de púrpura a rojo durante la reacción (Figura 25a).

El experimento llevado a cabo a $T = 50^{\circ}\text{C}$, mostró la concentración más baja de Au(III) al final de la reacción ($0.12\text{ mM de Au}^{+3}$), en comparación con los experimentos realizados a $T = 30^{\circ}\text{C}$ ($0.18\text{ mM de Au}^{+3}$) y $T = 40^{\circ}\text{C}$ ($0.80\text{ mM de Au}^{+3}$). A esta temperatura, el 90% de la concentración inicial de Au(III) se consume con el fin de formar NPs de Au.

En la Figura 25(b) se presenta el espectro UV-Vis de las NPs de Au generadas a diferentes temperaturas de reacción en suspensión acuosa. Se puede observar que a medida que la temperatura de la reacción aumenta, el máximo de absorbancia correspondiente a la SPR de las NPs de Au, presenta un desplazamiento hacia el azul ($\lambda_{30^{\circ}\text{C}} = 558\text{ nm}$; $\lambda_{40^{\circ}\text{C}} = 544\text{ nm}$; $\lambda_{50^{\circ}\text{C}} = 527\text{ nm}$). A $T = 30$ y 40°C , los espectros de absorbancia muestran picos SPR amplios y asimétricos, que indican que la distribución del tamaño NPS es amplia y probablemente se encuentren agregadas.⁶² A $T = 50^{\circ}\text{C}$, el pico de SPR es muy estrecho y simétrico. Por lo tanto el tamaño de NPs es homogéneo y las NPs están muy bien dispersas, esto se debe a la diferencia de temperatura entre las reacciones. A $T = 50^{\circ}\text{C}$, la cinética de reacción aumentó consumiendo casi el 90% del Au(III) disponible para generar NPs de Au con tamaño menor a 30 nm. En condiciones menos energéticas ($T = 30^{\circ}\text{C}$ y 40°C), el proceso de la evolución del tamaño de partícula no es homogéneo, dando lugar a lo que se conoce como la maduración de Ostwald. Sin embargo, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, la cantidad extra de energía permite que bajo esta frecuencia ultrasónica exista una mayor cantidad de Au(0) disponible, debido a la colisión entre las partículas. Estos fenómenos permitirán que el tamaño de las NPs de Au sea menor que cuando la reacción se lleva a cabo a 30 o 40°C . Esto también se observa ópticamente, ya que el color de la suspensión coloidal cambia durante la reacción de púrpura a rojo, indicativo de que el tamaño de partícula ha cambiado.

Los estudios de DLS mostraron diferencias en los valores de D_h , para el experimento llevado a cabo a $T = 30^{\circ}\text{C}$, el D_h era de ca. 50 nm (PDI = 0.277); para la reacción llevada a cabo a $T = 40^{\circ}\text{C}$, el D_h se calculó que era de aprox. 27 nm con un PDI de 0.556; en el caso de la reacción llevada a cabo a $T = 50^{\circ}\text{C}$, el D_h se redujo ligeramente, con un tamaño promedio de 25 nm (PDI = 0.443). Como se puede observar, al aumentar la temperatura, disminuye el tamaño de la partícula.

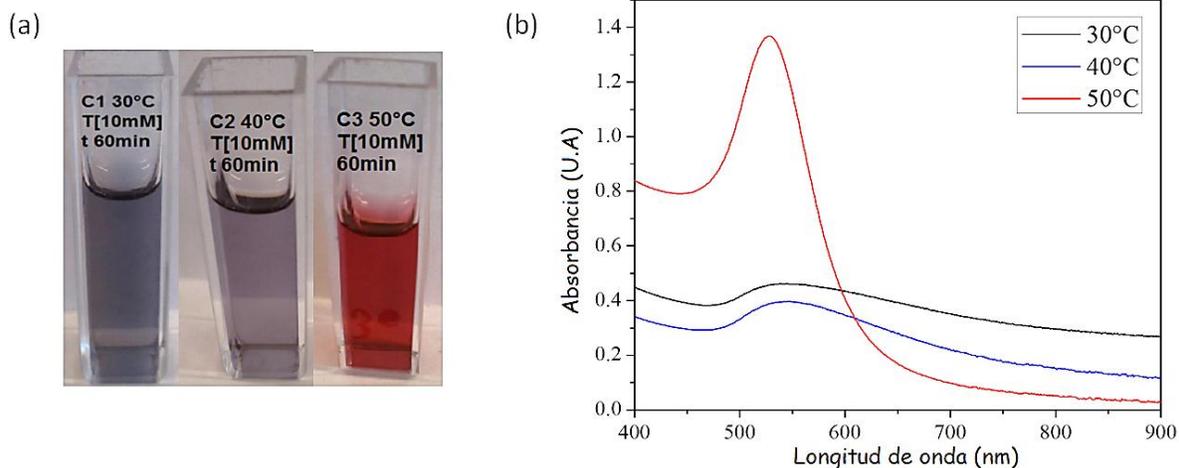


Figura 25. (a) Suspensiones coloidales de Au utilizando [SDBT] = 10 mM, a diferentes temperaturas ($T = 30^{\circ}\text{C}$, 40°C , 50°C) y $t_{\text{rxn}} = 60$ min. (b) Espectros UV-Vis de suspensiones coloidales de NPs de Au sintetizados con [SDBT] = 10 mM, a diferentes temperaturas ($T = 30^{\circ}\text{C}$, 40°C , 50°C) y $t_{\text{rxn}} = 60$ min.

4.2.3 Efecto del tiempo de reacción durante la generación de NPs de Au.

Se realizó el estudio del efecto del tiempo en la reacción en la generación de NPs de Au bajo diferentes temperaturas.

Para las tres temperaturas se realizó un estudio cinético durante 60 minutos. Para estos estudios, una alícuota de la mezcla de reacción fue tomada cada 10 minutos y se obtuvo su espectro UV-Vis. Se construyeron curvas de tiempo vs $[\text{Au}^{3+}]$, y tiempo vs absorbancia.

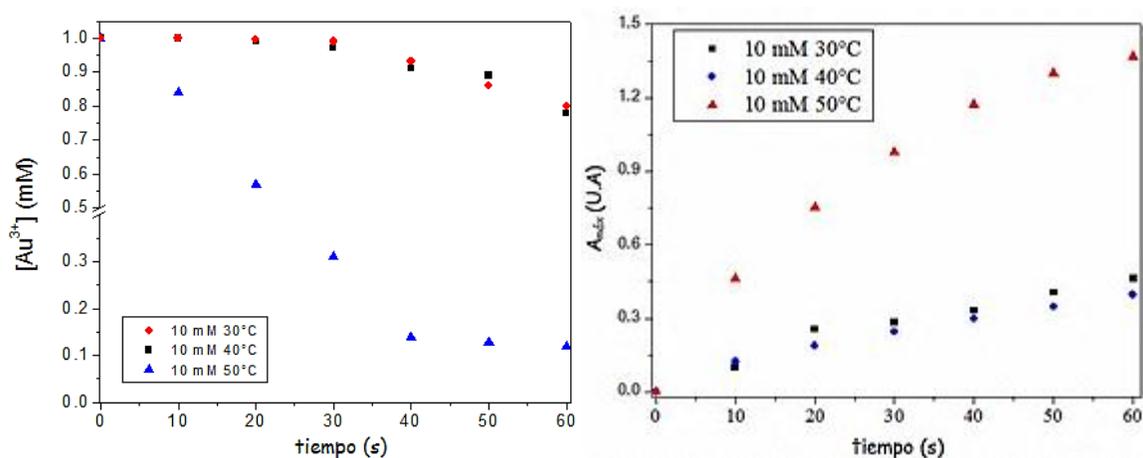


Figura 26. (a) Curvas de tiempo vs $[\text{Au}^{3+}]$; y (b) tiempo vs absorbancia construidas para las reacciones llevadas a cabo a $T = 30^{\circ}\text{C}$, 40°C , y 50°C , con un SDBT 10 mM durante $t_{\text{rxn}} = 60$ min.

En la Figura 26(a), se muestra el Au (III) libre al final de la reacción. Se puede observar que tanto para las reacciones llevadas a cabo a $T= 30^{\circ}\text{C}$ y 40°C , el Au (III) comienza a disminuir a partir de los 20 minutos de reacción de forma similar, mientras que a $T= 50^{\circ}\text{C}$, la concentración de Au (III) disminuye desde inicio de la reacción. Es claro que el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de reacción.

En la Figura 26(b), se representa el máximo de absorbancia registrado para el SPR de las NPs de Au. Las reacciones llevadas a cabo a 30°C y 40°C , han llegado a un valor de absorbancia casi constante de 0.5 después de 60 min de tiempo de reacción. Sin embargo, la reacción llevada a cabo a 50°C tiene valores de absorbancia más altos, no llegando a una meseta al final de la reacción. Por lo tanto, el t_{rxn} para la síntesis realizada a $T = 50^{\circ}\text{C}$ se aumentó a 120 min (Figura 27a). Se puede observar, que después de 80 minutos, la reacción ha alcanzado un valor máximo de absorbancia, permaneciendo después en un valor prácticamente constante.

El mismo estudio cinético se realizó para las reacciones utilizando una concentración SDBT de 5 y 15 mM. La Figura 27(a), muestra las curvas cinéticas para un $t_{\text{rxn}} = 120$ min con respecto al Au(III) que no reaccionó al final de la reacción, mientras que la Figura 27(b), muestra la curva de tiempo vs máximo de absorbancia que corresponde al SPR de las NPs de Au. Es muy evidente que la reacción no procede a través de la misma trayectoria, que la reacción llevada a cabo a 10 mM. La velocidad de reacción es menor para SDBT 5 mM y 15 mM. El Au(III) libre, alcanza prácticamente un valor constante después de 60 min de reacción (Figura 27b). Igualmente, el comportamiento de las partículas en ambas reacciones no parece cambiar después de un $t_{\text{rxn}} = 60$ min, es decir, la maduración de Ostwald a llegado al equilibrio.

