



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**SÍNTESIS DE NANOHILOS DE ZnO, SU APLICACIÓN EN PROCESOS
FOTOELECTROQUÍMICOS**

Judith Castillo Rodríguez

**Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en Química**

**Director de Tesis : Dr. Rodrigo del Río Quero
 Dr. Samuel A. Hevia**

Santiago, Septiembre 2020

A mis padres por estar siempre a mi lado sin importar nada. A mi hija porque sin saberlo me da unas fuerzas tremendas de enfrentarlo todo. A mi esposo por su complicidad y paciencia infinitas durante todo este trayecto. A Guilla que siempre está conmigo.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las personas que me han ayudado a llegar hasta aquí. A mi familia en especial, mis padres, mi hija y mi esposo por su apoyo incondicional en todo momento. Además, agradezco profundamente a mis tutores: Dr. Rodrigo del Río y Dr. Samuel Hevia por confiar en mi desde el inicio y dejarme crecer durante estos años. A todos los compañeros de laboratorio, oficina y cursos con los que he compartido este camino de una u otra manera. A todos mis profesores por su dedicación a enseñar. Finalmente agradezco a CONICYT por la Beca Doctoral Folio 21160394, al gobierno canadiense por la beca ELAP. Los proyectos Fondecyt 1191395, Fondecyt 1161614, FONDEQUIP EQM 150101, ANII FCE_1_2014_1_104739, a PEDECIBA-Física y CSIC-UDELAR Uruguay. Por último, expresar mi gratitud a: Centro UC en Nanotecnología y Materiales Avanzados (CIEN UC), Pontificia Universidad Católica de Chile, Universidad de la República, Universidad de Nottingham, y Universidad de Ryerson.

LISTA DE ABREVIATURAS

DSSC: Celdas Solares Sensibilizadas con colorantes

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía

LUMO: Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía

SC: Semiconductor

BC: Banda de Conducción

CE: Contraelectrodo

HER: Reacción de evolución de hidrógeno

OER: Reacción de evolución de oxígeno

BV: Banda de Valencia

NHs: Nanohilos

FTO: Electrodo de óxido de estaño dopado con flúor

Eg: *Band Gap*, brecha de energía

Zni: Defecto de Zinc en posición intersticial

Vo: Defecto de vacancia de oxígeno

NPs: Nanopartículas

ZnONHs: Nanohilos de ZnO

AgNPs: Nanopartículas de Ag

AuNPs: Nanopartículas de Oro

SILAR: Reacción iónica en capas sucesivas

UHV-XPS: Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X en ultra alto vacío

NAP-XPS: Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X en condiciones de presión cercana a ambiente.

DRX: Difracción de rayos X

DRS: Espectroscopia de reflectancia difusa

EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica.

VC: Voltametría Cíclica

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Fuentes de Energía Renovable.	1
1.2 Nanomateriales como Semiconductores Fotoactivos. Óxido de Zinc.	7
1.3 Síntesis Electroquímica de ZnO	9
1.4 Dopaje del ZnO	12
1.5 Modificación superficial del ZnO	14
1.6 Celdas solares sensibilizadas con colorantes utilizando ZnO	16
1.7 Hipótesis	19
1.8 Objetivo general	19
1.9 Objetivos específicos	20
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1 Materiales	21
2.2 Formación de la Capa Semilla	21
2.3 Síntesis de los nanohilos de ZnO (ZnONHs)	22
2.4 Modificación superficial de los nanohilos de ZnO con AgNPs mediante SILAR	22
2.5 Modificación de la capa semilla con AgNPs obtenido mediante SILAR	23
2.6 Modificación superficial de los ZnONHs con AgNPs mediante electrodeposición.	24
2.7 Modificación estructural por dopaje de los ZnONHs	24
2.8 Caracterización de los materiales obtenidos	25
2.9 Caracterización mediante espectroscopía de electrones fotoemitidos (UHV-XPS y NAP-XPS) de las muestras obtenidas	27

2.10 Preparación de nanopartículas de ZnO (ZnONPs) empleadas en la construcción de una celda solar.	29
2.11 Construcción de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC).	30
2.11.1 DSSCs con ZnONHs como material semiconductor.	31
2.11.2 DSSCs con ZnONPs como material semiconductor	33
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1 Síntesis y optimización de parámetros de síntesis de ZnONHs	36
3.1.1 Estudio del efecto del sustrato	38
3.1.1.1 Caracterización morfológica de los sustratos y de las capas semillas empleadas para la síntesis de los ZnONHs	38
3.1.1.2 Caracterización morfológica y estructural de los ZnO NHs crecidos sobre los sustratos seleccionados	42
3.1.1.3 Caracterización óptica de las estructuras 1D de ZnO crecidos sobre los sustratos seleccionados	50
3.1.2 Estudio del efecto de la carga	57
3.1.3 Caracterización mediante Espectroscopia Raman y UHV-XPS	60
3.1.3.1 Caracterización del efecto de tratamientos térmicos en vacío y en atmósfera de oxígeno de ZnONHs.	69
3.2 Estudio de la modificación superficial de los ZnONHs con AgNPs	78
3.2.1 Caracterización de los ZnONHs@AgNPs obtenidos mediante SILAR	79
3.2.2 Caracterización de los ZnONHs@AgNPs obtenidos mediante electrodeposición.	86
3.3 Incorporación de AgNPs en la capa semilla	91
3.4 Modificación estructural por dopaje de los ZnONHs	93

3.5 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los materiales obtenidos mediante modificación con AgNPs en la capa semilla y en la superficie de los NHs.	102
3.5.1 Caracterización fotoelectroquímica	110
3.6 Caracterización de ZnONHs y ZnONHs@AgNPs mediante NAP-XPS, hacia condiciones In Operando	113
3.6.1 Efecto de la dosificación de agua en la recámara del equipo NAP-XPS, sobre muestras de ZnONHs.	113
3.6.2. Experimento de humedad relativa en recámara de NAP-XPS para ZnONHs, y ZnONHs@AgNPs.	120
3.7 Construcción de celdas solares utilizando ZnONHs como fotoánodos, primeros ensayos.	125
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	131
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Composición del electrolito utilizado.	33
Tabla 3.1: Valores de RMS obtenidos mediante análisis de imágenes de AFM para los substratos empleados	41
Tabla 3.2: Diámetros de los Nanohilos de ZnO obtenidos empleando 1SL y 2SL	44
Tabla 3.3: Características (Diámetro, Longitud, y Relación de aspecto) principales del depósito obtenido	60
Tabla 3.4: Registro de las principales señales de la muestra caracterizada y de reportes de literatura para la determinación del Factor Auger modificado (α').	69
Tabla 3.5: Posición de los picos utilizados para el ajuste de las señales del O 1s durante el tratamiento térmico en vacío.	72
Tabla 3.6: Datos de proporciones atómicas de las señales de O1 (O^{2-}), O2 (OH^- y defectos), y Zn (señal de Zinc 2p _{3/2} total), obtenidos a partir de los espectros sin normalizar para el tratamiento térmico en vacío. Factores de sensibilidad de Scofield obtenidos del software SpecsProdigy Lab.	74
Tabla 3.7: Datos de proporciones atómicas de las señales de O1 (O^{2-}), O2 (OH^- y defectos), y Zn (señal de Zinc 2p _{3/2} total) obtenidos a partir de los espectros sin normalizar para el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. Factores de sensibilidad de Scofield obtenidos de software SpecsProdigy Lab.	76
Tabla 3.8: Posiciones de las trazas obtenidas en el ajuste de la señal O 1s para el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. O1 (O^{2-}), O2 (OH^- y defectos), y O3 (señal de moléculas adsorbidas con alto carácter adventicio).	77
Tabla 3.9: Evaluación del número de ciclos en la síntesis de AgNPs mediante SILAR sobre los ZnO NHs.	79

Tabla 3.10: Evaluación del tiempo de inmersión en la síntesis de AgNPs mediante SILAR sobre los ZnONHs.	82
Tabla 3.11: Evaluación de la relación de concentración y velocidades de inmersión y rotación en la síntesis de AgNPs mediante SILAR sobre los ZnO NHs	83
Tabla 3.12: Datos extraídos del difractograma de las muestras de ZnONHs y ZnONHs:Ag.	98
Tabla 3.13: Valores obtenidos del ajuste utilizando el circuito Randles	106
Tabla 3.14: Posiciones de las trazas obtenidas en el ajuste de la señal O1s para el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. O1 (O^{2-}), O2 (OH^- y defectos), y O3 (señal de moléculas adsorbidas con alto carácter adventicio).	123
Tabla 3.15: Comparación entre las celdas solares sensibilizadas con colorantes: utilizando TiO_2 y ZnO.	127
Tabla 3.16: Parámetros de las celdas solares construidas utilizando 1 mM y 5 mM de acetato de zinc.	127
Tabla 3.17: Parámetros de las celdas solares construidas utilizando ZnONPs.	129
Tabla 3.18: Parámetros de las celdas solares construidas utilizando tiempos de inmersión de 60 min y 120 min.	129

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1: Esquema de una celda solar construida con nanopartículas de ZnO y modificados con colorantes, procesos electroquímicos en la celda numerados.	2
Fig. 1.2: Esquema de fotoelectrodo para la generación de hidrógeno.	4
Fig. 1.3: Esquema de clasificación de nanomateriales de acuerdo a la dimensionalidad.	8
Fig. 1.4: Esquema general del crecimiento de la capa de semilla mediante <i>Spin Coating</i> .	12
Fig. 1.5: Estructura de algunos de los colorantes más utilizados en la literatura para la construcción de celdas solares utilizando ZnO. a) N719, b) N3.	17
Fig. 1.6: Esquema de colorante D- π -A utilizando ZnO como semiconductor.	18
Fig. 2.1: Esquema de síntesis de AgNPs mediante SILAR. Se representa un ciclo SILAR.	23
Fig. 2.2: Imágenes correspondientes al equipo NAP-XPS. Se observan en la imagen (A) cámara de medición con compuerta cerrada lista para llevar a cabo la medición; (B) cámara de NAP-XPS abierta mientras se lleva a cabo la introducción de la muestra en la recámara mediante las pinzas; (C) imagen de la punta del cono. (D) termocupla utilizada para control de temperatura, en la imagen se observa el reflejo del cono lo que indica que se ha alcanzado la distancia correcta para la medición.	29
Fig. 2.3: Esquema de la estructura del colorante del tipo D- π -A utilizado.	31
Fig. 2.4: Esquema general del montaje de la celda. Imagen extraída de la Tesis de Maestría en Química de Ben Fisher (Ryerson University).	32
Fig. 3.1: Esquema de síntesis de los ZnONHs. Etapas 1, 2 y 3: formación de la capa semilla. Etapa 4: electrodeposición de ZnO	36

sobre los electrodos de FTO ya sembrados con la capa semilla.

Fig. 3.2: Micrografías FE-SEM de depósito de ZnO sobre dos substratos de FTO de distinto origen. En ambos se siguió la misma metodología de síntesis. 38

Fig. 3.3: Micrografías FE-SEM de los substratos limpios empleados en la síntesis de las estructuras 1D de ZnO. (A) Micrografía de Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta, (D) Nippon. 39

Fig. 3.4: Micrografías FE-SEM de los substratos utilizados modificados con 2SL de ZnO (A) Micrografía de Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta, (D) Nippon. 40

Fig. 3.5: Imágenes de AFM obtenidas de los substratos limpios. A: Pilkington; B: Sigma Aldrich; C: Delta Tech; E: Nippon Sheet. 41

Fig. 3.6: Imágenes FE-SEM de los NHs de ZnO crecidos sobre electrodos (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet, y sin la formación previa de capa semilla. En el inset los correspondientes histogramas de frecuencia de los diámetros para cada caso. 42

Fig. 3.7: Imágenes FE-SEM de los NHs de ZnO crecidos sobre electrodos Pilkington (A y B), Sigma (C y D), Delta Tech (E y F) y Nippon Sheet (G y H) con 1 SL y 2 SL (Inset). Histogramas de frecuencia correspondiente para cada caso. 44

Fig. 3.8: Diámetro de los NHs respecto al número de capas semilla. 45

Fig. 3.9: Densidad de depósito de ZnO respecto al número de capas semilla. 46

Fig.3.10: Difractogramas obtenidos para los ZnO NHs crecidos sobre los cuatro substratos comerciales sin el uso de capa semilla (ZnO NHs 0SL). Línea roja: ZnO JCPDS 5-0664; Línea naranja: SnO₂ JCPDS 41-1445. 47

Fig.3.11: Difractogramas obtenidos para los ZnO NHs crecidos sobre los cuatro substratos comerciales con el uso de 2 capas semilla (ZnO NHs 2SL). Línea roja: ZnO JCPDS 5-0664; Línea naranja: SnO₂ JCPDS 41-1445 48

Fig. 3.12: Coeficiente de Textura correspondiente al plano (0002) para las estructuras de ZnO crecidas sobre los electrodos disponibles comercialmente, de acuerdo con el número de capas semillas de ZnO empleadas. Barra Blanca: 0SL; Barra gris clara: 1SL; Barra gris oscura: 2SL	49
Fig.3.13: Espectros de RD para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL y el FTO limpio. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.	51
Fig. 3.14: Espectros de Reflectancia Total para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL y el FTO limpio. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.	52
Fig. 3.15: Espectros de TT para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL y el FTO limpio. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.	53
Fig. 3.16: Espectros de TD para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL y el FTO limpio. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.	54
Fig. 3.17: Espectro de HT para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.	55
Fig.3.18: Valores de E_g (eV) de acuerdo con el diámetro de los nanomateriales obtenidos. Círculo negro: 0SL, Cuadrado rojo: 1SL, Rombo azul: 2SL.	57
Fig. 3.19: Micrográficas FE-SEM de electrodeósitos de ZnO obtenidos sobre el substrato Delta Tech 1SL de ZnO a distintas cargas -0.2 C (A), -0.5 C (B), -1C (C).	58
Fig. 3.20: Micrográficas vista superior y lateral (inserto) de ZnONHs crecidos sobre substratos Delta Tech 1 SL de ZnO a cargas variables -0.5 C (A), -1C (B), -1.5 C (C), y -2 (D).	59
Fig. 3.21: Espectro Raman de ZnONHs.	62
Fig.3.22: Espectro exploratorio de ZnONHs utilizando UHV-XPS. Se señalan con rectángulos las zonas interesantes para medición:	63

Zn 2p (rosa), Zn LMM (violeta), O 1s (rojo), C 1s (cian).

- Fig. 3.23:** Espectros de alta resolución de C 1s, A) data con fondo tipo Shirley, B) datos utilizados para el ajuste luego de la sustracción del fondo señalado en A y C) ajuste utilizando cinco picos con sus correspondientes valores de BE y asignaciones. 64
- Fig. 3.24:** A) Datos de O 1s sin tratamiento y con fondo tipo Shirley. B) Espectros de alta resolución para la señal de O 1s con las asignaciones correspondientes. 66
- Fig. 3.25:** A) Datos de Zn 2p sin tratamiento y con fondo tipo Shirley. B) Espectros de alta resolución para la señal de Zn 2p con las asignaciones correspondientes. 67
- Fig. 3.26:** A) Datos de Zn LMM sin tratamiento y con fondo tipo Shirley. B) Espectros de alta resolución para la señal de Zn LMM con los valores de BE y las asignaciones correspondientes. 68
- Fig. 3.27:** A) Señales del C 1s durante el tratamiento térmico sin corrección. B) Señales de C 1s inicial y final ajustadas y con error residual. 70
- Fig. 3.28:** (A) Señales del O 1s durante el tratamiento térmico sin corrección. (B) Señales de O 1s ajustadas y con error residual. 71
- Fig. 3.29:** Ventanas de Zn. A) Señales del Zn 2p y B) de Zn LMM durante el tratamiento térmico sin ajuste. 72
- Fig. 3.30:** Ajuste de las señales de (A) Zn 2p y (B) Zn LMM antes (inicial) y después (final) del tratamiento térmico en vacío. 73
- Fig. 3.31:** Ventanas de O 1s durante el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno en tres momentos del tratamiento térmico A) señales del O 1s sin ajuste y B) señales del O 1s ajustadas con tres trazas (O1, O2, y O3). 76
- Fig. 3.32:** Espectro de Zn 2p_{3/2} antes y después del tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. 78
- Fig. 3.33:** Micrográficas FE-SEM de muestras obtenidas por SILAR con número creciente de ciclos. (A) obtenidas por vista frontal, (B) imágenes con ángulo de inclinación de 35°. 81

- Fig. 3.34:** Micrografías de AgNPs sintetizadas sobre ZnONHs mediante método SILAR, empleando tiempos de inmersión de 1 s (A) y 30 s (B). Los respectivos histogramas de distribución de tamaño se muestran en C y D. 82
- Fig. 3.35:** Micrografías de AgNPs crecidas sobre ZnO NHs. (A) y (B) velocidad de inmersión de 150 mm/s y velocidad de rotación de 45 °C/s con relación molar 1:1 y 2:1 respectivamente. (C) y (D) velocidad de inmersión de 10 mm/s y velocidad de rotación de 20 °C/s con relación molar 1:1 y 2:1 respectivamente. Cada histograma se muestra a la derecha de las micrografías. 84
- Fig. 3.36:** Influencia sobre el diámetro y la dispersión en tamaño de los distintos parámetros de síntesis estudiados velocidades de inmersión y rotación, la relación molar y el diámetro de las partículas obtenidas. En la línea azul se especifica el error obtenido en cada caso. 85
- Fig. 3.37:** Micrografías de AgNPs sintetizadas sobre ZnONHs mediante método electroquímico de pulsos. (A) y (B) Detector de electrones secundarios. (C) Detector de electrones retrodispersados. (D) Análisis mediante EDS de la muestra. 87
- Fig.3.38:** Espectro exploratorio de ZnONHs@AgNPs utilizando UHV-XPS. Se señalan con rectángulos las zonas de medición: Zn 2p (rosa), Zn LMM (violeta), O 1s (rojo), C 1s (cian), Ag 3d (verde olivo). 88
- Fig. 3.39:** Espectros de alta resolución de las muestras de ZnONHs y ZnONHs@AgNPs. (A) Espectro de Ag 3d con ajuste de la señal. (B), (C), y (D) corresponden a las señales de O 1s, Zn 2p_{3/2}, y Zn LMM respectivamente, se comparan las muestras de ZnONHs y ZnONHs@AgNPs 90
- Fig.3.40:** Ajuste de la señal de alta resolución de O 1s para la muestra de ZnONHs@AgNPs. 91
- Fig. 3.41:** Micrografías FE-SEM (A) capa semilla de ZnO modificada con AgNPs obtenida mediante SILAR. (B) ZnONHs crecidos sobre capa semilla con AgNPs. 92
- Fig. 3.42:** EDS ZnONHs-Ag_{SL}. Inset corresponde al área 93

seleccionada para la medición del EDS.

Fig. 3.43: (A) imagen de AgNPs sintetizada mediante adición de complejo. (B) y (C) Imagen de AgNPs obtenida con detector de electrones retrodispersados y secundarios respectivamente. (D) Espectro de EDS obtenido, en la tabla se recoge la cuantificación. 94

Fig. 3.44: Espectro UV-Vis de una muestra de ZnONHs (negro) y la muestra obtenida mediante la adición de complejo de $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ al medio de reacción. 95

Fig. 3.45: imagen FE-SEM de los materiales obtenidos mediante la aplicación de voltametría cíclica en la síntesis de los ZnONHs en presencia de iones Ag^+ . 96

Fig. 3.46: difractogramas de ZnONHs y ZnONHs:Ag. Se muestran las señales correspondientes a los JCPDS de cada material. 97

Fig. 3.47: Espectros de alta resolución de las muestras de ZnONHs y ZnONHs:AgNPs. (A) Espectro de Ag 3d comparación entre NE y GE. (B), (C), y (D) corresponden a las señales de O 1s, Zn 2p_{3/2}, y Zn LMM respectivamente, en estos casos se comparan las muestras de ZnONHs y ZnONHs@AgNPs 99

Fig.3.48: Espectros de alta resolución de Ag 3d en la muestra ZnONHs:AgNPs. Ajuste de las señales presentes. 101

Fig. 3.49: Espectro de alta resolución de O 1s en la muestra ZnONHs:AgNPs. Ajuste de las señales. 101

Fig. 3.50: Voltamogramas de los sistemas ZnONHs-Ag_{SL} (A), ZnONHs@AgNPs (B). En cada caso se incluyó el voltamograma de ZnONHs sin modificación con AgNPs. 103

Fig. 3.51: Diagramas de Nyquist de los sistemas caracterizados. Cuadrados negros: ZnONHs, Círculos verdes: ZnONHs@AgNPs, Triangulos azules: ZnONHs-Ag_{SL} La línea rora en los gráficos corresponde al circuito Randles. 105

Fig. 3.52: Diagramas de Bode de los sistemas caracterizados. Cuadrados negros: ZnONHs, Círculos verdes: ZnONHs@AgNPs, Triangulos azules: ZnONHs-Ag_{SL} La línea rora en los gráficos corresponde al circuito Randles 107

Fig.3.53: Diagrama de Mott-Schottky de los sistemas estudiados. Se señala en el gráfico el potencial de banda plana y el número de portadores de carga.	109
Fig.3.54: Diagrama de bandas de ZnONHs.	110
Fig.3.55: Densidad de fotocorriente de los sistemas de ZnONHs (A) y ZnONHs-Ag _{SL} (B),. En todos los casos, la línea negra corresponde a la voltametría lineal en la oscuridad, mientras que la línea roja corresponde al sistema bajo iluminación empleando una fuente de 1.5 AM.	111
Fig. 3.56: Densidad de fotocorriente de los sistemas de ZnONHs@AgNPs SILAR para 6 y 10 ciclos. En todos los casos, la línea negra corresponde a la voltametría lineal en la oscuridad, mientras que la línea roja corresponde al sistema bajo iluminación empleando una fuente de 1.5 AM.	112
Fig.3.57: Espectros de O 1s (A) y Zn 2p _{3/2} (B) durante la dosificación de agua y la irradiación con simulador solar. Se debe recordar que los espectros no se encuentran corregidos por carga.	113
Fig.3.58: Espectros de O 1s (A) y Zn 2p _{3/2} (B) durante la dosificación de agua y la irradiación con simulador solar.	115
Fig. 3.59: Evaluación del agua quimisorbida sobre la superficie de los ZnONHs. Espectro de O 1s durante la dosificación de 2 mbar de agua y la irradiación con simulador solar	116
Fig. 3.60: Determinación de la temperatura alcanzada por la muestra al ser irradiada por el simulador solar. Espectro de O 1s durante la dosificación de 2mbar de agua y la irradiación con simulador solar.	117
Fig. 3.61: Espectro de O 1s durante la dosificación de 2 mbar de agua y la irradiación con simulador solar con control de temperatura.	119
Fig.3.62: Evaluación de la emisión normal y como <i>grazing emission</i> en la señal de O 1s.	120
Fig. 3.63: Espectro de alta resolución O 1s para la muestra de ZnONHs bajo 10-4% de humedad relativa con y sin el empleo del	122

simulador solar.

Fig. 3.64: Espectro de alta resolución de O 1s y Ag 3d utilizando 10-4 % RH con y sin simulador solar. (C), y (D) corresponden a los ajustes de las señales de O 1s sin y con simulador solar respectivamente 123

Fig.3.65: Esquema del dispositivo construido empleando ZnONHs como fotoánodo. 126

Fig. 3.66: Micrografía de los ZnONHs sintetizados utilizando 1 mM de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A) y 5 mM (B). 128

RESUMEN

En la actualidad uno de los principales retos que presenta la sociedad es el desarrollo de vías alternativas de generación de energía. Dos de las alternativas más exploradas en la utilización de fuentes renovables de energía, son la construcción de celdas solares sensibilizadas con colorantes y la generación de hidrógeno a través de los procesos de fotoelectrólisis del agua. Esta tesis doctoral se centra en la obtención de nanohilos de ZnO (ZnONHs), ZnONHs modificados, su completa caracterización y la evaluación de sus propiedades fotoelectroquímicas, específicamente para la generación de hidrógeno mediante *water splitting* y la construcción de celdas solares sensibilizadas con colorantes.

Para la obtención de los depósitos de ZnONHs sobre FTO, se utilizó la reducción catódica precedida por la formación de una capa semilla en la superficie del electrodo mediante *Spin-Coating*. La modificación estructural mediante el dopaje con plata de los nanohilos se hizo mediante la utilización de voltametría cíclica en presencia de AgNO_3 con una ventana de potencial entre 0.5 a -1 V a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Por otra parte, la modificación superficial de los ZnONHs utilizando nanopartículas de plata (AgNPs) se llevó a cabo mediante cuatro métodos diferentes: SILAR, fotodepósito, depósito electroquímico y por último electroforesis de AgNPs previamente formadas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados morfológica, estructural, óptica y superficialmente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), Reflectancia Difusa (DRS) y Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). Mediante la caracterización electroquímica se obtuvo un potencial de banda plana de 0.4 V y N_D de $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Se obtuvo una eficiencia de 0.02% en la construcción de las celdas solares sensibilizadas con colorantes.

ABSTRACT

Nowadays, one of the main challenges for society is the development of alternatives in the generation of energy. Two of the most exploited alternatives regarding renewable energy sources are the construction of dye sensitized solar cells (DSSC) and hydrogen generation through photoelectrolysis of water or water splitting as it is known.

Hence, the herein Ph.D. thesis deals with the synthesis of ZnO nanowires (ZnONWs), pure and modified as well as their complete characterization and the evaluation of their photoelectrochemical properties, specifically for the generation of hydrogen through water splitting and the construction of solar cells.

For the construction of ZnONWs onto glass electrodes, specifically Fluorine Tin Oxide (FTO), it was used as a cathodic reduction with a previous seed layer formation through Spin-Coating. The structural modification of the NWs through a doping process was done using cyclic voltammetry in the presence of AgNO_3 and a potential window from 0.5 V to -1 V, using a scan rate of 20 mV/s. The superficial modification of the NWs was done using AgNPs obtained from four different methods: SILAR, photodeposition, electrochemical deposition, and lastly using electrophoresis of AgNPs previously formed. The materials were characterized morphologically, structurally, optically, and superficially through SEM, XRD, DRS, and XPS, respectively. Through electrochemical characterization a flat band potential of 0.4 V and N_D of $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ were obtained. An efficiency of 0.02% was obtained for the DSSC constructed with the ZnONWs.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Fuentes De Energía Renovable

En la era moderna, las consecuencias de las décadas de empleo de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica se hacen cada vez más marcadas. Es por esto que la búsqueda de nuevas fuentes renovables de energía es un aspecto principal en el futuro de la raza humana. Es así como las investigaciones de una u otra forma se centran en equilibrar el trilema de: seguridad energética, igualdad energética y sostenibilidad medioambiental [1]. Dentro de las tecnologías alternativas más promisorias se encuentran las celdas solares en todas sus variedades y la producción de dihidrógeno mediante energía fotoelectroquímica [2]. En la Figura 1.1 se observa el esquema general de funcionamiento de un grupo de celdas solares denominadas celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC de sus siglas en inglés) y los procesos que se llevan a cabo en su interior. Las DSSC son consideradas como celdas de tercera generación y fueron desarrolladas como principal alternativa a las celdas solares de Si, debido a su mayor simplicidad en cuanto fabricación. En este caso, el TiO_2 es el semiconductor más estudiado como electrodo de trabajo para las DSSCs, siendo el ZnO una alternativa viable [3]. Sin embargo, existen dos aspectos que deben ser tratados para el empleo exitoso del ZnO: i) la mayor tasa de recombinación y ii) la falta de estabilidad. Es por esto que en la actualidad varios grupos dirigen sus esfuerzo en esta área, mediante distintas combinaciones para lograr el aumento de la eficiencia explorando el empleo de ZnO [4–6]. En general, el primer proceso que ocurre es la fotoexcitación del colorante, que corresponde a la Ecuación 1.1. Una vez excitado el electrón desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO de inglés: High Occupied Molecular Orbital) al orbital desocupado de menor energía (LUMO de inglés: Lower Unoccupied Molecular Orbital), se producirá una competencia entre la

relajación (del LUMO al HOMO) y la inyección hacia el semiconductor (SC), específicamente a la banda de conducción (BC) (Ecuación 1.2). Una vez que el electrón se encuentre en la BC, existen tres caminos posibles: transporte electrónico hacia el SC, recombinación desde el SC hacia el HOMO o hacia la especie correspondiente del electrolito. De todos estos, únicamente el transporte electrónico permite que el electrón que llega al semiconductor entre en la estructura de bandas del ZnO y pase entonces a la reacción en el contraelectrodo, usualmente un electrodo de vidrio conductor recubierto con Pt.

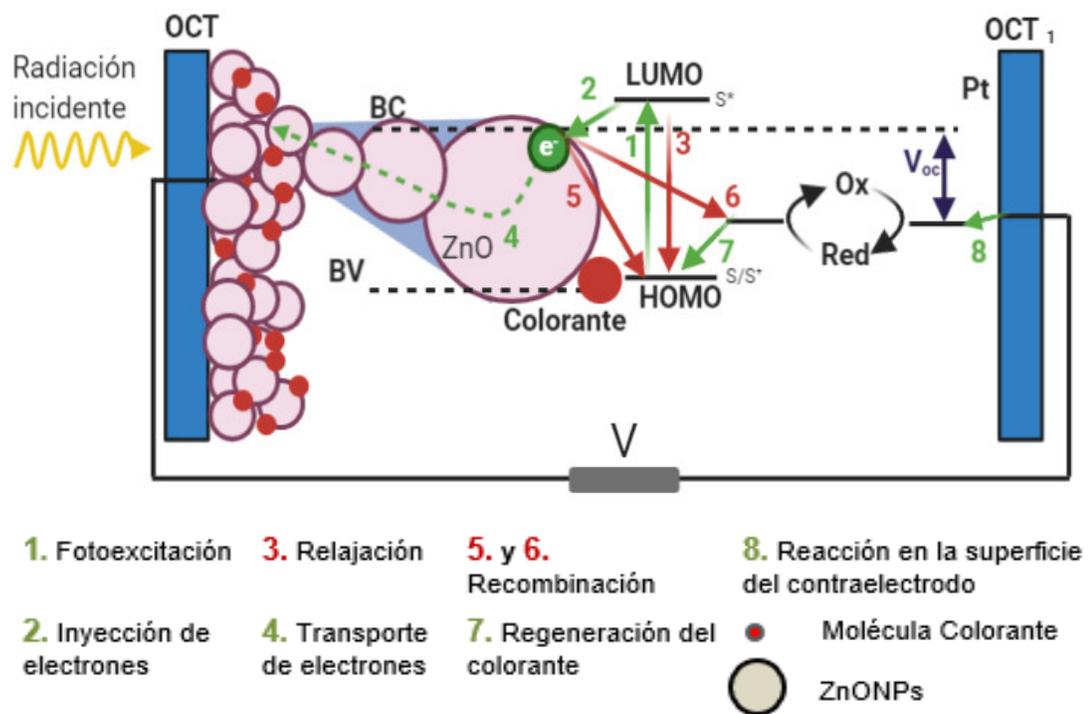


Fig. 1.1: Esquema de una celda solar construida con nanopartículas de ZnO y modificados con colorantes, procesos electroquímicos en la celda numerados [3].

Paralelamente se produce la regeneración del colorante producto de la reacción redox con el electrolito (Ecuación 1.3).



$S^* \rightarrow S^+ + e^-$ (BC)	(Inyección del electrón a la BC del SC)	Ec. 1.2
$S^+ + e^-$ (electrolito) \rightarrow S	(Regeneración del colorante)	Ec. 1.3
$Ox + e^-$ (CE) \rightarrow Red	(Reducción de la especie oxidada en la superficie del CE)	Ec. 1.4
e^- (BC) + $S^+ \rightarrow$ S	(Recombinación para oxidar el colorante)	Ec. 1.5
e^- (BC) + Ox \rightarrow Red	(Recombinación del electrolito)	Ec. 1.6

Mientras, en la superficie del Contraelectrodo (CE) se produce la regeneración de la forma reducida del par redox que se representa en la Ecuación 1.4. Por último, se representan los procesos de recombinación más importantes en este tipo de dispositivos. La recombinación por el paso electrónico ya sea desde la BC del SC al colorante para oxidarlo (Ecuación 1.5) o al electrolito, (Ecuación 1.6). En las ecuaciones antes descritas, S, S* y S+ corresponden a la molécula de colorante en el estado base, en el estado excitado y en el estado oxidado respectivamente. Por su parte, Ox y Red representan las especies oxidadas, y reducidas del par redox en el electrolito [3].

El otro método que se mencionó anteriormente (fotoelectrólisis del agua), es una solución atractiva que permite la obtención de combustibles químicos a partir de la conversión de energía solar. La formación de H₂ y O₂ a partir de H₂O mediante el uso directo de la radiación solar es un método ideal y renovable, que integra la colección de energía y la fotoelectrólisis del agua en un mismo fotelectrodo. En general se basa en una juntura SC/ líquido donde los portadores de carga minoritarios, generados a partir de la absorción de radiación solar, son guiados hacia la juntura, por la diferencia de potencial que se crea y allí se lleva a cabo la reacción redox de interés [7] (formación de H₂ o de O₂, dependiendo del tipo de fotelectrodo). Para los dispositivos siempre

se debe buscar que el material a utilizar sea barato, abundante, y con una síntesis fácilmente escalable [7]. En este sentido, el empleo de ZnO como material en la construcción de fotoelectrodos para la generación de hidrógeno es estudiado a nivel mundial por diversos grupos [8–10]. Varias desventajas deben ser vencidas como la posible descomposición de la superficie en condiciones de acidez, o de basicidad dado por el carácter anfotérico del ZnO [11]. En general, el funcionamiento de este tipo de dispositivos puede comprenderse mejor observando la Figura 1.2, donde se muestra el diagrama general para la reacción de evolución de hidrógeno (HER), específicamente asistida por luz. En este ámbito desde los primeros resultados obtenidos por Fujishima y Honda en 1972 acerca de la fotoelectrólisis del agua sobre electrodos de TiO_2 [12], el desarrollo de sistemas fotoelectroquímicos se convirtió en un área de investigación muy activa [13, 14]. La electrólisis del agua para formar hidrógeno y oxígeno empleando la luz solar, es un método renovable de producción de hidrógeno que integra la colección de energía solar y la electrólisis del agua en un solo fotoelectrodo [7].

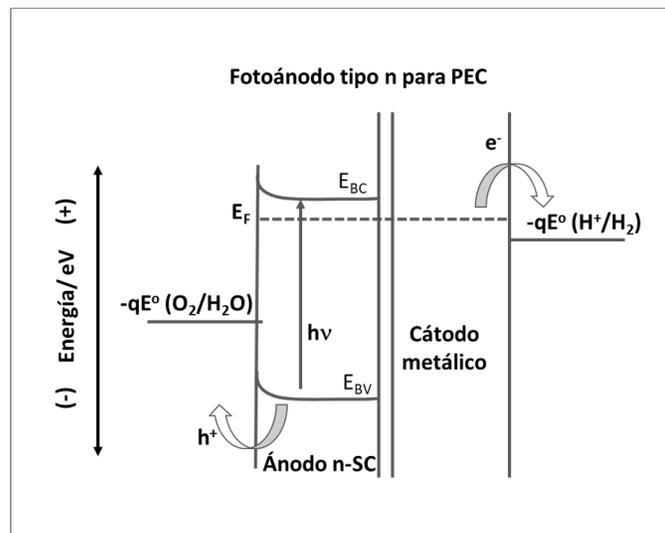
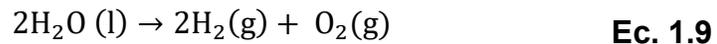
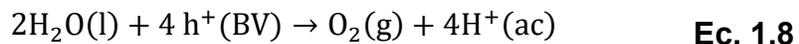
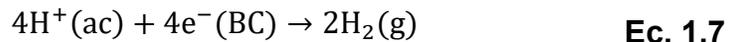


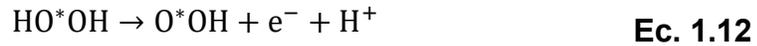
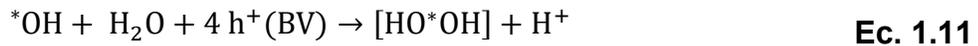
Fig. 1.2: Esquema de fotoelectrodo para la generación de hidrógeno [15].

En estos casos, al iluminar la celda se crean pares electrón-hueco, migrando cada elemento del par de manera distinta: los electrones pasan a la BC,

mientras que los huecos se quedan en la BV. Dependiendo del tipo de SC con el que se trabaje (tipo n o tipo p), se producirá la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) o la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) sobre la superficie del fotoelectrodo. En la Figura 1.2 se observa el caso de SC tipo n, con el usual doblaje de bandas donde los electrones, en la BC, al poseer carga negativa, se estabilizan a menores energías. Lo anterior provoca que estos electrones al llegar al contacto óhmico luego de atravesar el SC, pasen a través del circuito hasta que alcanzan el contraelectrodo, donde reducen a la especie oxidada. De este modo se cierra el circuito. Por su parte, los huecos generados en la BV se estabilizan a mayores energías, siendo los responsables de llevar a cabo la oxidación del disolvente (agua) y la consecuente evolución de oxígeno. En la literatura se propone el siguiente mecanismo en medio ácido para este proceso (Ecuaciones 1.7-1.9).



De esta manera a la reacción anódica (Ecuación 1.8) corresponde al paso determinante de la reacción, dado que requiere de cuatro electrones para llevarse a cabo (con la consecuente formación de un enlace σ y π) [13]. De forma específica en el caso de la reacción de evolución de oxígeno sobre óxidos, tanto en condiciones ácidas como básicas, el mecanismo se reporta según las siguientes ecuaciones. El primer paso de este mecanismo en medio ácido corresponde a la descarga inicial del agua (en medio ácido) o de hidróxido (en medio básico) para oxidar la superficie activa (se señala con un asterisco en la Ecuación 1.10).



El resultado de dicha reacción es un intermediario inestable que en las Ecuaciones 1.10 y 1.11 se designa con corchetes. Luego dicho intermediario se estabiliza (Ecuación 1.11) y la superficie se oxida más profundamente (Ecuación 1.12). Finalmente, el oxígeno se libera desde dos sitios altamente oxidados (Ecuación 1.13). Este mecanismo no hace distinción entre los intermediarios de oxígeno que provienen de la superficie del óxido o de las especies del agua. De hecho, se ha reportado la participación de los iones óxido provenientes de la red cristalina del óxido SC en el proceso de oxidación mediante experimentos de etiquetado isotopológico [15].

En general, la eficiencia de la operación en los sistemas fotoelectroquímicos depende fuertemente de las propiedades de los materiales que componen al sistema, tanto físicas como electroquímicas. Es por esto que la investigación en el campo de la fotoelectroquímica ha recibido un gran impulso gracias al desarrollo de materiales capaces de absorber la radiación solar y que puedan soportar una operación prolongada y con alta eficiencia en la conversión de energía. Es en este ámbito que los nanomateriales abren un amplio camino debido a sus aplicaciones en la protección de las superficies y estabilización de juntas, entre otras. Además, las disímiles geometrías que pueden ser obtenidas permiten tener mejoras en el transporte de portadores de carga, entre otras características.

1.2 Nanomateriales como Semiconductores Fotoactivos. Óxido de Zinc.

Como se comentó antes, el empleo de materiales semiconductores nanométricos en dispositivos fotoelectroquímicos ha logrado estimular la investigación en la conversión de energía solar. Una de las principales ventajas de esta estrategia es debido a la estructura de bandas de estos SC, la que permite la absorción de radiación solar, así como mayor tiempo de vida de portadores de carga mayoritarios, y cambios en la densidad de estados.