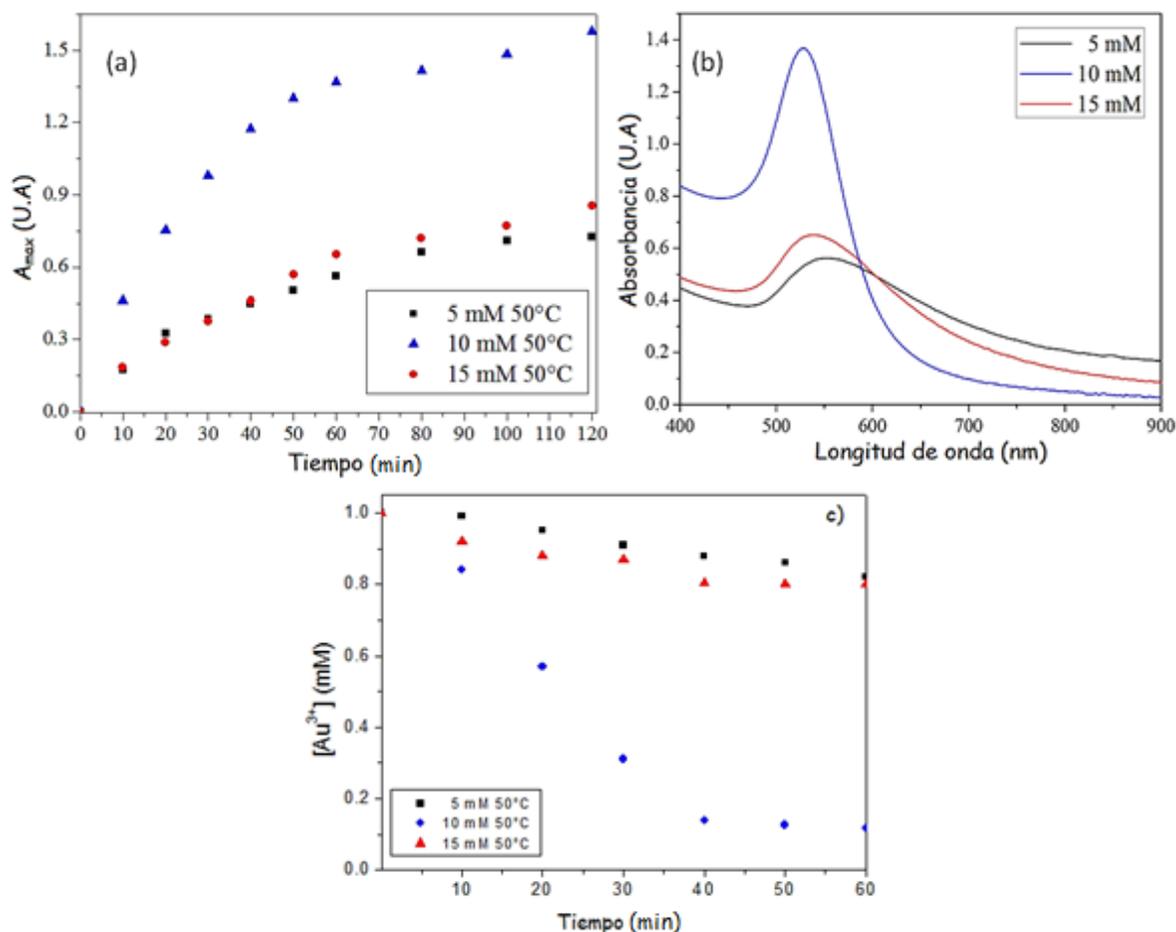


Figura 27. (a) Curvas tiempo vs $\lambda_{\text{máx}}$ para Au(III) libre construidas para las reacciones realizadas con [SDBT] = 5 mM, 10 mM y 15 mM, con $T = 50^{\circ}\text{C}$ durante 120 min; (b) curvas tiempo vs $\lambda_{\text{máx}}$ de SPR de NPs de Au construidas para las reacciones realizadas con [SDBT] = 5 mM, 10 mM y 15 mM, con $T = 50^{\circ}\text{C}$ durante 120 min; (c) los espectros UV-Vis para las reacciones realizadas con [SDBT] = 5 mM, 10 mM y 15 mM, con $T = 50^{\circ}\text{C}$ a $t_{\text{rxn}} = 60$ min.

La Figura 27(c) muestra el espectro UV-Vis generado después de un $t_{\text{rxn}} = 60$ min para 5, 10 y 15 mM de concentraciones de SDBT. Al comparar la concentración final de Au(III) a 30°C para todas las reacciones con la concentración final de Au(III) a 50°C , se aprecia que la cantidad de Au(III) presente ha disminuido, pero no en una cantidad significativa para las reacciones llevadas a cabo en 5 mM y 15 mM de SDBT.

Las micrografías obtenidas por STEM de las NPs de Au generadas con 10 mM SDBT a una $T = 50^{\circ}\text{C}$ durante $t_{\text{rxn}} = 60$ min, permiten analizar tanto el tamaño de partícula como la distribución de tamaños. En la Figura 28(a) se muestra la micrografía STEM de las NPs, en las que se puede hacer una estimación del tamaño promedio de $d = 27$ nm con $\sigma = 3.32$ nm

(Figura 28b). De las imágenes obtenidas cabe resaltar, por una parte, la uniformidad en el tamaño de las partículas (esto es, que se trata de una preparación monodispersa) y, por otra, el hecho de que las partículas se muestran estables, es decir, sin prácticamente formar agregados. Esto último, como se ha indicado más arriba, es consecuencia de la estabilización electrostática debida a la adsorción de aniones de tartrato sobre la superficie.

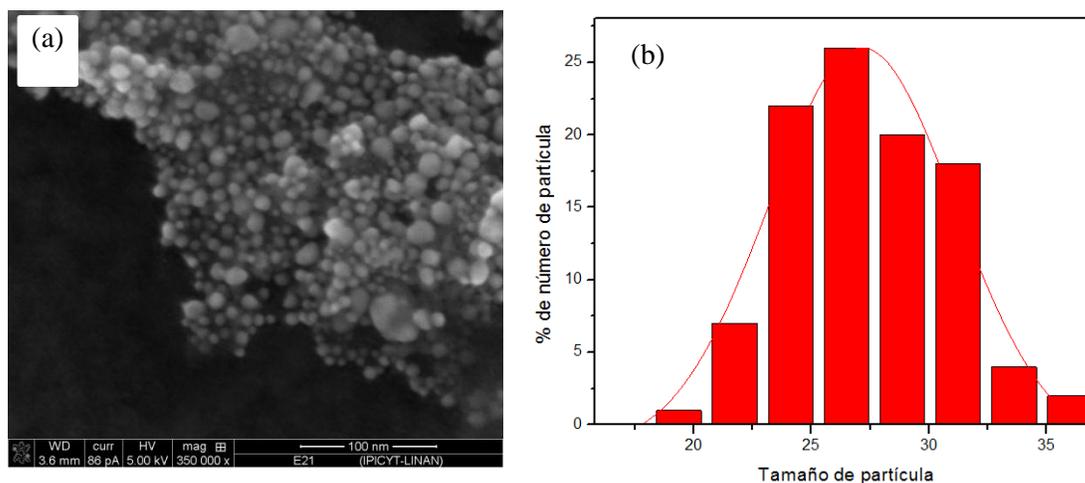
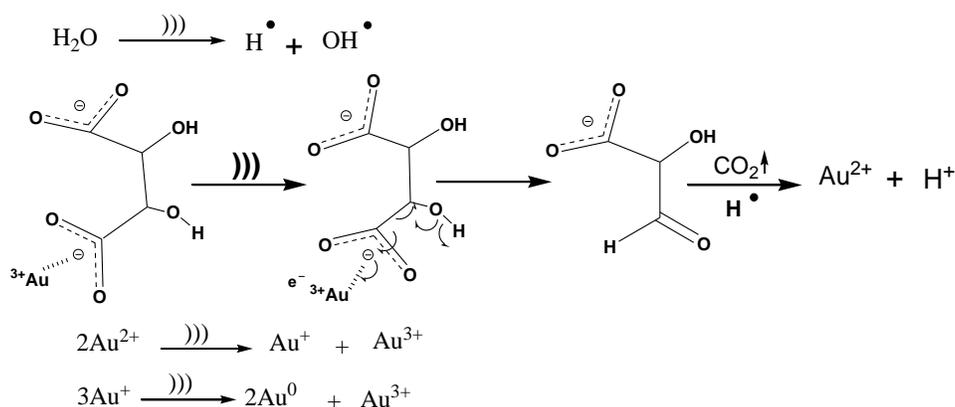


Figura 28. (a) Micrográficas TEM para NPs de Au [HAuCl₄] = 1mM con [SDBT] = 10 mM a 50°C t= 60 min, sintetizadas por vía sonoquímica; (b) Representación gráfica de la distribución de tamaño de las NPs de Au.

Con lo anteriormente mencionado, se propone entonces el siguiente mecanismo para la síntesis de NPs de Au:



En este mecanismo propuesto, los radicales generados por ultrasonido promueven la reducción de Au(III) por parte del tartrato a Au(II). Por otro lado, el tartrato es oxidado, generando CO₂ y ácido propanóico como los productos de oxidación.

El Au(II) generado se oxida a Au(III) y Au(I), donde ambos son nuevamente oxidados por tartrato, donde Au(III) se reduce a Au(II) y Au(I) se reduce a Au(0). Au(0) en disolución busca disminuir su energía formando semillas con otros átomos de Au(0) en el seno de reacción, comenzando de esta forma la nucleación y posteriormente el crecimiento de NPs de Au.

4.3 Anclaje y caracterización de NPs de Au sonosíntetizadas sobre el sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NPL}.

El anclaje de NPs de Au sobre el sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NPL}, se realizó empleando las NPs sintetizadas por la vía sonoquímica. El anclaje de NPs de Au se hace con las suspensiones coloidales sintetizadas bajo las condiciones de [HAuCl₄] = 1 mM con [SDBT] = 10 mM a T = 50°C con un t = 60 min sin diluir, las cuales fueron lavadas por diálisis. Se coloca el sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NPL} en la suspensión coloidal de NPs de Au, y se agita mecánicamente en un rotor a 5 RPM, durante un tiempo específico. Para el anclaje de NPs de Au, se realizaron bajo diferentes tiempos de anclaje, como se muestra en la Figura 29, a los 5 min las NPs de Au aún no se han anclado a los NP_L de ZnO, por lo cual se le aumenta el tiempo a 10 min de anclaje. A este tiempo, se puede observar sobre el electrodeposito un color ligeramente violeta (indicativo de que las NPs de Au se están adsorbiendo sobre la superficie del ZnO). Sin embargo, al limpiar el electrodo con agua desionizada, el anclaje de NPs de Au se pierde.

Se procedió a ampliar el tiempo de anclaje a t = 20, 30, 40, 50, 60, 80, y 100 min. Para t = 20, 30, y 40 minutos, el anclaje de NPs de Au no fue efectivo, ya que la limpieza de los electrodos, inducía la pérdida del material. Por otro lado, para t = 60, 80 y 100 min, el anclaje de NPs sobre los NP_L de ZnO fue robusto. Al obtener las micrografías SEM, se observó que para estos últimos tiempos, un recubrimiento total de la superficie del sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NPL} ocurre con NPs de Au.

Los anclajes óptimos para nuestros objetivos se dieron a un tiempo de 50 min. El movimiento mecánico permite que las NPs de Au se incorporen por quimisorción a la superficie de ZnO, debido a la interacción entre el ZnO con los grupos carboxilo de las moléculas de tartrato, que recubren la superficie de las NPs de Au. Bajo estas condiciones se obtienen pilares decorados uniformemente con NPs de Au, como se pudo comprobar por STEM (Figura 30). El tamaño de las NPs de Au fue determinado, con un valor de $d = 27$ nm. La morfología de las NPs es esférica con $\sigma = 5.804$.