En la literatura se recogen varias formas de clasificación de los nanomateriales. Dentro de estas se consideran cinco factores importantes: la dimensionalidad, morfología, composición, uniformidad y aglomeración [16]. En esta tesis se utilizará principalmente la clasificación por dimensionalidad, siendo la más usual en la literatura para los materiales desarrollados en el presente trabajo. En cuanto a esto existen dos criterios, en ambos se consideran las dimensiones que se encuentran en la escala nanométrica, pero desde puntos de vista opuestos. Uno de ellos plantea que cuando todas las dimensiones externas de un material se encuentran en la escala nanométrica o nanoescala (1-100 nm), el materia se considera como cero-dimensional (0D). En este grupo se encuentran los puntos cuánticos y nanopartículas. Así mismo, cuando se tienen dos dimensiones externas en la escala nanométrica y una tercera que usualmente se encuentra en la microescala los materiales se denominan uni-dimensionales (1D). En esta clasificación, se encuentran las nanofibras, nanotubos, nanohilos, nanovarillas, entre otros. Por otro lado, los materiales que presentan solo una dimensión en la nanoescala se denominan 2D y son, por ejemplo, nanoplatos, films, y nanorecubrimientos.

Finalmente, la segunda clasificación según la dimensionalidad corresponde a la categoría de nanomateriales 3D, en este caso no tienen ninguna dimensión externa en la nanoescala, sino que presentan características internas en la nanoescala. Tal es el caso por ejemplo de nanocompositos, que corresponden a materiales sólidos donde existen múltiples fases y que al menos una de ellas

presenta una dimensión externa en la nanoescala. En esta clasificación se encuentran por ejemplo: la mezcla de alguna matriz (tipo polímero, cerámicas o metales) con algún nanorelleno o *nanofiller* (materiales 0D, 1D, y 2D). Finalmente, esta clasificación recoge a los materiales nanoestructurados, que pueden ser estructuras nanoporosas, recubrimientos con nanosalientes entre otros [17]. La Figura 1.3 resume de manera gráfica la clasificación descrita anteriormente.

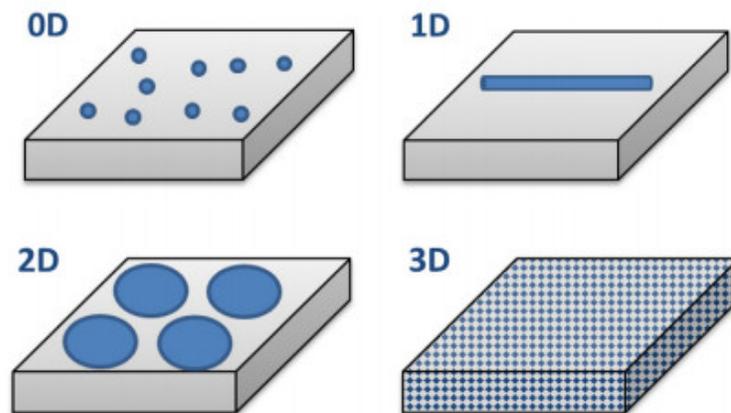


Fig. 1.3: Esquema de clasificación de nanomateriales de acuerdo a la dimensionalidad [17].

En cuanto a la naturaleza de los nanomateriales, en la actualidad se han investigado numerosos óxidos de semiconductores como fotoánodos para la fotoelectrólisis del agua. Entre ellos el TiO_2 , WO_3 , el Fe_2O_3 y el ZnO , han recibido especial atención. De la misma manera, en la construcción de celdas solares sensibilizadas se reporta el empleo del ZnO como sustituyente del TiO_2 , debido principalmente a su mayor movilidad electrónica [18].

En la actualidad la especial atención en la obtención del ZnO se debe a que pueden emplearse rutas de síntesis y con alto rendimientos, una fácil modulación de la relación estructura/propiedad, así como una elevada funcionalidad en la construcción de dispositivos. Así mismo, presenta propiedades eléctricas y térmicas que lo hacen interesante en su aplicación a

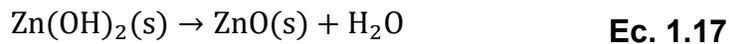
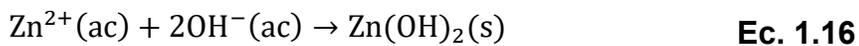
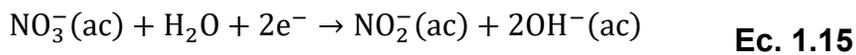
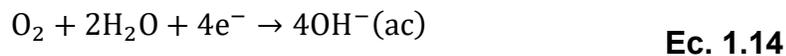
dispositivos fotovoltaicos [19] (cuando existen interfases SC-SC o SC-Metal) y fotoelectrovoltáicos (cuando se trata de interfases SC-electrolito) [11], siendo esta última la que se estudiará en esta tesis tanto para la construcción de la DSSC como para la generación de hidrógeno. Sin embargo, es importante destacar que, como la mayoría de los SC tipo n, el ZnO carece de una elevada fotoestabilidad. En general, los huecos producidos al iluminar el SC con radiación de energía igual o mayor que la correspondiente al gap, pueden producir tanto la descomposición del material como la oxidación del electrolito. La estabilidad de los fotoelectrodos (sean tipo n o tipo p) está controlada tanto termodinámica como cinéticamente. Sin embargo, como el aspecto cinético es influenciado por las características superficiales, estructura y propiedades químicas, es complicado predecir cuál será el proceso dominante bajo las condiciones de trabajo. En este ámbito se trabaja en el estudio de los mecanismo de separación de cargas que permitan disminuir la recombinación y la fotodegradación del ZnO [18].

1.3 Síntesis Electroquímica de ZnO

Dentro de los métodos de síntesis del óxido de zinc, se reportan en la literatura los métodos de fase gaseosa, como el proceso de Depósitos de Capas Atómicas (ALD) [20, 21], y la Deposición Química de Vapor Metal-Orgánico (MOCVD) [22–24], entre otros. Si bien con el empleo de estos métodos se obtienen materiales cristalinos y de alta pureza, los precios de producción son elevados debido a las altas temperaturas que se alcanzan y a las costosas sales precursoras, además de que los rendimientos son bajos y debe existir un tratamiento de los contaminantes gaseosos que se generan. Por otra parte, los métodos en disolución, como la síntesis electroquímica, permiten obtener una mayor cantidad del material y además son métodos de producción de menor costo.

La síntesis electroquímica se basa en la reducción u oxidación local de sales

precursoras, que sean solubles en el disolvente escogido para la formación del depósito. Durante el proceso se forman especies insolubles que precipitan sobre el electrodo, dando lugar al producto deseado [25]. En el caso del ZnO, puede ser depositado a partir de sales de zinc y oxidantes como nitrato, dióxígeno o peróxido de hidrógeno. En las ecuaciones siguientes se muestra un posible mecanismo reportado para la síntesis de ZnO. En estos casos la corriente catódica aplicada reduce tanto al dióxígeno disuelto como al nitrato, como se observa en las Ecuaciones



Como método, se reporta en la literatura la síntesis mediante la reducción catódica, que se centra en la formación de iones hidroxilo. Estos iones reaccionan con los iones Zn^{2+} y se produce la consecuente precipitación del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que en pasos subsiguientes se deshidrata [25]. Estudios de optimización de las condiciones de síntesis en disoluciones indican que la temperatura más apropiada es de 70°C , pues es donde se logra la formación de núcleos desde los primeros segundos. Respecto a los potenciales de reducción empleados para la síntesis electroquímica, se reportan valores entre -0.7 V y un valor límite de -1.15 V vs SCE, que está dado por la formación de Zn metálico. En cuanto a los sustratos utilizados en la síntesis se ha reportado por diversos autores la activación previa de los electrodos. Para ello, se emplean disoluciones de ácido nítrico o una preelectrólisis de la disolución saturada de O_2 [25, 26]. Mediante la síntesis electroquímica se han obtenido diversas morfologías de los materiales de ZnO como, nanoflores, nanoplatos,

y nanohilos (NHs) o nanovarillas (NVs) [27–32]. Para clasificar a estos últimos se debe considerar la relación de aspecto (largo/diámetro), si es menor que 5, los nanomateriales se denominan nanovarillas y si son mayores, son nanohilos. Respecto a la clasificación por geometría, se ha comprobado que los mejores candidatos en aplicaciones fotovoltaicas son las estructuras 1D debido a la baja reflectividad de su superficie que permite una mayor colección de la luz. Además, se deben considerar como características deseables la elevada área superficial y la geometría longitudinal que facilitan la separación de cargas y el rápido transporte electrónico a lo largo de la estructura cristalina. Estas características conducen a una mayor eficiencia en la colección de fotones [28, 33].

Uno de los aspectos más complicados en la síntesis de las NVs es lograr una orientación perpendicular respecto a la superficie, que asegure un alto grado de recubrimiento de la superficie del sustrato. Para esto, la alternativa más efectiva es la formación de una capa semilla, previa al crecimiento de las NVs o NHs. Además, reportes en la literatura indican que la composición de dicha capa semilla es también un factor a considerar para lograr un recubrimiento óptimo [34]. Típicamente, la capa semilla ha sido empleada como parte del método hidrotermal [34–36], donde, se crea la capa semilla previa a la inmersión de la superficie en la disolución de crecimiento. Sin embargo, este proceso no es exclusivo de este método, pues también se ha empleado como etapa previa a la obtención de electrodepositos [28]. Entre los métodos más empleados para el sembrado de este tipo de capas, deben mencionarse el ALD [35, 36] y el *Spin Coating* [37, 38]. Este último es el más viable en condiciones normales de laboratorio debido a su bajo costo y relativa simpleza operativa. En general, como se observa en la Figura 1.4, mediante *Spin Coating* se deposita un volumen pequeño de la disolución sobre la superficie que se desea sembrar, empleando un disolvente volátil que permita su rápida evaporación. Este proceso se realiza varias veces consecutivas y luego se procede a realizar un secado en horno a alta temperatura para eliminar los

residuos de la superficie. La preparación de la capa semilla afecta de manera crítica la cristalinidad de los nanomateriales de ZnO sintetizados. Según reportes, el tamaño de los núcleos en la capa semilla disminuye con el aumento de la temperatura de cristalización en el sembrado [39].

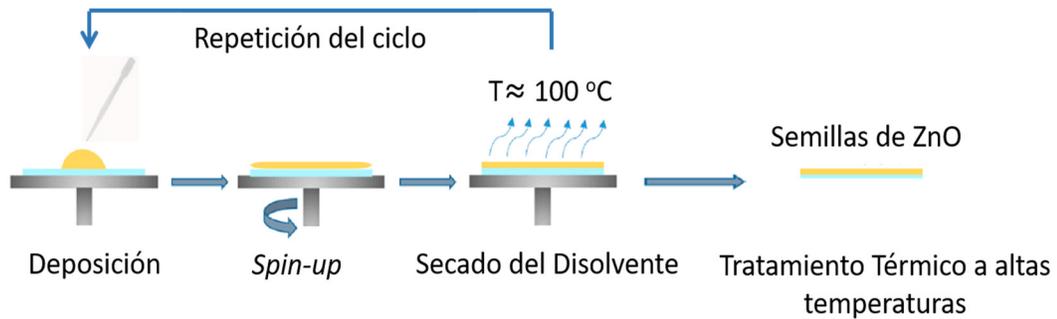


Fig. 1.4: Esquema general del crecimiento de la capa de semilla mediante *Spin Coating*.

Al utilizar la síntesis electroquímica mediada por capas semillas existen numerosas variables a considerar, tales como el disolvente utilizado [40], la temperatura del tratamiento térmico [37], la concentración de la disolución de sembrado [41], entre otras. Este método ha sido empleado en la obtención de depósitos sobre diversos sustratos como FTO [28], ITO [42], safiro [43] y cuarzo [44]. De esta manera la incorporación de la capa semilla permite la obtención de NVs o NHs con una orientación vertical y un alto recubrimiento de la superficie, lo que conlleva a una mayor densidad de materiales. Lo anterior se debe a la formación previa de centros de nucleación que servirán como puntos de partida para el crecimiento los materiales deseados.

1.4 Dopaje del ZnO

Debido a sus propiedades electrónicas el ZnO puede ser utilizado como fotoelectrodo tanto para la fotoelectrolisis del agua como para la construcción

de DSSC, pero con ciertas limitaciones debido principalmente a su *band gap* (E_g) de 3.2 eV. Dicho valor de E_g provoca que se necesiten fotones con una longitud de onda menor o igual a 388 nm para ser absorbidos por el SC, por lo que principalmente se utiliza radiación ultravioleta. Una de las estrategias que permite una utilización más eficiente como fotoelectrodo (provocando una disminución de la energía del gap) es la incorporación de dopantes como plata [45], hierro [31, 46], aluminio, nitrógeno, etc [47]. El ZnO es considerado un semiconductor tipo n debido principalmente a la presencia de átomos de Zn en sitios intersticiales (Zn_i) o también vacancias de oxígeno (V_O) producto del método de síntesis. Ahora bien, al añadir un metal a la estructura cristalina pueden observarse tanto cambios en cuanto a las propiedades eléctricas del material, como en cuanto a las propiedades conductoras del SC. El primero estará dado por el aumento de portadores de carga libres y el segundo está relacionado con el tipo de conductividad que presente el SC. Si se consideran estas variantes es posible lograr un aumento de la absorción de la radiación incidente por parte de los materiales de ZnO y, por tanto, una mejora en sus propiedades fotoelectroquímicas. Recientemente el dopaje del ZnO ha sido reportado con Magnesio [8], Litio [48], Aluminio [49], Estroncio [50], Gadolinio [51], Bismuto [52] con el objetivo de cambiar las propiedades ópticas [51], magnéticas [52], entre otras. En el caso de la Ag, siendo un elemento del grupo IB, y basándose en su tamaño y nivel de energía puede ser un candidato interesante [53]. Finalmente se ha reportado que puede producir un aumento de la concentración de excitones [54]. En general, se reporta la dificultad de la obtención de ZnO tipo p (p-ZnO) debido a la presencia de defectos como las vacancias de oxígeno que provocan la síntesis de ZnO tipo n en la mayoría de los casos. Sin embargo, se ha reportado que en medios de reacción ricos en oxígeno se puede favorecer la formación de p-ZnO [55]. Considerando esto, la síntesis electroquímica mediante la reducción de oxígeno puede propiciar la formación de ZnO tipo p permitiendo así la obtención de materiales dopados de ZnO. Otro aspecto que puede ser reducido mediante el dopaje es la

velocidad de recombinación al generarse el excitón. En general, se considera que el dopaje de los nanomateriales pueden generar niveles de impurezas en la *band gap* lo que permitiría una mejor respuesta desde el punto vista fotocatalítico [56].

1.5 Modificación del ZnO

Entre las alternativas para lograr una mayor absorción de la radiación incidente por parte del ZnO se encuentra su modificación superficial. Entre las variantes de modificación, deben mencionarse la texturización de la superficie, que permite una mejor recolección de la luz mediante la reducción de la reflexión [57] y la incorporación de nanopartículas metálicas. Esta última modificación permite aprovechar la absorción por resonancia plasmónica superficial de las nanopartículas (SPR, de sus siglas en inglés), que concentra la luz y disminuyen la pérdida por reflexión. Tal es el caso de las nanopartículas (NPs) de plata (AgNPs) y oro (AuNPs) [58]. Este fenómeno consiste en que la radiación incidente provoca la oscilación coherente y colectiva de los electrones superficiales de las NPs y, como estas presentan una elevada área superficial, esto se traduce en una intensa absorción en el caso de metales como el oro, la plata y el cobre, al tratarse de entidades de dimensiones nanométricas. Dentro de las NPs que se reportan, las AgNPs son interesantes debido a la posición del nivel de Fermi con respecto a los bordes de la BC y la BV lo que facilita una transferencia electrónica en la interfase. Además, estas NPs presentan un elevado carácter bactericida y fungicida lo que puede propiciar una mejor conservación del dispositivo desarrollado [59]. Por último, se ha reportado en la literatura que la presencia de AgNPs sobre el SC puede favorecer la formación de una barrera tipo Schottky en la interfase NP/SC y por tanto puede prevenir la recombinación de portadores de carga [60]. Existen varios métodos que resultan importantes por su versatilidad y rapidez para la síntesis de las AgNPs. Finalmente, los métodos de síntesis de AgNPs sobre

la superficie de los SC son versátiles y en general baratos puesto que la sal precursora es en la mayoría de los casos el AgNO_3 como se verá más adelante. Uno de los métodos aplicados que es interesante debido principalmente a su automatización, se conoce como método de adsorción y reacción iónica en capas sucesivas (SILAR, de sus siglas en inglés). Con esta estrategia de síntesis se realizan procedimientos simples, con poco consumo de tiempo, poco gasto y que pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente sin restricciones respecto del material utilizado como sustrato [61]. El método ha sido reportado como vía de obtención principalmente de *quantum dots* como CdS [62, 63], Ag_2S [64], y nanopartículas AgNPs [61, 65, 66], y AuNPs [66], entre otros. El empleo del método SILAR considera la inmersión sucesiva de los electrodos, o sustratos en general, en disoluciones respectivas del catión y del anión. Este proceso se realiza de manera sucesiva y lavando con agua destilada entre cada inmersión, para evitar la precipitación no deseada de hidróxidos o la contaminación de los reservorios de las disoluciones. Su principal ventaja es que permite un fácil control sobre la velocidad de crecimiento mediante parámetros como el tiempo y número de inmersiones o ciclos, como también se les conoce, la concentración de las disoluciones precursoras, así como el pH [67]. En el caso de la obtención de AgNPs, en la literatura se reporta el empleo del catión complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ [61] o de la sal AgNO_3 [63, 65] como precursores de Ag^+ , mientras que como agentes reductores el SnCl_2 y el NaBH_4 , respectivamente, siendo la combinación $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ la más utilizada.

En la literatura también pueden encontrarse otros métodos de síntesis para la modificación superficial de nanomateriales de ZnO, dentro de los que se destacan el método de fotodepósito [68, 69], la electroforesis [70] y el método electroquímico. El primer método se basa en el empleo de una fuente de iluminación como agente reductor de la sal precursora. El empleo de este método, si bien permite una elevada versatilidad en cuanto al tipo de sustrato que se emplea, debe ser optimizado en cuanto a tiempo de exposición, el

agente de sacrificio, entre otros [69]. Por otra parte, para el caso de la electroforesis, se plantea el depósito de nanopartículas ya formadas. Siendo así, al aplicarse una alta diferencia de potencial se logra el movimiento de las partículas desde el seno de la disolución hasta la superficie del substrato a modificar. Por último, el método electroquímico es rápido, puede ser ambientalmente amigable, y mediante el ajuste del potencial se obtienen partículas con un control de tamaño elevado [71]. Entre otros, se ha investigado la síntesis de AgNPs en disolución [72, 73], y sobre diferentes soportes tales como electrodos de carbono [74], y electrodo del tipo FTO modificado con nanotubos de ZnO [75]. El método electroquímico clásico no se considera tan efectivo en la síntesis de nanopartículas debido a que presenta alta heterogeneidad en el diámetro de partícula y la distribución espacial de las partículas [76]. La alternativa que se utiliza es el empleo de un método de pulsos que permite separar los procesos: un $|\eta_1|$ y t_1 para el proceso de nucleación y un $|\eta_2|$ y t_2 para el proceso de crecimiento [77]. En general, la alternativa que se reporta es el control del tiempo de nucleación para evitar la nucleación progresiva y propiamente una velocidad de crecimiento lenta [76]. Específicamente el tipo de soporte se ha determinado como crucial en la morfología de las partículas y además sus propiedades catalíticas [78]. Debe considerarse entonces el empleo de este método utilizando una nucleación extremadamente corta con una polarización catódica elevada seguida de un pulso más largo de crecimiento con un sobrevoltaje bajo [76].

1.6 Celdas solares sensibilizadas con colorantes utilizando ZnO

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes han sido desde principios de los años noventa (1991 primer artículo de O'Regan y Gratzel) [79], una de las variantes más investigadas desde el punto de vista de la generación de energía renovable. En general, las primeras publicaciones se centraron en el empleo de TiO_2 como SC, y colorantes con centro metálico (usualmente

Ru(II)). En este sentido, la obtención de una mayor eficiencia con el empleo de DSSC se centra en la optimización de los componentes principales: colorante, ánodo (usualmente es en este dónde se ubica el SC), cátodo (usualmente FTO/Pt), y electrolito.

El ZnO es uno de los materiales que desde los inicios fue un fuerte competidor del TiO₂, principalmente debido a la alta movilidad electrónica que presenta y además al hecho de ser un SC de banda gap directa que favorece la absorción. Adicionalmente, la facilidad de la síntesis de materiales de ZnO con distintas morfologías, en acápite posteriores de esta Introducción, hace que sea una alternativa con mayor potencialidad en algunos aspectos que el TiO₂. Sin embargo, hay que considerar también los aspectos negativos del ZnO, pues, teniendo comportamiento anfotérico, debe ser cuidadosamente manipulado para evitar la disolución parcial de las estructuras que se construyen.

Dentro de los mejores resultados obtenidos utilizando ZnO en la construcción de DSSC, se destaca el reporte de Saito y Fujihara con el empleo del colorante N719 (Figura 1.5 A) obteniendo una eficiencia de 6.6% [80]. En este ámbito, se han realizado numerosas investigaciones sobre los efectos de filtrado de la radiación (principalmente debido a la larga exposición del SC al colorante), el efecto protector de la adición de películas delgadas de materiales como SiO₂ sobre la superficie del ZnO, aunque esta última alternativa puede producir una pérdida de la fotoconversión.

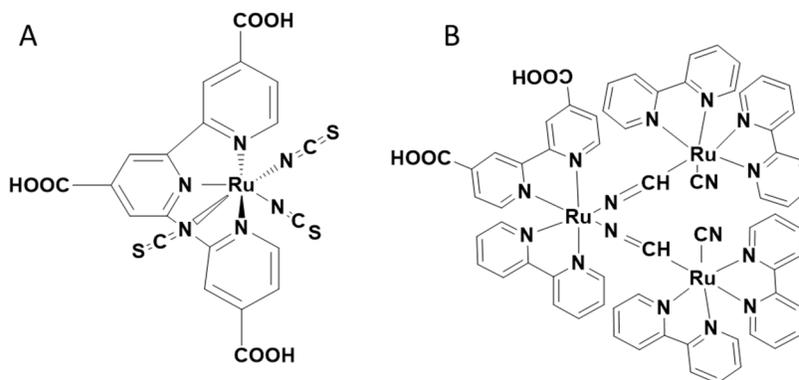


Fig. 1.5: Estructura de algunos de los colorantes más utilizados en la literatura para la construcción de celdas solares utilizando ZnO. a) N719 [80], b) N3 [81].

Dentro de los colorantes, existen numerosos compuestos de coordinación que se han desarrollado en los últimos años incluyendo compuestos con [80] y sin centros metálicos [82]. Dentro de los estudios realizados con diferentes colorantes, se ha encontrado que para combinarlos con el ZnO es preferible el empleo de colorantes que no presenten centro metálico, debido a que esto puede ocasionar la formación de una capa de precipitado sobre el electrodo que bloquee la absorción de luz [3]. En la Figura 1.6 se representa un esquema general de este tipo de colorantes sin centro metálico. Inicialmente, la luz es absorbida por la región del Donante, que transmite la densidad electrónica resultante al SC a través del espaciador. Dicha región (Espaciador π) permite la separación de cargas y desplaza batocromicamente la longitud de onda de absorción. Por último, la región del aceptor se enlaza establemente al SC (ZnO en este caso) y acepta la densidad electrónica proveniente del donador.

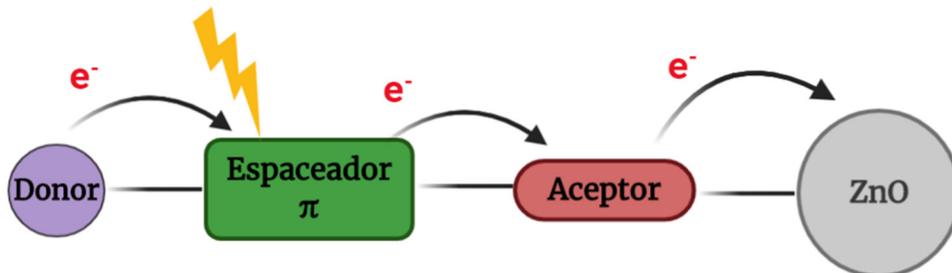


Fig. 1.6: Esquema de colorante D- π -A utilizando ZnO como semiconductor.

Otra de las estrategias para la construcción de las celdas solares de ZnO es la modificación de la superficie adicionando estructuras de diferentes morfologías, ya sea la adición de ramificaciones a las estructuras longitudinales de ZnO o creando diferentes estructuras tipo core-shell. Estas últimas pueden ser de distintos materiales o de ZnO. Esto permite aumentar tanto el factor de llenado como el voltaje de circuito abierto de la celda resultante, lo que al final rinde en una mayor eficiencia del dispositivo.

Teniendo en cuenta lo expuesto en la presente revisión, resulta procedente la generación de fotoánodos de ZnO para su empleo en sistemas de

fotoconversión. En particular el trabajo de la presente Tesis doctoral se centra en la obtención de estructuras de ZnO en forma de nanohilos, sin o con modificación con Ag (dopaje y modificación estructural) empleando los métodos de síntesis antes comentados. Se propone también el estudio de las interfases y de la química de defectos del ZnO mediante técnicas modernas que permitan la obtención de información en condiciones lo más cercanas a las condiciones experimentales habituales, lo que resulta actualmente un reto.

1.7 Hipótesis

Mediante el empleo de la formación de la capa de semilla sobre el electrodo de FTO y empleando este substrato en el método de síntesis electroquímica, se podrían obtener nanovarillas de ZnO alineados verticalmente y un alto recubrimiento de la superficie. Al dopar los electrodos con plata (Ag) se lograría modificar la estructura del material y así mejorar sus propiedades. Con la modificación superficial de los NHs con AgNPs se logrará una mayor absorción de la radiación solar y protección de la superficie.

Los fotoelectrodos obtenidos podrían emplearse en la construcción de una celda para evaluar las propiedades de los materiales como fotoelectrodos ya sea en la construcción de una DSSC o en la generación de hidrógeno mediante la fotoelectrólisis del agua.

1.8 Objetivo general

Obtener fotoelectrodos constituidos por nanomateriales 1D de ZnO, con y sin dopar con Ag y decorados con AgNPs, para ser empleados como fotoelectrodos en la fotoelectrólisis del agua o en la construcción de celdas solares sensibilizadas con colorantes.

1.9 Objetivos específicos

1. Sintetizar mediante métodos electroquímicos ZnONHs de diversos diámetros y longitudes sobre electrodos de FTO, empleando una capa de semillas como centros de nucleación.
2. Evaluar: i) el efecto del substrato (tipo FTO) en las propiedades de los materiales de ZnO obtenidos, ii) el efecto de la carga empleada en la síntesis de los materiales.
3. Sintetizar ZnONHs dopados con plata mediante su incorporación al baño de la disolución en la síntesis de los nanohilos.
4. Sintetizar ZnONHs convenientemente modificadas con AgNPs obtenidas mediante electroforesis, fotodepósito, SILAR, y deposición electroquímica.
5. Caracterizar mediante diferentes técnicas (especialmente UHV-XPS y NAP-XPS) los materiales que presenten las mejores propiedades con los correspondientes experimentos en presencia de agua y radiación solar.
6. Evaluar las propiedades fotoelectroquímicas de los electrodos obtenidos y su empleo como fotoelectrodos en la fotoelectrólisis del agua y/o en la construcción de celdas solares.

CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales utilizados corresponden a electrodos de vidrio del tipo TCO, específicamente $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO). Para el estudio del efecto del sustrato se estudiaron cuatro electrodos comerciales de FTO provenientes de marcas diferentes, dígase, Sigma Aldrich ($7 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$), Pilkington ($12\text{-}15 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$), Delta Tech ($14 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$) y Nippon Sheet ($11\text{-}13 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$). Los reactivos empleados en la síntesis y modificación de los NHs corresponden a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y NaCH_3COO ($\geq 98 \%$ Sigma-Aldrich). El etanol absoluto y la acetona (puro para análisis, Emsure) fueron utilizados sin purificación previa. CH_3COOH (100% Merck) y HNO_3 (65% Merck). Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de referencia de Ag/AgCl (1 mol/L), una barra de Zn (99 % puro) y un alambre de Pt (99.99 % puro) como contraelectrodos y el correspondiente electrodo de FTO en cada caso como electrodo de trabajo. Para la modificación de los materiales se emplearon AgNO_3 como fuente de iones Ag^+ y NaBH_4 como agente reductor (ambos de Merck).

2.2 Formación de la Capa Semilla

Se emplearon los siguientes reactivos de origen comercial: acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acetato de sodio (CH_3COONa) y ácido acético (CH_3COOH). Como primer paso se procede a una activación de los sustratos de FTO, para lo que se lleva a cabo el siguiente proceso: sonicación del vidrio conductor durante 10 min en acetona, seguido de 10 min en etanol, 2 min en ácido nítrico (45%) y 5 min en agua destilada. Es importante destacar que entre cada etapa del proceso de activación se enjuagó con suficiente agua destilada. Por último, se secaron los sustratos con aire comprimido.

La formación de la capa de semilla se realizó mediante *Spin-Coating* de una disolución etanólica de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de concentración 10 mM. Sobre los electrodos se añade 1 mL de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 1500 rpm y luego se secó a 110°C durante 10 min, lo que corresponde a un ciclo. El proceso de sembrado consta de cinco ciclos consecutivos. Luego se realizó un tratamiento térmico a 350 °C durante 20 min para eliminar la materia orgánica excedente.

2.3 Síntesis de los nanohilos de ZnO (ZnONHs)

Los sustratos sembrados sobre FTO fueron empleados como electrodos de trabajo en la formación de los electrodeósitos de ZnO. Los depósitos se realizan a potencial constante referido a Ag/AgCl (sat) y utilizando como contraelectrodo una lámina de Zn comercial. La disolución de crecimiento de los NHs fue preparada a partir de CH_3COONa y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mM), a pH 6.5. La disolución se saturó con dióxígeno mediante un burbujeo constante durante 40 min previo a la síntesis, el que fue mantenido durante todo el tiempo del depósito para asegurar que se encuentre saturada en dióxígeno (con el burbujeo sobre la disolución). Se mantuvo temperatura constante de 75°C, mediante un baño termostático. Se modificaron las variables de tipo de sustrato y carga del depósito para optimizar el proceso.

2.4 Modificación superficial de los nanohilos de ZnO con AgNPs mediante SILAR

Se emplearon sustratos con ZnONHs previamente obtenidos mediante procedimiento descrito en epígrafe 2.3. En este caso se utilizaron AgNO_3 (10 mM) como sal precursora de iones plata y NaBH_4 (10 mM y 20 mM) como agente reductor. El dispositivo empleado se basa en la inmersión de forma sucesiva del sustrato dentro de reservorios de sal precursora, enjuague con

agua, luego inmersión en la disolución de agente reductor y por último el enjuague final con agua. A este proceso sucesivo se le denomina 1 ciclo SILAR. En el presente trabajo se utilizaron 2, 4, 6, 8, y 10 ciclos. En la Figura 2.1 se muestra un esquema de un ciclo SILAR.

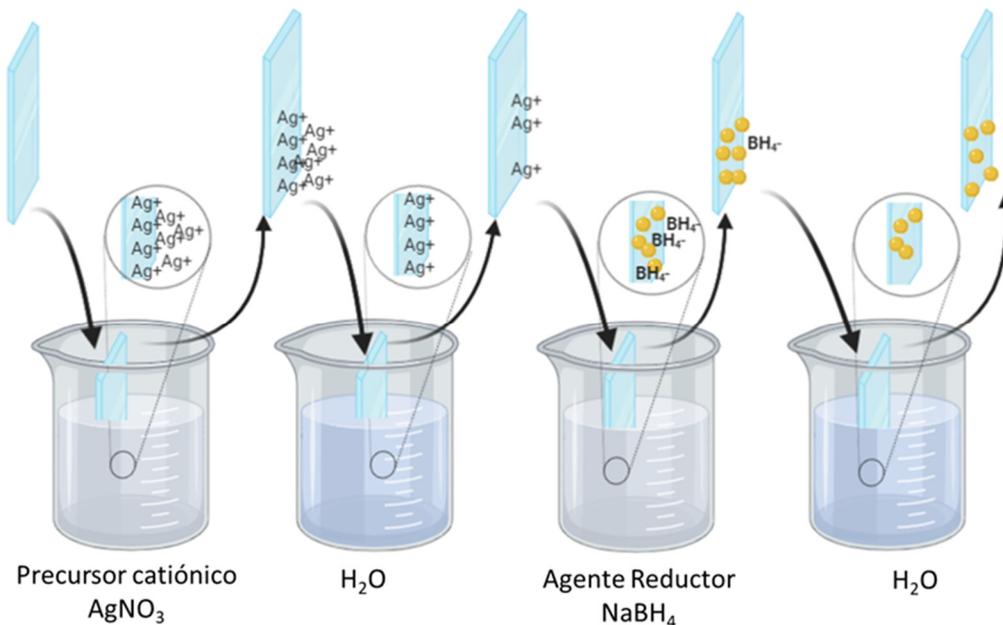


Fig. 2.1: Esquema de síntesis de AgNPs mediante SILAR. Se representa un ciclo SILAR.

Se evaluaron, además: el tiempo de inmersión en cada una de las disoluciones, las velocidades de inmersión y de rotación (los reservorios de disoluciones se encuentran dispuestos en forma de circunferencia que gira con una cierta velocidad de rotación), así como las concentraciones de sal precursora y agente reductor.

2.5 Modificación de la capa semilla con AgNPs obtenido mediante SILAR

La modificación de la capa semilla con AgNPs se llevó a cabo mediante el procedimiento descrito en 2.4. En este caso, se utiliza como sustrato un electrodo de FTO limpio sin ZnONHs. Una vez depositadas las partículas

metálicas, se procedió crecer las estructuras de ZnO unidimensionales sobre dicho electrodo de trabajo siguiendo la metodología descrita en 2.3.

2.6 Modificación superficial de los ZnONHs con AgNPs mediante electrodeposición.

La síntesis mediante electrodeposición de AgNPs sobre electrodos de FTO modificado con ZnONHs fue realizada en un equipo PalmSens, utilizando un sistema de tres electrodos y el software PS Trace 5.6. En este caso se utilizó un sistema de doble pulso, E1= 130 mV (5 ms) (se produce la nucleación), y luego E2= 240 mV (50 s) (se produce el crecimiento). Se utilizó un sistema de tres electrodos: Ag/AgCl (1 mol/L) como electrodo de referencia, un electrodo FTO modificado con ZnONHs como electrodo de trabajo, y un alambre de Pt como contraelectrodo. Se emplearon una disolución de AgNO₃ (1 mmol/L) y una disolución de KNO₃ (1 mol/L) que se burbujea con N₂(g) durante 15 min previo a realizar el crecimiento. Luego de la síntesis, los electrodos se retiran de la celda y se enjuagan con exceso de agua y se secan bajo flujo de N₂(g).

2.7 Modificación estructural por dopaje de los ZnONHs

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales dopados se siguieron dos métodos. El primer método fue la adición de un compuesto de coordinación formado con Ag y tiocianato al medio de reacción durante el electrodeposición descrito en el epígrafe 2.3. El segundo método corresponde al empleo de la voltametría cíclica a velocidad de barrido baja para favorecer la incorporación de los iones Ag⁺ dentro de la red del ZnO. En el primer caso se utilizó una disolución de AgNO₃ (1 mM) y una disolución KSCN (5 mM) en el volumen de la síntesis para lograr una liberación de Ag⁺ al medio que se encuentre del orden de $1.1 \cdot 10^{-5}$ M, de acuerdo con las constantes de formación y K_{ps} del

complejo. Una vez preparado el medio de reacción se procede a realizar la síntesis de los ZnONHs según acápite 2.3. Para el método de CV, se procede a burbujear inicialmente la disolución de crecimiento de los NHs (descrita en el acápite 2.3) con O₂ (g) y luego de 40 min se añaden un volumen de AgNO₃, que permita tener en el seno de la reacción una concentración de 5 · 10⁻⁶ M. De esta manera se realiza una CV desde 0.5 a -1 V con una velocidad de barrido de 20 mV/s y una sensibilidad de 1 · 10⁻⁴ M. Cabe destacar que este método de síntesis había sido evaluado con éxito para la formación de NHs. Al alcanzar una carga de -1.5 C, se detiene la síntesis, se enjuaga el electrodo con exceso de agua y se seca con N₂(g.).

2.8 Caracterización de los materiales obtenidos.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados empleando diversas técnicas, con el objetivo de obtener tanto información óptica, estructural y morfológica de los materiales. En este acápite se resumirán las características y condiciones de las mediciones llevadas a cabo.

La caracterización morfológica se realizó utilizando un FE-SEM FEI Quanta 250, con un voltaje de aceleración de 20 kV y una distancia de trabajo variable entre 2.5 mm y 5 mm según las condiciones de medición. En este caso se utilizaron directamente los substratos del tipo FTO con los materiales de ZnO, colocados sobre una cinta de carbono y sin el uso de recubrimiento de oro para mejorar su conductividad. Las imágenes fueron obtenidas empleando varios detectores, tales como: detector de electrones secundarios para la obtención de imágenes con mayor resolución, detector de electrones retrodispersados, para caracterizar diferente composición, y, por último, el detector de EDS, con el objetivo de caracterizar y cuantificar los componentes de la muestra (especialmente en la caracterización de muestras modificadas con NPs). La caracterización mediante AFM se llevó a cabo en un equipo Innova, Bruker en modo semicontacto, con el objetivo principal de evaluar la

rugosidad de las muestras principalmente. El tratamiento de las imágenes fue realizado con el software libre Gwyddion 2.26, utilizando la misma altura entre imágenes por objetivos comparativos.

Por otra parte, para la caracterización estructural se empleó la Difracción de rayos X utilizando un Difractómetro Philips PW180 (30 kV, 40 mA, con radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Las mediciones se llevaron a cabo utilizando una geometría Bragg-Brentano y empleando un soporte metálico para colocar las muestras. La caracterización Raman fue realizada utilizando un equipo WiTec Alpha 300 RA Raman-AFM con un láser de 532 nm para la excitación y un lente objetivo de 100X.

La caracterización óptica, que en este tipo de materiales es sumamente importante debido a su aplicación, fue llevada a cabo utilizando dos tipos de equipos. Primeramente, el análisis de Haze de Transmitancia fue llevado a cabo en un espectrómetro Ocean Optics S2000 con una esfera integradora Gigahertz-Optik UPB-150-ART de 150 mm de diámetro, y una Ocean Optics HL2000 con lámpara halógeno de Tungsteno como fuente de excitación. Por otra parte, para determinar la energía de la *band-gap* de los materiales de ZnO obtenidos se utilizó un equipo Ocean Optics FLAME-S-UVIS con esfera integradora Ocean Optics ISPREF de 38.1 mm de diámetro, y un simulador solar Newport 96000 como fuente de excitación. La determinación de la conductividad pelicular se realizó en un equipo Multiheight Probe Jandel, modelo RM3-AR. Se realizaron 5 mediciones por substrato y el tratamiento estadístico de los datos para la determinación de la resistencia pelicular en cada caso. Finalmente, la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica se realizó en un potencióstato CH Instruments, utilizando un sistema de tres electrodos: electrodo de Ag/AgCl (1 mol/L) como electrodo de referencia, Pt como contraelectrodo y los electrodos de FTO con ZnO con y sin modificación como electrodo de trabajo. Previo a cada medición se burbujea $\text{N}_2(\text{g})$ en la celda que contiene buffer borato pH 10.5. Inicialmente se realiza una medición para determinar el potencial de circuito abierto, a partir del cual se realiza la

voltametría cíclica desde -0.5 V hasta 1 V en la dirección anódica con una sensibilidad de 10^{-3} y una velocidad de barrido de 10 mV/s. Luego de esto, se llevan a cabo las mediciones de impedancia a potencial y frecuencia constante. En el primer caso la medición se realiza a 0.2 V y en un intervalo de frecuencias entre 1 y 10^4 Hz y una amplitud constante de 10 mV. En el caso de la medición de Mott-Schottky se escogió 1 KHz de frecuencia y se midió entre -0.5 y 1 V con una amplitud de 0.005 V. Por último para la medición de la fotocorriente se utilizó el sistema de tres electrodos siguientes: Ag/AgCl (1 mol/L) como Electrodo de referencia, Pt como contraelectrodo y los FTO modificados con ZnONHs, ZnO@AgNPs y ZnONHs-Ag_{SL} como electrodo de trabajo . En el caso de la medición fotoelectroquímica se utilizó una cámara oscura y un simulador solar AM 1.5 G para controlar la radiación incidente. En esta medición se utiliza una celda con ventana de cuarzo. Primero se registra un barrido lineal de -0.5 V a 1 V con una velocidad de barrido de 10 mV/s en la oscuridad y luego se hace incidir el simulador solar sobre la muestra mientras se registra un segundo barrido lineal.

2.9 Caracterización mediante espectroscopía de electrones fotoemitidos (UHV-XPS y NAP-XPS) de las muestras obtenidas.

En este caso la caracterización y experimentación se llevaron a cabo en el equipo mediante la celda de presión cercana a la presión ambiente (NAP-cell de su nombre en inglés *Near Ambient Pressure- cell*) “Hippolyta” Devi-sim (SPECS). En este equipo se llevó a cabo la caracterización utilizando tanto condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV siglas en inglés *de Ultra High Vacuum*) como al utilizar la NAP-cell. En todos los casos se llevaron a cabo las siguientes mediciones: espectro amplio como reconocimiento y los siguientes espectros de alta resolución: O 1s, Zn 2p, C 1s, Zn LMM, y Ag 3d dependiendo de la muestra.

La medición de UHV-XPS se llevó a cabo cortando los vidrios conductores

modificados previamente con ZnO. En este caso se utilizó el analizador Phoibos 150 hemiesférico, con radiación Al K α (1486.6 eV). La escala de energías de ligadura fue corregida según C 1s a 285 eV. Una vez llevada a cabo la sustracción del fondo tipo Shirley, se llevó a cabo su asignación considerando una combinación pseudo-voigt con componentes de 0.9 Gaussianas y 0.3 Lorentzianas. Además, para llevar a cabo la cuantificación se utilizaron los factores de Scofield reportados en la biblioteca del equipo.

La medición de NAP-XPS se llevó a cabo utilizando la cámara que se muestra en la Figura 2.2. En la Figura 2.2 A y B se observa la cámara cerrada y abierta, respectivamente. En este caso se ubica el electrodo de FTO modificado con los ZnONHs hacia la ventana por donde incide la radiación X. Se observa además en la Figura 2.2 D la presencia de una termocupla que es utilizada para controlar eficientemente la temperatura que se alcanza en la cámara y sobre la muestra y que permite además realizar tratamientos térmicos controlados en la recámara. En la Figura 2.2 C se muestra el cono que debe ser ubicado sobre la superficie de la muestra. Cabe destacar que una vez que se cierra la puerta de la cámara se realiza un acercamiento lento del cono a la superficie de la muestra utilizando el número de conteos (intensidad). Es así cómo se debe establecer una distancia que permita ver el reflejo del cono sobre la superficie de la muestra, como se aprecia en la Figura 2.2 D, lo cual debe estar acompañado de un aumento en la intensidad. Luego de esto se produce una disminución de los conteos, lo que indica que se encuentra muy cerca de la muestra y que debe ser retirado un poco para lograr aumentar la intensidad. Cabe destacar que el hecho de lograr la mayor intensidad posible es sumamente importante en este tipo de mediciones, puesto que debido a la presencia de moléculas gaseosas en la cámara se podría perder calidad en el espectro.

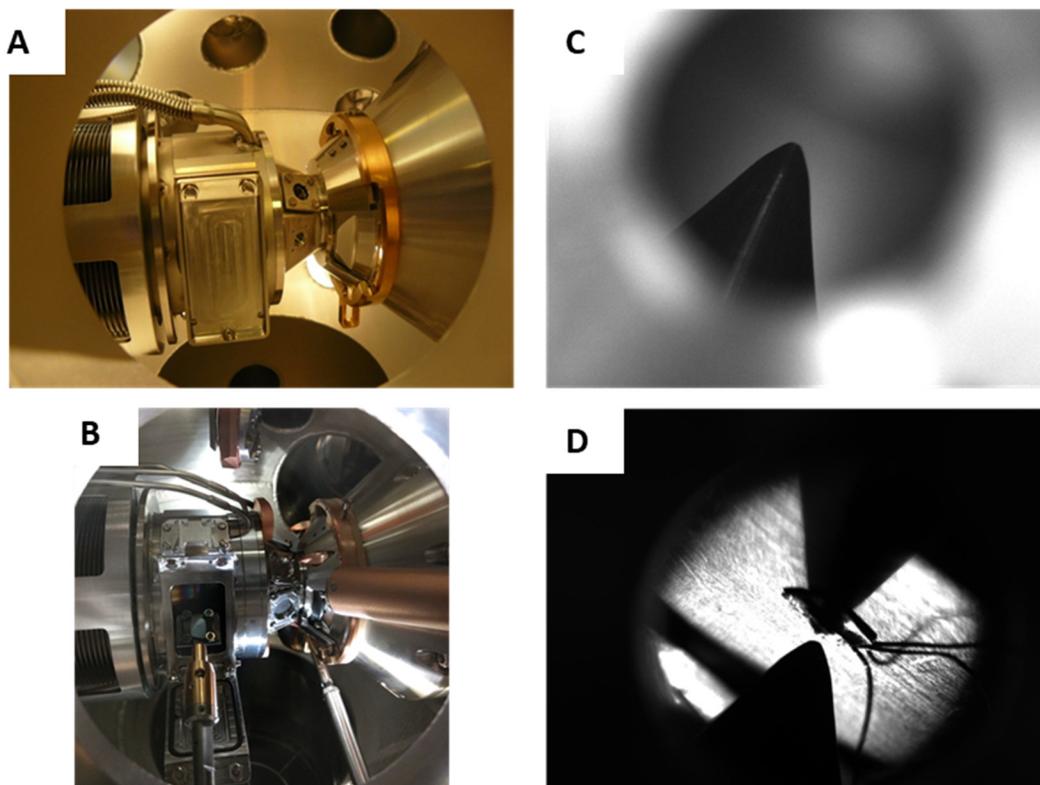


Fig. 2.2: Imágenes correspondientes al equipo NAP-XPS. Se observan en la imagen (A) cámara de medición con compuerta cerrada lista para llevar a cabo la medición; (B) cámara de NAP-XPS abierta mientras se lleva a cabo la introducción de la muestra en la recámara mediante las pinzas; (C) imagen de la punta del cono. (D) termocupla utilizada para control de temperatura, en la imagen se observa el reflejo del cono lo que indica que se ha alcanzado la distancia correcta para la medición.

La medición de NAP-XPS se llevó a cabo cortando los vidrios conductores modificados previamente con ZnO y, como en el caso de UPS-XPS, se utilizó el analizador Phoibos 150 hemiesférico, radiación Al K α (1486.6 eV). La escala de energías de ligadura fue corregida según C 1s a 285 eV. Una vez llevada a cabo la sustracción del fondo tipo Shirley, se llevó a cabo la asignación de los picos correspondientes considerando una combinación pseudo-voigt.

2.10 Preparación de nanopartículas de ZnO (ZnONPs) empleadas en la construcción de una celda solar.

A un balón de dos bocas se adicionaron 31.25 mL de etanol y 0.7353 g (3.35

mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La mezcla se mantuvo en un baño ultrasónico y luego bajo agitación vigorosa hasta total disolución de la sal. Luego el sistema se calentó hasta 60°C bajo agitación moderada en una placa calefactora y empleando un condensador para reflujo. A esta disolución se le adicionó, gota a gota, otra de NaOH previamente preparada disolviendo 0.2636 g del hidróxido (6.59 mmol) en 16.25 mL de etanol. Luego de adicionar todo el NaOH, la agitación y la temperatura se mantuvieron durante 2 h. Después de ese tiempo, la mezcla resultante se retiró del calor y la agitación y se dejó en reposo durante 12 h. Luego el sólido resultante se colectó por centrifugación, se lavó con etanol y se secó al vacío y temperatura de 40°C . Al sólido seco se le realizó un tratamiento térmico a 550°C por 3 h. Se obtuvieron finalmente 0.2928 g de un sólido blanco ($R = 98\%$). Este sólido se empleó en la construcción de una celda solar con fines comparativos.

2.11 Construcción de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC).

El método general de construcción de celdas utilizado durante esta Tesis fue optimizado y llevado a cabo en el Laboratorio *Organic Renewable Energy* (ORE) de la Universidad de Ryerson, Canadá, dirigido por el Profesor Bryan Koivisto. La celda solar está formada por los siguientes componentes: cátodo (FTO-Pt), electrolito (la composición se describe en la Tabla 2.1), ánodo (FTO/Material semiconductor) y, por último, el colorante desarrollado en ORE (BK dye). La estructura del colorante utilizado en este estudio se observa en la Figura 2.3. Es importante señalar que compuesto presenta una estructura del tipo D- π -A, donde la ausencia del centro metálico evita la precipitación de compuestos poco solubles sobre la superficie del SC.

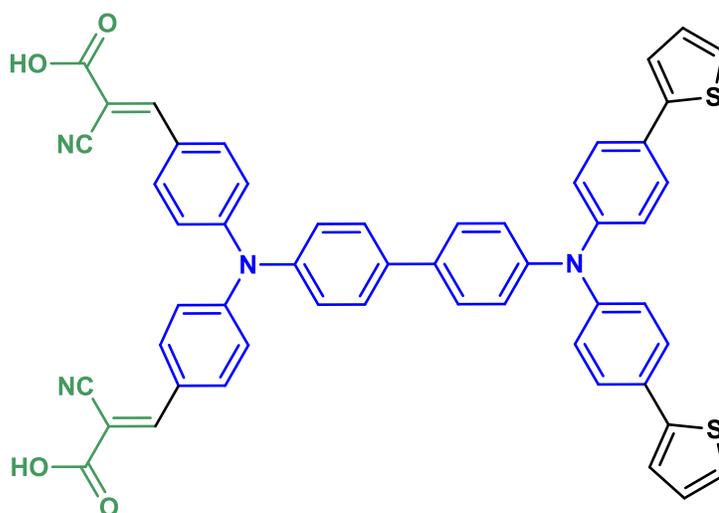


Fig. 2.3 Esquema de la estructura del colorante del tipo **D- π -A** utilizado.

2.11.1 DSSCs con ZnONHs como material semiconductor.

Los electrodos de FTO modificados con ZnONHs, se sometieron a dos tratamientos térmicos consecutivos: 1) 6 min a 125°C y 2) 350°C durante 10 min, 450°C durante 15 min y por último 500°C durante 15 min. Este último debe realizarse el mismo día en que se realizará la modificación con el colorante. Los electrodos se dejan reposar hasta alcanzar temperatura ambiente. Durante la optimización de las condiciones para el empleo de los electrodos de ZnO se procedió a evaluar las características morfológicas de los ZnONHs y el tiempo de “carga” del colorante.

Una vez realizado el tratamiento del ánodo, se procede a realizar la modificación con el colorante. Para esto, se procedió a colocar los electrodos de forma vertical en un reservorio del colorante con concentración (0.5 mmol/L en etanol). Los ánodos se sumergieron en la disolución cuidando que la superficie activa del depósito no tocara las paredes de la cámara ni hiciera contacto con otro substrato, al mismo tiempo que quedara totalmente sumergida en la disolución. Dicho reservorio, se cubrió con Parafilm y se dejó en la oscuridad durante 16 horas.

Al remover los ánodos de la disolución del colorante, el depósito de ZnO quedó teñido del color característico del colorante. Los ánodos fueron enjuagados con etanol y luego se dejaron secar al aire durante aproximadamente 5 min. Una vez que los ánodos se encontraron listos, se cortó una máscara del sellante termoplástico llamado *Surlyn* y se colocó alrededor del depósito de ZnO (en el ánodo), mientras que el cátodo (electrodo de vidrio conductor platinizado) se colocó sobre esta superficie modificada del ánodo. Al alinear ambos electrodos es importante tener en consideración varios factores para lograr una mayor eficiencia. Dentro de estos factores se encuentra que la superficie platinizada del cátodo cubra totalmente el ánodo modificado. Además, el agujero para la adición del electrolito debe encontrarse lo más centrado posible con respecto al depósito de ZnO, para disminuir lo más posible la difusión del electrolito durante la inyección y, por tanto, aumentando las probabilidades de un llenado completo. Por último, una vez colocada la celda debe existir suficiente área libre en el cátodo y el ánodo para que se puedan acoplar los conectores. Luego se procede al sellado de la celda, lo cual resulta crucial para evitar fugas durante el llenado con la disolución del electrolito. En la Figura 2.4 se muestra el esquema del montaje de la celda.

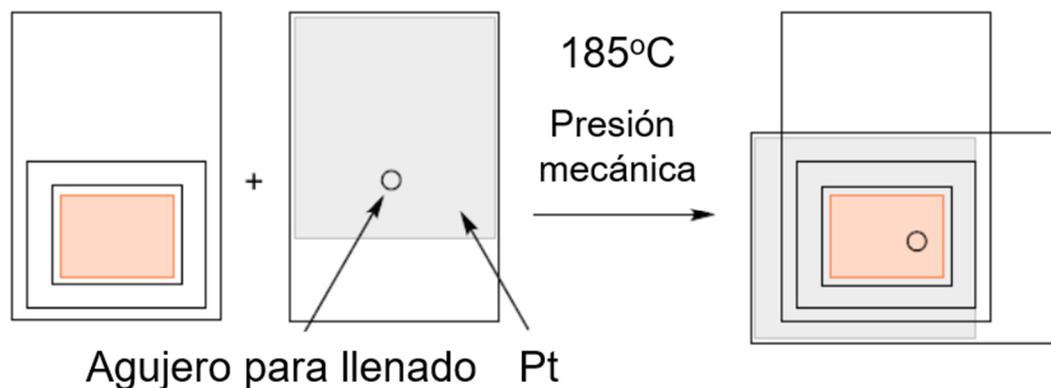


Fig. 2.4: Esquema general del montaje de la celda. Imagen extraída de la Tesis de Maestría en Química de Ben Fisher (Ryerson University).

Finalmente se procede a la inyección del electrolito, cuya composición aparece descrita en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Composición del electrolito utilizado.

Nombre	Abreviatura	Concentración
Yoduro de 1,3-dimetilimidazonio	DMII	0.55 M
Yodo	I ₂	60 mM
t-butylpiridina	4-TBP	0.5 M
Yoduro de Sodio	NaI	0.05 M
Tiocianato de Guanidinio	GuNCS	0.1 M
Acetonitrilo	MeCN	Disolvente

Resulta fundamental asegurarse de que toda la cavidad de la celda se encuentre llena con la disolución y que no quedan burbujas de aire dentro. Se deja reposar por unos segundos y se procede al sellado del hoyo de inyección de la celda, para lo que se utiliza Surlyn. Una vez sellada la celda se coloca en los extremos de ambos electrodos una pasta de plata para lograr un buen contacto con las terminales del simulador solar, se deja secar y luego se mide la eficiencia de la celda utilizando el simulador solar 1.5 AM.

2.11.2 DSSCs con ZnONPs como material semiconductor.

El paso inicial es la preparación de una pasta para el recubrimiento del vidrio conductor de FTO. Para esto se prepara una mezcla de ZnONPs (100 mg, obtenidas según se describió en 1), H₂O (200 µL), Tritón (5 µL) y acetilacetona (40 µL). Esta mezcla se homogeniza en un baño ultrasónico durante 30 min. Luego se agita mecánicamente (utilizando una espátula) hasta lograr una pasta homogénea.

La pasta así obtenida se empleó para recubrir el área activa del electrodo mediante el método “Dr. Blade”. Se tuvo cuidado en lograr películas homogéneas de aproximadamente 10-12 µm de espesor. Los electrodos de FTO así preparados se sometieron a los tratamientos térmicos, la carga con el

colorante BK y el montaje de las correspondientes celdas solares, según el mismo procedimiento y en las mismas condiciones descritos en el Epígrafe 2.11.1.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y optimización de parámetros de síntesis de ZnONHs.

La obtención de los nanohilos de ZnO se llevó a cabo mediante un proceso que puede ser considerado en dos etapas, como se observa en la Figura 3.1. La primera etapa, la formación de la capa semilla de ZnO es de gran importancia en la obtención de materiales 1D de ZnO [34]. Esta etapa se lleva a cabo mediante *Spin-Coating*, como se observa en la Figura 3.1 (Etapa 1, 2 y 3). Como fuente de iones Zn^{2+} , se utiliza una disolución etanólica de $Zn(CH_3COO)_2$. Entre cada adición se realiza un secado a $100^\circ C$ durante 10 min. Publicaciones previas indican que dicha temperatura de secado es crucial dentro del proceso de formación de la capa semilla, fundamentalmente para la cristalinidad y orientación de las estructuras 1D sintetizadas posteriormente sobre los sustratos [39]. Una vez completada la adición se procede a realizar un tratamiento térmico a $350^\circ C$ durante 20 min. En la literatura se reporta la influencia de dicha temperatura en el valor de la banda gap del material obtenido posteriormente [37] obteniéndose para la temperatura utilizada valores de banda gap de aproximadamente 3.3 eV. Por otra parte, como se muestra en la Figura 3.1 (Etapa 4) una vez preparados los electrodos se procede a realizar la obtención de los ZnONHs, mediante la aplicación de un potencial constante de -1 V hasta lograr una carga total de 1.5 C. En general, el mecanismo de obtención de los NHs puede ser considerado como la electrogeneración *in situ* de una base que produce la precipitación del ZnO o del $Zn(OH)_2$ en la superficie del electrodo.

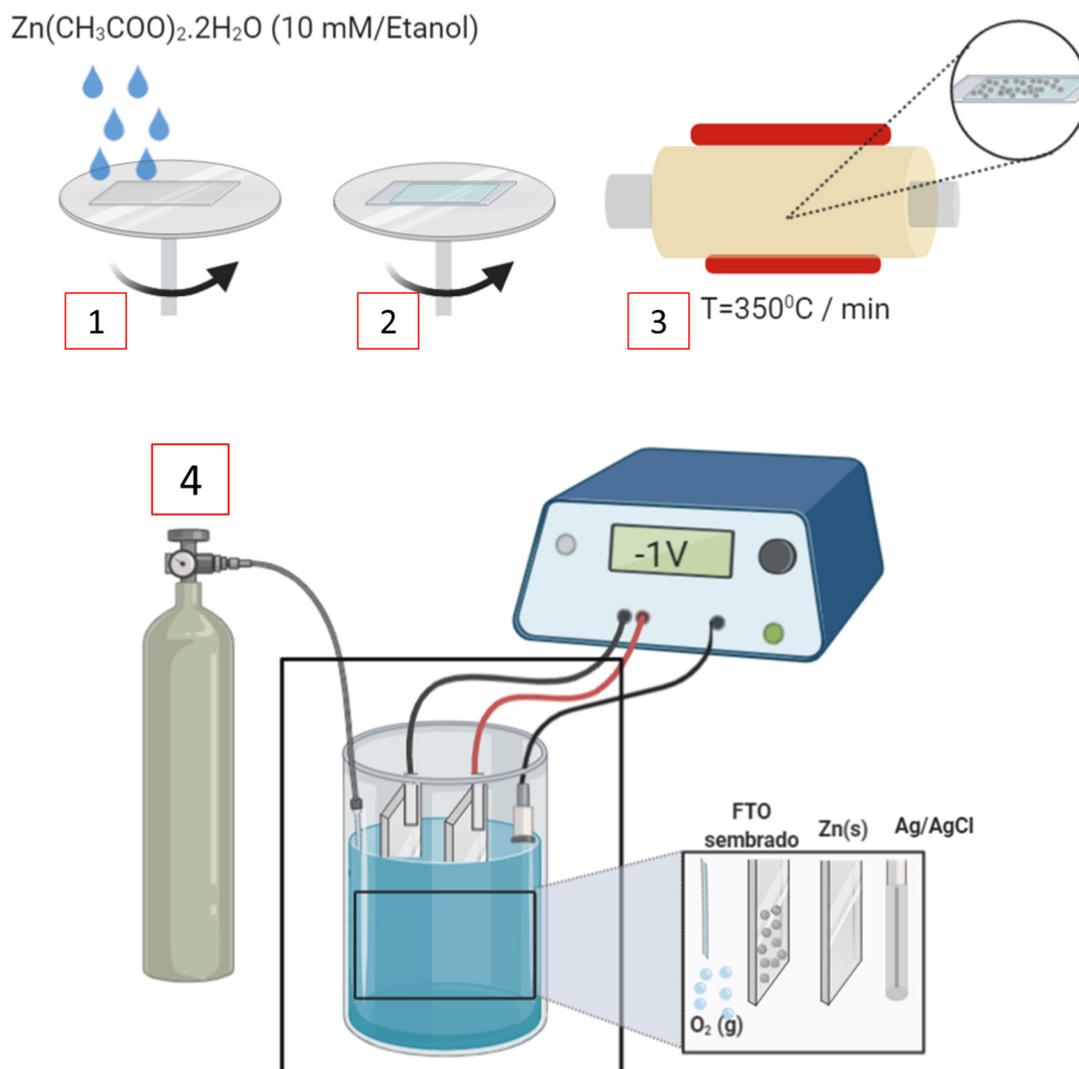
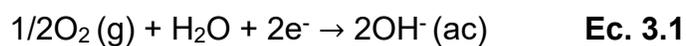


Fig. 3.1: Esquema de síntesis de los ZnONHs. Etapas 1, 2 y 3: formación de la capa semilla. Etapa 4: electrodeposición de ZnO sobre los electrodos de FTO ya sembrados con la capa semilla.

El precursor de oxígeno es usualmente O_2 (g) burbujeado directamente a la disolución. El mecanismo de síntesis empleando este método puede ser esquematizado de la manera siguiente: primero la generación de iones hidroxilo sobre la superficie del electrodo (Ec. 3.1) y luego el depósito del ZnO sobre dicha superficie (Ec. 3.2) [83].



Sin embargo, debe considerarse además la formación de una capa de hidróxido sobre la superficie del sustrato como una posible reacción colateral (Ec. 3.3).



Al respecto es conocido que a temperaturas por debajo de los 34°C se obtienen valores bajos de la corriente de depósito, lo que implica la formación de capas poco conductoras. Muy probablemente esto se deba a la presencia de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, que tiende a pasivar el electrodo de trabajo [25]. Es necesario tener en cuenta además que: i) se ha reportado la obtención de películas totalmente cristalinas a valores de temperatura por encima de 40°C, y ii) que la velocidad de aparición de los primeros indicios de los nanomateriales de ZnO sobre los electrodos de trabajo es de 1 a 2 s a temperaturas superiores a los 70°C. Es por esto que en el método utilizado en este trabajo se mantiene una temperatura del baño termostatzado de 75°C. Se observó que las superficies de los electrodos se tornan de un color blanquecino al realizar el depósito lo que pudiera deberse a la presencia de ZnO. En la Figura 3.2 se muestran las imágenes FE-SEM de un depósito de ZnO obtenidos empleando el mismo método de síntesis, pero utilizando dos sustratos del tipo FTO proveniente de diferentes fuentes comerciales. Puede observarse claramente que los ZnONHs resultan poco alineados verticalmente y con poca reproducibilidad.

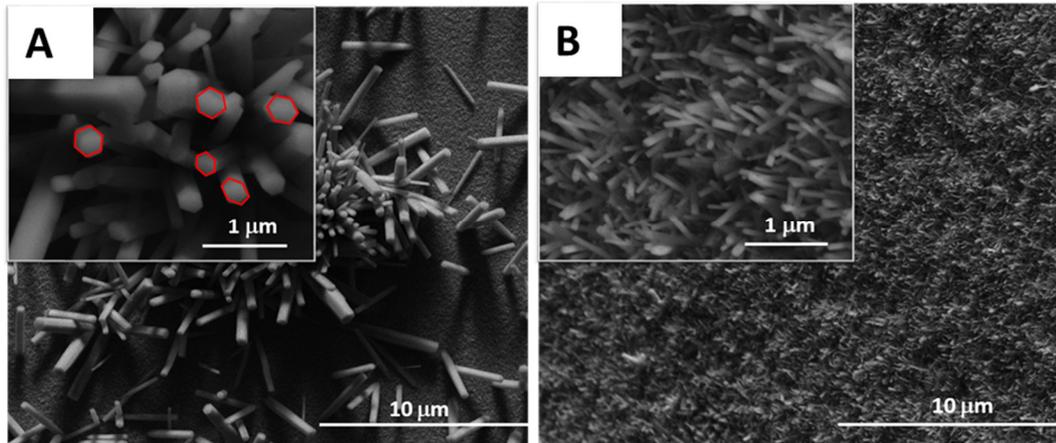


Fig. 3.2: Micrografías FE-SEM de depósito de ZnO sobre dos sustratos de FTO de distinto origen. En ambos se siguió la misma metodología de síntesis.

Es por lo que se decide optimizar la carga y el sustrato a emplear con el objetivo de evaluar su influencia en las consecuentes características de los nanomateriales de ZnO.

3.1.1 Estudio del efecto del sustrato

Conociendo la variabilidad en cuanto a diámetro y longitud del depósito se planteó un estudio de la influencia del sustrato en las propiedades del depósito. Se emplearon electrodos con una resistencia pelicular semejante y que provenían de distintos proveedores.

3.1.1.1 Caracterización morfológica de los sustratos y de las capas semillas empleadas para la síntesis de los ZnONHs.

En primera instancia, se caracterizaron mediante FE-SEM los sustratos sin modificar (sin capa semilla). En la Figura 3.3 se muestran las imágenes obtenidas se observa la presencia de la típica morfología piramidal del FTO [84]. Si bien en las micrografías es posible observar un mismo tipo de estructura, se aprecian diferentes tamaños en todos los casos. En la Figura

3.3 D, se observa claramente un mayor tamaño de las partículas que en los casos A y C. En estas últimas imágenes se puede apreciar la heterogeneidad en cuanto al tamaño de las partículas observadas.

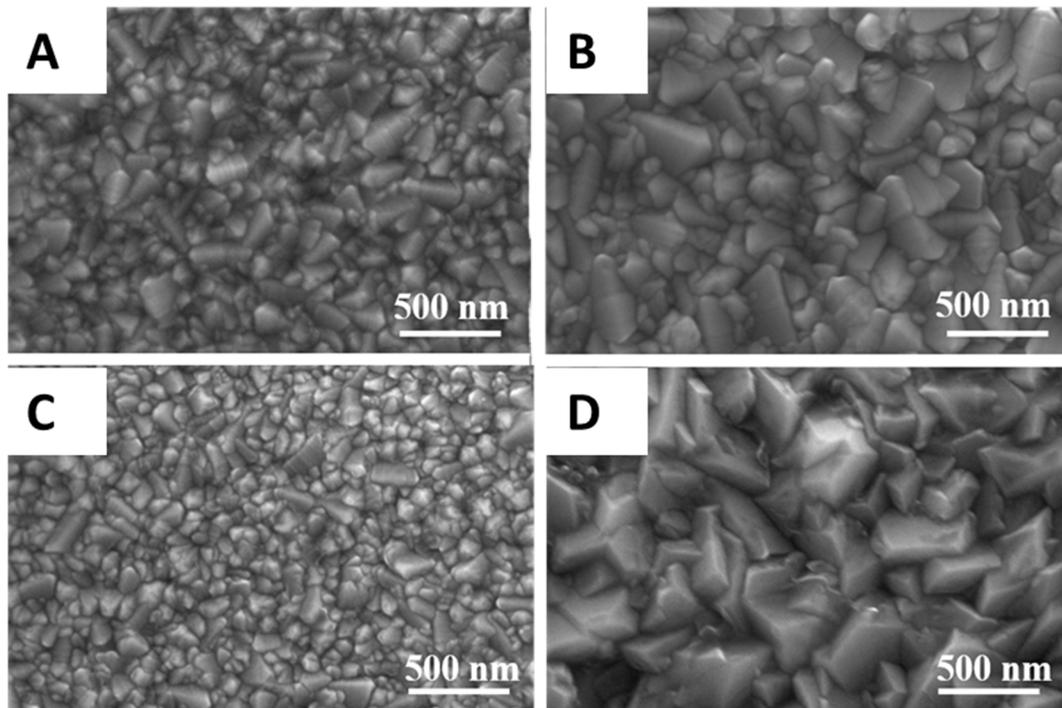


Fig. 3.3: Micrografías FE-SEM de los substratos limpios empleados en la síntesis de las estructuras 1D de ZnO. (A) Micrografía de Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta, (D) Nippon

Una vez caracterizados morfológicamente los substratos empleados, se procedió al estudio de los mismos pero esta vez utilizando una capa semilla (1SL) y dos capas semillas (2SL), según fueron empleados en la síntesis de los materiales. Como se observa en la Figura 3.4, una vez formadas las capas semillas correspondiente (2SL), se puede apreciar la formación de pequeñas esferas debidas al depósito de ZnO y que los substratos presentan una gran cobertura de su superficie. En el caso particular de Sigma (Figura 3.4 B), se aprecian fracturas que pueden ser debidas al tratamiento térmico.

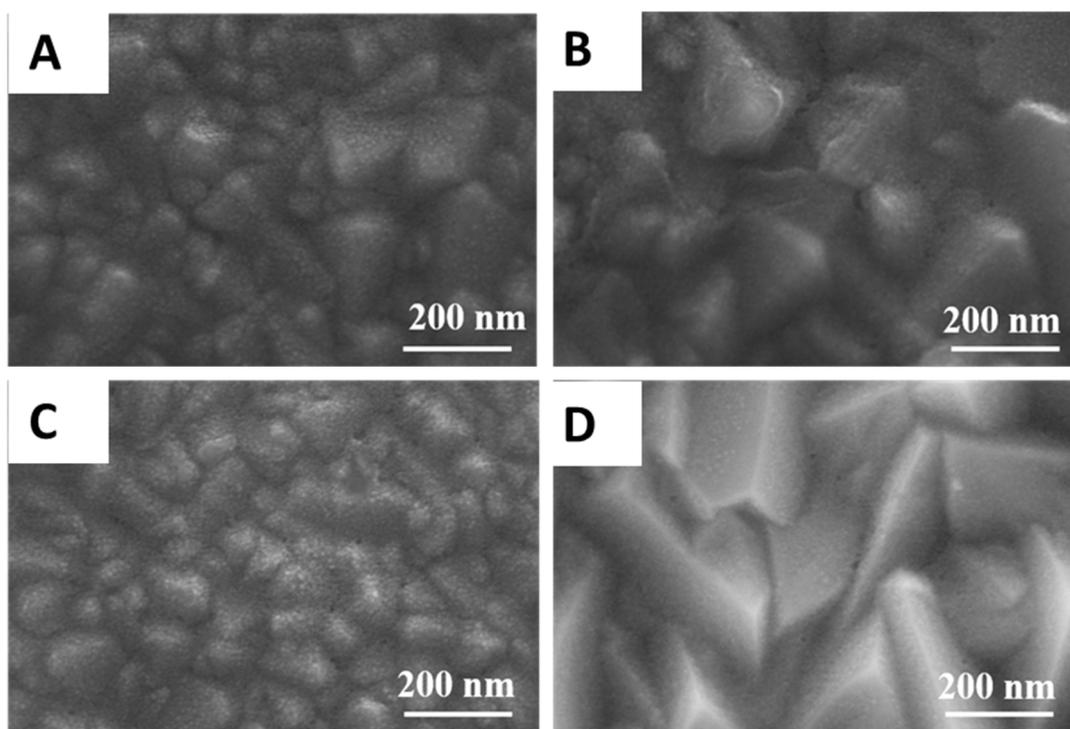


Fig. 3.4: Micrografías FE-SEM de los substratos utilizados modificados con 2SL de ZnO (A) Micrografía de Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta, (D) Nippon.

La determinación de la rugosidad de la superficie puede emplearse como un indicador del desempeño de la superficie para la formación de las estructuras de ZnO. Por otro lado, con el objetivo de cuantificar la rugosidad de la superficie se procedió a caracterizar los substratos mediante AFM. Las imágenes obtenidas fueron tratadas empleando el software libre Gwyddion y se muestran en la Figura 3.5. De esta manera, se realizó la determinación de la rugosidad a través del valor de RMS de las imágenes analizadas. Inicialmente se estudiaron los substratos sin capa semilla. Como se observa en la Figura 3.5, se aprecian las mismas diferencias estructurales determinadas por FE-SEM. Por otro lado, al determinar el valor de RMS se obtuvieron los valores que se recogen en la Tabla 3.1, para 0SL, 1SL y 2SL. Tal y como se muestra, el aumento del número de capas semillas produce una disminución de la rugosidad inicial de los substratos.

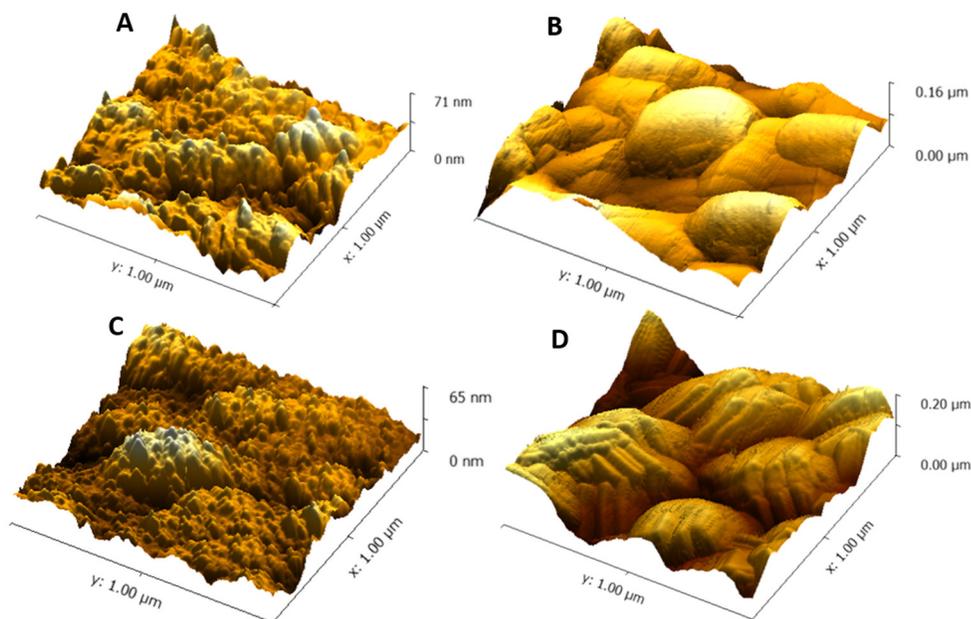


Fig. 3.5: Imágenes de AFM obtenidas de los substratos sin modificar. A: Pilkington; B: Sigma Aldrich; C: Delta Tech; E: Nippon Sheet.

De esta manera, al aumentar el número de capas semillas se produce una disminución de la rugosidad. Este efecto del substrato podría deberse a la formación más o menos homogénea de la capa semilla sobre los substratos, dependiendo de la rugosidad del substrato inicial.

Tabla 3.1: Valores de RMS obtenidos mediante análisis de imágenes de AFM para los substratos empleados.

Electrodo	RMS 0SL (nm)	RMS 1SL (nm)	RMS 2SL (nm)
Pilkington	13.1 ± 0.9	9.4 ± 0.7	11.4 ± 0.2
Sigma	29.8 ± 2	21.6 ± 2	22.6 ± 2
Delta Tech	10.0 ± 0.5	9.1 ± 0.6	8.6 ± 0.06
Nippon Sheet	38.7 ± 0.7	34.7 ± 0.3	29.8 ± 0.6

En los casos de Delta Tech y Nippon Sheet, se produce una amortización paulatina de la rugosidad con respecto al aumento de capas semillas. Sin embargo, en los casos de Pilkington y Sigma, presentan una superficie menos homogénea por lo que debe realizarse un análisis puntual en cada caso previo a su empleo.

3.1.1.2 Caracterización morfológica y estructural de los ZnO NHs crecidos sobre los sustratos seleccionados

Sobre cada sustrato se realizó el crecimiento de los nanohilos de ZnO sin el empleo de la capa semilla, para evaluar la calidad del recubrimiento. En la Figura 3.6 se observan las micrografías de los nanomateriales de ZnO obtenidos en cada caso. Es de destacar que en los electrodos Delta, Nippon Sheet y Sigma se observan nanomateriales 1D de ZnO, donde se distingue la forma hexagonal característica de la estructura tipo Wurtzita.

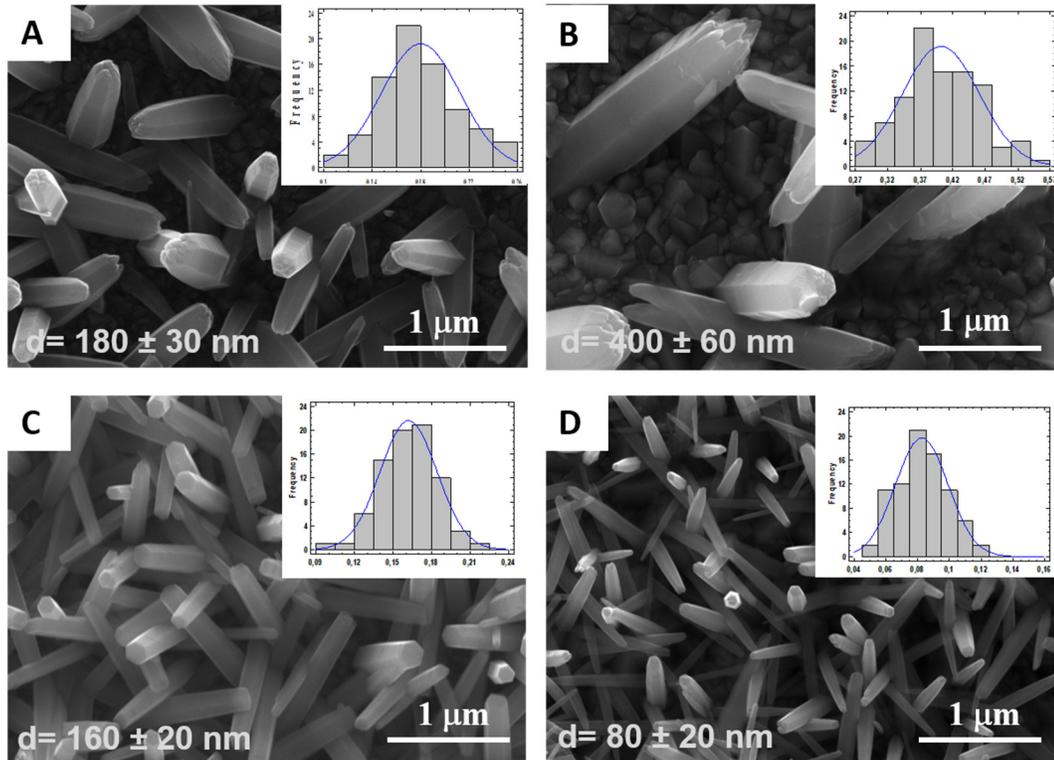
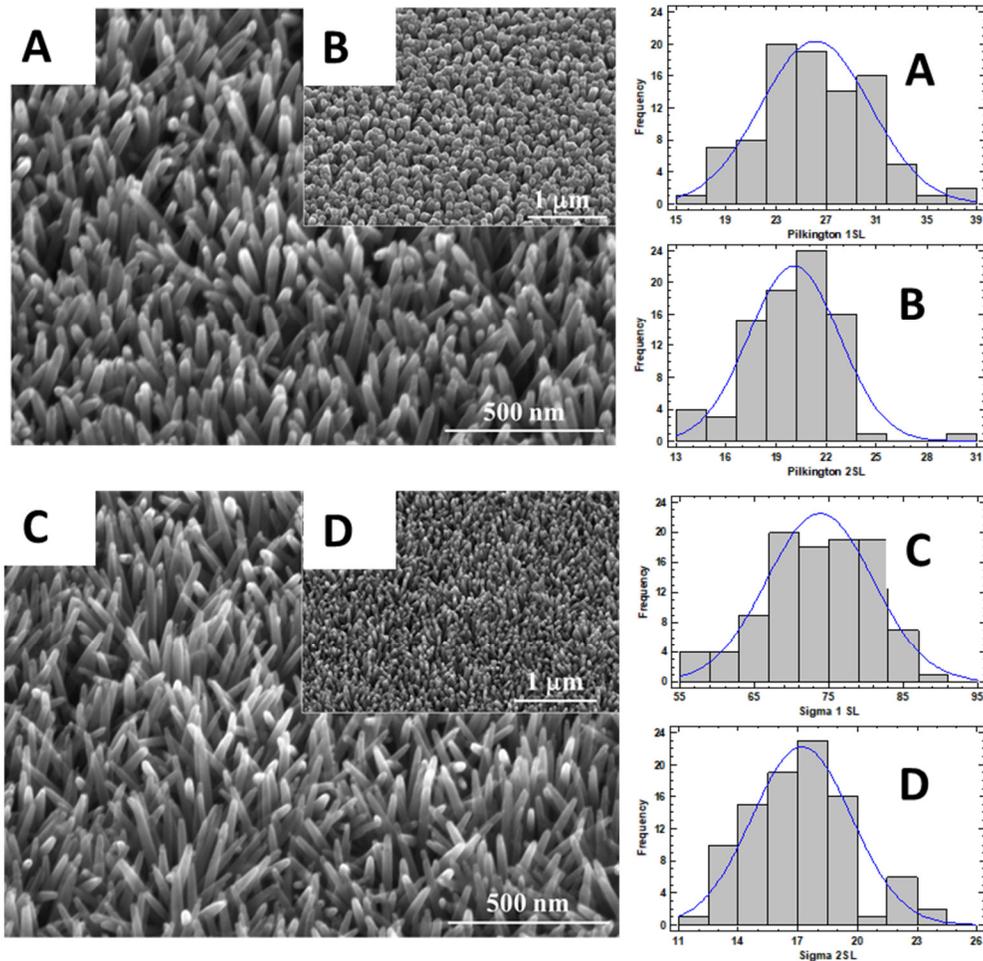


Fig. 3.6: Imágenes FE-SEM de los NHs de ZnO crecidos sobre electrodos (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet, y sin la formación previa de capa semilla. En el inset los correspondientes histogramas de frecuencia de los diámetros para cada caso.