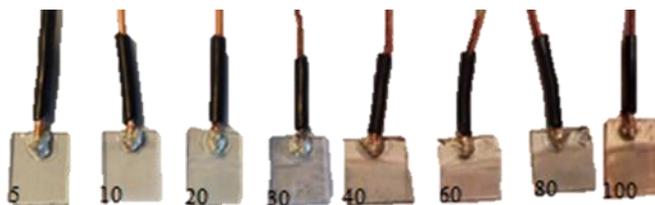


Figura 29. Anclaje de NPs de Au sintetizadas por la vía sonoquímica a diferentes tiempos (s)

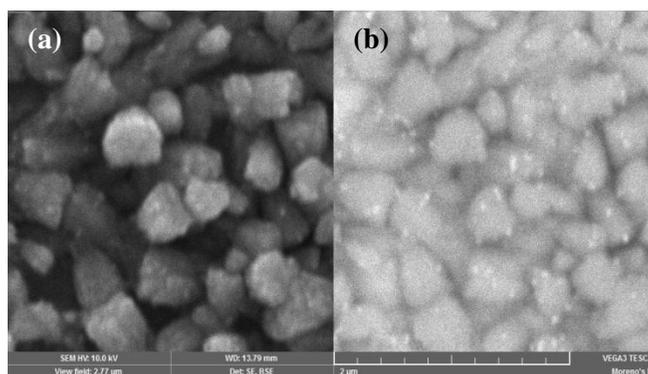


Figura 30. Micrográficas SEM con (a) electrones secundarios y (b) retrodispersos del sistema ITO/ZnO_{NP_P}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_S} anclaje a 50min a una velocidad de 5 RPM

Otra técnica de caracterización para estudiar el anclaje de NPs sobre la superficie del NP_L de ZnO empleada, fue la espectroscopia de UV-Vis. Las NPs metálicas absorben radiación óptica a una longitud de onda determinada, correspondiente al SPR. En el caso de las NPs de Au esta banda es asignable a transiciones electrónicas asociadas a los átomos superficiales, la cual aparece alrededor de los 525 nm.³³ La forma y la posición exacta de esta banda, van a depender de la morfología, de la mayor o menor distribución de tamaños de las nanopartículas y de la interacción de la NP de Au con algún sustrato.⁶¹ Por lo tanto,

las NPs de Au en la superficie de ZnO se pueden estudiar a través de la evolución de dicha banda de absorción.

En la Figura 31 se muestra el espectro del sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_s} donde se observa una banda fuerte de absorción en 450-700 nm lo cual confirma el anclaje de NPs de Au sobre el sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}.

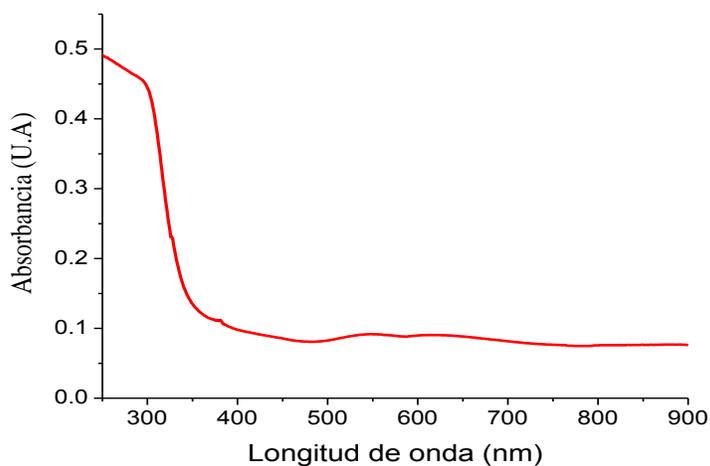


Figura 31. Espectro UV-Vis del sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_s}.

4.4 Electrodeposición y caracterización de NPs de Au en sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}.

La deposición electroquímica de NPs de Au sobre el sistema ITO/ZnO_{NPp}/ZnO_{NP_L}, se genera empleando un sistema de tres electrodos mediante cronoamperometría por pulsos, donde el electrolito soporte y precursor de oro es una disolución acuosa de HAuCl₄ 1 mM, que consiste en la aplicación de pulsos, mediante la imposición de un potencial constante con t_{on} y t_{off} de valores variados. En el t_{on} se aplica un salto de potencial como señal de excitación al electrodo de trabajo, en esta etapa, el Au⁺³ se reduce a Au⁰ permitiendo la formación de núcleos en los defectos que presentan los NP_L de ZnO. Los núcleos crecen durante el t_{off} , siendo este parámetro el determinante de la morfología y tamaño de las NPs de Au resultantes. En esta etapa, se variaron los tiempos de t_{on} y t_{off} , con la finalidad de estudiar el efecto que se tenía sobre el tamaño y distribución de las NPs de Au

electrodepositadas sobre los NP_L de ZnO. Igualmente, el E_{ap} fue variado para estudiar el mismo efecto.

Tabla 5. Tiempos de encendido (t_{on}) y apagado (t_{off}), empleados para cada potencial aplicado (E_{ap}) en la electrodeposición de NPs de Au.

E _{ap} = -0.8 V vs ESC		E _{ap} = -0.9 V vs ESC	
t _{on} (s)	t _{off} (s)	t _{on} (s)	t _{off} (s)
0.03	0.20	0.01	0.2
0.03	0.30	0.03	0.3
0.06	0.20	0.06	0.2
0.06	0.30	0.06	0.3
0.10	0.20	0.10	0.2
0.10	0.30	0.10	0.3

En la Figura 32(a) y (b) se muestran los espectros de absorbancia UV-Vis obtenidos de las electrodeposiciones por pulsos, bajo un E_{ap} = -0.8 y -0.9 V vs ESC con distintos t_{on} y t_{off} (Tabla 5). La evolución de la SPR al ir variando el t_{on} y el t_{off} indicó que la formación y crecimiento de las NPs dependían tanto del E_{ap} como del t_{on} y t_{off}. Los espectros de absorbancia óptica del sistema se registraron en 300-900 nm. La fuerte absorbancia en 380 nm es originada por el ZnO, que es característica de la banda prohibida del semiconductor.³⁸ Otra banda de absorbancia ancha en el rango espectral de 480-650 nm se debe a la SPR de las NPs de Au, anclados a la superficie de NP_L de ZnO.³³

A t_{on} = 0.03 s se observa en la Figura 32(a), que tanto la curva roja (t_{off} = 0.2 s) y negra (t_{off} = 0.3 s) presentan NPs de Au, en comparación con el resto de los experimentos, los cuales sólo presentan una λ_{máx} = 380 nm referente al ZnO.

Para E_{ap} = -0.9 V vs ESC, se variaron de igual forma t_{on} y t_{off} (Tabla 5). Los espectros obtenidos (Figura 32b), indican que la formación de NPs de Au se dan en condiciones de t_{on} = 0.01 s y t_{off} = 0.20 s. Igualmente, se observa su formación bajo otras condiciones de t_{on} y t_{off}. Sin embargo, debido a la forma de la banda de SPR, estas parecen estar agregadas, o bien, con una distribución de tamaño muy amplia.

De esta forma, se concluye que las mejores condiciones para electrodepositar NPs de Au sobre NP_L de ZnO, es a E_{ap} = -0.9 V vs ESC con t_{on} = 0.01 s y t_{off} = 0.20 s.

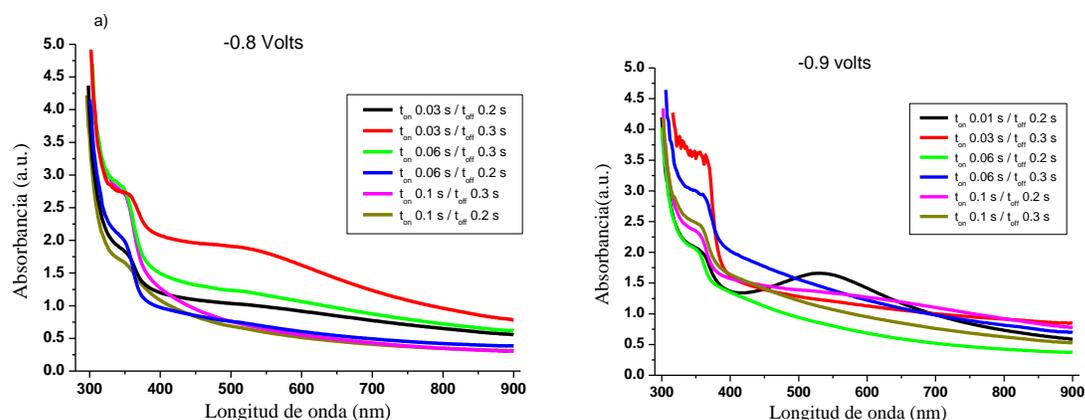


Figura 32. Espectros de UV- Vis para la electrodeposición por pulsos de NPs de Au (a) E_{ap} = -0.8 V vs ESC; (b) E_{ap} = -0.9 V vs ESC.

Las micrografías SEM fueron obtenidas para el sistema ITO/ZnO_{NP}/ZnO_{NP}_L/Au_{NP}_S, generado bajo las mejores condiciones de síntesis. Las micrografías fueron generadas con electrones secundarios (Figura 33a). En la micrografía, se observó la presencia de NPs de Au. Las NPs presentan una morfología esférica con una muy buena distribución en la superficie de los NP_L. Las NPs de Au presentan un tamaño de 42 nm con $\sigma = 1.05$ nm (Figura 33b). Esto indica una distribución de tamaño estrecha, que al aplicar el pulso de nucleación y crecimiento fue constante para todas las NPs.