Sin embargo, para el caso de Pilkington crecen estructuras en forma de hojas muy finas de ZnO y se observan de forma escasa algunos nanohilos. En general existe una variabilidad elevada en cuanto a los diámetros obtenidos a

pesar de mantenerse las condiciones de síntesis, los cuales se encuentran desde los 80 nm para el caso de Nippon Sheet hasta los 400 nm para Sigma. Para estudiar el efecto completo se procedió a realizar el depósito de ZnO empleando como sustrato los electrodos previamente tratados con la formación de una capa semilla (1SL) y dos capas semillas (2SL). En la Figura 3.7 se observan las micrografías correspondientes. En la figura insertada (B) se muestran los depósitos correspondientes al empleo de 1SL, mientras que en A se observa el depósito al emplear 2SL. En los histogramas que se muestran en la Figura 3.7, se aprecia solo una población de diámetros y se determinó que esta corresponde a una distribución normal.



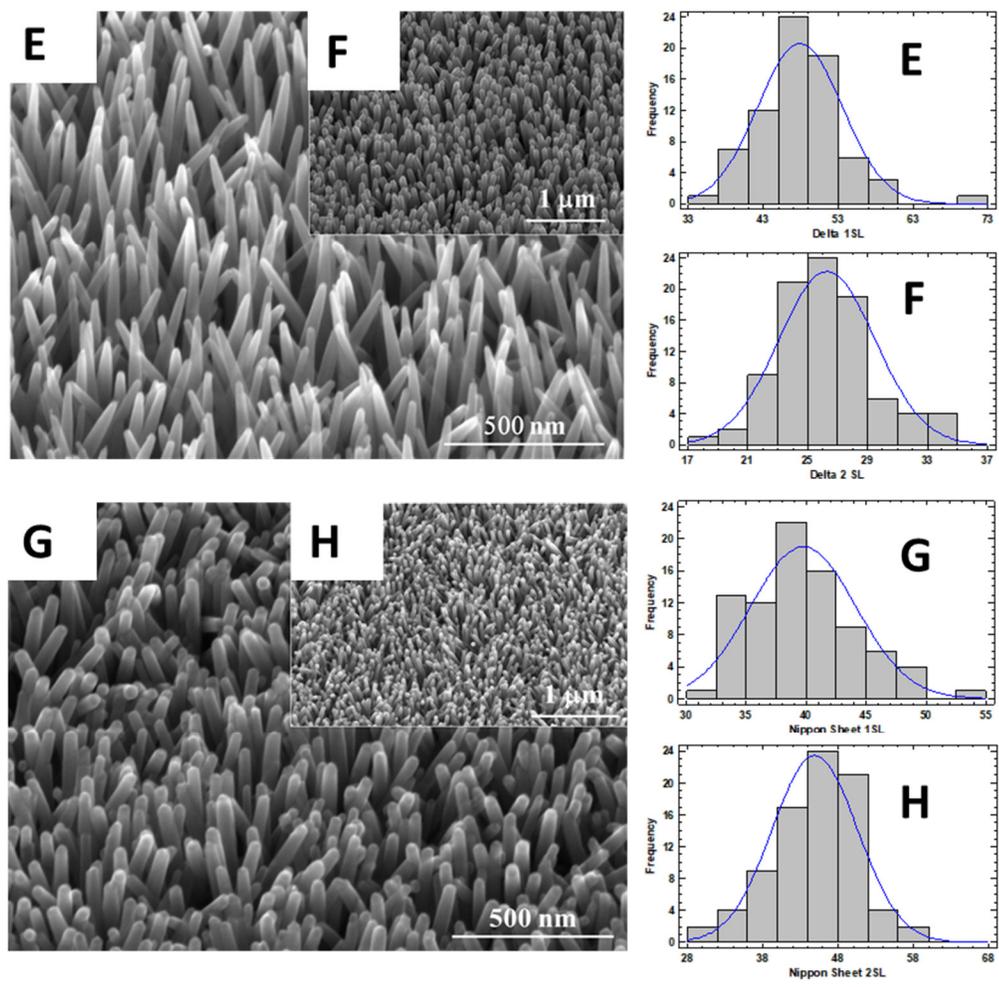


Fig. 3.7: Imágenes FE-SEM de los NHs de ZnO crecidos sobre electrodos Pilkington (A y B), Sigma (C y D), Delta Tech (E y F) y Nippon Sheet (G y H) con 1 SL y 2 SL (Inset). Histogramas de frecuencia correspondiente para cada caso.

Los valores de diámetros se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Diámetros de los Nanohilos de ZnO obtenidos empleando 1SL y 2SL

Electrodo	Diámetro de ZnO NHs (1 SL)	Diámetro de ZnO NHs (2 SL)
Pilkington	26 ± 4 nm	20 ± 3 nm
Sigma	74 ± 7 nm	17 ± 3 nm
Delta Tech	47 ± 5 nm	26 ± 3 nm
Nippon Sheet	40 ± 4 nm	45 ± 6 nm

Al analizar los diámetros obtenidos para cada caso, se observa que existe una

modificación marcada en cuanto al diámetro de los NHs obtenidos. Considerando que las muestras fueron sintetizadas en las mismas condiciones, una posible explicación es la variación del sustrato y específicamente de la rugosidad de este.

Se observa en las imágenes la formación en todos los casos de nanomateriales de ZnO, que presentan diámetros que cumplen con una distribución normal. En el gráfico de la Figura 3.8 se muestra cuál es el efecto de la capa semilla en el diámetro de los NHs.

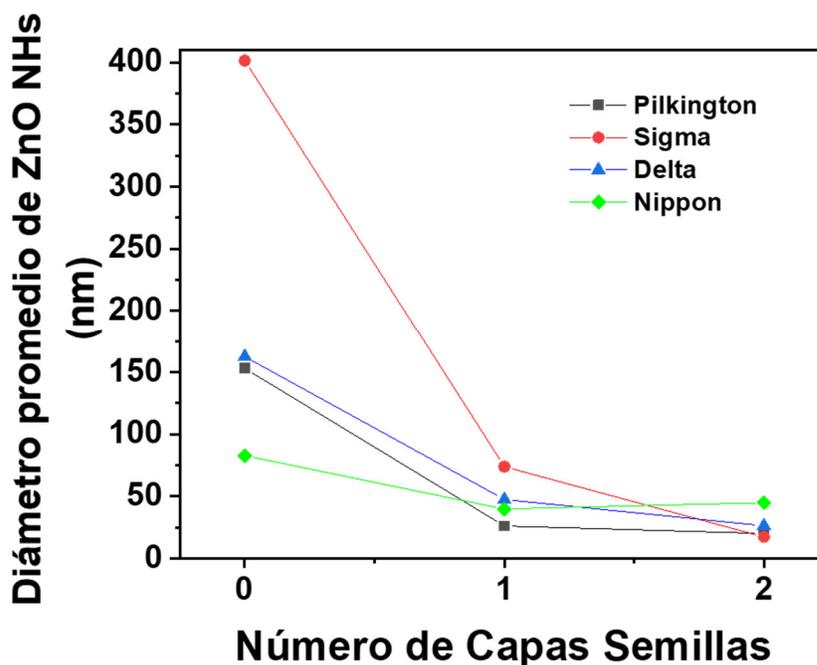


Fig. 3.8: Diámetro de los NHs respecto al número de capas semilla.

De estos datos puede comentarse que del diámetro de los NHs si bien existe una variabilidad en cuanto al valor propiamente dicho, se observa una disminución consecuente con el aumento en el número de capas semilla. Así mismo, para el caso de la densidad del depósito, que gráficamente se representa en la Figura 3.9, se produce una meseta para los casos con capa semilla, lo que nos indica que para cada sustrato se produce una densidad máxima de nanohilos, independiente del número de capas semilla que se

formen. En general, un análisis de las micrograffas muestra una disminución del diámetro de los nanomateriales de ZnO con un consecuente aumento en la densidad del depósito lo que concuerda con reportes de la literatura para sistemas similares [85].

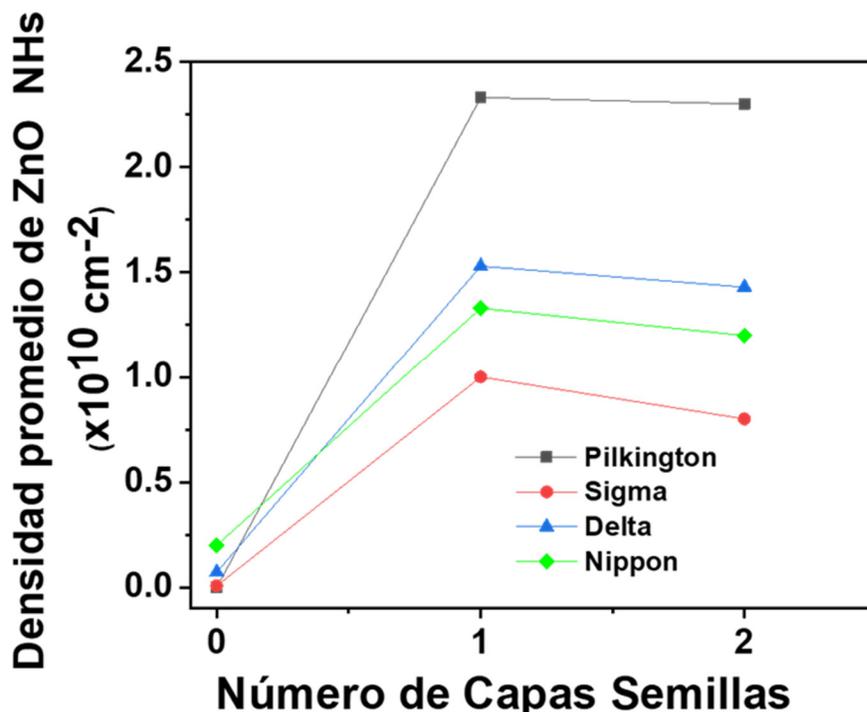


Fig. 3.9: Densidad de depósito de ZnO respecto al número de capas semilla.

En este ámbito, el efecto de la concentración del precursor de zinc como factor principal en la modificación de la densidad del depósito es reconocido en la literatura [86]. Sin embargo, al no modificarse el procedimiento de síntesis, una posible explicación es que exista otra variable que cambie el crecimiento. Para evaluar dicha posibilidad, se debe considerar el mecanismo de formación y depósito de los NHs, dicho mecanismo describe una componente de crecimiento del eje c, que posee la mayor velocidad de crecimiento, y una componente de crecimiento lateral. Ha sido expuesto en la literatura que el diámetro de los nanomateriales de ZnO está dado por el limitado crecimiento lateral y el efecto del vecino por hacinamiento en depósito más densos [85].

De esta manera, para un mayor número de capas semillas, en nuestro caso se tendrá un menor diámetro y una mayor densidad.

Por otro lado, en los materiales de semiconductores es de gran interés la caracterización estructural, que en este caso se llevó a cabo mediante Difracción de Rayos X. Los difractogramas correspondientes se observan en la Figura 3.10.

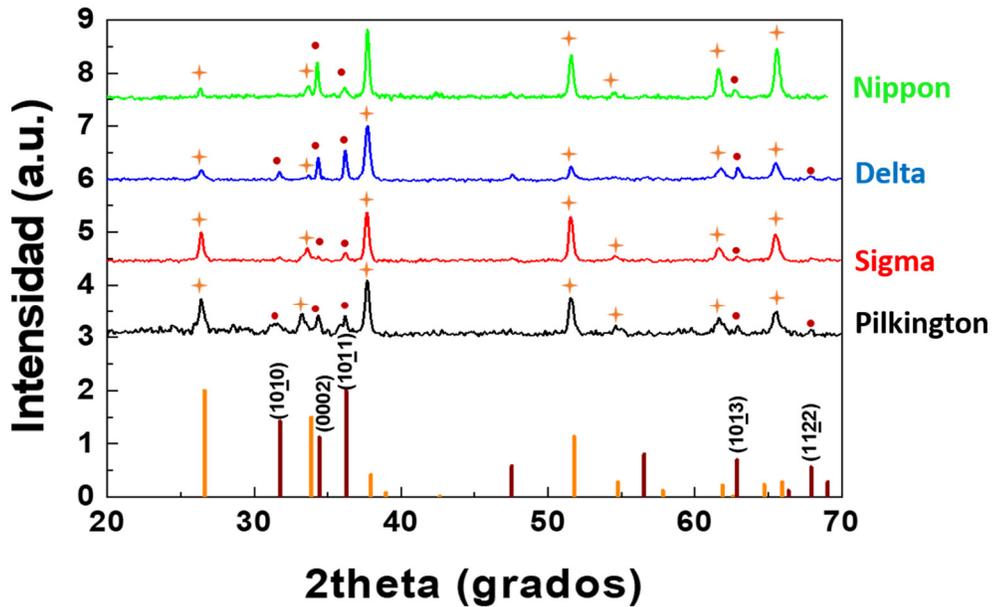


Fig.3.10: Difractogramas obtenidos para los ZnO NHs crecidos sobre los cuatro substratos comerciales sin el uso de capa semilla (ZnO NHs 0SL). Línea roja: ZnO JCPDS 5-0664; Línea naranja: SnO₂ JCPDS 41-1445.

El patrón obtenido fue comparado con el reportado por el JCPDS 5-0664, donde para los óxidos crecidos con 0SL y 2SL de ZnO se obtienen los picos característicos de la estructura del ZnO tipo wurtzita, como era esperado según la presencia de los hexágonos en la parte superior de las estructuras 1D obtenidas y que se observaron en la caracterización por FE-SEM. Se destaca que en los difractogramas de los ZnONHs crecidos sin capa semilla se observa la presencia de los picos correspondientes al SnO₂ con mayor intensidad que los correspondientes al ZnO, aunque cabe mencionar que en el caso de Nippon (verde) y Delta (azul) se observa la presencia del pico

correspondiente a (0002). Por otro lado, para los substratos con 1SL (no mostrado) y para los 2SL presente en la Figura 3.11 se evidencia la presencia del pico (0002) en todos los casos, lo cual es señal de crecimiento preferencial de los materiales en el sentido del eje c, es decir, existe una texturización de los materiales. En los casos de Delta Tech y de Nippon Sheet, la intensidad del pico correspondiente (0002) es mayor que en los casos anteriores y que los picos correspondientes al SnO₂ proveniente del FTO. En ambas imágenes, se muestran con propósitos de comparación y para la asignación, los difractogramas de ZnO (JCPDS 5-0664) y de SnO₂ (JCPDS 41-1445).

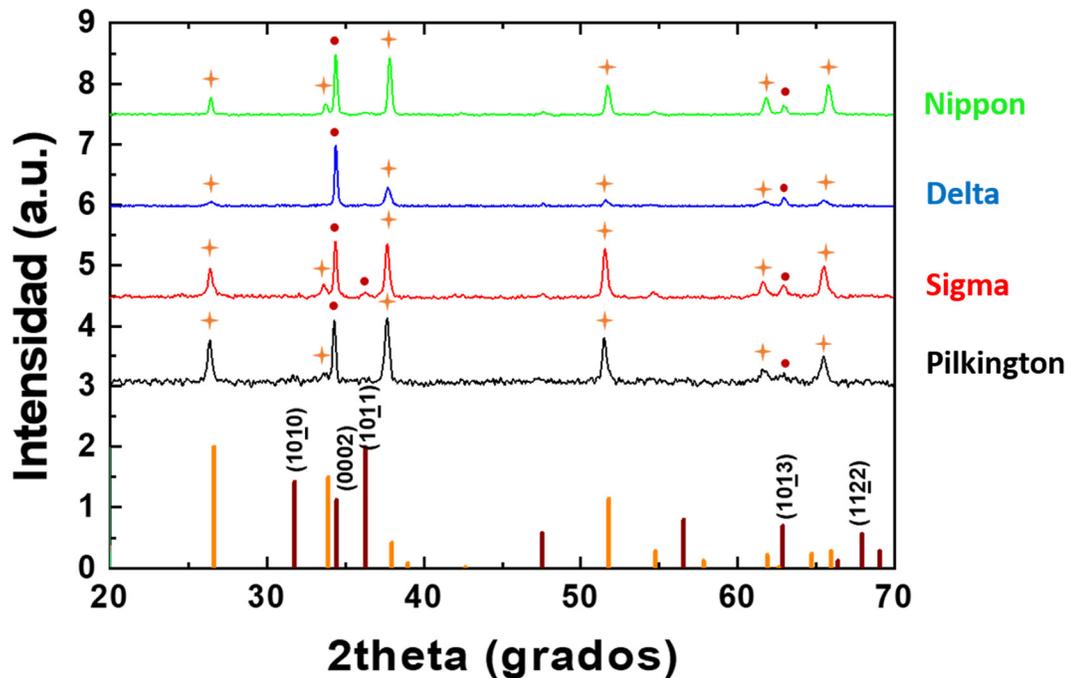


Fig.3.11: Difractogramas obtenidos para los ZnO NHs crecidos sobre los cuatro substratos comerciales con el uso de 2 capas semilla (ZnO NHs 2SL). Línea roja: ZnO JCPDS 5-0664; Línea naranja: SnO₂ JCPDS 41-1445.

A partir de los difractogramas mostrados *vide supra*, se determinó el grado de crecimiento preferencial mediante el coeficiente de textura (TC) que puede calcularse a través de la ecuación de Harris que se muestra debajo (Ec 3.4)

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=0}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right) \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde, $I(hkl)$ e $I_0(hkl)$ corresponde a la intensidad de los picos del patrón de la muestra analizada y el patrón según el JCPDS respectivamente, mientras que N es el número total de picos presentes en el difractograma. Un aumento (disminución) del TC con respecto a 1 significa un aumento (disminución) del grado de orientación preferencial de los NHs de ZnO [87]. En la Figura 3.12 se muestra el coeficiente de textura obtenido a partir de los distintos difractogramas.

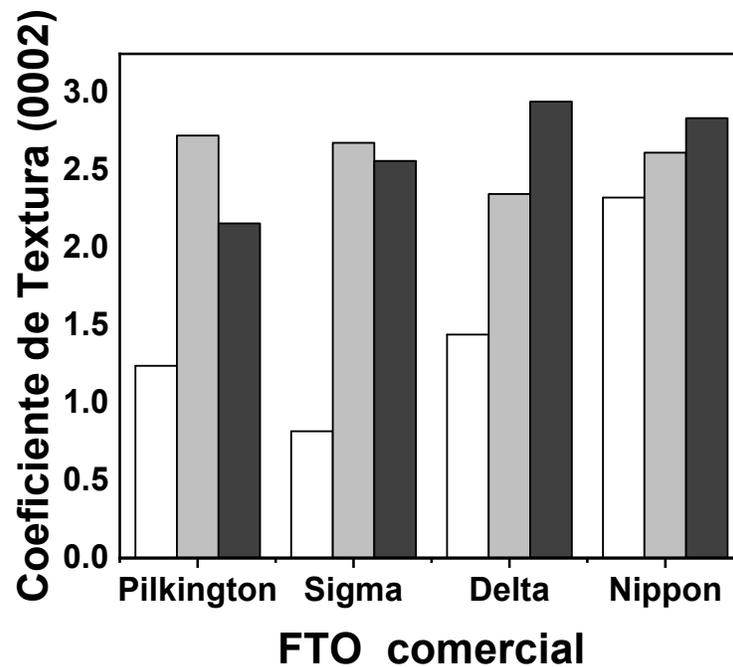


Fig. 3.12 Coeficiente de Textura correspondiente al plano (0002) para las estructuras de ZnO crecidas sobre los electrodos disponibles comercialmente, de acuerdo con el número de capas semillas de ZnO empleadas. Barra Blanca: 0SL; Barra gris clara: 1SL; Barra gris oscura: 2SL.

Con relación al TC, se reporta en la literatura que valores superiores a 1 caracterizan una texturización del sustrato [30]. Al analizar el gráfico anterior, son de destacar dos aspectos importantes. El primero a considerar es el aumento del TC (0002), que en todos los casos es superior a 2, al pasar de 0SL a 1SL en los sustratos estudiados. En el caso de 2SL, se observa una variabilidad dependiendo del sustrato utilizado. De esta manera, al considerar

el hecho de que todos los electrodos son de tipo FTO (con resistencia pelicular similar) y que se utilizaron las mismas condiciones de síntesis en todos los casos, esta modificación podría deberse a un efecto del tipo superficial en los substratos empleados.

Si se retoma el análisis sobre la rugosidad mediante AFM, entonces podemos concluir que se logra identificar un efecto directo entre la formación de la capa semilla (rugosidad del substrato) con el coeficiente de textura que se obtiene luego del depósito final.

3.1.1.3 Caracterización óptica de las estructuras 1D de ZnO crecidos sobre los substratos seleccionados

Al producirse la interacción entre la radiación UV-Vis/NIR y la muestra, se producen cuatro posibles escenarios: la radiación puede ser adsorbida, transmitida, reflejada o dispersada. Con los accesorios adecuados es posible medir la radiación reflejada o dispersada de la muestra. Es por esto que el empleo de una esfera integradora es muy útil para medir Reflectancia Difusa y Especular. Considerando las aplicaciones de los materiales estudiados, se hace necesario su caracterización óptica. Para esto se utilizó una esfera de integración y de esta forma se obtuvieron las señales de Reflectancia y Transmitancia Difusa y Total, así como el Haze de Transmitancia de las muestras analizadas.

Al estudiar las características de Reflectancia Total (RT) y Reflectancia Difusa (RD), como se observa en los gráficos de la Figura 3.13, todos los espectros presentan un comportamiento similar, independientemente del tipo de substrato utilizado, comportamiento que ha sido observado para este tipo de sistemas [28, 88]. De esta manera, en los casos donde se crecen nanohilos con 0SL, se observa una mayor RD y que este disminuye con el aumento de capas semillas. En general, los espectros observados muestran picos de reflectancia difusa ubicado a bajas longitudes de onda y se observa una

disminución de la RD al aumentar la longitud de onda de la radiación incidente.

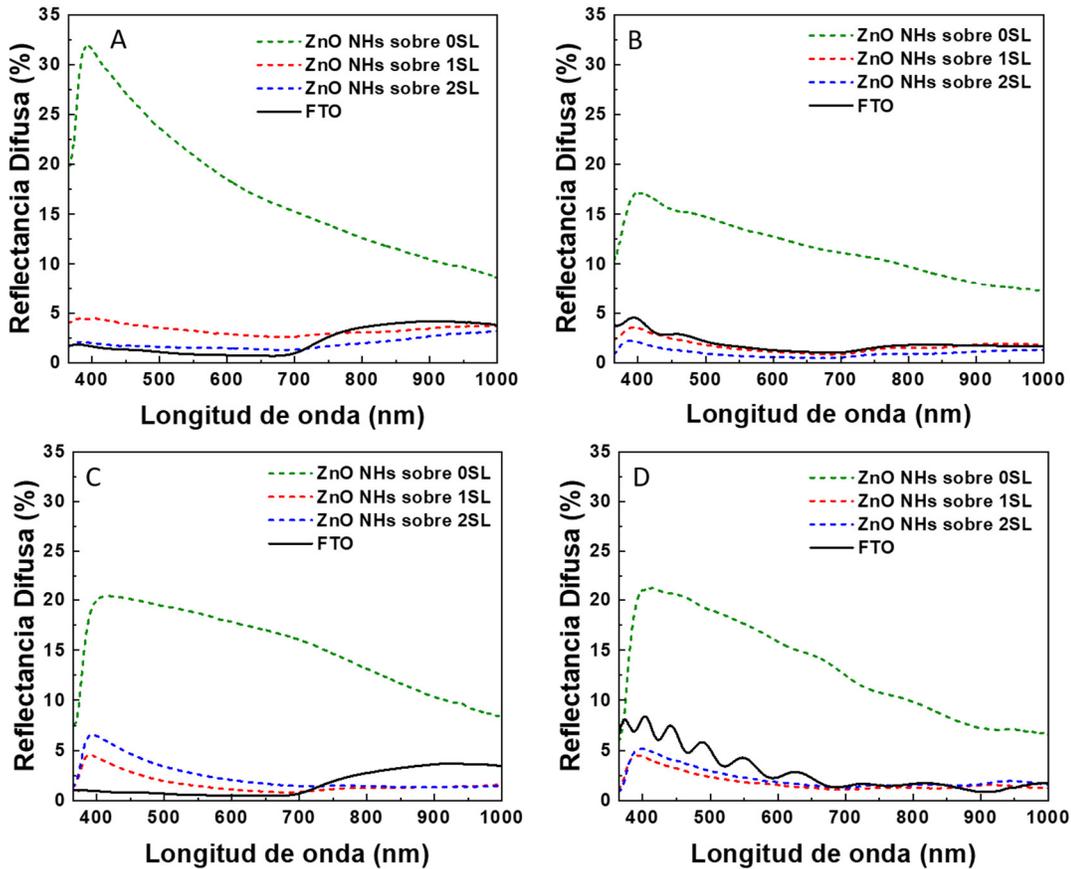


Fig.3.13: Espectros de RD para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL y el FTO limpio. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.

Al comparar la posición de las señales de $\lambda_{\text{pico}}^{\text{RD}}$ para cada sustrato, se puede ver cómo a medida que aumenta el número de capas semillas, la $\lambda_{\text{pico}}^{\text{RD}}$ disminuye. Dicho comportamiento está usualmente vinculado con el diámetro de los NHs. Es decir, para la muestra donde se utilizan los sustratos Pilkington y Sigma con 2SL, la RD es menor, comparado con 1SL y 0SL. Sin embargo, para Delta y Nippon se observa que la RD es mayor para los NHs crecidos sobre sustratos con 1SL y estas presentan menor RD que para 2SL. En general, la presencia de espacios vacíos (zonas sin crecimiento de NHs) entre los NHs puede provocar los bajos valores de reflectancia difusa [89]. De forma análoga, en el caso de no usar capa semilla, la disposición no vertical

de los nanohilos puede ser la causante de la mayor RD, la que disminuye consecuentemente con la presencia de espacios entre las estructuras 1D de ZnO organizadas debido al empleo de las capas semillas.

Como parte del estudio de las propiedades ópticas de los materiales se debe caracterizar la RT. Tal y como se muestra en los gráficos de la Figura 3.14, los gráficos son semejantes a los de RD para todos los substratos con 0SL. Este hecho indica que para estos casos no se produce reflectancia especular.

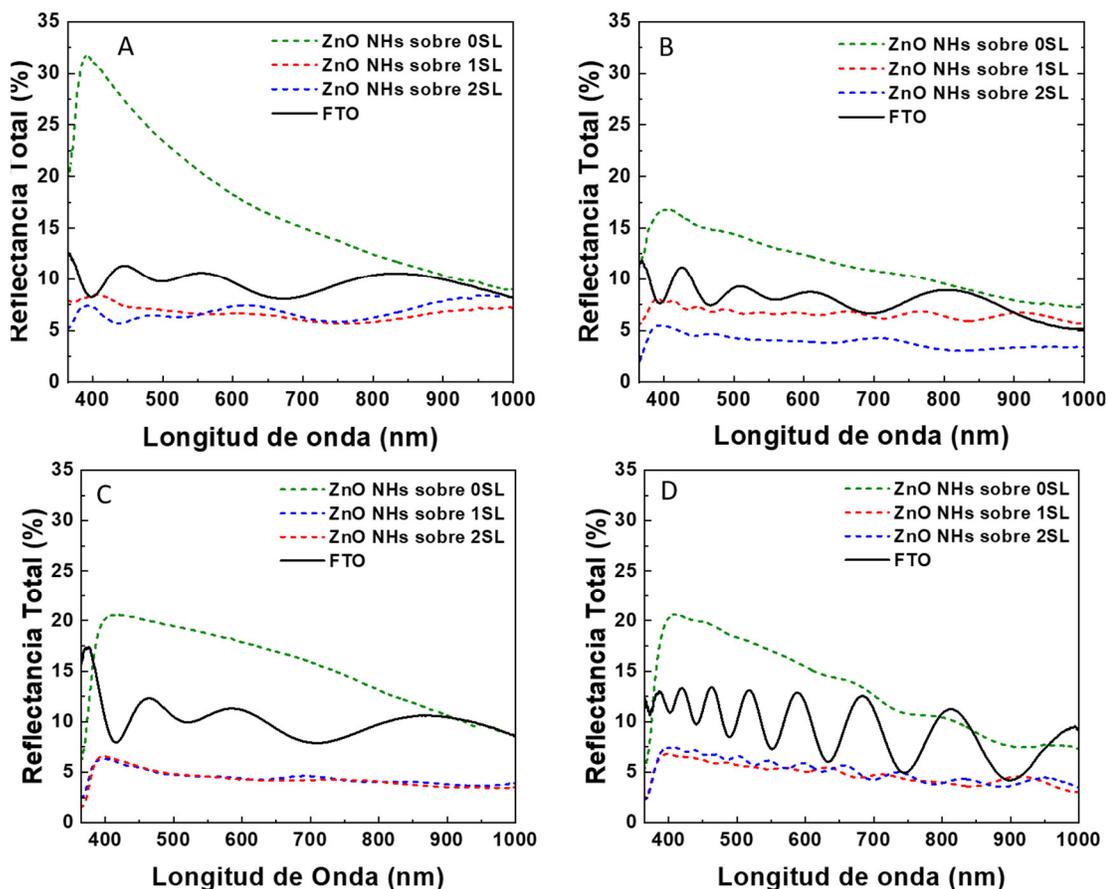


Fig. 3.14: Espectros de Reflectancia Total para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL y el FTO limpio. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.

Al aumentar el número de capas semillas y la superficie hacerse cada vez más homogénea, comienzan a diferenciarse los espectros de RD y RT, lo que evidencia por tanto que aparece la reflectancia especular. Al mismo tiempo, la

presencia de señales de interferencia proveniente de reflexiones coherentes en los gráficos correspondiente al FTO en la Figura 3.14 y su disminución al crecer los substratos indican la pérdida de interfases suaves en el sistema. Por otra parte, en la Figura 3.15 se observan los espectros de Transmitancia Total (TT) para los diferentes sistemas estudiados. En general, en todos los casos la TT aumenta significativamente con el aumento de las capas semilla, debido posiblemente al aumento del orden del depósito. En particular, los incrementos que se observan son mayores al 20% en la TT, mientras que entre la 1SL y la 2SL no se observan cambios marcados.

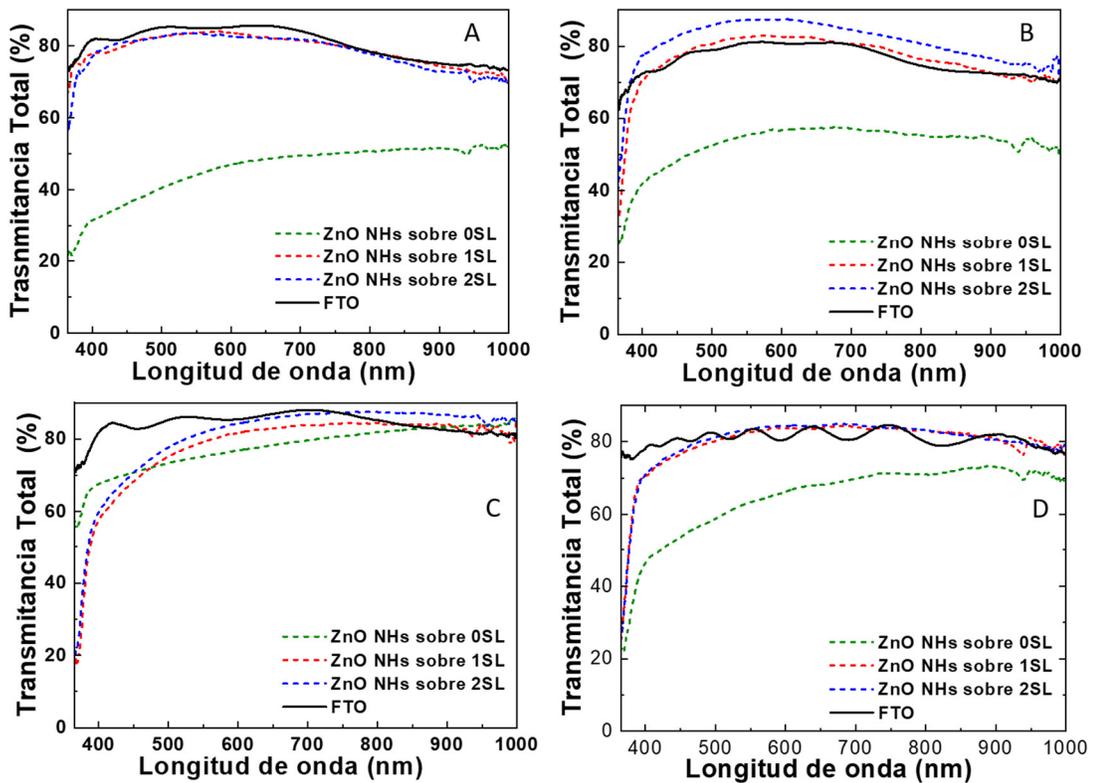


Fig. 3.15: Espectros de TT para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL y el FTO limpio. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.

Al comparar estos valores con la Transmitancia Difusa (TD) que se muestra en la figura 3.16, estos presentan variaciones con el número de la SL.

Específicamente en el caso del substrato Delta, se observa un cambio en la

forma de los espectros, seguido de una disminución de la TD con el aumento del número de capa semilla, que en este caso se presenta como un desplazamiento importante en el pico desde 620 nm a 400 nm para los nanohilos sin SL y con 1SL, respectivamente. En estos casos la posición del máximo puede ser vinculada con la disminución del diámetro de los NHs.[90] En el caso de la muestra crecida sobre el substrato Nippon, presenta dicho máximo a menores longitudes de onda y el cambio en la DT es más marcado, siendo similares los espectros de 1SL y 2SL al espectro del FTO limpio. De igual forma ocurre para el caso de los substratos Pilkington y Sigma. Este comportamiento puede estar relacionado con el efecto de la disminución del diámetro de los ZnO NHs y que estos presentan una baja capacidad de dispersar la luz.

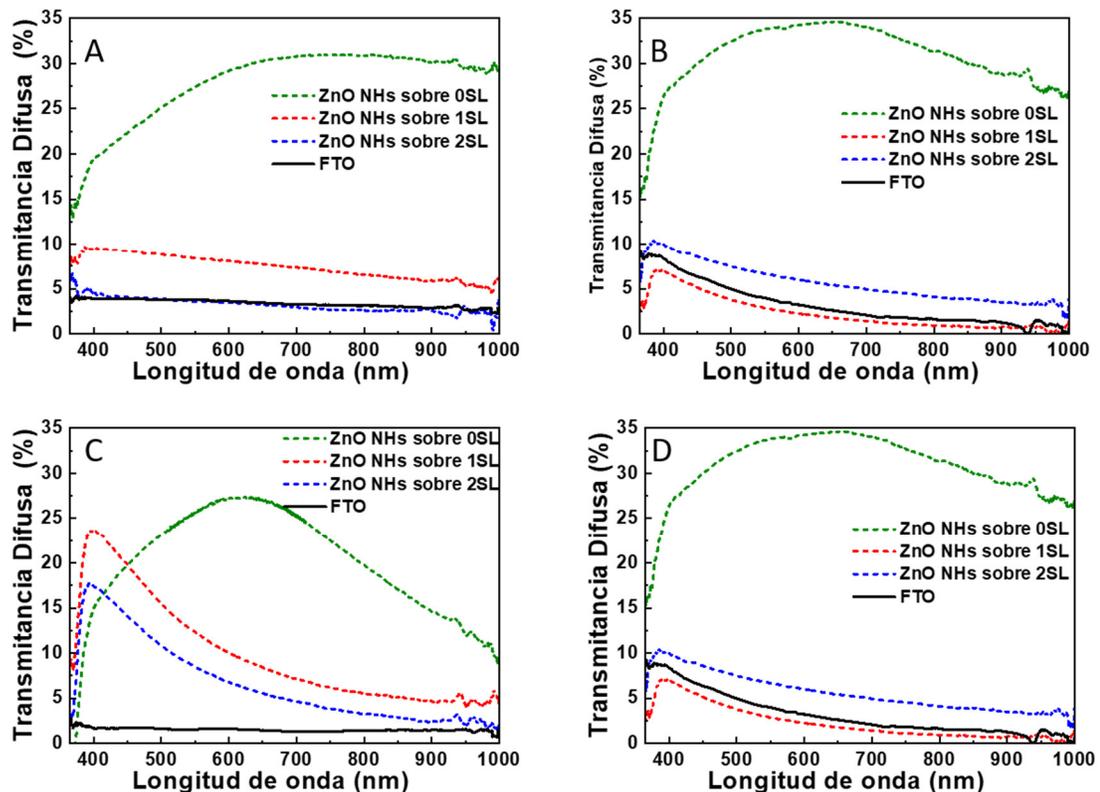


Fig. 3.16: Espectros de TD para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL y el FTO limpio. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.

Por otro lado, la determinación del Haze de Transmitancia (HT), que no es más que el cociente entre la TD y la TT brinda información cualitativa sobre la influencia de la luz difusa en el total de la luz transmitida. De esta manera, como se observa en la Figura 3.17, para los NHs sin SL se observa un espectro plano mayor al 60% en todo el intervalo observado.

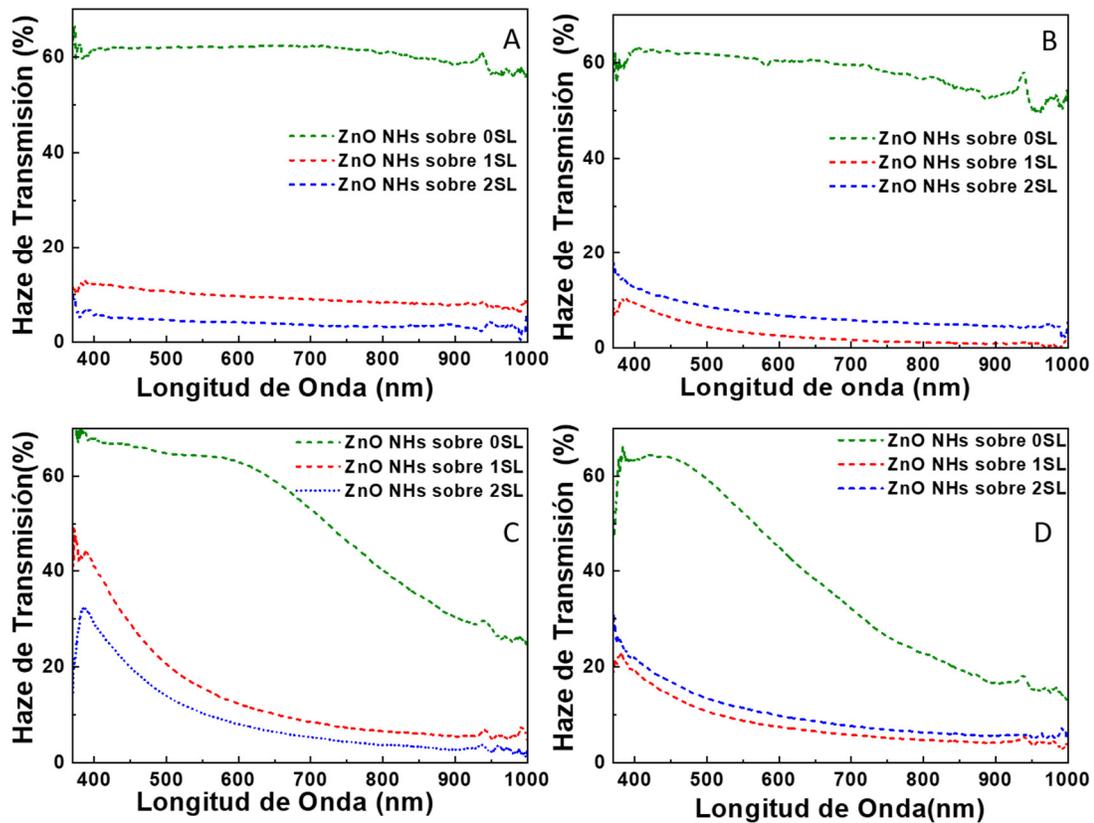


Fig. 3.17: Espectro de HT para los nanomateriales obtenidos con 0SL, 1SL, así como 2SL. (A) Pilkington, (B) Sigma, (C) Delta Tech, (D) Nippon Sheet.

Para los substratos Delta y Nippon el HT disminuye para longitudes de onda mayores: a 450 nm en el caso de Nippon y mayores a 600 nm para el caso de Delta. Para los NHs con 1 y 2 SL sobre el substrato Delta se tienen valores de HT mayores a 20 % para longitudes de onda menores a 450 nm y una disminución rápida para mayores longitudes de onda. Los NHs con 1 y 2 SL crecidos sobre el substrato Nippon presentan una forma similar a los NHs

crecidos sobre el substrato Delta, aunque en este caso estos espectros son muy similares a los del substrato. Para los NHs con 1 y 2 SL crecidos sobre los substratos Pilkington y Delta también se obtienen espectros similares a los de sus respectivos substratos.

Este comportamiento es otro indicador de la pequeña capacidad de dispersión de la luz en estas muestras. Finalmente, los espectros de Haze presentan una forma similar caracterizada por el próximo a 400 nm y el decrecimiento rápido posterior, para los distintos substratos a medida que aumenta el número de SL.

Por último, se llevó a cabo la determinación del Gap de los materiales. Es así como los datos de transmitancia $T(\lambda)$ fueron procesados para obtener el valor del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda ($\alpha(\lambda)$) de acuerdo con la Ec. 3.5:

$$\alpha(\lambda) = -\ln T(\lambda) \quad \text{Ec.3.5}$$

Una vez obtenidos el $\alpha(\lambda)$, entonces es posible obtener la energía del gap para las estructuras obtenidas a partir de los gráficos de Tauc para semiconductores directos [91], de acuerdo a la Ec. 3.6:

$$\alpha((\alpha(\lambda) \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 3.6}$$

En la Ec. 3.6, α corresponde al coeficiente de absorción, n toma valor de 0.5 para la determinación del *band gap* de semiconductores indirectos y de 2 para conductores directos, (como es el caso del ZnO), A es una constante, $h\nu$ corresponde a la energía de fotón en eV mientras que E_g es la energía del *band gap*. En el caso del ZnO (SC con *band gap* directo), los gráficos de Tauc siguen la relación $(\alpha(\lambda) h\nu)^2$ vs. $h\nu$, donde el intercepto con el eje de la energía corresponde al E_g de los respectivos nanomateriales. Como se observa en los

gráficos mostrados en la Figura 3.18 los valores medidos se encuentran entre 3.20 eV y 3.40 eV, lo que está en concordancia con reportes en la literatura [25].

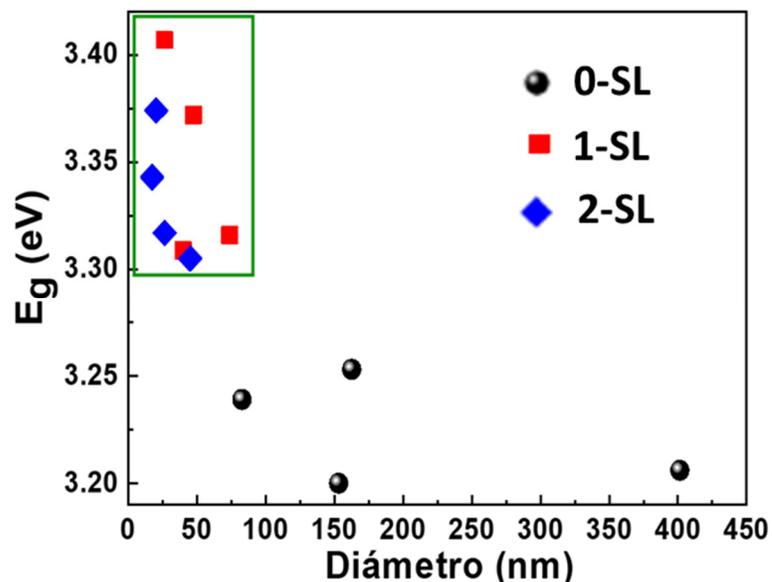


Fig.3.18: Valores de E_g (eV) de acuerdo con el diámetro de los nanomateriales obtenidos. Círculo negro: 0SL, Cuadrado rojo: 1SL, Rombo azul: 2SL.

Sin embargo, en el caso de los ZnO NHs crecidos sin SL, los valores de E_g son menores como se espera de diámetros mayores. Una vez formadas las capas semilla (1SL o 2SL) se observa un agrupamiento señalado con un rectángulo verde en la Figura 3.18 atribuida al confinamiento cuántico producido por una disminución del tamaño de los NHs.

3.1.2 Estudio del efecto de la carga

Conociendo entonces que el sustrato empleado afecta las propiedades de los nanomateriales obtenidos, se escogió para continuar este trabajo el sustrato Delta con 1SL, debido a que i) con este se logra una alta texturización y densidad del depósito, ii) se obtiene una E_g comparable con los ZnO sintetizados sobre los restantes sustratos y iii) requiere menor tiempo de preparación. Se procedió a realizar una optimización de la carga del

depósito, con el objetivo de estudiar las modificaciones morfológicas en el depósito debidas a este factor. Para esto se utilizaron dos variantes. En la primera se empleó un substrato Delta 1SL y se comenzó el proceso habitual hasta alcanzar un valor de carga igual a -0.2 C , en este momento el substrato se caracterizó mediante FE-SEM. Seguidamente, este substrato se devolvió al medio de síntesis y se continuó el proceso de depósito hasta alcanzar -0.3 C (carga total de -0.5 C), con la consecuente caracterización por FE-SEM. Este procedimiento se repitió una vez más hasta una carga de -1 C y una caracterización final. Las micrografías obtenidas tienen un propósito comparativo para establecer el efecto de la carga acumulada. Las micrografías resultantes se muestran en la Figura 3.19. Lamentablemente, se produce un efecto de borde que impide determinar correctamente la longitud de las estructuras. Sin embargo, mediante este método es posible evaluar cualitativamente la evolución de las estructuras 1D de ZnO. En general, se evidencia la formación de materiales en forma de agujas que luego evolucionan a hexágonos. Para evitar el ya mencionado efecto del borde, se llevó a cabo una segunda alternativa en la que se utilizaron distintos substratos para cada carga estudiada y así se determinó la relación de aspecto de las estructuras de ZnO. En este caso, se comenzó desde -0.5 C , pues mediante el estudio anterior se comprobó que utilizando -0.2 C no se forman las estructuras de ZnO con la calidad necesaria, sino que se obtiene con poca verticalidad. Se reporta en la literatura que en el caso del ZnO a medida que se va produciendo el electrodeposición, ocurren numerosos procesos de disolución y recristalización [25].

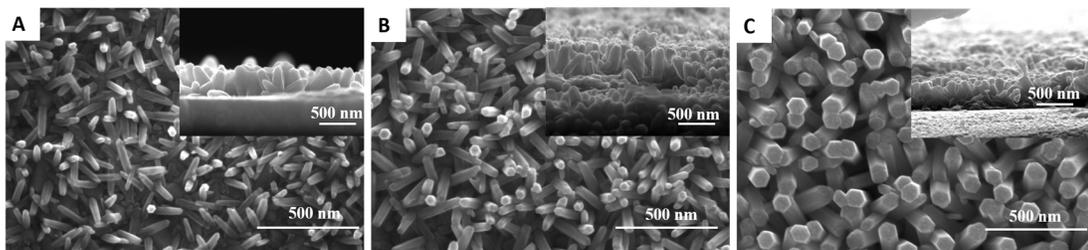


Fig. 3.19: Micrografías FE-SEM de electrodepositos de ZnO obtenidos sobre el substrato Delta Tech 1SL de ZnO a distintas cargas -0.2 C (A), -0.5 C (B), -1 C (C).

Estos procesos sucesivos hacen que se obtenga alta cristalinidad y que en el caso de -0.2 C (menor tiempo de depósito) se observen cristales con una morfología poco prolija. En la Figura 3.20 se observan las micrografías de los materiales obtenidos. Como en los casos anteriores se produce un aumento de la densidad del depósito, así como un aumento del diámetro y longitud debido al aumento de la carga de depósito.

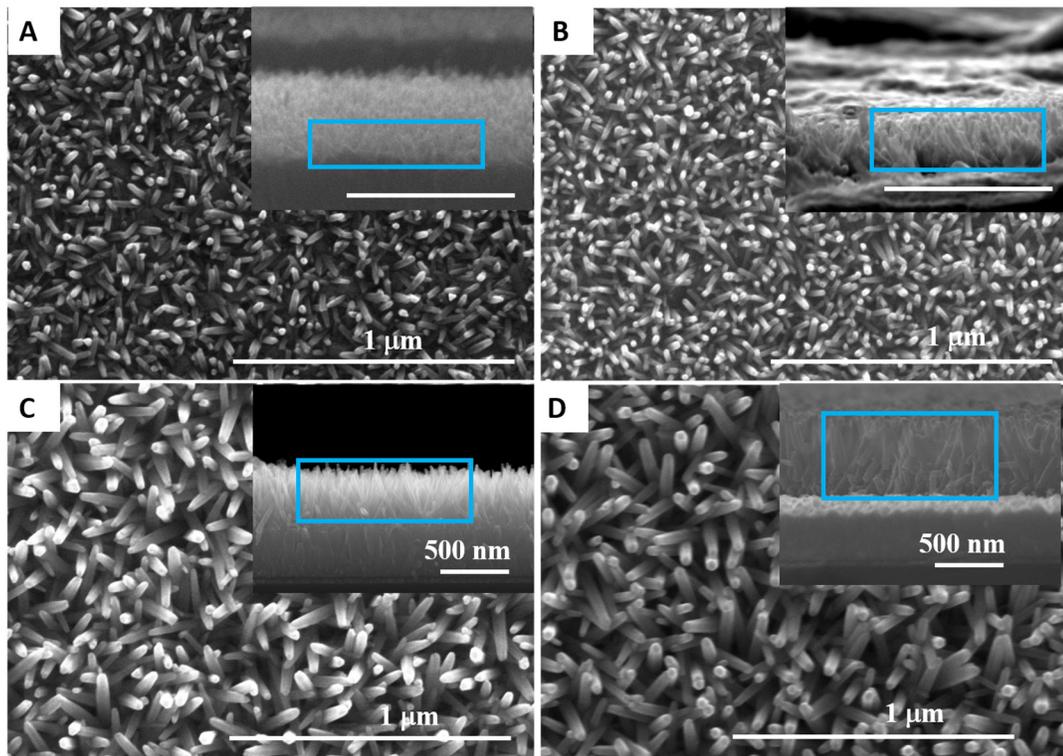


Fig. 3.20: Micrografías vista superior y lateral (inserto) de ZnONHs crecidos sobre substratos Delta Tech 1 SL de ZnO a cargas variables -0.5 C (A), -1 C (B), -1.5 C (C), y -2 (D).

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de diámetro, longitud y relación de aspecto para cada valor de carga empleado. Cabe señalar el aumento de la relación de aspecto con el aumento de la carga, lo que se encuentra en concordancia con reportes en la literatura sobre el efecto del tiempo en el depósito de los nanomateriales [92].

Tabla 3.3: Características (Diámetro, Longitud, y Relación de aspecto) principales del depósito obtenido

Carga C	Diámetro (D) nm	Longitud (L) nm	Relación de aspecto L/D
-0.5	20 ± 4	70 ± 10	3.5
-1.0	20 ± 6	140 ± 10	7.0
-1.5	40 ± 4	330 ± 20	8.3
-2.0	50 ± 5	500 ± 20	10.0

Considerando la relación de aspecto obtenida en cada caso, podemos concluir que los materiales sintetizados corresponden a nanovarillas para carga de -0.5 C, mientras que al aumentar la carga y aumentar consecuentemente la relación de aspecto, se obtienen nanohilos. De esta forma, considerando los equilibrios de disolución-precipitación que se producen en función del tiempo de depósito y la relación de aspecto obtenida para los materiales, se escogió utilizar la carga de -1.5 C para los estudios subsiguientes. De este modo se favorece la cristalinidad, un diámetro donde no se obtiene un elevado confinamiento cuántico, así como una longitud que favorece la movilidad de los portadores de carga,[93] sin aumentar demasiado el recorrido además de evitar que se produzca un desprendimiento del depósito.

3.1.3 Caracterización mediante Espectroscopia Raman y UHV-XPS

Una vez optimizadas las condiciones de síntesis se procede a completar la caracterización de los ZnONHs obtenidos utilizando espectroscopia Raman y UHV-XPS.

A partir del análisis de los modos activos en Raman pueden los defectos tipo vacancias de oxígeno que presente el material, además de la caracterización estructural. Como fue discutido en el epígrafe 3.1.1.2 utilizando difracción de rayos X, la estructura cristalina del material sin modificación es tipo Wurtzita

pertenece al grupo $C6v4$ ($P63mc$) con una celda unidad hexagonal. Para este tipo de estructura, con dos unidades de Zn-O en la celda unidad (cuatro átomos en la celda unidad, $n = 4$), existen $3n = 12$ modos posibles, que pueden ser de naturaleza longitudinal (L) o transversal (T). Dentro de los 12 modos mencionados existen tres modos acústicos: uno longitudinal (LA) y 2 transversales (TA), así como nueve ópticos (3 LO y 6 TO) [94]. Desde el punto de vista teórico, la representación irreducible de este material es: $\Gamma = A1 + E1 + 2E2 + 2B1$. De estos modos de vibración, A1 y E1 son modos polares, que son activos tanto en IR como en Raman, los modos no polares E2 son inactivos en IR y activos en Raman, mientras que los B1 son silentes (tanto en Raman como IR). La zona del espectro más importante para estos sistemas se encuentra típicamente entre 100 y 600 cm^{-1} , donde se reportan las siguientes señales: $A1(TO) \sim 380\text{ cm}^{-1}$, $A1(LO) \sim 574\text{ cm}^{-1}$, $E1(TO) \sim 407\text{ cm}^{-1}$, $E1(LO) \sim 583\text{ cm}^{-1}$, E2 baja $\sim 100\text{ cm}^{-1}$, y E2 alta $\sim 438\text{ cm}^{-1}$. [94] Los modos de baja frecuencia E2 (E2baja) son debidos a las vibraciones de Zn, mientras que los de alta frecuencia (E2alta) involucran los átomos de oxígeno. Considerando esto, en la literatura esta señal es la que se utiliza para evaluar la presencia de vacancias utilizando la espectroscopia Raman [95, 96]. De esta manera, es precisamente la modificación de la señal E2(alta) lo que puede utilizar para monitorizar la posible presencia de vacancias de oxígeno al comparar la posición de la muestra caracterizada con los reportes en la literatura para monocristal, nanobarras entre otras morfologías [96].

En la Figura 3.21 se observa el espectro Raman obtenido para una muestra de ZnONHs. En el gráfico se evidencian las señales correspondientes a: E2 baja $\sim 108\text{ cm}^{-1}$ (intervalo usual entre $98-102\text{ cm}^{-1}$ [97]), E2 alta $\sim 436\text{ cm}^{-1}$ (intervalo usual entre $436-441\text{ cm}^{-1}$ [97]), $E_1\text{ TO} \sim 398\text{ cm}^{-1}$ (intervalo usual entre $398-410\text{ cm}^{-1}$ [97]), $A1(LO) \sim 581\text{ cm}^{-1}$ (intervalo entre $574-591\text{ cm}^{-1}$ [97]). Esta última señal se encuentra en correspondencia con reportes en la literatura para nanobarras de ZnO, donde la señal se desplaza hacia mayores cm^{-1} debido a tensiones que se generan en la red [97]. La señal E2 alta, como se

había mencionado anteriormente da cuenta de la presencia de vacancias de oxígeno en el material [95].

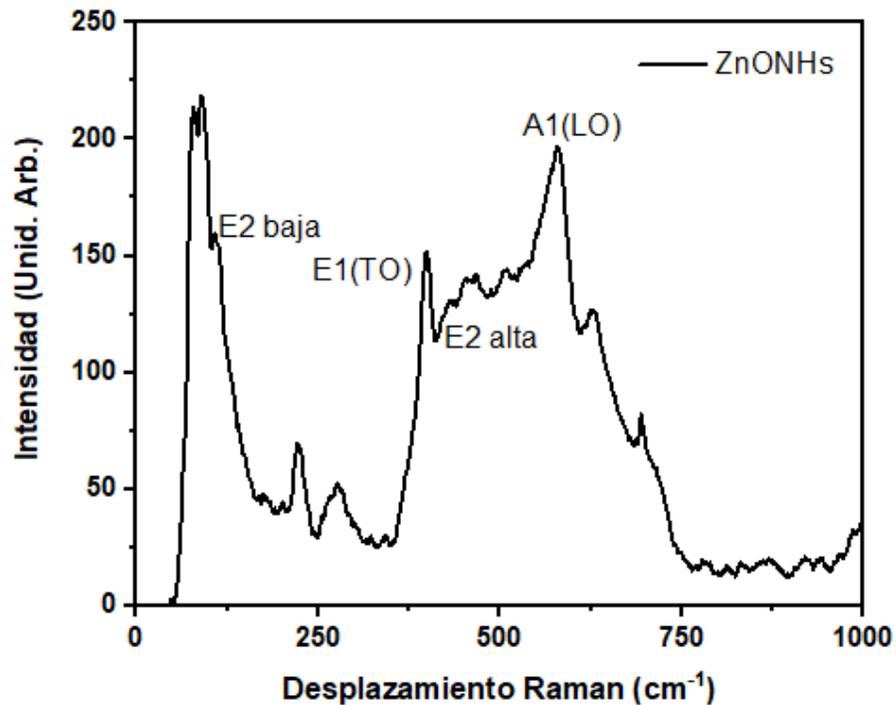


Fig. 3.21: Espectro Raman de ZnONHs.

Al comparar la muestra de ZnONHs ($E2\text{ alto } \sim 436\text{ cm}^{-1}$) con reportes en la literatura ($E2\text{ alto } \sim 438\text{ cm}^{-1}$ [94], $\sim 437\text{ cm}^{-1}$ [95]) se observa un desplazamiento hacia menores desplazamiento, lo que se considera una indicación de la presencia de vacancias de oxígeno en la muestra.

Por otra parte, la caracterización mediante UHV-XPS de las muestras es imprescindible en la actualidad para poder conocer las características estructurales de los materiales con los que se investiga. En este sentido se obtuvo inicialmente el espectro en condiciones de alto vacío habitual en esta técnica. En la Figura 3.22 se muestra el espectro de barrido amplio correspondiente al intervalo de energía entre 1200 y 0 eV en Energía de Ligadura (BE de sus siglas en inglés). Utilizando este espectro exploratorio se seleccionan las regiones que serán de interés para la caracterización de la

muestra, siendo en este caso las ventanas de O1s, Zn2p, C1s y Zn LMM, que se señalan en la Figura con rectángulos coloreados.

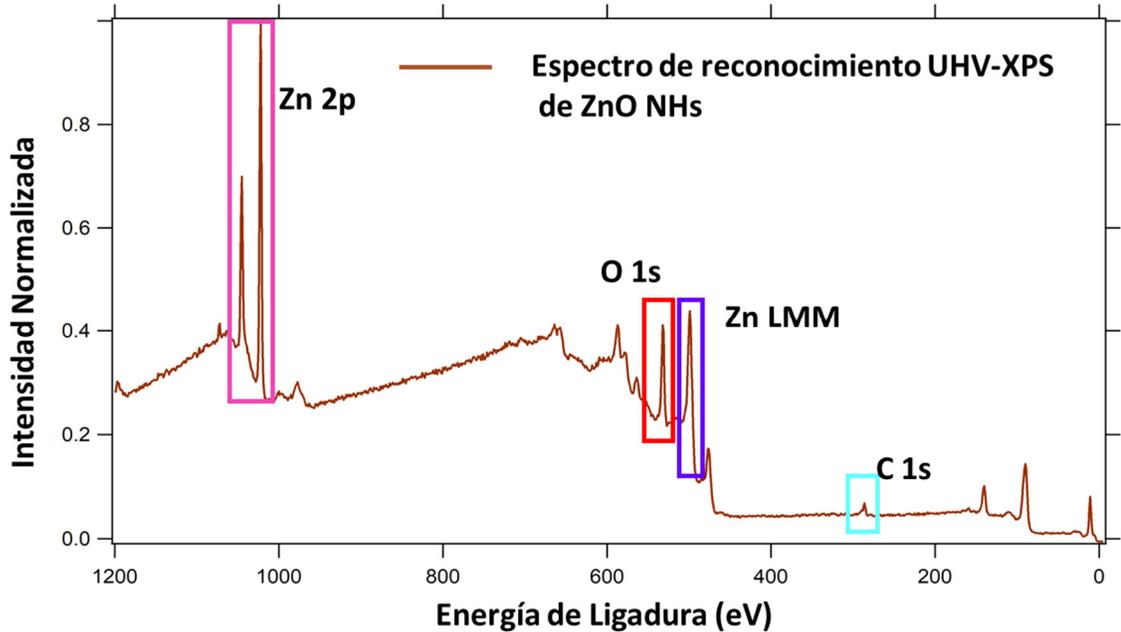


Fig.3.22: Espectro exploratorio de ZnONHs utilizando UHV-XPS. Se señalan con rectángulos las zonas interesantes para medición: Zn 2p (rojo), Zn LMM (naranja), O 1s (verde), C 1s (azul).

En este caso y debido a que no se utiliza algún tipo de molécula orgánica en la muestra se pudo utilizar la señal del C 1s para llevar a cabo la corrección de los espectros y eliminar los efectos de la carga. Esta señal de C, como ha sido reportado [98] tiene un origen adventicio y se encuentra en prácticamente todos los materiales sintéticos a excepción de aquellos obtenidos en cámaras limpias. Con este procedimiento fueron suficiente para lograr caracterizar eficientemente las muestras y no se utilizó el cañón de inundación. En el espectro de alta resolución del C 1s se observan dos señales principales en 286 eV y 289.9 eV, las cuales pueden ser ajustadas considerando cinco señales, según la información que se muestra en la Figura 3.23. Como se observa, el valor para C-C o C-H se encuentra en el intervalo de reportes en la literatura relacionados con la contaminación con carbono adventicio [99]. De este modo en estos casos se procede a sustraer 1 eV en los espectros con

escala BE. Es así como el pico en 285.9 eV puede atribuirse a la presencia, ya sea de C-O-C proveniente del carbono adventicio o a formación de Zn-O-C [100, 101].

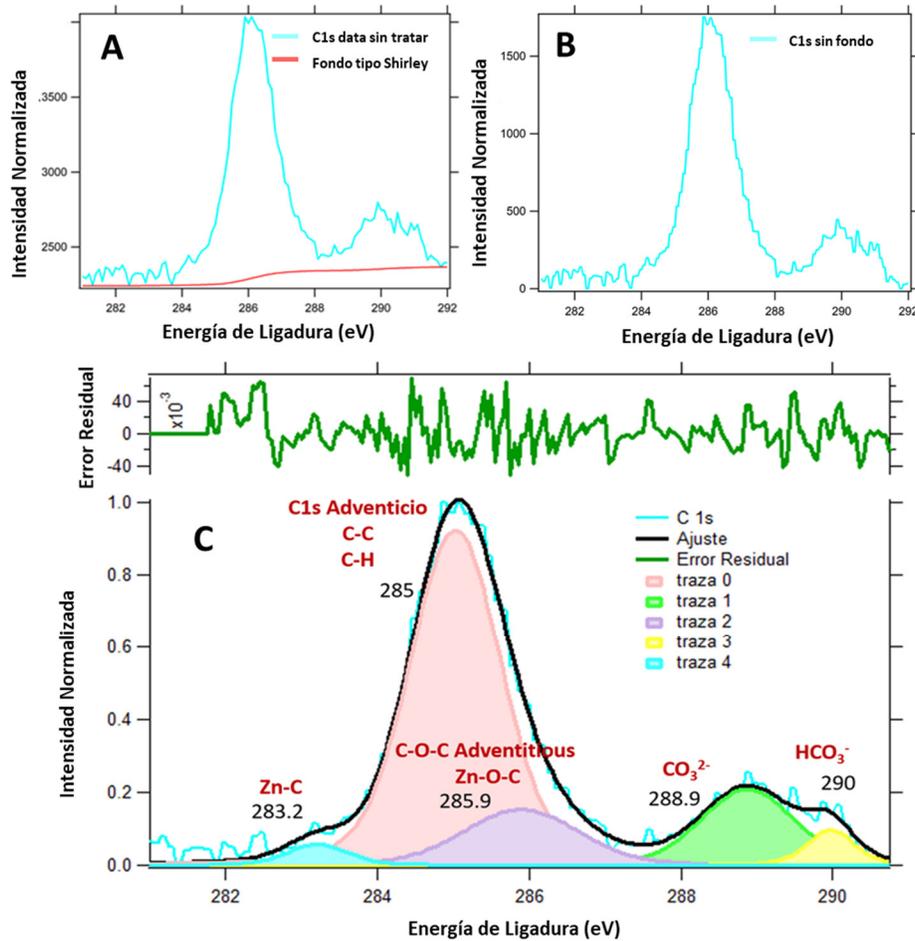


Fig. 3.23: Espectros de alta resolución de C 1s, A) data con fondo tipo Shirley, B) datos utilizados para el ajuste luego de la sustracción del fondo señalado en A y C) ajuste utilizando cinco picos con sus correspondientes valores de BE y asignaciones.

En el caso de este último es importante destacar que existen principalmente tres tipos de dopaje de ZnO con C; i) carbono substituyendo a oxígeno (se detecta por la presencia de señal Zn-C), ii) carbono substituyendo a Zinc (presencia de señal Zn-O-C), y por último iii) carbono intersticial (señal C-O-Zn). En los primeros dos casos descritos se produce un cambio en la red

cristalina causado por el desplazamiento de átomos vecinos. Sin embargo, en el caso iii) la estructura cristalina permanece inalterable, puesto que en este caso el carbono intersticial forma enlace covalente con grupos vecinos, y como el carbono es un átomo pequeño, no se produce tensión significativa en la red. En el caso de producirse dicha sustitución de oxígeno por carbono y la consecuente generación de carburo en la superficie del ZnO en forma de Zn-C, y debido a la menor electronegatividad del carbono, se debe observar una señal a menor BE. Dicha señal se reporta en la literatura en el intervalo entre 280 y 284 eV [100, 102]. En el espectro se detecta un pico de poca intensidad ubicado en 283.2 eV, asignable a este enlace. Por último, se observan dos señales en 288.9 y 290 eV, que en la literatura se asignan a la presencia de carbonatos e hidrogenocarbonatos en la superficie de óxidos metálicos, como es el caso del ZnO. En otros reportes se plantea que estas señales se deben a especies intermedias de la descomposición del acetato [103]. En nuestro caso, y debido a que es un método de síntesis electroquímico y que no se basa en la descomposición de los materiales precursores mediante tratamientos térmicos, se propone que se trate de carbonatos e hidrógenocarbonatos, provenientes de contaminación con estos iones. Esto puede deberse a los métodos de obtención de acetato de zinc (reacción de carbonato de zinc con ácido acético) o debido a la contaminación proveniente de la exposición de la muestra a la atmósfera.

Una vez completada esta asignación, se procedió a realizar el análisis de las restantes señales para la muestra, específicamente mediante el estudio del espectro de alta resolución del O 1s, Zn 2p_{3/2}, y Zn LMM.

En la Figura 3.24 A y B se muestra la señal del O 1s, como una señal asimétrica, ajustable con tres picos: 530 eV (traza 0), 531.2 eV (traza 1), y 532 eV (traza 2). La componente de menor BE es asignada a los iones O²⁻ en la estructura tipo wurtzita con el arreglo hexagonal de iones Zn²⁺ que se encuentren rodeados de átomos de Zn con un completamiento total de los iones O²⁻ vecinos cercanos [99, 100, 103]. En la literatura se reporta dicha

señal como proveniente de la red cristalina para distintos materiales de Zn en valores muy próximos a 530 eV (530.12 ± 0.06 eV) [99]. Por su parte, la segunda señal en cuanto a valores de BE, se puede atribuir a la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o a la presencia de átomos de oxígeno yacentes en zonas de deficiencia de oxígeno dentro de la matriz del ZnO. Es importante considerar que a pesar de que la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se ha descrito como más probable a menores temperatura de síntesis, puede generarse en pequeñas proporciones sobre la superficie al utilizar temperatura de síntesis superiores. Por otro lado, la formación de defectos del tipo vacancias de oxígeno son relativamente usuales en semiconductores tipo n. A la dilucidación de la proporción entre hidróxido y defectos de oxígeno se dedicará un espacio más adelante [99].

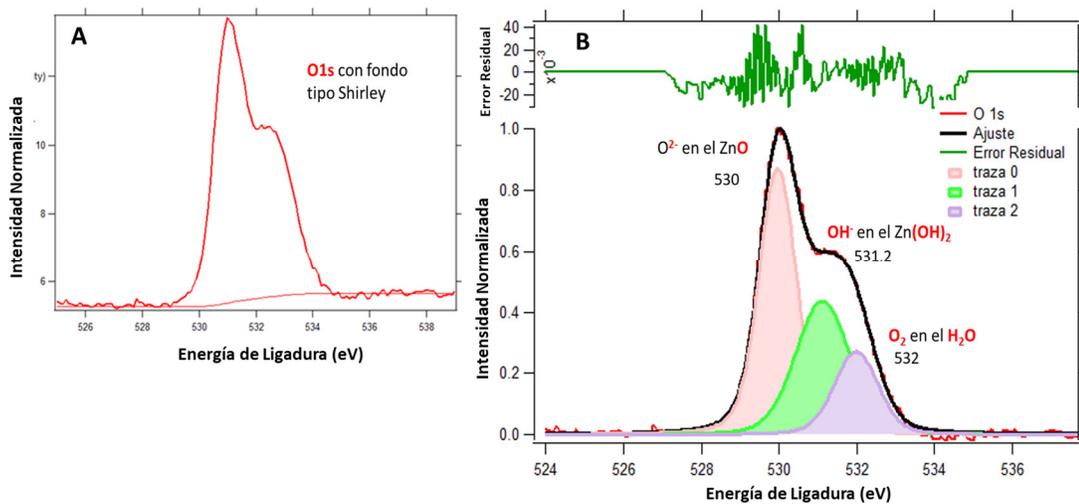


Fig. 3.24: A) Datos de O 1s sin tratamiento y con fondo tipo Shirley. B) Espectros de alta resolución para la señal de O 1s con las asignaciones correspondientes.

Por último, la traza de mayores energías de ligadura está relacionada con la presencia de especies pobremente enlazadas a la superficie como es el caso de moléculas de H_2O , O_2 , u otro tipo de impurezas oxigenadas como la presencia de CO_3^{2-} (este últimos evidenciado en el espectro de alta resolución para el C1s). En la literatura, los iones carbonatos aparecen en valores

cercanos a 532 eV (532.1 ± 0.1 eV) [99]. Debido a su naturaleza típicamente adventicia [99, 104], esta señal no será considerada en las futuras discusiones que se realicen para el caso de la ventana del O 1s. En el caso de esta ventana analizada, de existir la presencia de Zn-O-C (una de las asignaciones propuesta para el caso de la señal en 285.9 eV del C 1s) se observaría un pico en 530.84 eV que no está presente [100].

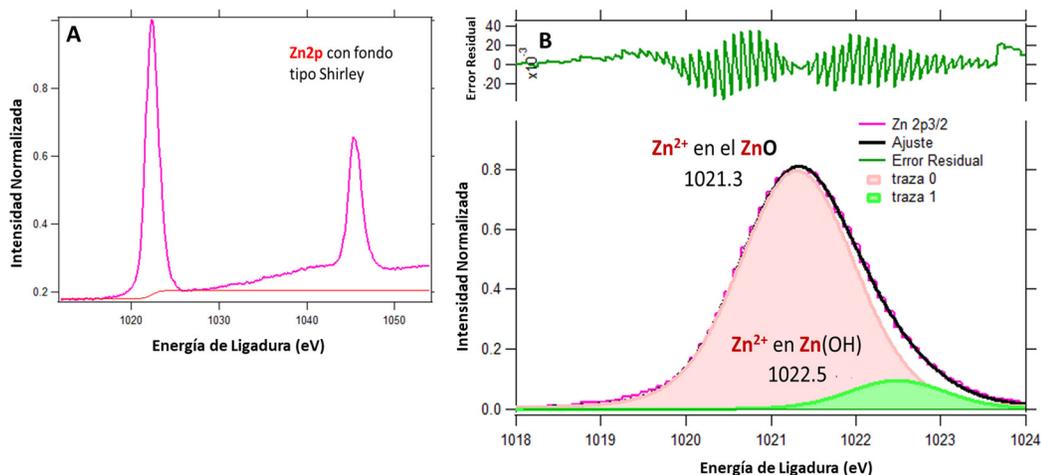


Fig. 3.25: A) Datos de Zn 2p sin tratamiento y con fondo tipo Shirley. B) Espectros de alta resolución para la señal de Zn 2p con las asignaciones correspondientes.

Por otra parte, en la Figura 3.25, se observa la ventana del Zn 2p con sus dos picos correspondientes, Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2} con valores de energía de ligadura de 1021.3 y 1045.4 eV, respectivamente. Entre estas señales existe un acoplamiento spin-orbita de 23 eV, que corresponde con el reportado en literatura y confirma la presencia de ZnO [96]. El ajuste de la señal correspondiente al Zn 2p_{3/2}, se realiza según se observa en la Figura 3.46 B utilizando dos señales, en 1021.3 eV y 1022.5 eV y que pueden atribuirse a Zn-O y Zn(OH)₂ respectivamente [103, 105–107]. En esta ventana del Zn 2p_{3/2} es importante destacar que no existe ninguna señal en 1021.9 eV. Dicho pico sería observado de estar presente en la muestra el enlace Zn-O-C. Esto hace que la señal en 285.9 eV en el espectro del C 1s se asigne a C-O-C, proveniente del carbono adventicio.

Debido a que las señales asociadas al Zn⁰ y Zn²⁺ no pueden ser diferenciadas

en la zona que corresponde a la ventana de fotoionización del Zn 2p, la presencia del ZnO debe ser caracterizada utilizando la señal correspondiente al Zn $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$. En la Figura 3.26, se observa la posición de la señal correspondiente a los electrones Auger de mayor intensidad, con un pico no simétrico centrado en 988.5 eV. Se detectan dos componentes en 988.6 eV y 991.8 eV, que se pueden asignar a ZnO y Zn⁰ respectivamente. En la literatura, los valores usuales detectados para materiales de ZnO corresponden a 992.0 eV, 988.6 eV, y 986.5 eV correspondientes a Zn⁰, ZnO, y Zn(OH)₂ [104]. Cabe destacar que la presencia de Zn metálico, ya ha sido detectada en otras oportunidades en materiales de ZnO obtenidos mediante método electroquímico [108], método de precipitación [109], y para depósito químico de vapor [110].

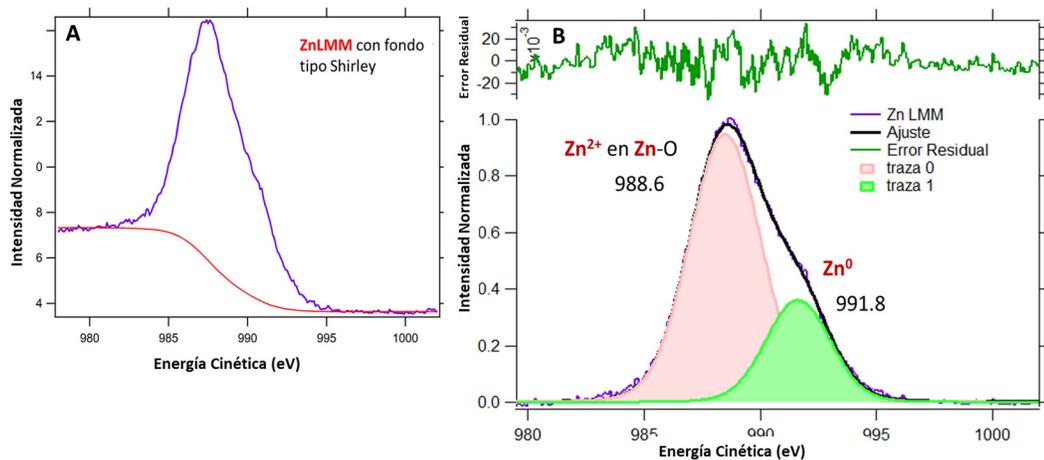


Fig. 3.26: A) Datos de Zn LMM sin tratamiento y con fondo tipo Shirley. B) Espectros de alta resolución para la señal de Zn LMM con los valores de BE y las asignaciones correspondientes.