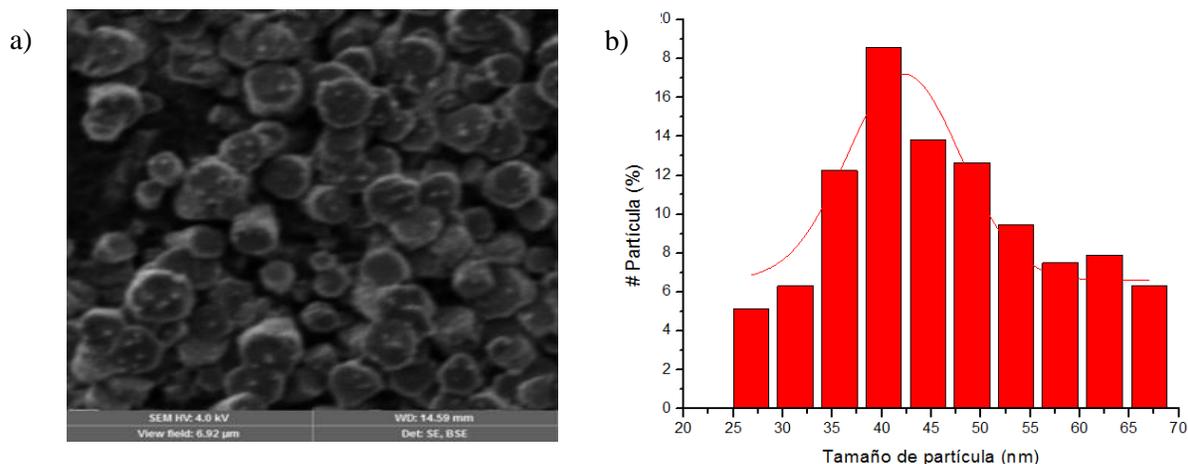


Figura 33. (a) Micrografía SEM del decorado de los NP_L de ZnO con NPs de Au obtenidas por cronamperometría de pulsos. (b) Representación gráfica de la distribución de tamaño de las NPs de Au electrodepositadas en NP_L de ZnO.

Igualmente, se obtuvieron los difractogramas para el sistema ITO/ZnO_{NP_P}/ZnO_{NP_L}/Au_{NP_S} generado por vía electroquímica. Este sistema se compara con el sistema ITO/ZnO_{NP_P} y el sistema ITO/ZnO_{NP_P}/ZnO_{NP_L}, obtenido en la sección 4.3, y con el difractograma de NPs de Au (Figura 34).

Se observa que a $2\theta = 38$ y 45° , se encuentran los picos de difracción característicos de las NPs de Au (difractograma violeta) tanto para los anclajes de la sección 4.3, como para los decorados por electrodeposición (difractograma rosa y verde, Figura 34). Las señales tienden a ser débiles debido a la pequeña cantidad de Au presente sobre los NP_L, además de que las NPs de Au son demasiado pequeñas respecto al tamaño del NP_L.

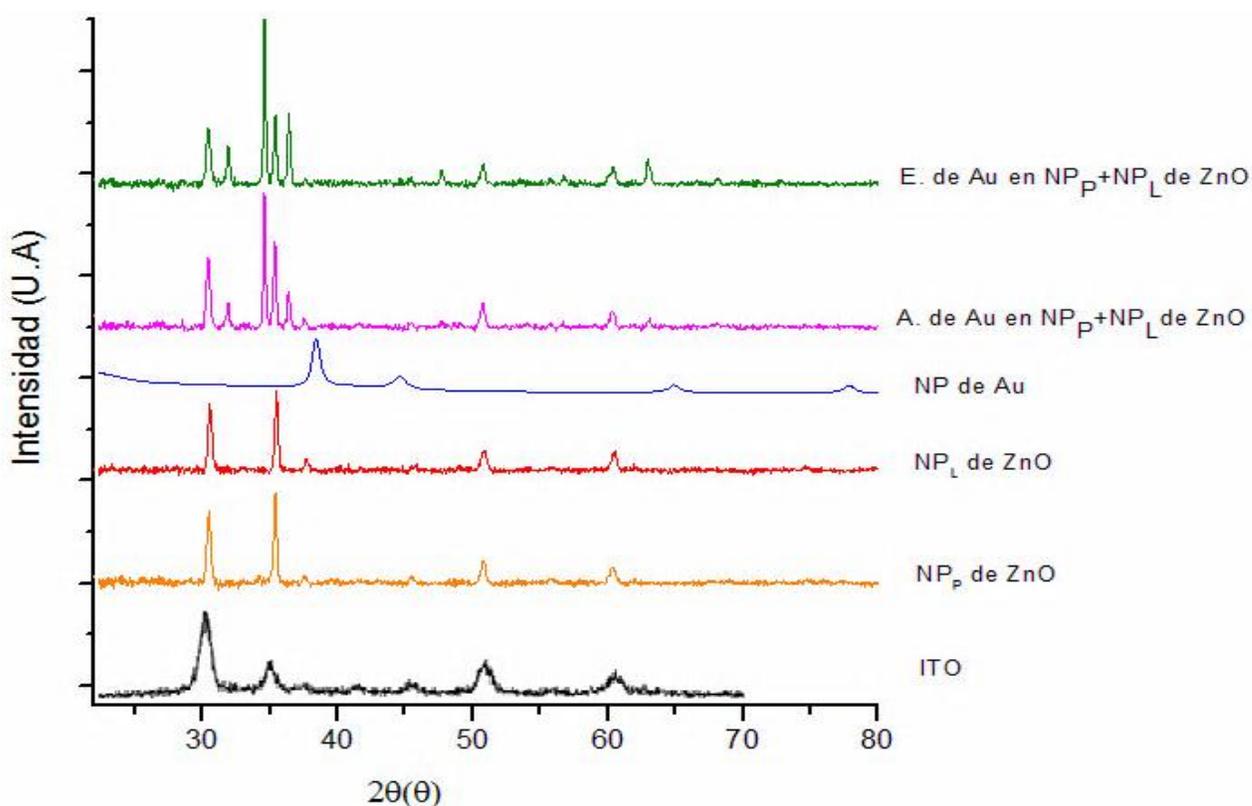


Figura 34. Difractogramas de rayos X de anclajes y electrodeposiciones de NPs de Au sobre el sistema ITO/ZnO_{NP_P}/ZnO_{NP_L}.

Como se confirma con los difractogramas de la Figura 34, se obtuvo satisfactoriamente el decorado de los NP_L con NPs de Au por dos diferentes vías:

a) Anclajes de NPs de Au: Como se mencionó anteriormente, para los anclajes fue necesario sintetizar las NPs de Au previamente por sonosíntesis. Esta vía es favorable, ya que se pueden obtener las NPs de Au de forma rápida, controlando la forma y tamaño de las NPs. Una ventaja de la sonosíntesis es que no hay generación de residuos tóxicos. Al tener las NPs ya sintetizadas, el anclaje procede de manera mecánica y estas pueden ser fijadas a la superficie del NP_L de ZnO por quimisorción por los grupos $-\text{COO}^-$ presentes en el tartrato que cubren y estabilizan las NPs de Au (Figura 35), por lo cual, los anclajes fueron muy favorables para nuestros propósitos sin tener que recurrir a técnicas de mayor grado de dificultad, sin embargo, dicha técnica requiere de bastante tiempo, si se toma en cuenta el proceso de sonosíntesis de NPs de Au, además del tiempo de anclaje de NPs Au a la superficie del NP_L de ZnO.

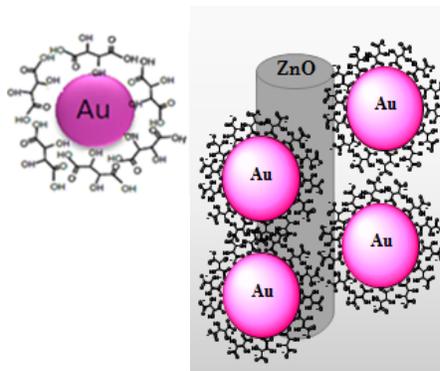


Figura 35. Representación esquemática del decorado del NPL de ZnO con NPs de Au, empleando tartrato como medio de fijación.

b) Electrodeposiciones de NPs de Au: Esta técnica es muy favorable para nuestros fines, ya que requiere tiempos de reacción muy cortos, no es necesario utilizar varios reactivos y las cantidades son mínimas (del orden de milimoles); las disoluciones precursoras de Au^0 pueden reutilizarse; el tamaño de las NPs puede ser controlado y el decorado del NP_L es uniforme en toda la superficie.

La principal diferencia entre ambas técnicas radica en los tiempos de reacción. Como se sabe a nivel laboratorio, una síntesis es óptima cuando la cantidad de reactivos es mínima,

no generan residuos tóxicos, y los tiempos de reacción son mínimos. Por lo tanto, la técnica de electrodeposición es una técnica excelente para llevar a cabo la construcción del fotoánodo.

La técnica de voltametría cíclica fue empleada como método de caracterización para determinar la presencia de Au y Zn en el sistema construido. Con la finalidad de confirmar la presencia de ambos elementos, se realizó el análisis empleando el sistema ITO/ZnO_{N_PP}/ZnO_{N_PL}/Au_{N_PS} obtenido por electrodeposición. En una disolución 1 M de HClO₄ empleada como electrolito soporte, se observan las señales de oxidación y reducción de los elementos presentes en la superficie, es decir Zn y Au, al realizar un barrido de potencial de $E_i = -0.4$ V a $E_f = 0.9$ V vs ESC, a una velocidad de barrido de 50 mV cm^{-1} (Figura 36, voltamograma negro). Se realizó un solo ciclo en sentido anódico. Se observó una señal en el proceso anódico a $E = 0.8$ V vs ESC, que corresponde a la formación de óxido de oro, proveniente de las NPs. Por otro lado, se observó en el proceso catódico dos señales de reducción a $E_1 = 0.48$ V vs ESC, que corresponde a la reducción del óxido de oro y la segunda a $E_2 = 0.26$ V vs ESC, corresponde a la reducción de Zn^{2+} a Zn^0 (Figura 36).

Una segunda voltametría fue realizada sobre el mismo electrodo empleando como electrolito soporte, la disolución 1M de HClO₄ con NaCl 1 M. La zona de potenciales bajo estudio fue la misma, es decir, de $E_i = -0.4$ V a $E_f = 0.9$ V vs ESC, a una velocidad de barrido de 50 mV cm^{-1} . El papel de NaCl es el de disolver el Au presente para formar el complejo AuCl_4^- , de forma que al final sólo quede expuesto en la superficie del electrodo el ZnO (Figura 26, voltamograma rojo). Como se puede apreciar, en el proceso anódico, no se observa ninguna señal, mientras que en proceso catódico, se detectan dos señales. Una señal a $E_{1'} = 0.4$ V vs ESC, que corresponde a la reducción de Au que queda adsorbido en la superficie y otra a $E_{2'} = 0.25$ V vs ESC que corresponde a la reducción de Zn presente.