Un análisis más exhaustivo fue llevado a cabo mediante la determinación del denominado parámetro Auger modificado (α'). Este parámetro energético es muy utilizado en los casos donde la posición de la señal no cambia significativamente (*i.e.*, Zn según su ambiente químico) o que es comparable con el límite de la resolución energética del equipo de XPS. Se ha reportado que la obtención de este parámetro puede ser un método ideal para obtener

información sobre la estequiometría de nanomateriales de ZnO [111]. Este parámetro tiene la ventaja que los efectos de la carga y función trabajo son cancelados, por lo que el valor obtenido es característico del compuesto bajo estudio. En el caso que se analiza, el parámetro permite discriminar mayoritariamente entre la presencia de Zn metálico, ZnO, Zn(CO₃)₂, entre otras especies. Se calcula mediante la adición de la energía de ligadura del pico correspondiente al fotoelectrón emitido de mayor intensidad, a la energía cinética del pico Auger más intenso [112]. Para la muestra caracterizada esto corresponde al Zn 2p_{3/2} y al Zn L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}. En la Tabla 3.4 se registran valores obtenidos para el ZnO en distintas estructuras

Tabla 3.4: Registro de las principales señales de la muestra caracterizada y de reportes de literatura para la determinación del Factor Auger modificado (α').

Estructura	Zn 2p_{3/2} (BE en eV)	Zn LMM (KE en eV)	α' (eV)	Referencia
ZnONHs	1021.30	988.70	2010.0	Tesis
ZnONVs	1022.10	988.30	2010.4	[111]
ZnOQDts	1021.94	988.90	2010.5	[104]
ZnO <i>bulk</i>	1021.60	988.80	2010.4	[111]
	1021.47	988.75	2010.22	[99]
Zn(OH)₂	1021.81	987.22	2009.31	[99]
Zn(CO₃)₂	1022.49	987.23	2009.78	[99]
Zn	1021.18	992.65	2013.83	[99]

Como se observa en la Tabla, los valores que se obtienen en el presente trabajo son similares a aquellos obtenidos por otros autores para el caso de nanomateriales de ZnO, lo que determina la formación de ZnO.

3.1.3.1 Caracterización del efecto de tratamientos térmicos en vacío y en atmósfera de oxígeno de ZnONHs.

Una vez caracterizado inicialmente el material de ZnONHs, se procedió a realizar un tratamiento térmico *in-situ* en Ultra Alto Vacío y utilizando O₂ en la cámara. Para proceder con el calentamiento se utilizó primeramente el cañón de electrones (que facilita un aumento rápido de la temperatura de la muestra) y luego el filamento (con un calentamiento más controlado).

En la Figura 3.27, se observan los espectros del C 1s durante el aumento de temperatura y sin realizar ninguna corrección. Como se hizo anteriormente, se considerará la posición del C 1s en 285.0 eV. A modo de ejemplo, en la Figura 3.48 B se evidencia el ajuste de dos de las mediciones llevadas a cabo, la medición inicial y la medición final (luego del tratamiento térmico).

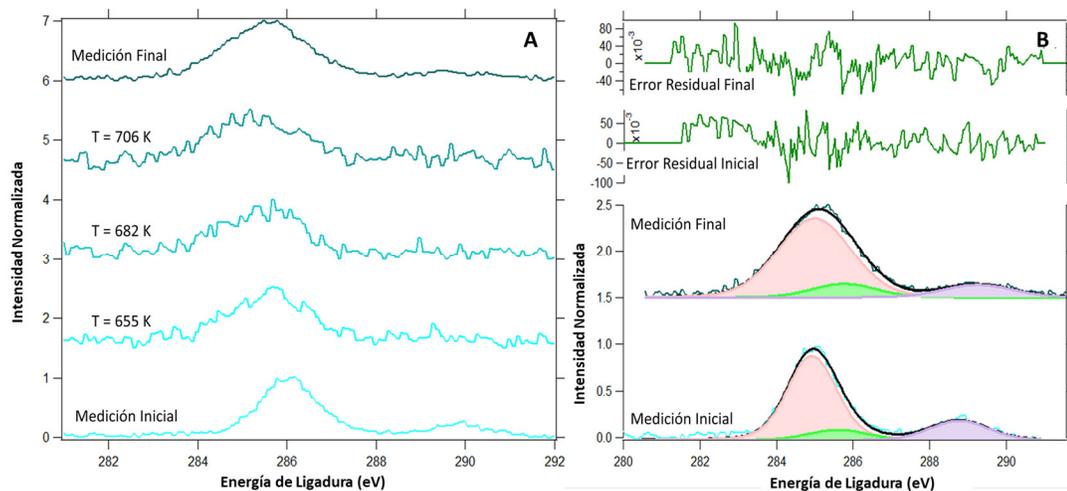


Fig. 3.27: A) Señales del C 1s durante el tratamiento térmico sin corrección. B) Señales de C 1s inicial y final ajustadas y con error residual.

En ambos ajustes (Figura 3.27 B) se observan tres señales correspondientes a, C-C o C-H, que fue corregida en 285.0 eV, C-O-C en 285.7 eV, así como CO₃²⁻ y HCO₃ en 288.9 eV (aparece como una señal poco resuelta). Con las posiciones corregidas según la señal de C-C del carbono adventicio, se procedió a analizar cada uno de los elementos. Una de las zonas más interesantes es la de O 1s, pues durante el tratamiento térmico es de esperar, la pérdida de las señales debidas al grupo OH⁻. En la Figura 3.28, se muestran

las mediciones realizadas durante el calentamiento (ya corregidas según la posición del C 1s para cada temperatura).

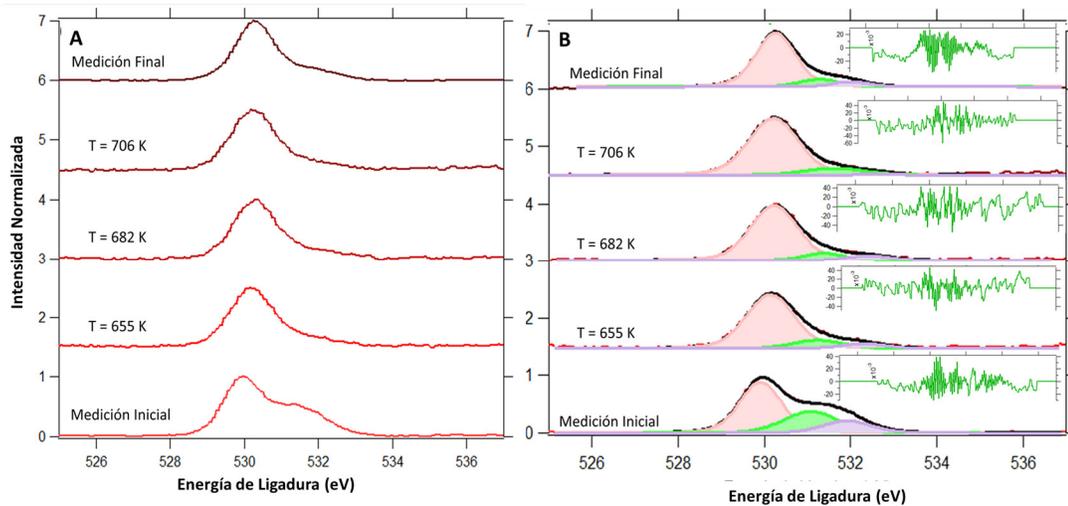


Fig. 3.28: (A) Señales del O 1s durante el tratamiento térmico sin corrección.(B) Señales de O 1s ajustadas y con error residual.

Como se observa en la Figura, la primera medición presenta la esperada señal asimétrica del oxígeno, que puede ser ajustada en tres señales, 530 eV, 531.1 eV, y 532 eV. Según lo discutido anteriormente, estas señales se asignan según la presencia de O^{2-} en la red del ZnO, del $Zn(OH)_2$ y debido a la presencia de otras moléculas adventicias respectivamente. En todos los casos, se procede de tal manera de controlar la FWHM de cada señal y que sean similares para cada elemento. Las señales antes descritas serán nombradas como O1, O2, y O3 para futuras discusiones.

Es interesante que al aumentar la temperatura ($T= 655$ K) se observa un cambio significativo en el perfil de la señal. A pesar de que según el ajuste realizado las señales todavía están compuestas por tres picos, la intensidad de O2 disminuye notablemente. En la Tabla 3.5, se recogen las posiciones de cada señal dependiendo de la temperatura y el ajuste realizado. Los valores de O1 se encuentran en buena concordancia con los reportes del O^{2-} de la red cristalina del ZnO y como se evidencia se produce un ligero desplazamiento

hacia mayores BE, lo que ha sido descrito en la literatura para materiales de ZnO que presentan un alto contenido de defectos tipo I. Se reporta que, al realizar tratamientos térmicos en atmósferas con baja presión de oxígeno, (como es el caso que nos atañe) se favorece la formación vacancias de oxígeno cerca de la superficie, formándose una capa de acumulación de electrones [113].

Tabla 3.5: Posición de los picos utilizados para el ajuste de las señales del O1s durante el tratamiento térmico en vacío.

Condición	BE de componentes de O1s (eV)		
	O1	O2	O3
Inicial	529.9	531.1	531.9
T= 655K	530.1	531.3	531.5
T= 682 K	530.2	531.3	532.7
T= 706 K	530.2	531.1	532.3
Final	530.3	531.5	532.3

Con la información que aportan las señales provenientes del Zn 2p y Zn LMM en la Figura 3.29 A y B, respectivamente, debería ser posible corroborar la información obtenida a partir de la señal del O 1s sobre la “deshidratación” o pérdida de los grupos OH sobre la superficie del ZnO.

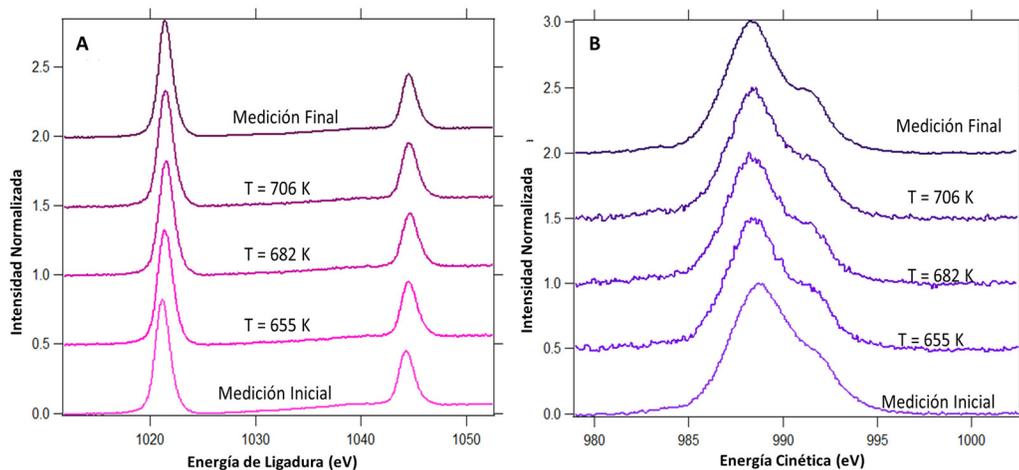


Fig. 3.29: Ventanas de Zn. A) Señales del Zn 2p y B) de Zn LMM durante el tratamiento térmico sin ajuste.

Para esto, y considerando que en los espectros registrados a altas temperaturas no se observa una gran diferencia en cuanto a posición y forma de las señales, se decidió realizar solamente el ajuste considerando la primera y última medición en ambos casos con la consecuente determinación del parámetro Auger.

En la Figura 3.30 A se presenta el ajuste de los picos en los espectros correspondientes a la primera y última medición con el objetivo de evidenciar cambios estructurales en la muestra. En este caso, el desplazamiento hacia mayores BE es pequeño y no se observan grandes cambios en la forma de las señales, tanto para el caso del Zn 2p como para Zn LMM. Como ha sido señalado anteriormente, la presencia del ZnO en la superficie de la muestra puede comprobarse con mejor exactitud considerando la posición del pico correspondiente al Zn $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$, dado que las componentes espectrales del Zn metálico y ZnO no pueden ser separadas en la ventana de fotoionización para el Zn 2p. En la Figura 3.30 se aprecian las señales del pico Zn $2p_{3/2}$ (Figura 3.30 A) y del LMM (Figura 3.30 B).

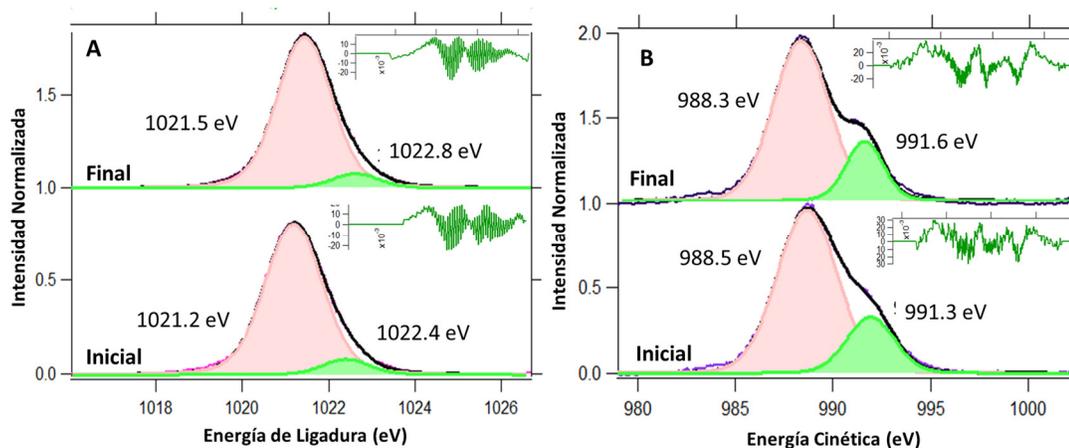


Fig. 3.30: Ajuste de las señales de (A) Zn 2p y (B) Zn LMM antes (inicial) y después (final) del tratamiento térmico en vacío.

La poca modificación que presentan las señales del Zn es consecuente con su ambiente químico, como se ha discutido anteriormente. En la literatura se adjudica la posición por debajo de 1022 eV a que la superficie de los ZnONHs

se encuentre dominadas por iones Zn [114], con una alta concentración de vacancias y a que este efecto se acentúa al realizar el tratamiento térmico. En el caso del parámetro Auger, se obtiene un valor de 2010 en ambos casos. De acuerdo con los anterior, se puede concluir que la muestra está constituida por ZnO y que el Zn²⁺ durante el tratamiento térmico en atmósfera de vacío no modifica en gran medida su ambiente químico.

Por otra parte, utilizando las trazas O1 y O2 del O1s (debido a que el O3 tiene un carácter altamente adventicio) y la señal del Zn 2p_{3/2} en su totalidad, se procede a calcular la relación atómica en la muestra analizada, considerando los factores de Scofield reportados por el software del equipo.

Tabla: 3.6: Datos de proporciones atómicas de las señales de O1 (O²⁻), O2 (OH⁻ y defectos), y Zn (señal de Zinc 2p_{3/2} total), obtenidos a partir de los espectros sin normalizar para el tratamiento térmico en vacío. Factores de sensibilidad de Scofield obtenidos del software SpecsProdigy Lab.

Muestra de ZnONHs	O1/O2	O1/Zn	O2/Zn
T = 300 K	1.38	0.59	0.43
T = 655 K	4.36	0.80	0.18
T = 682 K	3.88	0.79	0.20
T = 706 K	4.31	0.78	0.18
T = 300 K	5.01	0.86	0.17

En la Tabla 3.6 se destaca la evolución de las señales de O 1s, específicamente mediante el análisis de la relación O1/O2 que, como se observa en la Tabla, presenta un aumento relativo con la temperatura. Esto indica una modificación en la concentración de O²⁻ enlazado a Zn en forma de ZnO o de Zn(OH)₂ (considérese también en el caso de O2 la presencia de O²⁻ provenientes de zonas de defectos). Por otra parte, O1/Zn indica la fracción de Zn²⁺ enlazados a O²⁻ con el arreglo cristalino completo, según la estructura hexagonal tipo wurtzita. En este caso se evidencia un aumento paulatino con el tratamiento térmico. Por ejemplo, en la medición inicial un 65 % de los átomos de Zn se encuentran enlazados a O²⁻ formando ZnO, mientras que luego del tratamiento térmico, en la medición final se alcanza un 89%. Por otro

lado, la relación O2/Zn representa aquella proporción de O^{2-} enlazados a Zn^{2+} en especies como $Zn(OH)_2$ y además representa a los iones O^{2-} localizados en la subred de defectos. Como es de esperar la tendencia general es de disminuir paulatinamente con el aumento de la relación O1/Zn. Este hecho se puede deber a la incorporación de iones O^{2-} enlazados formando ZnO y solamente a la pérdida de grupos OH^- dado que el tratamiento térmico se realiza en atmósfera de vacío. Finalmente, la relación de O1/Zn, como se observa, se acerca a la unidad, lo que indica la paulatina transformación desde $Zn(OH)_2$ a ZnO. En resumen, podemos decir que, de acuerdo con las predicciones termodinámicas, al aumentar la temperatura se va produciendo la pérdida de grupos OH con el aumento de la temperatura en el proceso de *annealing*. Es importante recordar que la señal correspondiente al O2 engloba tanto la presencia de OH como la formación de defectos en la subred del ZnO [113].

Como se ha visto, en la caracterización de estas muestras la señal más interesante es la evolución del O 1s, específicamente de la traza correspondiente a la presencia de grupos OH^- del hidróxido de Zinc o debido a la presencia de defectos tipo vacancias de oxígeno. Con el objetivo de evaluar la evolución de tales vacancias (señal O2) se decide realizar un tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno.

En este caso, en la Figura 3.31 A se muestran las imágenes de los espectros en los tres momentos principales del tratamiento térmico: inicial, temperatura máxima (706 K) y final. Es importante destacar como en el caso de la Figura 3.31 B, donde se presentan los ajustes realizados, se puede observar la presencia de la esperada traza O1 correspondiente a la presencia de O^{2-} de la estructura de ZnO.

En todos los casos, esta señal es la más intensa indicando la prevalencia de esta componente comparando con las restantes. En el caso de las señales O2 y O3, se observa cómo en el caso de la primera medición presentan alta intensidad. Sin embargo, al aumentar la temperatura se produce un cambio

del patrón de intensidades, lo que en la Tabla 3.7 se evidencia como un aumento en la proporción O1/O2.

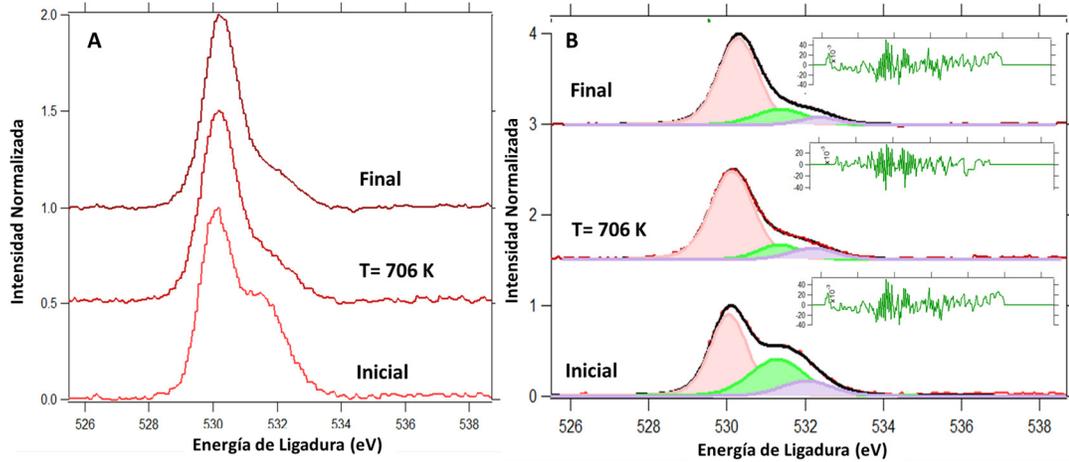


Fig.3.31: Ventanas de O 1s durante el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno en tres momentos del tratamiento térmico A) señales del O 1s sin ajuste y B) señales del O 1s ajustadas con tres trazas (O1, O2, y O3).

Dicha relación aumenta paulatinamente como en el caso del tratamiento térmico en vacío (72.6%), aunque cabe destacar que el aumento solo se produce en 42.1%.

Tabla 3.7: Datos de proporciones atómicas de las señales de O1 (O^{2-}), O2 (OH^- y defectos), y Zn (señal de Zinc $2p_{3/2}$ total) obtenidos a partir de los espectros sin normalizar para el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. Factores de sensibilidad de Scofield obtenidos de software SpecsProdigy Lab.

Muestra de ZnONHs	O1/O2	O1/Zn	O2/Zn
ZnO inicial	1.76	0.62	0.36
T = 706 K	2.80	0.63	0.22
ZnO final	3.04	0.64	0.21

Además, se debe considerar la disminución de la proporción O2/Zn, mientras que la O1/Zn permanece prácticamente invariable. Una causa de este efecto pueden ser la pérdida de OH^- , con la consecuente formación de vapor de agua y la saturación parcial de las vacancias de oxígeno en la estructura [113].

Además, se ha reportado el efecto de la presión de oxígeno en la cámara, que como en el caso del experimento que se analiza se mantiene un flujo bajo, reportes en la literatura indican que produce inicialmente una disminución de los defectos [114].

Por otro lado, la posición de las trazas que se utilizan para el ajuste de la señal que se recogen en la Tabla 3.8, evidencia que las señales presentan cambios muy pequeños. Esto puede deberse a la complejidad de la superficie de estas muestras y del ambiente de la recámara, que en este caso se encuentra con una alta concentración de oxígeno.

Tabla: 3.8: Posiciones de las trazas obtenidas en el ajuste de la señal O 1s para el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. O1 (O^{2-}), O2 (OH^- y defectos), y O3 (señal de moléculas adsorbidas con alto carácter adventicio).

Muestra de ZnONHs	O1 (eV)	O2 (eV)	O3 (eV)
T = 300 K	529.9	531.1	531.9
T = 704 K	530.2	531.3	532.2
T = 300 K	530.2	531.2	532.2

Finalmente, es interesante considerar la posición de las señales de Zn 2p y su evolución en el tratamiento térmico realizado en atmósfera rica en oxígeno. Al comparar las posiciones de las señales con respecto a la realización del tratamiento en atmósfera de vacío, estas se obtienen prácticamente en la misma posición (Figura 3.32). Este hecho hace pensar que no se produce (a la temperatura utilizada) ninguna modificación en la estequiometría y concentración de vacancias [114].

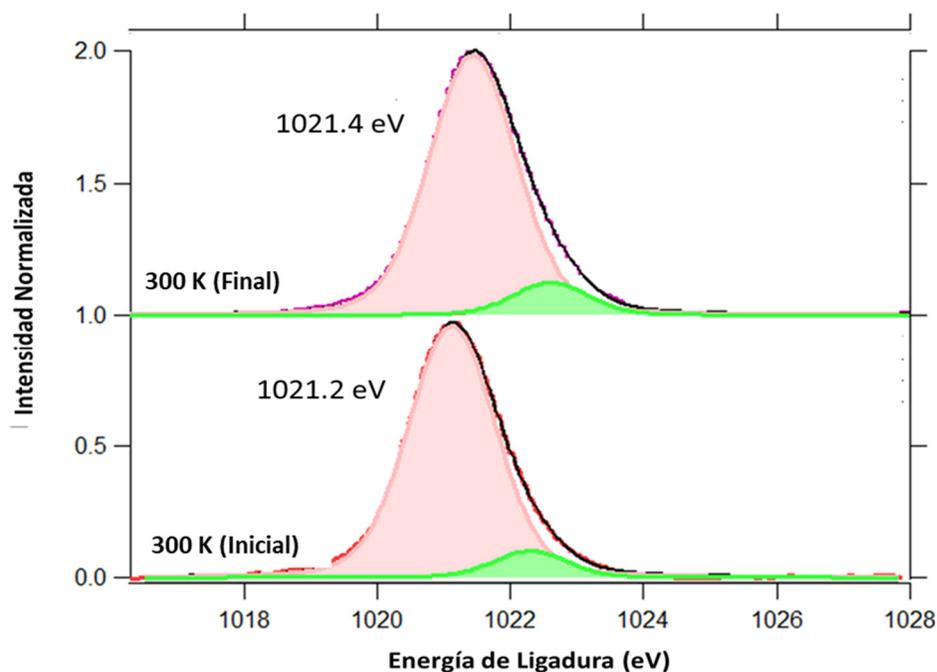


Fig. 3.32: Espectro de Zn $2p_{3/2}$ antes y después del tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno.

Una vez terminada la caracterización inicial por XPS de la muestra de ZnONHs en condiciones iniciales y luego de tratamientos térmicos en vacío y en atmósfera de oxígeno, podemos concluir que los materiales obtenidos presentan una alta concentración de vacancias (al menos superficialmente) y que la superficie de los ZnONHs se encuentra cubierta por $Zn(OH)_2$. El mencionado tratamiento térmico en dos etapas, permite remover la mayoría de las moléculas adheridas en la superficie y provoca un aumento de la proporción de ZnO respecto al $Zn(OH)_2$. El tratamiento en atmósfera de oxígeno a la temperatura alcanzada no modificó el número de vacancias.

3.2 Estudio de la modificación superficial de los ZnONHs con AgNPs

Uno de los principales objetivos de la presente Tesis doctoral es la utilización de los materiales obtenidos en la construcción de fotoelectrodos para ser utilizados en procesos de fotoelectrólisis del agua o en la construcción de

DSSC. Como ha sido argumentado con anterioridad, este tipo de nanomateriales permite la absorción de radiación incidente, generando portadores de carga que son los encargados de producir el proceso de fotoelectrólisis del agua. Con este objetivo se estudiaron cuatro métodos de síntesis que permitieron obtener AgNPs depositadas sobre los nanomateriales de ZnO previamente sintetizados: Electroforesis (A2), Fotodepósito (A3), Adsorción y Reacción Iónicas en Capas Sucesivas (SILAR), y Electrodepósito. A continuación, se comentarán los resultados obtenidos mediante los métodos que dieron los mejores resultados: SILAR y electrodepósito. Los restantes métodos pueden ser consultados en el capítulo de anexos.

3.2.1 Caracterización de los ZnONHs@AgNPs obtenidos mediante SILAR

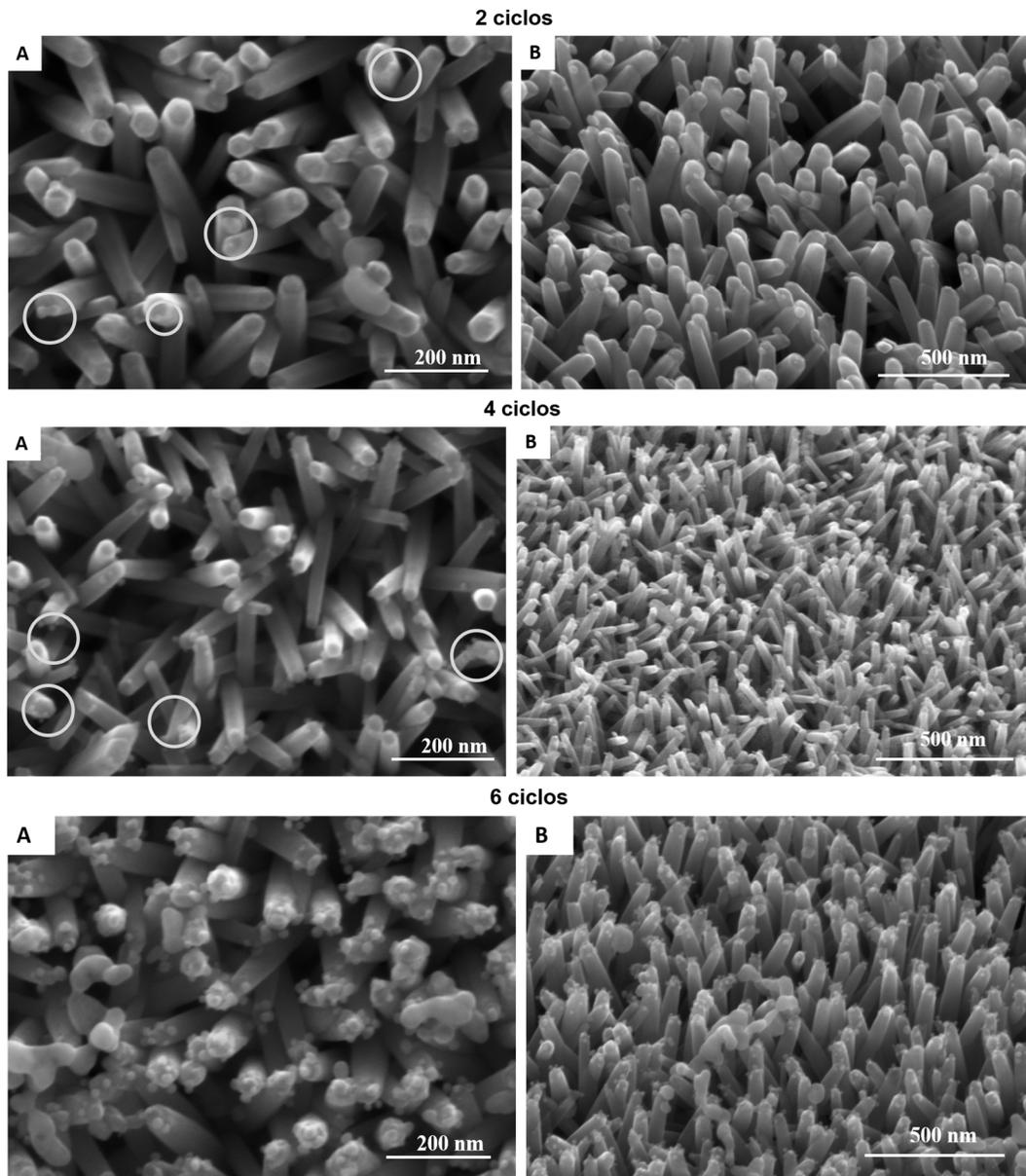
Uno de los métodos empleados para la obtención de las AgNPs decorando los ZnONHs es el denominado método SILAR. En este caso, se estudiaron como variables el número de ciclos, el tiempo de inmersión, la velocidad de inmersión/ rotación y la relación de concentraciones entre la sal precursora de iones plata (AgNO_3 en este caso), y el agente reductor. En la Tabla 3.9 se resumen las condiciones de experimentales que se utilizaron para el estudio del número de ciclos.

Tabla 3.9: Evaluación del número de ciclos en la síntesis de AgNPs mediante SILAR sobre los ZnO NHs.

Nombre	S1	S2	S3	S4	S5
t. de inmersión (s)	1	1	1	1	1
$R=[\text{Ag}^+]/[\text{NaBH}_4]$	20:20	20:20	20:20	20:20	20:20
No. Ciclos	2	4	6	8	10
Velocidad de inmersión (mm/s)/ Velocidad de rotación ($^\circ$ /s)	150/45	150/45	150/45	150/45	150/45

Se escogieron como condiciones iniciales una velocidad de inmersión y de rotación elevadas, el menor tiempo de inmersión posible y la relación de

concentraciones 1:1 que corresponde a una de las más utilizadas en la literatura [65, 115–117]. Para todos los ciclos SILAR ensayados, se obtienen AgNPs sobre la superficie de los ZnONHs como se observa en la Figura 3.33. En las muestras con los números de ciclos (2 y 4) no se aprecian nítidamente las partículas sobre la superficie de las nanovarillas. Se aprecia además una baja densidad de estas en la superficie del ZnO.



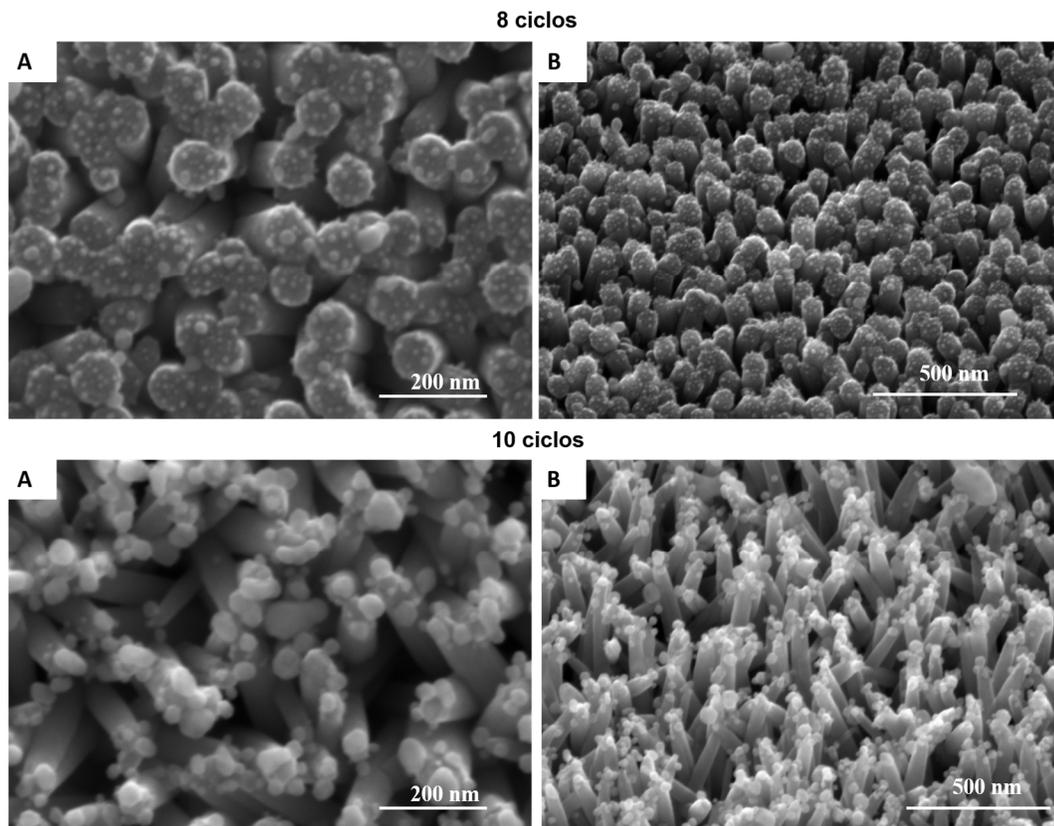


Fig. 3.33: Micrografías FE-SEM de muestras obtenidas por SILAR con número creciente de ciclos. (A) obtenidas por vista frontal, (B) imágenes con ángulo de inclinación de 35°.

Sin embargo, a partir de 6 ciclos se produce un incremento considerable del diámetro de las AgNPs con el aumento del número de ciclos SILAR. Con valores de: 4 ciclos (10 ± 3 nm), 6 ciclos (20 ± 4 nm), 8 ciclos (20 ± 4 nm) y 10 ciclos (30 ± 3 nm) De acuerdo con los mecanismos conocidos, se plantea que los primeros ciclos dejan en la superficie algunos iones de Ag^+ , que luego son reducidos por el NaBH_4 . Al aumentar el número de ciclos, se van depositando capas sucesivas de iones Ag^+ sobre las primeras semillas, cuya reducción produce partículas mayores en cada ciclo.

El segundo estudio realizado fue la evaluación del tiempo de inmersión. En la Tabla 3.10 se recogen las condiciones de experimentales en cada caso.

Tabla 3.10: Evaluación del tiempo de inmersión en la síntesis de AgNPs mediante SILAR sobre los ZnONHs.

Nombre	S6	S7
t. de inm (s)	1	30
R=[Ag ⁺]/ [NaBH ₄]	20/20	20/20
No. Ciclos	10	10
Velocidad de inmersión (mm/s) / Velocidad de rotación (°/s)	150/45	150/45

En este caso se utilizaron las mismas condiciones que en el estudio del número de ciclos, pero manteniendo este parámetro fijo (10 ciclos) y cambiando el tiempo de inmersión: 1s (S6) y 30 s (S7). En la Figura 3.34, se muestran las micrografías obtenidas para dichas muestras. En el caso de S6 (1 s), se obtienen AgNPs esféricas de 22 ± 6 nm de diámetro y que cumplen con una distribución normal con el 5% de nivel de confianza.

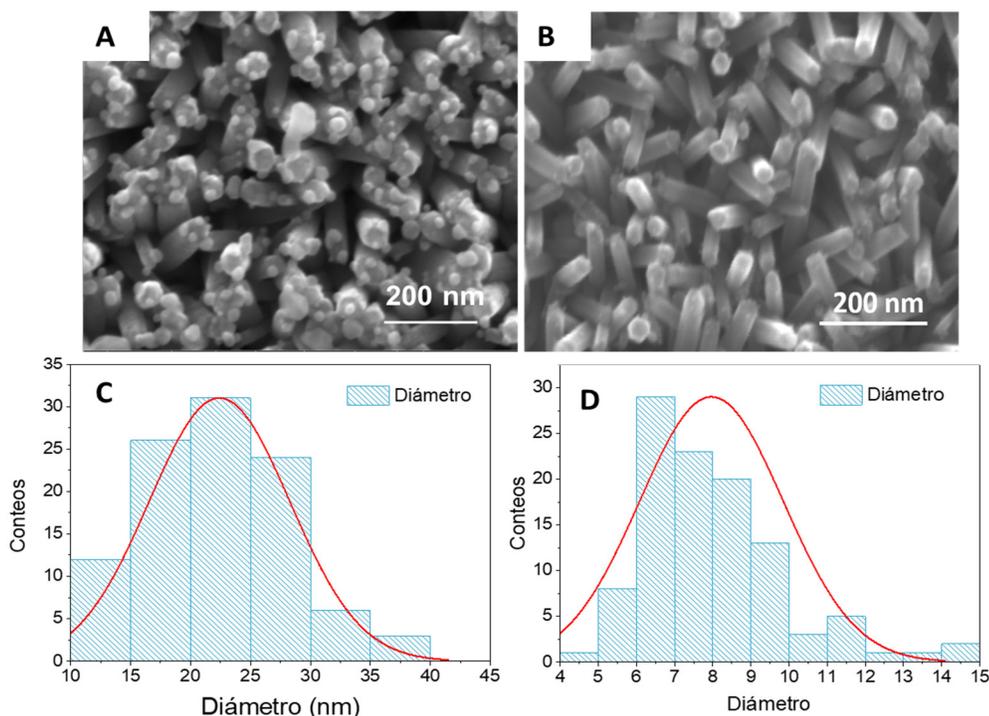


Fig. 3.34 Micrografías de AgNPs sintetizadas sobre ZnONHs mediante método SILAR, empleando tiempos de inmersión de 1 s (A) y 30 s (B). Los respectivos histogramas de distribución de tamaño se muestran en C y D.

Además, se observa una alta densidad de depósito sobre los NHs de ZnO, como se observó en la muestra S5 y como fue discutido anteriormente (véase la Figura 3.33 A y B, para 10 ciclos). Esto, podría deberse a la presencia de una mayor cantidad de iones de plata disponibles para la reducción. Por otro lado, para el caso de 30 s se observan partículas muy pequeñas sobre la superficie, con un diámetro de 8 ± 2 nm y que cumplen con una distribución normal con un 5 % de nivel de confianza. Este hecho puede deberse principalmente al tiempo de lavado con agua, que produce un desprendimiento de los iones, antes del paso de reducción, por lo que habría menor cantidad de Ag^+ disponibles.

Dado que, las AgNPs de diámetro inferior a 5 nm, poseen una banda de resonancia plasmónica por debajo de los 400 nm [118], lo que no favorece los objetivos de utilizar estos materiales como sensibilizadores bajo luz visible, resulta más favorable emplear 1 s como tiempo de inmersión para la obtención de las partículas de Ag sobre los NHs.

Finalmente, se analizó la influencia de la relación de concentraciones y las velocidades de inmersión y rotación sobre el diámetro de las partículas obtenidas según se describe en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11: Evaluación de la relación de concentración y velocidades de inmersión y rotación en la síntesis de AgNPs mediante SILAR sobre los ZnO NHs.

Nombre	S7	S8	S9	S10
t. de inm (s)	30	30	30	30
R=[Ag⁺/NaBH₄]	20/20	20/10	20/20	20/10
No. Ciclos	10	10	10	10
Velocidad de inmersión (mm/s)/ Velocidad de rotación (°/s)	150 45	150 45	10 20	10 20

En este caso, se seleccionó el mayor número posible de ciclos para asegurar el mayor diámetro y se seleccionó además 30 s como tiempo de inmersión considerando que se habían obtenido las menores partículas, por lo tanto, cualquier efecto sería más notorio. Las imágenes FE-SEM de las partículas

obtenidas se observan en la Figura 3.35.

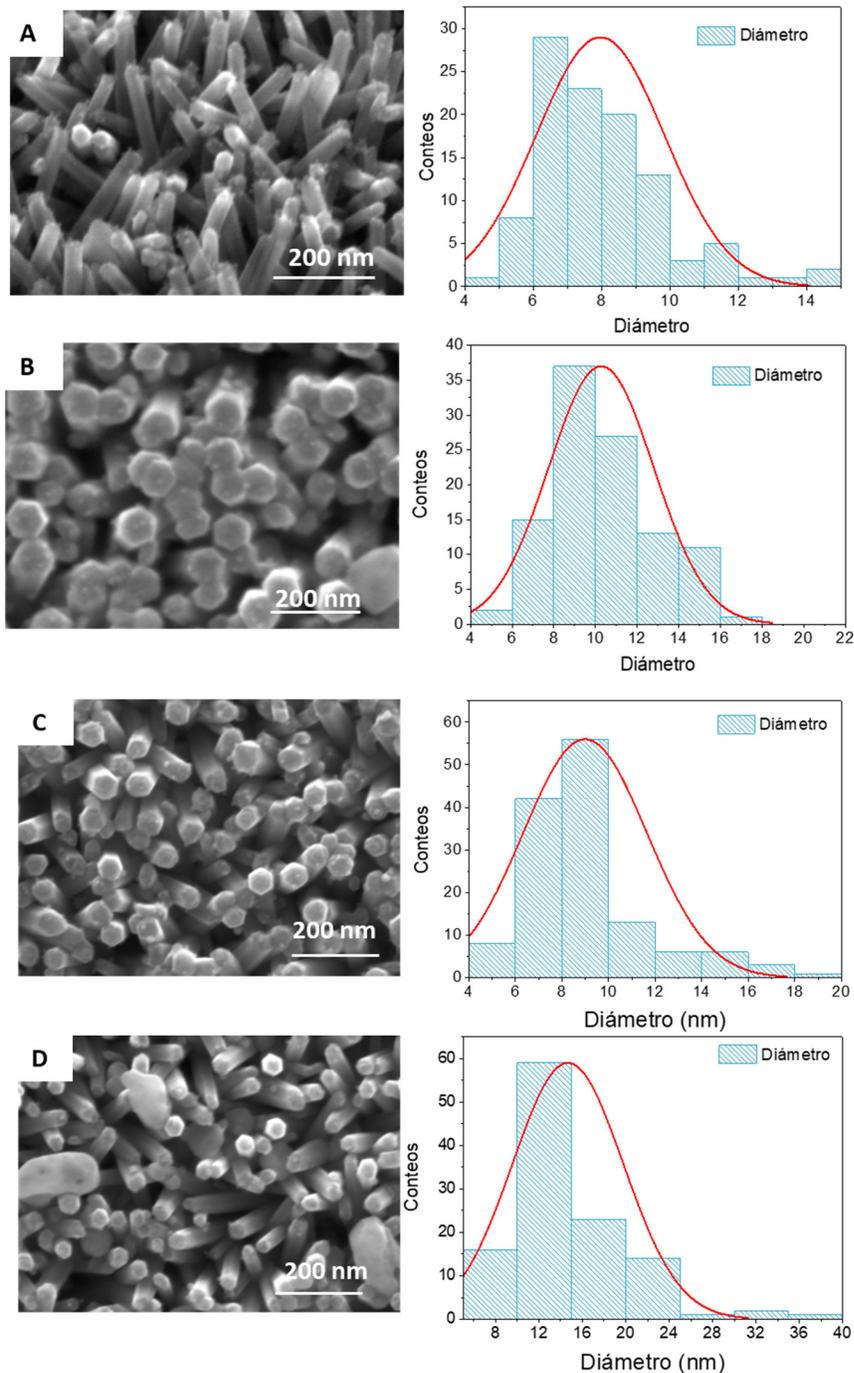


Fig. 3.35: Micrografías de AgNPs crecidas sobre ZnO NHs. (A) y (B) velocidad de inmersión de 150 mm/s y velocidad de rotación de 45 °C/s con relación molar 1:1 y 2:1 respectivamente. (C) y (D) velocidad de inmersión de 10 mm/s y velocidad de rotación de 20 °C/s con relación molar 1:1 y 2:1 respectivamente. Cada histograma se muestra a la derecha de las micrografías.

En el caso en que se empleó la mayor velocidad, los diámetros corresponden a 11 ± 3 nm (proporción de molaridades 1:1) y 8 ± 2 nm (proporción de molaridades 2:1), respectivamente. Por otro lado, para el caso de las partículas obtenidas con menor velocidad, se obtienen diámetros correspondientes 9 ± 3 nm y 15 ± 5 nm, respectivamente para las proporciones mencionadas.

Considerando la Figura 3.36, se observa que en el caso de la menor velocidad y la relación molar de 2:1, se obtienen el mayor diámetro. Sin embargo, en este caso se obtiene la mayor dispersión de tamaño lo que no lo hace una alternativa viable y confiable para la modificación controlada con AgNPs.

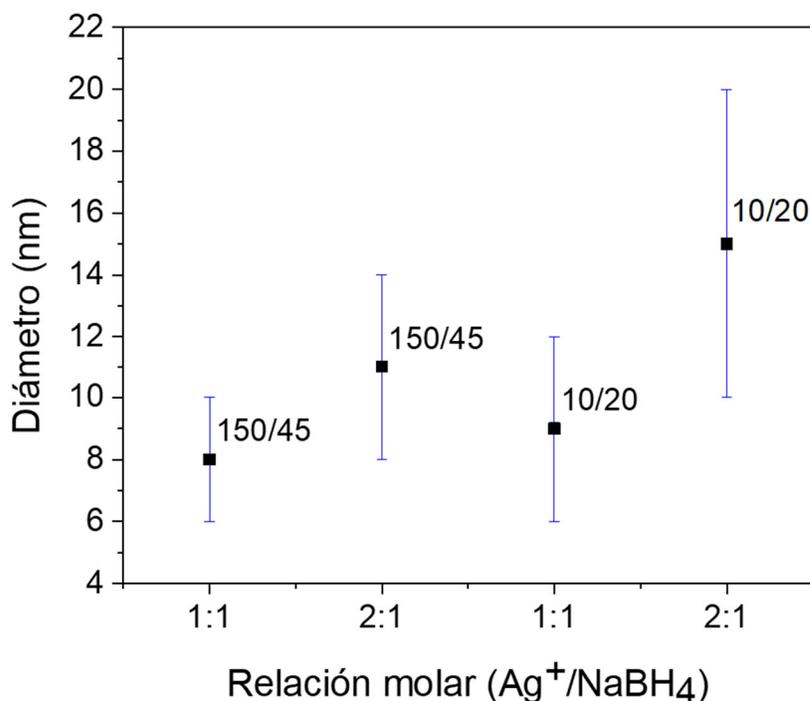


Fig. 3.36: Influencia sobre el diámetro y la dispersión en tamaño de los distintos parámetros de síntesis estudiados velocidades de inmersión y rotación, la relación molar y el diámetro de las partículas obtenidas. En la línea azul se especifica el error obtenido en cada caso.

Además, para ambos casos con relación molar 2:1, se obtienen en la superficie de los NHs partículas que presentan un tamaño mayor en respecto al resto, dado por el exceso de iones Ag^+ . Por último, en los casos de relación molar 1:1 si bien para la menor velocidad se obtienen partículas de mayor diámetro,

su dispersión es mayor y la diferencia que existe entre la intensidad de absorción es mínima. Es por esto por lo que finalmente se decidió continuar la síntesis utilizando como relación molar 1:1 y la mayor velocidad de inmersión y rotación.

Dado que, las AgNPs de diámetro inferior a 5 nm, poseen una banda de resonancia plasmónica por debajo de los 400 nm [118], lo que no favorece los objetivos de utilizar estos materiales como sensibilizadores bajo luz visible, resulta más favorable emplear 1 s como tiempo de inmersión para la obtención de las partículas de Ag sobre los NHs.

3.2.2 Caracterización de los ZnONHs@AgNPs obtenidos mediante electrodeposición.

Dentro de los métodos reportados en la literatura, surge el electrodeposición como una de las alternativas más viables dado el control de diámetro de las NPs y la facilidad de ejecución. Con este precedente, se empleó este método para la obtención de ZnONHs@AgNPs, adaptando un procedimiento reportado en la literatura para la síntesis de AgNPs sobre *films* de ZnO [78]. En este método se utiliza un doble pulso con el objetivo de separar el proceso de nucleación y crecimiento. El mecanismo de síntesis propuesto para los métodos en disolución puede ser dividido considerando: i) la nucleación, ii) el crecimiento, iii) la maduración tipo Ostwald, y iv) la finalización del crecimiento con la estabilización de las NPs [119]. En este caso, la presencia de estabilizantes en el medio de reacción permite el control morfológico de los nanomateriales debido a interacciones específicas entre los ligandos y ciertos planos de la estructura cristalina de los materiales. En una síntesis electroquímica por pulsos existen etapas análogas a un proceso de síntesis química, pues en un primer pulso de corta duración se generan los núcleos en la superficie del electrodo y un segundo pulso aplicado produce el crecimiento

de las estructuras, siendo este usualmente de mayor duración. En la literatura se ha reportado el empleo de polímeros naturales, como la quitosana, así como cambios de los potenciales aplicados, para controlar la forma de AgNPs [120].

En todos los casos, se utilizó un medio de reacción acuoso y libre de estabilizantes. Con estas condiciones se lograron obtener AgNPs entre 10 y 20 nm de diámetro, como se observa en la Figura 3.37 (A).

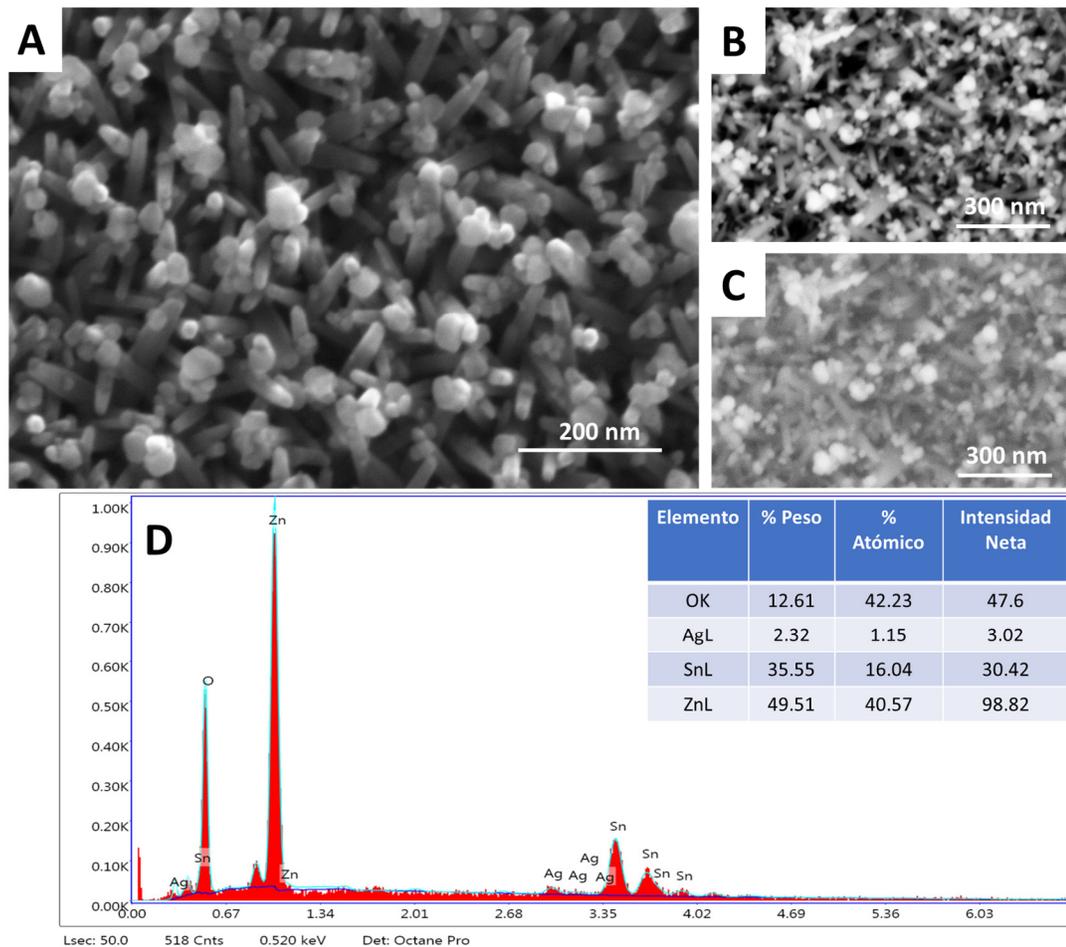


Fig. 3.37: Micrografías de AgNPs sintetizadas sobre ZnONHs mediante método electroquímico de pulsos. (A) y (B) Detector de electrones secundarios. (C) Detector de electrones retrodispersados. (D) Análisis mediante EDS de la muestra.

Si se observa detenidamente la imagen, se puede ver cómo la mayoría del depósito de AgNPs se lleva a cabo en el plano (0002) de las estructuras de

ZnO. Este hecho permitiría una mayor absorción de la radiación incidente dada por las posiciones de la banda de resonancia plasmónica. En la Figura 3.37 (B) y (C), se observan las imágenes obtenidas con el detector de electrones retrodispersados y secundarios respectivamente. En la micrografía de (B) se observan dos contrastes de colores, como es de esperar por la presencia de Ag y ZnO, siendo menos brillantes las zonas donde existe este último. Los valores de % atómico para esta muestra, avalan lo concluido en la apreciación de las imágenes puesto que se registra porcentajes atómicos similares para Zn y O (se debe considerar que debe existir componente del oxígeno proveniente del sustrato), y al mismo tiempo señales considerables de Ag. Desde el punto de vista estructural, las muestras se caracterizaron mediante UHV-XPS. Inicialmente, se obtuvo el espectro de reconocimiento que se observa en la Figura 3.38 para la muestra de ZnONHs@AgNPs.

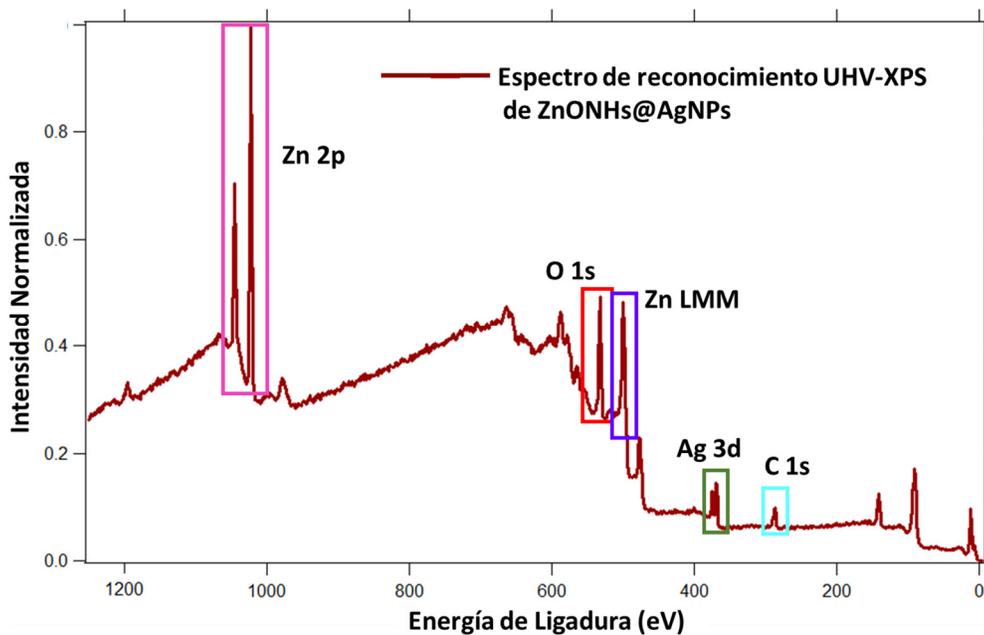


Fig.3.38: Espectro exploratorio de ZnONHs@AgNPs utilizando UHV-XPS. Se señalan con rectángulos las zonas de medición: Zn 2p (rosa), Zn LMM (violeta), O 1s (rojo), C 1s (cian), Ag 3d (verde olivo).

En dicho gráfico se marcan las señales que ya se han descrito en el acápite 3.6.1 de los ZnONHs y se adiciona la señal de la Ag 3d. Para el caso de las

muestras dopadas con Ag, el espectro de reconocimiento no tiene diferencias detectables con el de ZnONHs debido a que se debe encontrar en poca proporción. En este acápite no se hará alusión a las señales que ya han sido discutidas con anterioridad y que no aporten información novedosa respecto a lo analizado en el acápite 3.1.3 Al caracterizar las señales de la muestra de ZnONHs@AgNPs obtenidas mediante electrodeposición, se registraron las ventanas de Zn 2p, Zn LMM, O 1s, y Ag 3d (C 1s solo se utilizó para hacer la corrección de la carga durante la medición) que se observan en la Figura 3.39. En general, la característica más significativa es la presencia de una intensa señal de Ag como es de esperar por las imágenes FE-SEM obtenidas de la muestra. En el caso de la señal Zn 2p_{3/2} en este tipo de materiales, en la literatura se reporta un desplazamiento hacia mayores BE cuando existe una relación íntima entre la superficie de la Ag y el ZnO o también debido a una creación de una heterojuntura por la formación de una fina capa de Ag₂O [121]. Sin embargo, al comparar las señales de Zn 2p y Zn LMM de la muestra ZnONHs@AgNPs con la obtenida para los ZnONHs, (Figura 3.39 C y D respectivamente), no se aprecian diferencias significativas, ni en posición, ni en forma (FWHM), lo que evidencia la separación entre ambos nanomateriales desde el punto de vista estructural. Así mismo, en la señal de la Ag 3d (Figura 3.39 A) se evidencian dos componentes (Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2}) con un acoplamiento de 6 eV como se ha reportado en la literatura. Es así como la traza 0 y la traza 1 localizadas en 367.4 eV y 373.4 eV son atribuidas a la presencia de Ag⁰ [122].

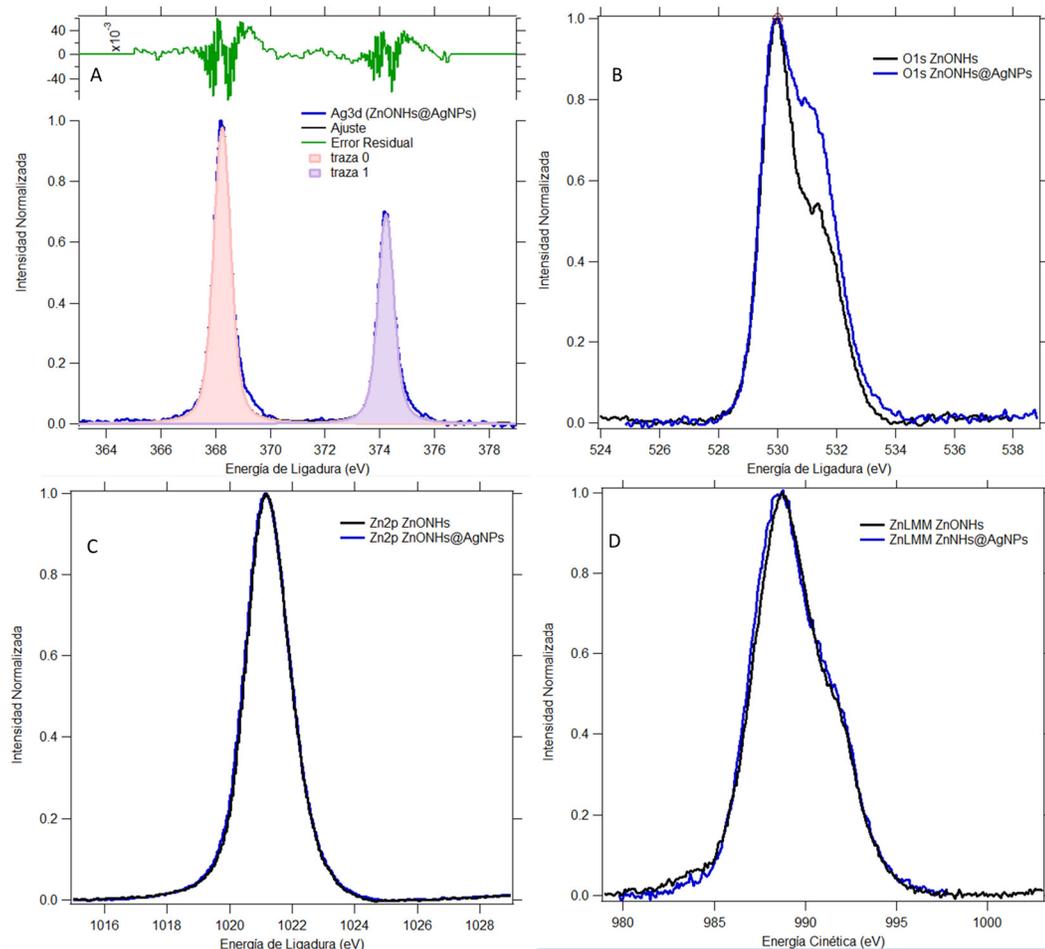


Fig. 3.39: Espectros de alta resolución de las muestras de ZnONHs y ZnONHs@AgNPs. (A) Espectro de Ag 3d con ajuste de la señal. (B), (C), y (D) corresponden a las señales de O 1s , Zn 2p_{3/2}, y Zn LMM respectivamente, se comparan las muestras de ZnONHs y ZnONHs@AgNPs. Los espectros no se encuentran desplazados según la corrección por carga.

Para la señal del O 1s, Al realizar el ajuste utilizando, el mismo número de señales que para los casos anteriores, se observa en la Figura 3.40 la presencia de tres señales. En este caso se produce un aumento de la componente O2. Esto hace pensar que pueda existir un mayor componente en cuanto al número de vacancias de oxígeno [123], que puede estar dado por un efecto de las AgNPs en la superficie

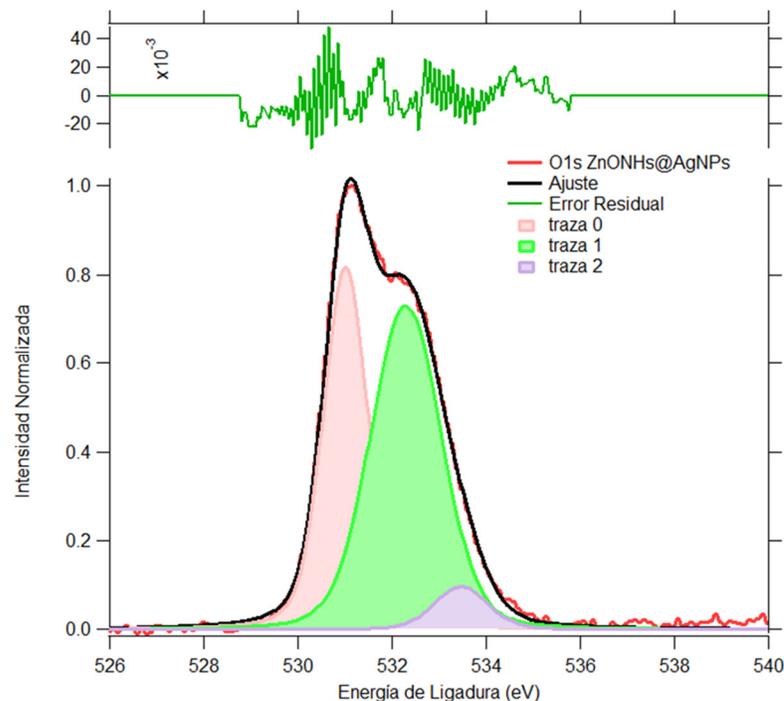


Fig.3.40: Ajuste de la señal de alta resolución de O 1s para la muestra de ZnONHs@AgNPs.

En general, desde el punto de vista de la modificación de la superficie de ZnONHs con AgNPs, mediante el método electroquímico y el método SILAR, se pueden obtener con mayor versatilidad partículas de plata que permitan una decoración conveniente de los materiales de ZnO. Luego, los resultados de estos estudios indican que, de los ensayados, estos son los métodos más efectivos de acuerdo con los propósitos de la presente investigación considerando el mayor recubrimiento y menor polidispersión de las NPs obtenidas.

3.3 Incorporación de AgNPs en la capa semilla

Uno de los objetivos planteados inicialmente fue la modificación de la capa semilla mediante la incorporación de plata. Para esto, y para evitar la posible oxidación de este metal en atmósferas de oxígeno a altas temperaturas, se procedió a llevar a cabo un depósito de AgNPs en la capa semilla mediante

SILAR. Como se vio en el epígrafe 3.2.1, mediante este método se logra la mejor reproducibilidad y control de las AgNPs. Este sustrato se caracterizó mediante FE-SEM antes y después de crecer los ZnONHs. Antes del depósito se observa la presencia de puntos brillantes en la superficie del sustrato de FTO modificado con la capa semilla como se observa en la Figura 3.41 (A), mientras que al realizar el electrodepósito se observan las esperadas estructuras longitudinales de ZnO, según se ha caracterizado anteriormente.

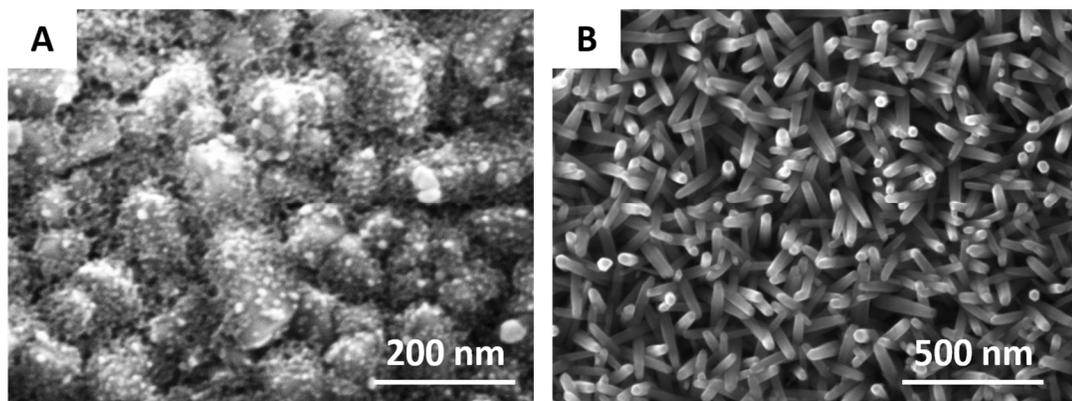


Fig. 3.41: Micrografías FE-SEM (A) capa semilla de ZnO modificada con AgNPs obtenida mediante SILAR. (B) ZnONHs crecidos sobre capa semilla con AgNPs..

En este caso es muy útil la caracterización mediante EDS en el microscopio FE-SEM debido a que podría permitir la identificación de los elementos presentes de forma rápida y sencilla mientras se obtiene la micrografía. Al registrar el espectro EDS de la superficie se identifica la presencia de plata en baja concentración como se observa en la Figura 3.42.

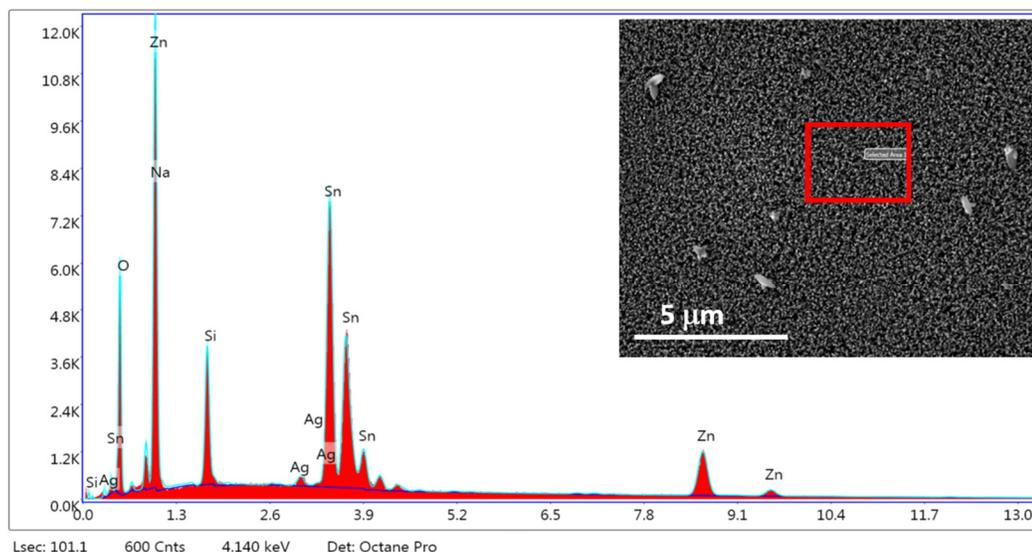


Fig. 3.42 EDS ZnONHs-Ag_{SL}. Inset corresponde al área seleccionada para la medición del EDS.

El bajo conteo de la plata en la muestra puede deberse tanto por la cantidad de inicial de AgNPs como por la posición de estas, debajo de los ZnONHs.

3.4 Modificación estructural por dopaje de los ZnONHs

Con el objetivo de dopar al ZnO, se siguieron dos alternativas. La primera vía corresponde al empleo de un complejo de Ag (I) en el medio de reacción, durante el depósito a potencial constante. Este método ha sido reportado en la literatura para el caso de la síntesis de hematita mediante técnicas electroquímicas. En general, se basa en la liberación gradual de iones Ag⁺ al medio de reacción, considerando la constante de formación de complejo. En este caso se utiliza un complejo de Ag(I) [Ag(SCN)₂]⁻, y se procedió a realizar la síntesis según se describió en el Capítulo II. Como se observa en la Figura 3.43 A, no se obtienen las esperadas estructuras longitudinales de ZnO. En su lugar, se produce un depósito de partículas entre 80 y 100 nm de diámetro. Por otro lado, al comparar las imágenes obtenidas con el detector de electrones secundarios (Figura 3.43 C) y la imagen obtenida al utilizar el

detector de electrones retrodispersados (Figura 3.43 B), no existe diferencia alguna, por lo que no indica la presencia de diferentes materiales en la muestra. Al cuantificar mediante EDS los componentes de la muestra, prácticamente no se registra la presencia de Zn (Figura 3.43 D). Este hecho indica que no se formó ZnO ni siquiera con morfología esférica.

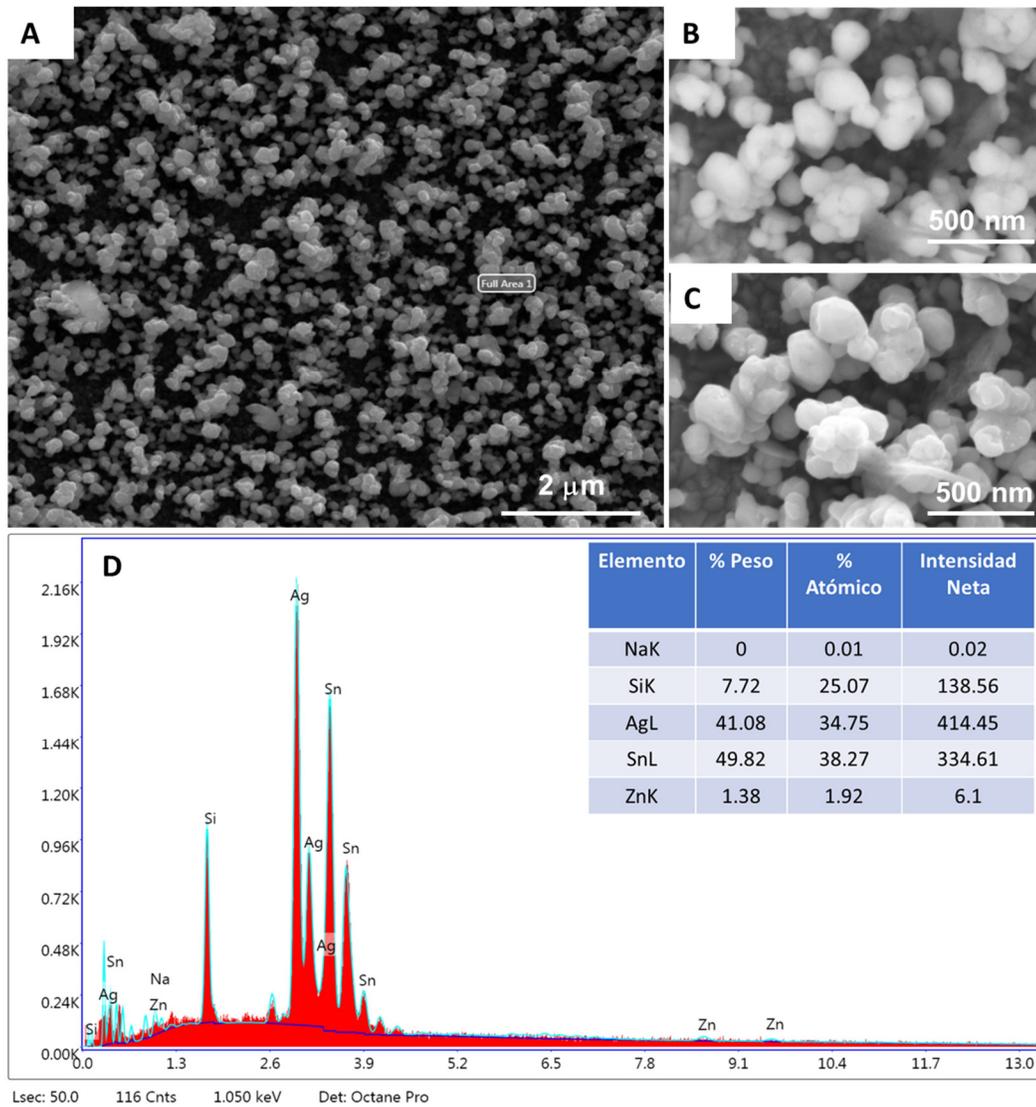


Fig. 3.43: (A) imagen de AgNPs sintetizada mediante adición de complejo. (B) y (C) Imagen de AgNPs obtenida con detector de electrones retrodispersados y secundarios respectivamente. (D) Espectro de EDS obtenido, en la tabla se recoge la cuantificación.

Por otra parte, en el espectro UV-Vis de la muestra obtenida al emplear el complejo de Ag(I) (Figura 3.44), se observa una banda característica de la absorción de partículas de plata de un tamaño aproximado de 100 nm, según la forma y posición de la Banda de Resonancia Plasmónica. Además, la anchura de dicha banda indica la elevada dispersión en tamaño de las AgNPs, que coincide con lo observado en las imágenes de FE-SEM. También debe destacarse que no se evidencia la señal proveniente del *band gap* del ZnO, que en el caso de los ZnONHs se observa claramente en 340 nm. Esto puede deberse a que el potencial negativo aplicado reduce los iones Ag(I) y facilita la disociación del anión complejo impidiendo la formación del SC. Además, la reducción de la plata en la superficie pudiera impedir la formación de los grupos hidroxilo en la superficie electródica y por tanto la formación del ZnO.

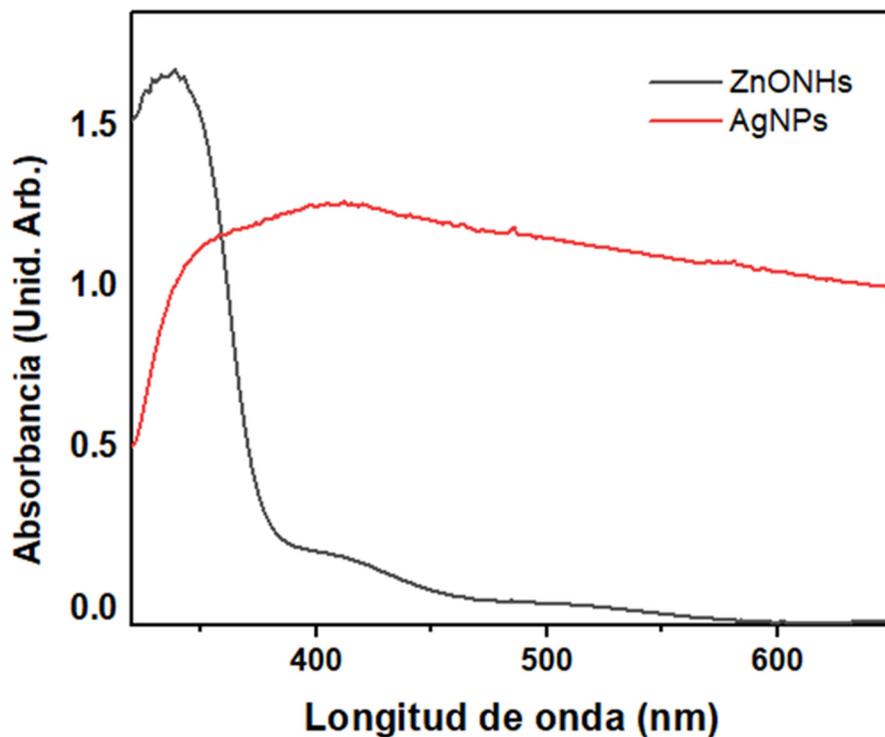


Fig. 3.44: Espectro UV-Vis de una muestra de ZnONHs (negro) y la muestra obtenida mediante la adición de complejo de $[Ag(SCN)_2]^-$ al medio de reacción.

Esto hizo necesario otro tipo de acercamiento para obtener el dopaje del ZnO.

Es así como se procedió a realizar una voltametría cíclica a baja velocidad de barrido, con el objetivo de favorecer el crecimiento de ZnONHs y a la vez lograr la incluyendo la incorporación de iones Ag^+ en la estructura mediante la adición de nitrato de plata. Las muestras obtenidas de esta manera fueron caracterizadas mediante diversas técnicas que permitieron la detección de cambios estructurales en el ZnO. La caracterización mediante FE-SEM muestra la formación de ZnONHs sin la presencia de AgNPs en la superficie del material, como se observa en la imagen de la Figura 3.45. Para comprobar si se había logrado la modificación en la estructura cristalina de los materiales obtenidos debido a la incorporación de iones Ag^+ , se obtuvo el difractograma de rayos X.

Esta primera caracterización lleva entonces a que sea necesario el estudio desde el punto de vista estructural de los materiales obtenidos con el objetivo de determinar si existe alguna modificación en la estructura cristalina del material debido a la incorporación de iones Ag^+ . Considerando esto se procedió a obtener el difractograma de los materiales.