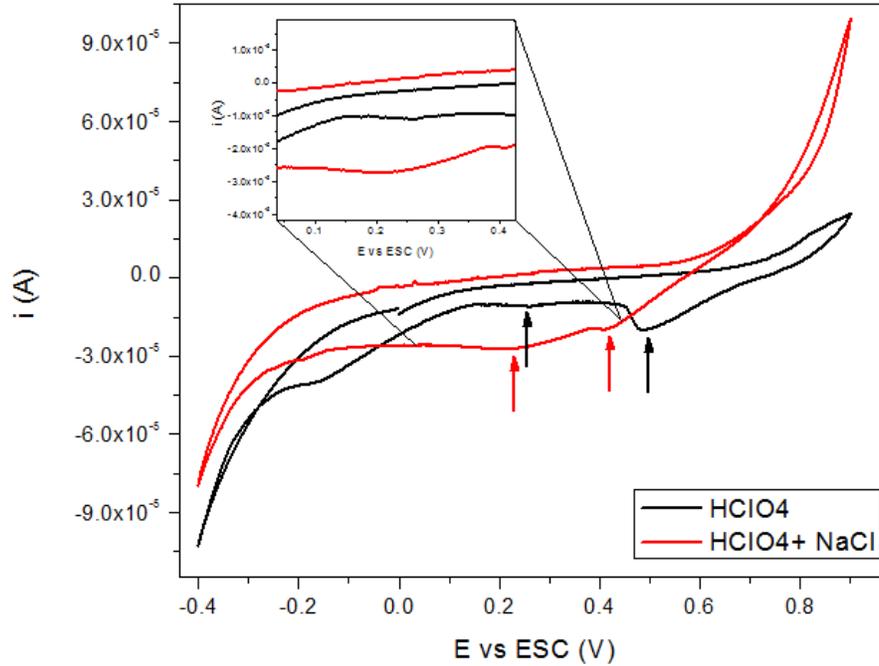


Figura 36. Voltamograma cíclico del sistema ITO/ ZnO_{NPp} / ZnO_{NPL} / Au_{NPs} empleando 1 M de $HClO_4$ como electrolito soporte (curva negra) y 1 M $HClO_4$ /1 M $NaCl$ como electrolito soporte (curva roja) en un intervalo de potencial $E_i = -0.4$ V y $E_F = 0.9$ V vs ESC a una velocidad de barrido de 50 mV cm^{-1} .

El análisis mediante voltametría cíclica muestra que las NPs de Au quedaron adsorbidas en la superficie de los NPL , en los defectos cristalinos presentes en estos. También permitió establecer que las condiciones de electrodeposiciones, favorecen a la adsorción de NPs de Au, sin la necesidad de emplear un aditivo para construir el material compuesto ITO/ ZnO_{NPp} / ZnO_{NPL} / Au_{NPs} .



CAPÍTULO V

Conclusiones

CONCLUSIONES

1. Se confirmó la hipótesis descrita al inicio de este manuscrito, ya que se logró obtener el decorado del sistema ITO/ZnO_{NP_P}/ZnO_{NP_L} con NPs de Au, sintetizadas por dos técnicas diferentes. Se sintetizaron NP_P y NP_L de ZnO bien definidos, cuyas condiciones de depósito fueron estudiadas en el mismo grupo de investigación por otro estudiante de licenciatura, lo que es un indicativo de su reproducción. Para lograr la deposición de los NP_P de ZnO se emplea una disolución 5 mM de Zn (NO₃)₂·6H₂O con 0.1 M de KCl como electrolito soporte, y se impone un potencial constante E_{ap} = -1.1 V vs ESC durante 3600 s a temperatura ambiente. Para los NP_L se partió de una disolución de 0.01 M de Zn (NO₃)₂·6H₂O con 1% OPE, con un potencial impuesto de E_{ap} = -0.9 V vs ESC durante 3600 s a una temperatura de 80°C, generando pilares hexagonales de un d = 241.5 nm y con una distribución de tamaño estrecha, crecidos uniformemente sobre la NP_P de ZnO.

Es de considerar que la técnica de cronoamperometría empleada para este trabajo constituye una buena alternativa para realizar tanto el crecimiento de las NP_P y de los NP_L de ZnO, siendo esta, una de las técnicas de crecimiento de más bajo costo. Además, la cronoamperometría permite el espesor de la NP_P, así como el tamaño de NP_L.

- Las NP_P de ZnO depositadas sobre vidrio/ ITO mediante cronoamperometría presentan, un crecimiento homogéneo en toda la superficie de todo el vidrio/ITO.
 - Los NP_L de ZnO presentan una estructura hexagonal cristalina tipo wurtzita con vacancias de oxígeno. las películas son policristalinas con orientación preferencial en la dirección (0001).
2. El anclaje con NPs de Au al sistema ITO/ZnO_{NP_P}/ZnO_{NP_L} se lograron mediante dos técnicas:
 - a. La primera es mediante técnicas de química coloidal (Técnica 1), donde las NPs de Au, son primero generadas por vía sonoquímica, en un baño ultrasónico convencional a una T = 50°C, con una concentración de 10 mM de STDB. Las NPs

de Au poseen un tamaño de partícula de 25 nm con una distribución muy estrecha, y se encuentran recubiertas por tartrato.

- b. La segunda fue mediante cronoamperometría por pulsos. Ésta técnica permitió, la síntesis de NPs de Au en la estructura del NP_L de ZnO, los parámetros a tomar en cuenta son tres: el t_{on} , t_{off} y el potencial impuesto para lograr un decorado uniforme en la superficie. Los tamaños de NPs logradas fueron de 42 nm. El fotoánodo se construyó de manera exitosa, económicamente y sustentablemente. La condiciones optimas para lograr el crecimiento de las NPs de Au son: $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC con $t_{on} = 0.01$ s y $t_{off} = 0.20$ s con un tiempo de deposición total de 60 s.
- c. Por último se recurrió a la técnica de voltametría cíclica, por la cual se confirmó que las NPs de Au se encuentran adsorbidas sobre la superficie de los NPs de ZnO. Consideramos esta medida particularmente interesante, ya que también se observó en los voltamogramas que no solo hay una adsorción superficial si no también sobre los defectos cristalinos que presenta el NP_L de ZnO.

Respecto a futuros trabajos queda pendiente concluir con la construcción de la celda electroquímica, empleando el electrodo aquí sintetizado y caracterizado como fotoánodo del mismo, y hacer las medidas correspondientes para evaluar su eficiencia.



APÉNDICES

Apéndice A. Proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas. ⁶

El proceso de nucleación de nanopartículas puede ser homogéneo o heterogéneo. La nucleación homogénea puede desarrollarse en medio líquido (como la síntesis coloidal por reducción de sales de metales nobles y la deposición electroquímica), gaseoso (síntesis en fase de vapor) o sólido (síntesis por segregación desde la fase sólida). En todos estos, los fundamentos de nucleación y crecimiento son los mismos. En el caso de la nucleación heterogénea, tiene lugar la formación de una nueva fase sobre la superficie de otro material.

Por lo que respecta a la aproximación cinética, la formación de NPs se lleva a cabo limitando la cantidad de precursor disponible para el crecimiento. Otra aproximación cinética es la síntesis auto-terminante, en la cual el proceso de crecimiento se detiene por la presencia de moléculas orgánicas que se van ensamblando sobre la superficie de la NP.⁶³

La comprensión del proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas es esencial al momento de diseñar estrategias de síntesis para sistemas nanoestructurados. Para lograr esto, se estudia la correlación entre el núcleo crítico y la energía superficial de la NPs.

El núcleo posee energía libre de Gibbs, dada por la siguiente ecuación.

$$dG = \mu_0 dn + \sum_i \gamma_i dS_i \quad \text{Ec. A1}$$

Donde μ_0 es el potencial químico del núcleo mayor, n es el número de moles, γ_i es la energía de superficie y S_i es el área de cada superficie i . La ecuación se puede reordenar para dar la Ec. A2:

$$\mu = \mu_0 + V_m \sum_i \gamma_i \frac{dS_i}{dV} \quad \text{Ec. A2}$$

Desde $dn = dV/V_m$ (donde V_m es el volumen molar). Para una partícula de morfología cualquiera, el área de la superficie S_i y el volumen de la partícula V se pueden describir como ecuaciones genéricas para una dimensión característica Z dada de la siguiente manera (Ec. A3 y A4):

$$S_i = \kappa_i Z^2 \quad \text{Ec. A3}$$

$$V = \zeta Z^3 \quad \text{Ec. A4}$$

Donde κ_i y ζ son constantes geométricas. Tomando las derivadas de las dos expresiones de Z , y aplicando la regla de la cadena, se genera la Ec. A5:

$$\frac{dS_i/dZ}{dV/dZ} = \frac{dS_i}{dV} = \frac{2S_i}{3V} \quad \text{Ec. A5}$$

Según lo propuesto, la energía superficial puede sustituirse como una tensión de superficie promedio. Es de importancia considerar las contribuciones de los bordes y las esquinas. Sin embargo, por motivo de la simplicidad, la ecuación puede expresarse de la siguiente manera (Ec. A6):

$$\bar{\gamma} = \frac{\sum S_i S_i}{\sum S_i} \quad \text{Ec. A6}$$

Sustituyendo la Ec. A5 y A6 en Ec. A2, y reordenando los términos se tiene la Ec. A7,

$$\mu = \mu_0 + \alpha_F \frac{2V_m \bar{\gamma}}{3Z} \quad \text{Ec. A7}$$

Donde α_F es un factor definido por $\sum \kappa_i / \zeta$. Esta ecuación describe el potencial químico del núcleo formado. El potencial químico de la sustancia μ o producto de la reacción en disolución está expresado por la Ec. A8:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \alpha \quad \text{Ec. A8}$$

Donde R es la constante universal de los gases, α es la actividad en disolución, y μ_0 es el potencial químico estándar en disolución. Podemos suponer que el potencial químico μ_0 estándar en la partícula es $\mu_0 = \mu_0 + RT \ln \alpha_0$, donde α_0 es la actividad de saturación. Si igualamos las condiciones de equilibrio con las de precipitación, es decir, si $\mu = \mu$ Ec A7 y A8 y reordenamos los términos, se obtiene la ecuación A9:

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha_0} = \alpha_F \frac{2V_m \bar{\gamma}}{3ZRT} \quad \text{Ec. A9}$$

Esta ecuación es notable, ya que describe una forma general para expresar la relación entre las energías de superficie, el potencial químico y la dimensión Z .

En el caso de una partícula esférica, $Z = R_p$ y $\alpha_F = 3$ la Ec. A9 se reduce a:

$$R_p = \frac{2V_m \bar{\gamma}}{RT \ln \frac{\alpha}{\alpha_0}} \quad \text{Ec. A10}$$

Mientras el proceso de nucleación tiene lugar, el proceso de crecimiento puede ser concurrente en algunos aspectos: el transporte de especies reactivas en disolución, la adsorción en la interfaz del grano, y las reacciones de interfaz. En cada caso, el crecimiento corresponde al ordenamiento de los iones o especies moleculares sobre la superficie del núcleo. La velocidad de crecimiento esta regulada por leyes de potencial empírico, las cuales están descritas en función del mecanismo más lento presente. Para obtener nanopartículas en disolución, por lo general es necesario detener los mecanismos de crecimiento o por lo menos controlarlos, para prevenir el crecimiento incontrolable de las nanopartículas y obtener tamaños no deseados. Todos los parámetros de reacción pueden ser controlados por la selección apropiada de los reactantes.

Casos especiales que deben ser analizados son los mecanismos de crecimiento en el equilibrio, es decir, que no son dependientes de los proceso de reacción, pero sí de parámetros de difusión y movilidad relativa de las partículas. Para ello, la Ec. A10 puede ser reordenada si se asume que la actividad α es igual a la solubilidad de la nanopartícula formada (S_p), y la actividad de saturación α_0 es igual a la solubilidad en el seno de la disolución ($S_{b,0}$), Ec. A11:

$$S_p = S_{b,0} \text{Exp}\left(\frac{2V_m \bar{\gamma}}{RT} \frac{1}{R_p}\right) \quad \text{Ec. A11}$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Ostwald-Freundlich, la cual describe la dependencia de la solubilidad de una nanopartícula formada en función a su tamaño. Esta dependencia es particularmente importante en nanopartículas muy pequeñas, ya que los fenómenos de disolución y re-precipitación pueden ocurrir fácilmente. Por lo general, la ecuación se puede linealizar en $S_p \approx S_{b,0} \cdot (1 + 2V_m \bar{\gamma}/RT) \cdot 1/R_p$. Si las nanopartículas se disuelven y crecen fácilmente sin estar limitadas por la velocidad de las reacciones interfaciales, la velocidad de crecimiento de las nanopartículas, probablemente sea limitada por difusión por el medio de reacción circundante, la cual puede ser descrita por la primera ley de Fick. Ésta suposición es claramente válida en coloides y en los medios de reacción.

Una forma conveniente de la primera ley de Fick para una nanopartícula en un campo de difusión se describe en coordenadas esféricas mediante la siguiente Ec. A12.

$$4\pi R_p^2 \frac{dR_p}{dt} = D4\pi r^2 \frac{Dc}{D_r} \quad \text{Ec. A12}$$

Donde D es la difusividad y dc/dr es el gradiente de concentración a la distancia r. Considerando que a una distancia $r \gg R_p$, la solubilidad es la misma, para una partícula de tamaño promedio (\bar{R}_p), la Ec. A12 puede ser reescrita para la evaluación en $r = R_p$, después de la integración de la parte derecha de la ecuación (Ec. A13):

$$\frac{DR_p}{dt} = -\frac{D}{R_p} [c(R_p) - c(\bar{R}_p)] = -\frac{c_0 D}{R_p} \left(\frac{2V_m \bar{r}}{RT} \right) \left(\frac{1}{R_p} - \frac{1}{\bar{R}_p} \right) \quad \text{Ec. A13}$$

Los valores de concentración son sustituidos usando la Ec. A11 linealizada, asumiendo que $c = S_p$ y $c_0 = S_{b,0}$. La Figura A1 muestra una distribución esquemática de las velocidades de crecimiento para algunos valores arbitrarios del radio de partícula. Claramente, la velocidad de crecimiento máximo se producirá en un rango definido de la nanopartículas. Si tomamos la segunda derivada de $d^2R_p/dt^2=0$ nos damos cuenta que cuando $R_p=2\bar{R}_p$, la cual es la condición de la máxima velocidad de crecimiento, como se muestra en la Figura A1 (el trazo de la línea recta). Si se asume el crecimiento en un sistema cerrado se rige por las partículas de más rápido crecimiento, podemos igualar $d\bar{R}_p = dR_p$. Sustituyendo estos valores en A13 e integrando, se obtiene:

$$\bar{R}_p^3 - R_{p,0}^3 = \frac{3c_0 D V_m \bar{r}}{4RT} t \quad \text{Ec. A14}$$

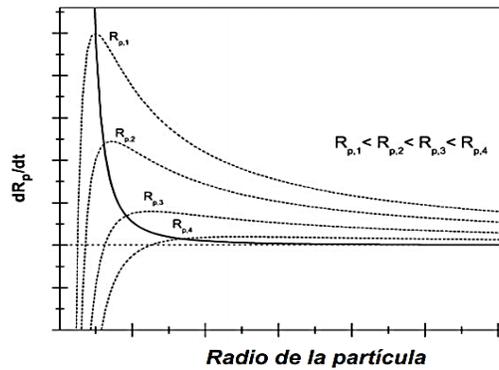


Figura A1. Velocidad de crecimiento en la maduración de Ostwald de partículas con radio arbitrario. La línea recta se refiere a la tasa máxima de crecimiento, cuando $R_p = 2\bar{R}_p$.

Este mecanismo de crecimiento es conocido como maduración de Ostwald, que ofrece una buena descripción del comportamiento de crecimiento de una amplia gama de nanopartículas. Un análisis exhaustivo de las ecuaciones fundamentales A11 y A12 conduce a una expresión general del tipo

$$\bar{R}_p^n - \bar{R}_{p,0}^n \propto t \quad \text{Ec. A15}$$

Donde n es un exponente que depende de las condiciones límite asumidas en el crecimiento. Para $n = 2$, se infiere que el crecimiento del grano es controlada por la difusión de los iones a lo largo de la nanopartícula. Para $n = 3$, el crecimiento se controla mediante la difusión del volumen de los iones vecinos y cuando $n = 4$, se deduce que el crecimiento es controlado por la cinética de disolución, si asumimos que el crecimiento en un sistema cerrado es regido por las nanopartículas de más rápido crecimiento.

A.1 Crecimientos de los núcleos

Otra parte importante de la síntesis de NPs es el crecimiento de los núcleos. El proceso de crecimiento de los núcleos involucra múltiples etapas, siendo las siguientes las principales:

- La generación de las especies de crecimiento.
- La difusión de dichas especies desde el seno de la disolución hasta la superficie en crecimiento.
- Su adsorción sobre la superficie en crecimiento.
- El crecimiento superficial a través de la incorporación irreversible de dichas especies sobre la superficie del sólido.

Estos pasos pueden agruparse en dos: la “difusión”, que supone el abastecimiento de la superficie en crecimiento y que incluye las etapas de generación, difusión y adsorción; y la incorporación de las especies de crecimiento adsorbidas sobre la superficie en la estructura sólida que se denomina “crecimiento”. Dependiendo de que el crecimiento esté limitado por uno u otro proceso, se obtiene una distribución de tamaños diferente.

A.2 Terminación del crecimiento.

En la síntesis de NPs, el tamaño puede ser controlado cinéticamente mediante la llamada terminación del crecimiento. Se trata de emplear moléculas orgánicas o diferentes iones que puedan unirse fuertemente a la superficie de la partícula en crecimiento y ocupar los sitios

disponibles, de manera que inhibe el crecimiento. Se han puesto de manifiesto que un incremento en la cantidad de moléculas decapantes, en relación al precursor de la especie de crecimiento produce un reducido tamaño de partícula. Por tanto, el tamaño de estas partículas puede controlarse convenientemente ajustando las concentraciones relativas de decapante y precursor.

Apéndice B. Resonancia del plasmón superficial

El mecanismo para la absorción de luz en pequeñas partículas metálicas se asocia con un fenómeno de excitación coherente y colectiva de los electrones “libres” en la banda de conducción, produciéndose una oscilación en fase que se conoce como resonancia del plasmón superficial (SPR). Los metales pueden ser considerados como un plasma confinado de iones positivos y electrones de conducción. En estado neutral, la nube de iones con carga positiva y la nube de electrones con carga negativa se traslapan entre si. Si la densidad de electrones en una región se incrementa estos mismos se repelen y tienden a regresar a su posición original de equilibrio, al momento que recuperan la posición de equilibrio, estos adquieren energía cinética en lugar de lograr su configuración de equilibrio, oscilando hacia atrás y hacia adelante. La oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción en metales en estado excitado, con la radiación electromagnética es conocida como plasmones.

Los plasmones dan origen a una fuerte banda de absorción en el rango visible del espectro electromagnético. El origen de esta banda conocida como banda de resonancia de plasmón, se atribuye a la resonancia entre las oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción y la radiación incidente. Para dar origen a la SPR, se requiere una frecuencia de plasmón, cuando el campo eléctrico interactúa con un metal, los electrones del metal oscilarán hacia atrás y hacia adelante a la frecuencia de fluctuación (Figura A2). Como resultado la luz será reflejada.

La energía de esta resonancia del plasmón superficial depende tanto de la densidad de electrones libres como del medio dieléctrico que rodea a la partícula, situándose en el rango de la luz visible para metales nobles.⁶⁴

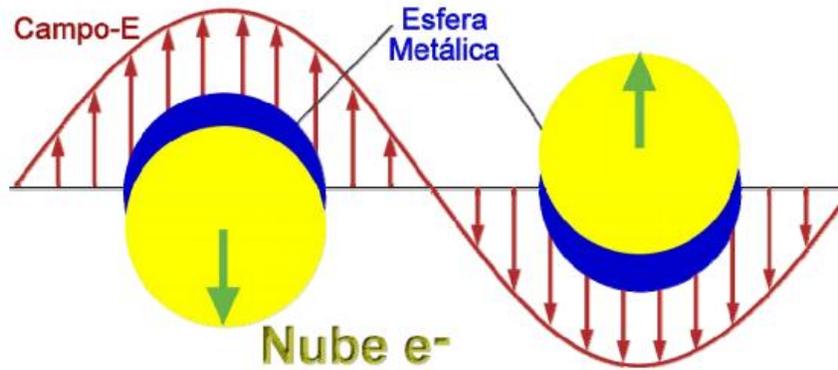


Figura A2. Oscilación colectiva de la nube de electrones al incidir un campo eléctrico sobre nanopartículas metálicas.

Apéndice C. Fundamento de la Barrera de Schottky de un semiconductor con un metal.

Las arquitecturas de un semiconductor-metal, presentan una barrera de Schottky en la interfaz, de modo que cuando un metal entra en contacto con un semiconductor, la carga fluye a través de la interfaz con el fin de alinear los niveles de Fermi, y las diferencias en la funciones de trabajo del metal y el semiconductor producen un campo eléctrico interfacial que penetra ambos materiales. El campo eléctrico se puede despreciar en el metal, debido a que la densidad de electrones es muy grande y la longitud de separación entre el metal y semiconductor es muy corta, formando una barrera de potencial entre el metal-semiconductor, por lo cual hay una excitación de electrones. Como resultado, el metal tunélea los electrones a la banda de conducción del semiconductor.^{65,66}

Apéndice D. Modelo de Tauc para calcular la brecha de energía para las NP_P de ZnO.

Una forma muy utilizada para determinar la banda prohibida o band gap de una película de un semiconductor, es utilizando la denominada relación de Tauc (Ec. D1), que se obtiene al suponer que la parte central en los bordes de las bandas de conducción y la de valencia es parabólica,⁶⁷ la cual está representada por:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec. D1}$$

donde A es una constante de proporcionalidad, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el band gap óptico.

Para determinar el band gap mediante este método, se gráfica $\sqrt{\alpha h\nu}$ vs $h\nu$, siendo el valor de la brecha de energía E_g , el punto de intersección de la parte lineal del gráfico obtenido con el eje de las energías del fotón incidente.⁶⁸

El coeficiente de absorción α está definido por la ley de Lambert-Beer y se relaciona con la absorbancia A del material de la forma $A = \log_{10} e^{-\alpha x}$, donde x es el espesor del material.

Apéndice E. Ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de grano.

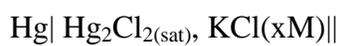
El fenómeno de la difracción de rayos X está basado fundamentalmente en la dispersión de éstos, la cual se debe a la repetición periódica que tienen los átomos dentro de la celda unitaria, de un material cristalino. La medición se realiza comúnmente mediante un difractómetro de rayos X, que proporciona un perfil de línea de difracción o patrón de difracción, que representa una huella del material analizado, del cual se extrae: la posición del pico en 2θ , su intensidad máxima, el ancho del pico, el área integral. Con tal información es, posible conocer la estructura cristalina del material, el tamaño de la celda unitaria, así como características microestructurales. Generalmente cuando no se cuenta con una estructura perfecta o ideal, el pico de difracción obtenido muestra un ensanchamiento y su forma puede ser asimétrica. La caracterización microestructural se basa en un análisis muy riguroso de las intensidades del pico, principalmente en el ensanchamiento por efectos de tamaño del grano y/o por la microtensión dentro del grano. Scherrer fue uno de los primeros en analizar estos efectos y encontró que particularmente, la forma del ancho del pico es una medida de la amplitud de un desplazamiento de los átomos con respecto a sus sitios de red regular. La conocida ecuación de Scherrer, explica el ensanchamiento del pico en términos de la divergencia del haz incidente. Una vez que los efectos del instrumento han sido excluidos (ancho instrumental, $CuK\beta$, etc.), el tamaño del cristal es fácil de calcular como una función del ancho medio del pico, la posición del pico y la longitud de onda.⁶⁹

$$D = \frac{0.9\lambda}{B(\cos\theta)}$$

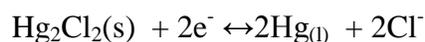
donde D es el tamaño del cristal, λ es 1.54 Å, y B es la altura media del pico observada (FWHM).

Apéndice F. Electrodo de Calomel

Los electrodos de referencia de Calomel se componen de mercurio en contacto con una disolución saturada de cloruro de mercurio(I) (Calomel) que contiene también una concentración conocida de cloruro de potasio. Las semiceldas de Calomel se pueden representar como sigue:



Donde x representa la concentración molar de KCl en la disolución. El potencial de electrodo para esta semicelda está determinado por la reacción.



y depende de la concentración x de cloruro. Por consiguiente, dicha concentración debe especificarse en la descripción del electrodo.⁹

Apéndice G. Lavado de material de vidrio.

El material de vidrio a utilizar en la experimentación se colocó dentro de un baño de base para eliminar toda presencia de orgánico (disolución saturada de NaOH en isopropanol) durante horas. Pasado el tiempo, el material se removió del baño, y se enjuagó con abundante agua, a continuación, se colocó el material de vidrio en un baño de HCl 6M durante 30 minutos, para eliminar trazas de metales que pudieran estar contenidos en el material de vidrio. Al concluir el tiempo, se enjuagó con abundante agua destilada, y finalmente se llevó a una estufa para ser secado.



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Bockris, J. O. M.; Y N, A. K., *Modern Electrochemistry* New York 2004; Vol. 2b, P 1540.
2. Güzeltürk, B.; Mutlugün, E.; Wang, X.; Pey, K. L.; Y Demir, H. V., Photovoltaic Nanopillar Radial Junction Diode Architecture Enhanced By Integrating Semiconductor Quantum Dot Nanocrystals As Light Harvesters. *Appl Phys Lett* 2010, 97-100.
3. Lee, M. K.; Y Tu, H. F., Au-Zno And Pt-Zno Films Prepared By Electrodeposition As Photocatalysts. *J Electrochem Soc* 2008, 12, D758 - D762.
4. Yamamoto, Y.; Aoyama, Y.; Shimizu, S.; Y Kano, J., Influence Of Titaniadispersivity On The Conversion Efficiency Of Dye-Sensitized Solar Cells. *Inter J Photoener* 2011, 2011, 7.
5. Unalan, H. E.; Wei, D.; Suzuki, K.; Dalal, S.; Hiralal, P.; Matsumoto, H.; Imaizumi, S.; Minagawa, M.; Tonioka, A.; Flewitt, A. J.; Milne, W. I.; Y Amaratunga, G. A. J., Photoelectrochemical Cell Using Dye Sensitized Zinc Oxide Nanowires Grown On Carbon Fibers. *Appl Phys Lett* 2008, 133116.
6. Leite, E. R., *Nanostructured For Materials Electrochemical Energy Production And Storage*. 2008; Vol. 1.
7. Muduli, S.; Game, O.; Dhas, V.; Y Vijayamohanan, K., Tio₂-Au Plasmonic Nanocomposite For Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell (Dssc) Performance. *J Solar Energy* 2012, 86, 1428-1434.
8. Montenegro-Martínez, D. N. Crecimiento Cristalino De Nano Y Microestructuras De Zno Mediante Pvd Y Mocvd. Doctoral, Universidad De Valencia, Valencia, 2013.
9. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Y Crouch, S. R., *Principios De Análisis Instrumental* 2007; P 1038.
10. Harris, D. C., *Análisis Químico Cuantitativo*. 3 Ed.; 2007.
11. Scholz, F., *Electroanalytical Methods*. 2nd Ed.; 2009.
12. Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Hormeño, S.; Penedo, M.; Y Luna, M., Zno Morphology Control By Pulsed Electrodeposition. *J Phys Chem C* 2012, 117, 1502-1508.
13. Callister, W. D., *Ciencia E Ingenieria De Los Materiales 1*. 1 Ed.; Barcelona. España, 1995; Vol. 1, P 453.

14. Fan, Z.; Ruebusch, D. J.; Rathore, A. A.; Kapadia, R.; Ergen, O.; Leu, P. W.; Y Javey, A., Challenges And Prospects Of Nanopillar-Based Solar Cells. *Nano Res* 2009, 2, 829- 843.
15. La-Plante, I. J.; Habas, S. E.; Yuhas, B. D.; Gargas, D. J.; Y Mokari, T., Interfacing Metal Nanoparticles With Semiconductor Nanowires. *Chem Mater* 2009, 21 (15), 3662–3667.
16. Waag, P. D. A. K. P. D. A., Mowpe Growth And Characterisation Of Zno Properties For Optoelectronic Applications. 2007; P 158.
17. Xu, L.; Guo, Y.; Liao, Q.; Zhang, J.; Y Xu, D., Morphological Control Of Zno Nanostructures By Electrodeposition. *J Phys Chem* 2005, 109, 13519-13522.
18. Waag, A. Mowpe Growth And Characterisation Of Zno Properties For Optoelectronic Applications. Universidad De Magdeburg, 2007.
19. Fan, Z.; Ruebusch, D. J.; Rathore, A. A.; Kapadia, R.; Y Ergen, O., Challenges And Prospects Of Nanopillar-Based Solar Cells. *Nano Res* 2009, 2, 829-843.
20. Wang, Z. L., Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties And Applications. *J Phys: Condens Matter* 2004, 16, R829–R858.
21. Yang, P.; Yan, H.; Mao, S.; Russo, R.; Johnson, J.; Saykally, R.; Morris, N.; Paham, J.; He, R.; Y Choi, H. J., Controlled Growth Of Zno Nanowires And Their Optical Properties *Adv Funct Mater* 2002, 12 (5), 323-331.
22. Liu, W. C.; Y Cai, W., One-Dimensional And Quasi-One-Dimensional Zno Nanostructures Prepared By Spray-Pyrolysis-Assisted Thermal Evaporation. *Appl Surf Sci* 2008, 254 (10), 3162–3166.
23. Thiyagarajan, P.; Ahn, H.-J.; Lee, J.-S.; Yoon, J.-C.; Y Jang, J.-H., Hierarchical Metal/Semiconductor Nanostructure For Efficient Water Splitting. *Small* 2013, 9 (13), 2341–2347.
24. (A) Rajbongshia, B. M.; Y Samdarshi, S. K., Zno And Co-Zno Nanorods Complementary Role Of Oxygen Vacancy In Photocatalytic Activity Of Under Uv And Visible Radiation Flux. *Mater Sc Eng B* 2012, 182, 21-28; (B) Fan, Z.; Razavi, H.; Do, J.-W.; Aimeemoriwaki; Y Ergen, O., Three-Dimensional Nanopillar-Array Photovoltaics On Low-Cost And Flexible Substrates. *Nature Materials* 2009, 8, 648-653.

25. Volk, J.; Nagata, T.; Erdélyi, R.; Bársony, I.; Y Tóth, A. L., Highly Uniform Epitaxial ZnO Nanorod Arrays For Nanopiezotronics. *Nanoscale Res Lett* 2009, 4, 699–704.
26. Zhang, K.; Konda, R.; Y Holloway, T., Synthesis And Characterization Of Composite Of Gold Nanoparticles Attached ZnO Nanorods. *Nanosensors, Biosensors, And Info-Tech Sensors And Systems 2010* 2010, Vol. 7646 76461p-1- 76461p-7.
27. Mañas, M. M.; Y Pleixats, R., Formation Of Carbon–Carbon Bonds Under Catalysis By Transition-Metal Nanoparticles. *J Chem Res* 2003, 36 638–643.
28. Wen, C.; Ishikawa, K.; Kishima, M.; Y Yamada, K., Effects Of Silver Particles On The Photovoltaic Properties Of Dye-Sensitized TiO₂ Thin Films. *Solar Ener Mater & Solar Cells* 2000, 64 (4), 339-351.
29. Xia, B.; He, F.; Y Li, L., Preparation Of Bimetallic Nanoparticles Using A Facile Green Synthesis Method And Their Application. *Langmuir* 2013, 29, 4901-4907.
30. Lohse, S. E.; Y Murphy, C. J., The Quest For Shape Control: A History Of Gold Nanorod Synthesis. *Chem Mater* 2013, 25, 1250–1261.
31. Wilcoxon, J., Optical Absorption Properties Of Dispersed Gold And Silver Alloy Nanoparticles. *J Phys Chem* 2009, 113, 2647–2656.
32. Sen, T.; Y Patra, A., Formation Of Self-Assembled Au Nanoparticles And The Study Of Their Optical Properties By Steady-State And Time-Resolved Spectroscopies. *J Phys Chem* 2009, 113, 13125–13132.
33. Chen, Z. H.; Tang, Y. B.; Liu, C. P.; Leung, Y. H.; Y Yuan, G. D., Vertically Aligned ZnO Nanorod Arrays Sensitized With Gold Nanoparticles For Schottky Barrier Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem.* 2009, 113, 13433–13437.
34. Biju Mani Rajbongshia, S. K. S. ZnO And Co-ZnO Nanorods—Complementary Role Of Oxygen Vacancy In Photocatalytic Activity Of Under Uv And Visible Radiation Flux 2013.
35. Sakurai, M.; Liu, K.; Ceolato, R.; Y Aono, M., Optical Properties Of ZnO Nanowires Decorated With Au Nanoparticles *J Key Eng Mater* 2013, 547 7-10.

36. Pu, Y. C.; Wang, G.; Chang, K. D.; Ling, Y.; Y Lin, Y. K., Au Nanostructure-Decorated TiO_2 Nanowires Exhibiting Photoactivity Across Entire Uv-Visible Region For Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Lett* 2013, *13*, 3817–3823.
37. (A) Radziuk, D.; Grigoriev, D.; Zhang, W.; Su, D.; Y Shchukin, D., Ultrasound-Assisted Fusion Of Preformed Gold Nanoparticles. *J Phys Chem* 2010, *114* (4), 1835–1843; (B) Kim, J.; Y Yong, K., A Facile, Coverage Controlled Deposition Of Au Nanoparticles On ZnO Nanorods By Sonochemical Reaction For Enhancement Of Photocatalytic Activity. *Nano Res* 2012, *14*:1033.
38. Tarwal, N. L.; Devanb, R. S.; Mab, Y. R.; Y Patil, R. S., Spray Deposited Localized Surface Plasmonic Au–ZnO Nanocomposites For Solar Cell Application. *Electrochim Acta* 2012 *72* 32–39.
39. Chen, Y.; Zeng, D.; Zhang, K.; Lu, A.; Y Wang, L., Au–ZnO Hybrid Nanoflowers, Nanomultipods And Nanopyramids: One-Pot Reaction Synthesis And Photocatalytic Properties. *J Nano Res* 2013, *6*, 874–881.
40. Wu, J.-J.; Y Tseng, C.-H., Photocatalytic Properties Of Nc-Au/ZnO Nanorod Composites. *Appl Catal* 2006, *66*, 51-57.
41. Radziuk, D.; Grigoriev, D.; Zhang, W.; Su, D.; Y Shchukin, D., Ultrasound-Assisted Fusion Of Preformed Gold Nanoparticles. *Phys. Chem.* 2009, *114*, 1835–1843.
42. García, J. G.; Esclapez, M. D.; Bonete, P.; Hernández, Y. V.; Garretón, L. G.; Y Sáez, V., Current Topics On Sonoelectrochemistry. *Ultrasonics* 2010, *50* 318–322.
43. Pradhan, A.; Jones, R. C.; Caruntu, D.; O’connor, C. J.; Y Tarr, M. A., Gold–Magnetite Nanocomposite Materials Formed Via Sonochemical Methods. *Ultrason Sonochem* 2008, *15*, 891–897.
44. (A) Yooa, J.; Kimb, J. H.; Leea, K.; Leea, S.; Y Kima, S., Dewetted Gold Nanoparticles On ZnO Nanorods For Three-Dimensionally Distributed Plasmonic Hot Spots. *Scripta Materials* 2013, *69* (9), 654–657; (B) Radziuk, D.; Shchukin, D.; Y Molhwald, H., Sonochemical Design Of Engineered Gold-Silver Nanoparticles. *J Phys Chem C* 2008, *112*, 2462-2468.
45. Su, C. H.; Wu, P. L.; Y Yeh, C. S., Sonochemical Synthesis Of Well-Dispersed Gold Nanoparticles At The Ice Temperature. *J Phys Chem* 2003, *107*, 14240-14243.

46. Okitsu, K.; Ashokkumar, M.; Y Grieser, F., Sonochemical Synthesis Of Gold Nanoparticles: Effects Of Ultrasound Frequency. *J Phys Chem* 2005, *109*, 20673-20675.
47. Okitsu, K.; Ashokkumar, M.; Y Grieser, F., Sonochemical Synthesis Of Gold Nanoparticles: Effects Of Ultrasound Frequency. *Phys. Chem* 2005, *109*, 20673-20675.
48. Goux, A.; Pauporté, T.; Chivot, J.; Y Lincot, D., Temperature Effects On Zno Electrodeposition. *Electrochimica Acta* 2004, *50*, 2239–2248.
49. J.Bard, A.; Y R.Faulkner, L., *Electrochemical Methods*. 2nd Ed.; 2001.
50. Xu, L.; Chen, Q.; Y Xu, D., Hierarchical Zno Nanostructures Obtained By Electrodeposition. *J Phys Chem* 2007, *111*, 11560-11565.
51. Yoshida, T.; Tochimoto, M.; Schlettwein, D.; Wöhrle, D.; Y Sugiura, T., Self-Assembly Of Zinc Oxide Thin Films Modified With Tetrasulfonated Metallophthalocyanines By One-Step Electrodeposition. *Chem Mater* 1999, *11*, 2657–2667.
52. Lee, M. K.; Y Tu, H. F., Optical Emissions Of Zn And Zno In Zn-Zno Structure Synthesized By Electrodeposition With Aqueous Solution Of Zinc Nitrate-6-Hydrate. *Crystal Growth & Desing* 2009, *8*, 1785–1788.
53. Zhao, X.; Wu, Y.; Y Hao, X., Electrodeposition Synthesis Of Au-Zno Hybrid Nanowires And Their Photocatalytic Properties. *Electrochimical Science* 2013, *8*, 3349 - 3356.
54. Guerguerian, G.; Elhordoy, F.; Pereyra, C. J.; Marotti, R. E.; Martín, F.; Y Leinen, D., Zno Nanorod/Cds Nanocrystal Core/Shell-Type Heterostructures For Sola Cell Applications. *Nanotech* 2011, *22* 9.
55. Okitsu, K.; Yue, A.; Tanabe, S.; Matsumoto, H.; Y Yobiko, Y., Formation Of Colloidal Gold Nanoparticles In An Ultrasonic Field: Control Of Rate Of Gold(Iii) Reduction And Size Of Formed Gold Particles. *Langmuir* 2001, *17*, 7717-7720.
56. Cruickshank, A. C.; Benoit, T.; Campo, R. D.; Schumann, S.; Jones, T. S.; Heutz, S.; Mclachlan, M. A.; Mccomb, D. W.; Riley, D. J.; Y Rayan, M. P., Electrodeposition Of Zno Nanostructures On Molecular Thin Films. *Chem Mater* 2011, *23* (17), 3863–3870.

57. Veirai, N. C. S.; Fernandes, E. G. R.; Queiroz, A. A. A. D.; Guimarães, F. E. G.; Y Zucolotto, V., Indium Tin Oxide Synthesized By A Low Cost Route As Segfet Ph Sensor. *Mat Res* 2013, *16* (5), 1156-1160.
58. Abramova, A. V.; Abramov, V. O.; Gedanken, A.; Perelshtein, I.; Y Bayazitov, V. M., An Ultrasonic Technology For Production Of Antibacterial Nanomaterials And Their Coating On Textiles. *Beilstein J Of Nanotec* 2014, *5*, 532–536.
59. Wei, M.; Famouri, L.; Carroll, L.; Lee, Y.; Y Famouri, P., Rapid And Efficient Sonochemical Formation Of Gold Nanoparticles Under Ambient Conditions Using Functional Alkoxysilane. *Ultrason Sonochem* 2013, *20*, 610-617.
60. Ji, X.; Song, X.; Li, J.; Y Bai, Y., Size Control Of Gold Nanocrystals In Citrate Reduction: The Third Role Of Citrate. *J Am Chem Soc* 2007, *129* (45), 13939–13948.
61. Jiménez, I. O.; Romero, F. M.; Bastús, N. G.; Y Puentes, V., Small Gold Nanoparticles Synthesized With Sodium Citrate And Heavy Water: Insights Into The Reaction Mechanism. *Phys Chem* 2010, *114* (4), 1800–1804.
62. Al-Harbi, E.; Aziz, M. A.; Oyama, M.; El-Naggar, A. M.; Alzayed, N.; Wojciechowski, A.; Y Kityk, I. V., Gold Nanoparticles Deposited On Fluorine-Doped Tin Oxide Substrates As Materials For Laser Operated Optoelectronic Devices. *J. Mater. Sci Mater In Electronics* 2013, *24* (7), 2422-2425.
63. Günter, S.; Y Corain, B., Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, And Reactivities. *Eur J Inorg Chem* 2003, *2003* (17), 3081-3098.
64. Zhang, S.; Ren, F.; Wu, W.; Zhou, J.; Y Sun, L., Size Effects Of Ag Nanoparticles On Plasmon-Induced Enhancement Of Photocatalysis Of Ag-A-Fe₂O₃nanocomposites. *Colloid And Interface Science* 2013, *6*.
65. Duan, B. K.; Zhang, J.; Y Bohn, P. W., Conductance-Based Chemical Sensing In Metallic Nanowires And Metal-Semiconductor Nanostructures. *J Anal Chem* 2012, *84*, 2–8.
66. Ramsurn, H.; Y Gupta, R. B., Nanotechnology In Solar And Biofuels. *Sustainable Chem. Eng.* 2013, *1*, 779–797.
67. Tauc, J.; Grigorovici, R.; Y Vancu, A., Optical Properties And Electronic Structure Of Amorphous Germanium. *Physic Stat Solid* 1966, *15* (2), 627–637.

68. Durán, A. A.; Camps, E.; Alarcon, L. E.; Landaverde, M. A. H.; Y Saldaña, J. M., Caracterización Estructural Y Óptica De Películas Delgadas De TiO_2 Tratadas En Un Plasma De Nitrógeno Producido Por Microondas Mediante Resonancia Ciclotrónica De Electrones (Ecr). *Revista Colombiana De Física* 2012, 44, 1-5.
69. Hernández, V. L. Desarrollo De Un Recubrimiento Resistente A La Corrosión-Erosión Para La Línea De Vapor De La Torre Atmosférica 10001 En La Planta Combinada Maya. Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Altamira Tamaulipas 2009.

PRESENTACION DE EVENTOS

PARTES DE ESTE TRABAJO SE HAN PRESENTADO EN LOS SIGUIENTES EVENTOS EN MODALIDAD POSTER:

A. Laura González Mendoza, Dr. Marco A. Camacho López , Dra. Lourdes I. Cabrera Lara. “Síntesis de Nanopartículas de oro por la vía sonoquímica”. Simposio Interno del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM, 20 y 21 de Febrero del 2014, Toluca, Estado de México.

A. Laura González Mendoza, Jorge Tiburcio Báez, Dra. Lourdes I. Cabrera Lara. “Síntesis de Nanopartículas de oro por la vía sonoquímica”. V Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales. 3 - 7 de Marzo 2014. Villahermosa, Tabasco.

A. Laura González Mendoza, Claudia A. Jauregui- Caballero, Marco A. Camacho López, Lourdes I. Cabrera Lara. “Sonosynthesis of Gold Nanoparticles.” EMN Summer Meeting. 9-12 de junio 2014. Cancún, Quintana Roo.