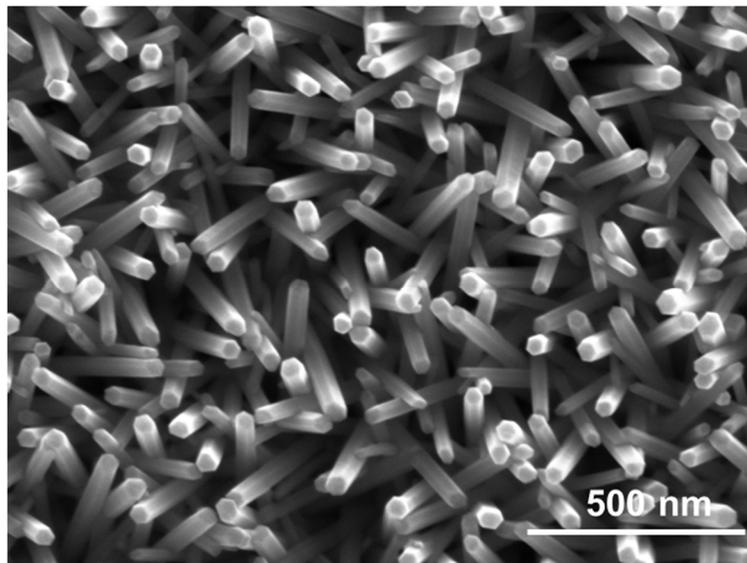


Fig. 3.45: Imagen FE-SEM de los materiales obtenidos mediante la aplicación de voltametría cíclica en la síntesis de los ZnONHs en presencia de iones Ag^+ .

En la Figura 3.46, se muestran el difractograma obtenido para este material y al correspondiente ZnONHs obtenida sin la adición de iones Ag(I), como referencia. Se han incluido también las señales correspondientes al ZnO, el Sn y la Ag, información obtenida del Power Diffraction File.

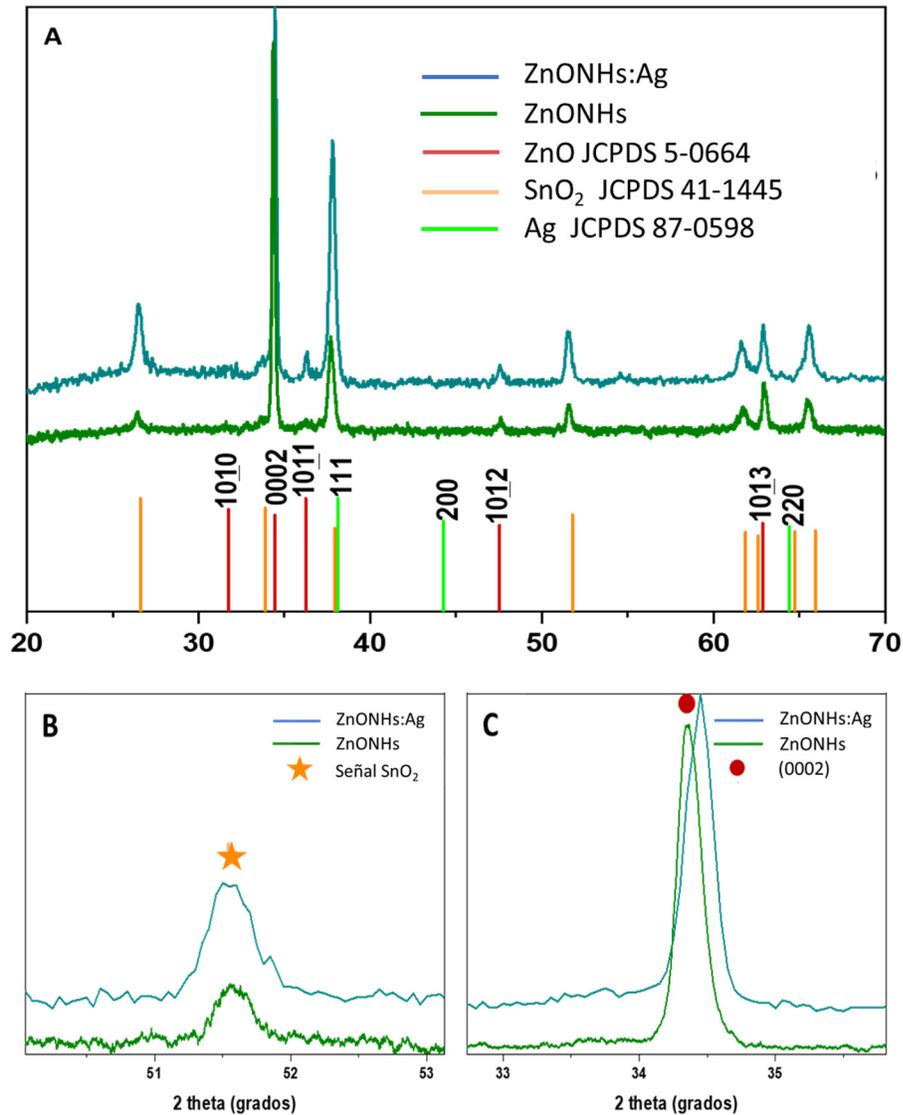


Fig. 3.46: A) Difractogramas de ZnONHs y ZnONHs:Ag. Se muestran las señales correspondientes a los JCPDS de cada material. En B) se muestra una señal del SnO₂ en ambas muestras (se encuentran en la misma posición). En C) la señal (0002) para ambas muestras (se observa el desplazamiento).

Como se observa, en la muestra modificada existen los esperados máximos de difracción para la estructura del ZnO tipo wurtzita y además el patrón de

intensidades cambia, y se hace más intenso el plano (0002), que es lo reportado para este tipo de estructuras longitudinales, como ha sido debatido anteriormente. Además, es importante destacar que no existe la señal correspondiente a Ag (200), que es la señal escogida para evidenciar la presencia de cristalitas de Ag, puesto que es la única señal que no se solapa con los picos provenientes del sustrato. Este hecho indica no es detectable la presencia de plata metálica en el depósito. Al respecto, es válido remarcar que se observa la aparición de las señales provenientes del SnO₂ tanto para la muestra de ZnO dopado como sin dopar, tal y como se observa en la Figura 3.46 (B).

Al observar la Figura 3.46 (C), se evidencia una ligera disminución de la intensidad de los picos asociados con el ZnO y además un aumento de la anchura a media altura (FWHM) de los mismos, lo que indica una disminución de la cristalinidad, tal y como ha sido reportado para muestras similares de ZnO dopado con Ag [124]. Al mismo tiempo, de los datos incluidos en la Tabla 3.12 se evidencia un desplazamiento hacia mayores ángulos que está relacionado con una disminución del parámetro de red “c”. Ambos efectos (la disminución de la cristalinidad y del parámetro “c”) sugieren la incorporación de los iones Ag⁺ en la red cristalina del ZnO.

Tabla 3.12: Datos extraídos del difractograma de las muestras de ZnONHs y ZnONHs:Ag.

Muestra	Posición del plano 0002 (FWHM)	Parámetro de red c (Å)
ZnONHs	34.35 (0.20)	5.22
ZnONHs:Ag	34.45 (0.25)	5.20

En este caso es de esperar la incorporación limitada de iones Ag⁺ (1.22 Å) en la estructura del ZnO debido al mayor radio iónico en comparación con el Zn²⁺ (0.74 Å).

En resumen, al utilizar la voltametría cíclica es posible dopar a los ZnONHs

con Ag(I). El empleo de la baja velocidad de barrido facilita la introducción de los iones al mismo tiempo que se forman los ZnONHs.

Desde el punto de vista estructural además se completó la caracterización utilizando UHV-XPS. En este caso, se comenzó con una caracterización utilizando la medición Normal y como *Grazing Emission*, con el objetivo de evaluar las mejores condiciones de medición para esta muestra. Como se observa en el gráfico de la Figura 3.47 A, en este caso mediante la medición Normal es mucho más intensa que al incidir el haz de Rayos X inclinado y haciendo mayor énfasis en las caras laterales.

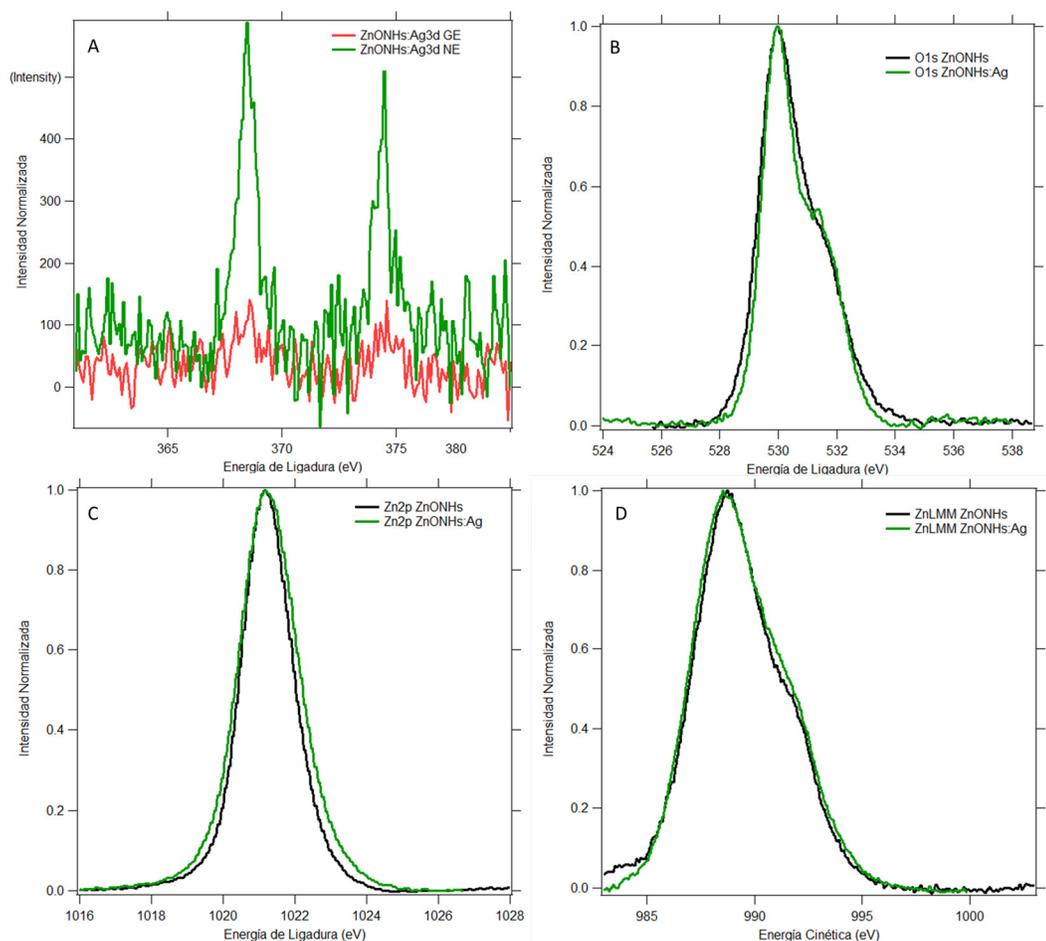


Fig. 3.47 Espectros de alta resolución de las muestras de ZnONHs y ZnONHs:AgNPs. (A) Espectro de Ag 3d comparación entre NE y GE. (B), (C), y (D) corresponden a las señales de O 1s , Zn 2p_{3/2}, y Zn LMM respectivamente, en estos casos se comparan las muestras de ZnONHs y ZnONHs@AgNPs

En este caso, esto podría proporcionar información sobre la posición preferencial del dopante. A partir del resultado de esta medición, se determinó que para la caracterización de estas muestras es recomendable utilizar la emisión normal. Las señales de las muestras presentan aproximadamente la misma posición, siendo ligero el cambio que presentan en cuanto a FWHM como se observa en la Figura 3.47 B, C, y D.

Si bien este valor puede indicar cambio en el ambiente químico del elemento que se analiza, es muy poco seguro considerarlo como único indicio de lo anterior debido a que este depende además de numerosos factores instrumentales, y de condiciones de medición, tales como la Energía de paso. Por otro lado, al analizar la señal Ag 3d, se observan dos picos con un acoplamiento spin orbita de aproximadamente $\Delta = 6$ eV como fue mencionado anteriormente.

Como se mencionó anteriormente según los resultados obtenidos mediante DRX, se podría pensar que el dopaje de la muestra se efectuó en poca cuantía evidenciado por el mayor radio de la plata en comparación con el Zn. En este caso, además se pudiera esperar que se pudiera encontrar alguna proporción de Ag^0 en la muestra en la superficie de la muestra, que no fuera suficiente para generar los máximos de difracción con intensidad suficiente para ser detectados. Al hacer el ajuste de la señal de Ag, aunque esta es poco intensa, se logran definir dos componentes en cada pico. En la Figura 3.48, se muestra el ajuste correspondiente, aunque en este sentido habría que realizar un estudio más exhaustivo para lograr una conclusión definitiva sobre la presencia y el estado de la plata en la muestra. Es así como la traza 0 (367.8 eV) y la traza 2 (373.8 eV) que mantiene los 6 eV de diferencia, pueden ser atribuidas las señales Ag $3d_{3/2}$ y Ag $3d_{5/2}$ respectivamente y demuestran la presencia de Ag^+ [122].

Por otro lado, las trazas 1 (368.8 eV) y 3 (374.8 eV) se asignan a Ag $3d_{3/2}$ y Ag $3d_{5/2}$ para la Ag^0 . Según este ajuste, se comprueba la presencia de la Ag en las muestras dopadas, tanto en forma de Ag^0 como de Ag^+ .

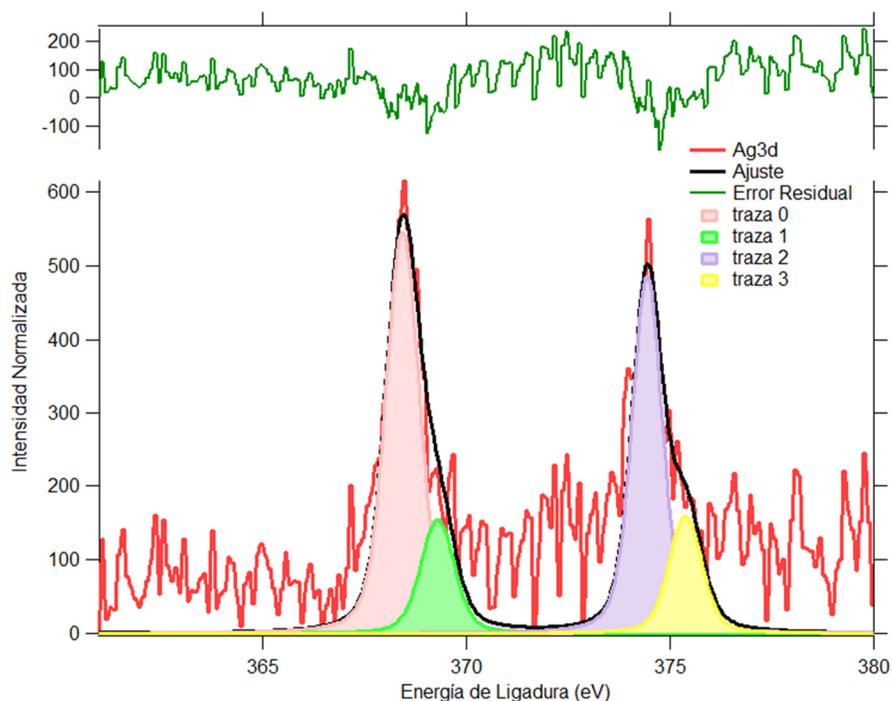


Fig.3.48 Espectros de alta resolución de Ag 3d en la muestra ZnONHs:AgNPs. Ajuste de las señales presentes.

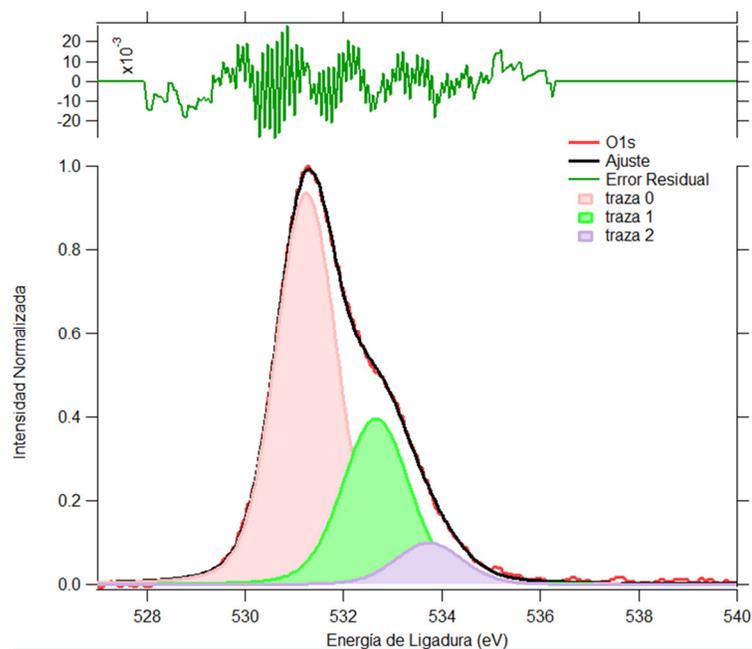


Fig. 3.49 Espectro de alta resolución de O 1s en la muestra ZnONHs:AgNPs. Ajuste de las señales. La posición de la señal en el espectro no se encuentra corregida por carga.

Al analizar entonces la señal proveniente del O 1s para las muestras dopadas, sin bien es similar a la muestra de ZnONHs sin dopar, como se observa en la Figura 3.24, existe un ligero desplazamiento de la traza 2 al ajustar las señales, ver Figura 3.49. Dicha componente, que para el ZnO sin dopar se encuentra en 531.2 eV, en el caso de la muestra dopada se desplaza hasta 531.4 eV. Dicho desplazamiento se ha reportado como señal del dopaje efectivo para el caso de muestras de MgO dopadas con Ag [123].

3.5 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los materiales obtenidos mediante modificación con AgNPs en la capa semilla y en la superficie de los NHs.

Para realizar la caracterización electroquímica de los materiales obtenidos, inicialmente se determinó en cada caso el potencial a circuito abierto, obteniéndose valores entre 0 V y -0.1 V vs Ag/AgCl (1M). Una vez estabilizado el sistema, se procedió a realizar una Voltametría Cíclica desde -0.5 hasta 1.0 V según valores reportados en la literatura [125], para detectar la existencia de procesos redox en dicho intervalo.

En la Figura 3.50, se observan los voltamogramas obtenidos para el caso de los electrodos con ZnONHs, con AgNPs en la capa semilla (ZnONHs-Ag_{SL}) y con AgNPs depositadas en su superficie por método SILAR con 10 ciclos (ZnONHs- AgNPs), respectivamente. Se ha incluido en cada caso la CV de una muestra con ZnONHs sin modificación con plata.

En la ventana de potencial y con el electrolito que se utiliza (Buffer Borato pH 10.5), el ZnO es estable y no se observa ninguna señal atribuible a la descomposición de este.

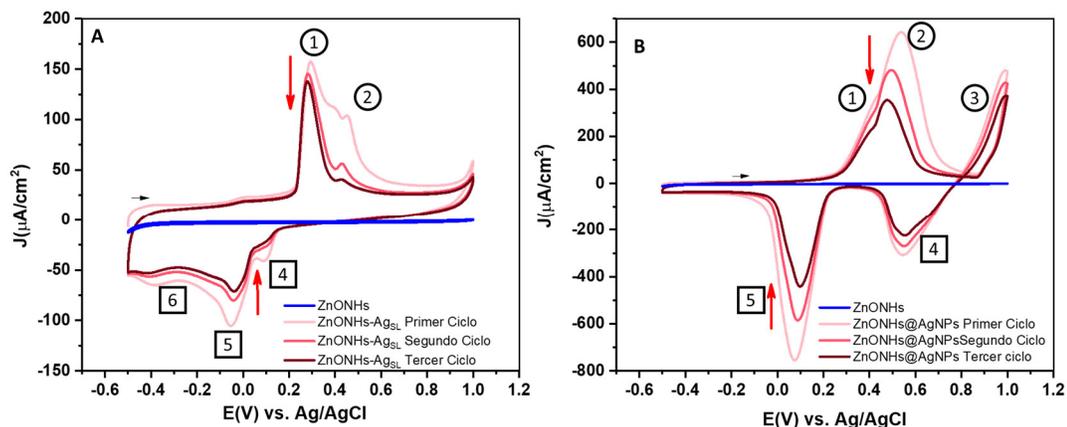
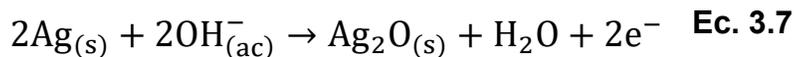


Fig. 3.50: Voltamogramas de los sistemas ZnONHs-Ag_{SL} (A), ZnONHs@AgNPs (B). En cada caso se incluyó el voltamograma de ZnONHs sin modificación con AgNPs.

Por otra parte, para el caso de los materiales que tienen Ag, tanto en la capa semilla o en la superficie del SC se observan las señales provenientes de procesos de oxidación y reducción según las ecuaciones (Ec. 3.7 y Ec. 3.8).



En general la caracterización electroquímica de las AgNPs en medio básico ha sido reportada en la literatura con la formación de Ag₂O y “AgO” en el sentido anódico [126, 127]. El “AgO” es considerado como una mezcla de Ag en estado de oxidación I y II [127]. En el caso de las señales que se destacan en los voltamogramas como 1 y 2 forman parte del mecanismo complejo de la formación de Ag₂O (representado en la ecuación A) y que se describen como: i) una formación inicial de Ag₂O o AgOH en forma de monocapa, y/o la disolución de especies de Ag, ii) la formación de una capa base de Ag₂O (óxido primario que posiblemente se encuentre hidratado), y iii) finalmente la nucleación y crecimiento 3D de una fase cristalina de Ag₂O (óxido secundario) [126]. La comparación de las muestras debe hacerse considerando que se utiliza una corrección por área geométrica y además que no fue posible hacer

una cuantificación de la Ag en las muestras. Sin embargo, si es posible concluir que las señales de oxidación (1 y 2) de las VC en la Figura 3.50 (B) son más anchas y se encuentran a valores más positivos de sobrepotencial que los voltamogramas de la Figura 3.50 (A), lo que pudiera indicar que está menos favorecida la formación del Ag_2O . Además, la señal de formación inicial del Ag_2O (3) forma parte de un ciclo de histéresis. Este tipo de señal es característica de la formación de monocapas de óxidos/reducción para metales nobles, es decir, se produce una diferencia entre el potencial de formación del óxido (barrido anódico) y el potencial de reducción (barrido catódico). Por último, se observa que en ambos casos se produce una disminución de la corriente de las señales lo que puede dar cuenta de una consecuente pérdida y/o disminución de las AgNPs depositadas. Para el caso de la muestra $\text{ZnONHs-Ag}_{\text{SL}}$ cuyo voltamograma se encuentra en (A), se puede inferir que la presencia de la Ag en la SL puede favorecer la oxidación y por tanto la formación de óxidos de plata, mientras que dificulta su reducción en el sentido catódico. Esto se evidencia al comparar con las señales de reducción (4,5) de la muestra ZnONHs@AgNPs que se encuentran a potenciales más positivos que en el caso (B).

Una vez completada la caracterización mediante CV, es necesario estudiar las propiedades del SC con y sin modificación, considerando que para las aplicaciones de generación de energía es imperativo que se produzca la transferencia electrónica a través del dispositivo. En general, siendo una técnica de corriente alterna (AC), la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica permite distinguir las respuestas resistivas y capacitivas de la interfase del óxido y óxido modificado basado en la relación de la corriente con la frecuencia [128]. En este caso, la impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia del potencial modulado, mientras que para un capacitor es inversamente proporcional. En nuestro caso, la EIS permite caracterizar los cambios en el SC debido a su modificación con AgNPs, ya sea en la capa semilla como en la superficie externa.

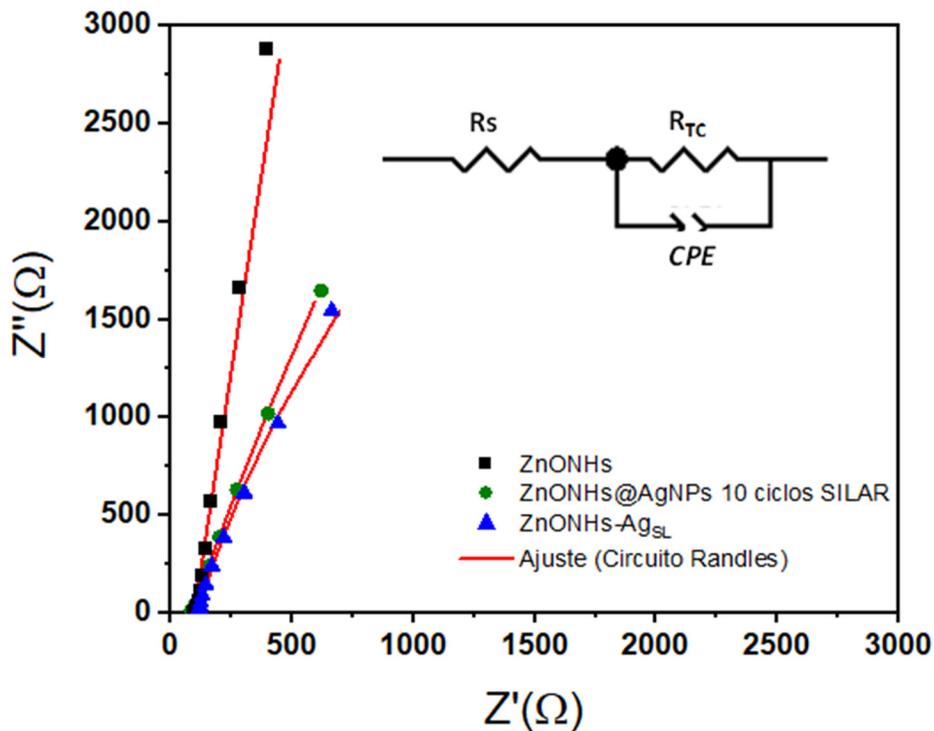


Fig. 3.51: Diagramas de Nyquist de los sistemas caracterizados. Cuadrados negros: ZnONHs, Círculos verdes: ZnONHs@AgNPs, Triangulos azules: ZnONHs-Ag_{SL}. La línea roja en los gráficos corresponde al circuito Randles.

En el diagrama de Nyquist que se muestra en la Figura 3.51, la zona a altas frecuencias representa las propiedades del electrolito, mientras que las regiones de frecuencias medias están relacionadas con procesos de la interfase electrodo/electrolito. El intercepto de las curvas con el eje real (Z') corresponden a la resistencia de la disolución (R_s), mientras que el semicírculo (o en el caso de las muestras caracterizas la formación inicial del semicírculo) representa la resistencia de la transferencia de carga (R_{TC}) del electrodo [129]. Usualmente los diagramas de Nyquist se analizan mediante la construcción de un circuito equivalente de donde se extraen los valores de resistencia y capacitancia. En este caso, en la Figura se muestra el circuito equivalente utilizado, que corresponde al circuito Randles. Dicho circuito, si bien es simple corresponde a uno de los más empleados. Esto se debe a que el circuito

Randles describe una superficie de un electrodo donde se produce el flujo de corrientes Faradaicas (resistencia a la transferencia de carga, que se representan como R_{TC} en el circuito) y no Faradaicas (capacitancia de la doble capa que se representa como un elemento de fase constante (*CPE*) en el circuito debido a las imperfecciones de la superficie del “capacitor”) en la interfase solido/electrolito. En el circuito se colocan en paralelo para evidenciar que la corriente es la suma de los procesos Faradaicos y no Faradaicos. Por su parte el término R_s representa la resistencia a la disolución y se incluye en serie [128].

En este ámbito cabe señalar que el CPE puede deberse a i) desorden dinámico asociado a la difusión, ii) la naturaleza del electrodo, iii) porosidad, iv) heterogeneidad de la interfase electrodo/electrolito [129]. En nuestro caso, la presencia de ZnONHs sobre la superficie del sustrato de FTO hace que sea más correcto el empleo de un CPE debido a la porosidad y la heterogeneidad de la superficie. Según el ajuste realizado con el circuito Randles, se obtienen los valores que se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13: Valores obtenidos del ajuste utilizando el circuito Randles.

Muestra	R_s (Ω)	R_{TC} (Ω)	CPE-T (F)	CPE-P (F)
ZnONHs	96.92	$2 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0.92
ZnONHs@AgNPs 10 ciclos SILAR	86.14	$5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-5}$	0.82
ZnONHs-Ag _{SL}	111.5	$1 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-5}$	0.84

Al analizar inicialmente la R_s (puede observarse según el gráfico inserto en la Figura 3.51) y los valores de la Tabla 3.13 que el menor valor corresponde a ZnONHs@AgNPs 10 ciclos SILAR, lo que cual indicaría una mejor conductividad y podría llegar a mejorar la capacitancia específica (ZnONHs: $94.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ZnONHs-Ag_{SL}: $110.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ZnONHs@AgNPs: $82.29 \Omega \cdot \text{cm}^2$). [129] Mientras que es la muestra de ZnONHs-Ag_{SL} la que presenta mayor R_s , lo que no era esperado considerando su posición con respecto al

ZnO. Por otro lado, en el diagrama de Nyquist de la Figura 3.51, claramente se observa que el radio del arco formado es mayor para el caso del ZnONHs, aunque cabe destacar que en este caso no existe transferencia de carga como se observa en la VC. Este hecho implica que son los ZnONHs en donde más lentamente se produce la transferencia de carga [130] y por tanto la modificación con Ag tanto en la capa semilla como en la superficie del SC mejora la transferencia de carga. Esto se corrobora con los valores obtenidos para R_{TC} en la Tabla 3.13. Por último, al comparar los valores de capacitancia a través del *CPE*, se observa que el valor de *CPE*-P es menor en el caso de las AgNPs y mayor para los ZnONHs sin modificar, en este último caso, se acerca más a 1 y por tanto el *CPE* se comporta más cercano a un capacitor ideal.

En resumen, al emplear dichas muestras en la construcción de dispositivos (DSSC u otros) se debe esperar la mayor eficiencia desde el punto de vista electroquímico para el caso de la menor R_{TC} (muestras de ZnO modificado). Para analizar más profundamente los estados superficiales del ZnONHs y modificados, se procedió a analizar el gráfico de Bode, que usualmente se utiliza para indicar elementos de procesos capacitivos asociados a estados superficiales.

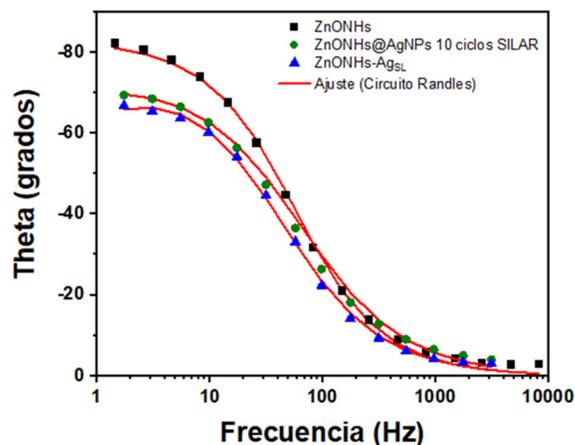


Fig. 3.52: Diagramas de Bode de los sistemas caracterizados. Cuadrados negros: ZnONHs, Círculos verdes: ZnONHs@AgNPs, Triangulos azules: ZnONHs-Ag_{SL}. La línea roja en los gráficos corresponde al circuito Randles.

En todos los casos, en el gráfico de la Figura 3.52, se observa solo una señal (constante de tiempo) que puede ser asignado a la capacitancia de la zona de carga espacial sugiriendo que no se está produciendo capacitancia de estados superficiales.[131]

Otro de los gráficos ampliamente utilizados en la caracterización de los SC, se basa en la ecuación de Mott-Schottky. Dicha ecuación (Ec 3.9) predice una relación lineal entre la C^{-2} y el potencial aplicado cuando está presente el doblaje de las bandas en la interfase SC/electrolito es decir condiciones de enriquecimiento. [18,132]

$$\frac{1}{C_s^2} = \frac{2}{q \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A^2 \cdot N_D} \left[(E - E_{FB}) - \frac{k_B T}{e} \right] \quad \text{Ec. 3.9}$$

Donde, C_s corresponde a la capacitancia, q a la carga del electrón, ε corresponde a la constante dieléctrica del medio para el SC en cuestión (8.5 para el ZnO), ε_0 es la permitividad del vacío, A es el área de la interfase, N_D es la densidad de portadores de carga mayoritarios, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura a la que se realizar el experimento. Cuando se observe una tendencia lineal, entonces la capacitancia medida se considera la de la capa de agotamiento formada en la interfase del óxido semiconductor, lo que permite determinar la densidad de dopantes (N_D) y el potencial de banda plana (E_{BP}) [128]. Al analizar los voltamogramas anteriores, vemos que existen procesos faradaicos en el intervalo desde -0.5 V a 1 V, por lo que solo se puede analizar al diagrama de Mott-Schottky (utilizando pH 10.5) para el ZnONHs. El gráfico de la Figura 3.53 muestra la curva esperada en el intervalo de potencial de -0.5 a 1V. En general, dichos gráficos están formados por regiones. La primera región está relacionada con el menor doblaje de las bandas, por tanto, menor penetración. Esto hace que sea la zona donde se determina el Potencial de Banda Plana o E_{BP} , mediante una extrapolación al eje de los potenciales.

Por otra parte, la región de mayor pendiente se relaciona con el mayor doblaje y, en consecuencia, donde la región de carga espacial se encuentra más extendida hacia el interior del ZnO. Por esta razón, se utiliza para la determinación de la densidad de portadores de carga (N_D). Dado que la pendiente que se obtiene en el gráfico es positiva se trata de un semiconductor tipo n y por tanto los portadores de carga mayoritarios son electrones [75].

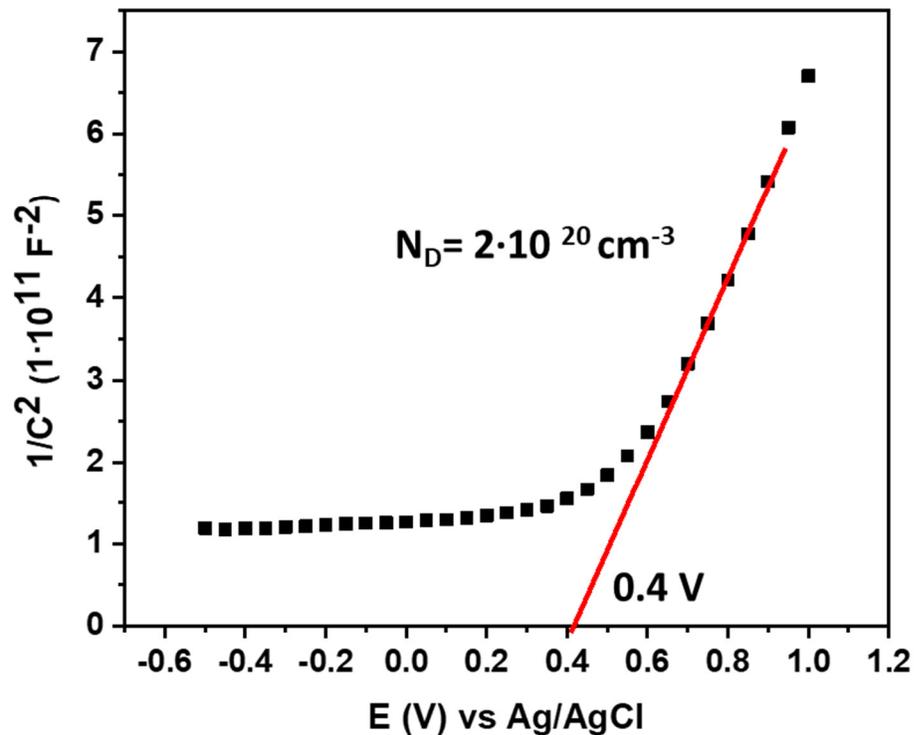


Fig.3.53: Diagrama de Mott-Schottky de los sistemas estudiados. Se señala en el gráfico el potencial de banda plana y el número de portadores de carga.

El valor del E_{BP} que corresponde a 0.4 V permite obtener el borde de la BC utilizando la Ec. 3.10 [18].

$$-E_{BC} = E_{BP} + \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln \left(\frac{N_D}{N_C} \right) \quad \text{Ec. 3.10}$$

$$-E_{c, vac} = qE_{BC} + 4.5eV \quad \text{Ec. 3.11}$$

Luego el valor obtenido que corresponde a E_{BC} 0.48 V vs Ag/AgCl se pasa a la escala de vacío utilizando la Ec. 3.11, lo que permite construir el diagrama de bandas del SC que se observa en la Figura 3.54. Dicho diagrama es de vital importancia en la utilización del material en las celdas solares como será debatido más adelante.

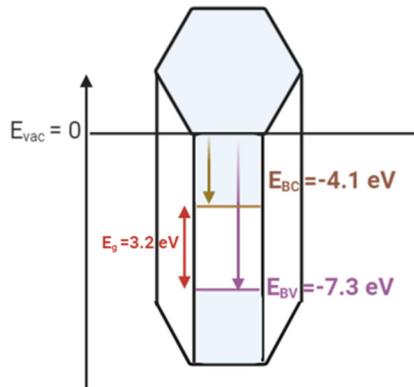


Fig.3.54: Diagrama de bandas de ZnONHs

3.5.1 Caracterización fotoelectroquímica

La caracterización fotoelectroquímica es de trascendental importancia en la caracterización de los sistemas pues determina el posible empleo de estos materiales en sistemas de generación de energía a partir de la radiación solar. En la Figura 3.55, se observan los gráficos de voltametría lineal obtenidos en oscuridad y en luz para los distintos sistemas caracterizados, con el objetivo de determinar la fotocorriente generada en cada caso.

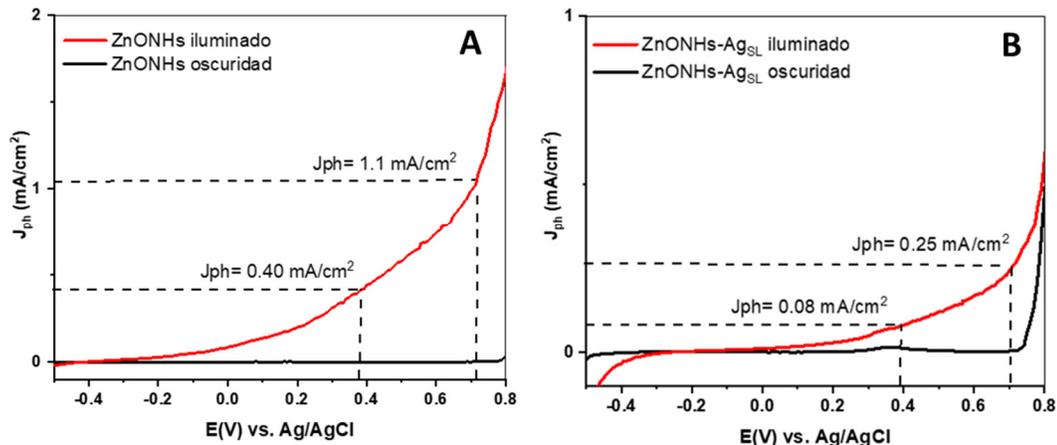


Fig.3.55: Densidad de fotocorriente de los sistemas de ZnONHs (A) y ZnONHs-Ag_{SL} (B). En todos los casos, la línea negra corresponde a la voltametría lineal en la oscuridad, mientras que la línea roja corresponde al sistema bajo iluminación empleando una fuente de 1.5 AM.

En el gráfico de la Figura 3.55 A, se observa claramente que existe una alta fotocorriente para los ZnONHs, obteniéndose una generación máxima de fotocorriente de 1.1 mA/cm², debido a que se considera este punto como el inicio del aumento de la corriente en la oscuridad, y por tanto, el efecto del potencial aplicado. Por otro lado, a $E = 0.38$ V vs Ag/AgCl (que corresponde a $E = 1.23$ V vs RHE) se obtiene una fotocorriente de 0.40 mA/cm². Este valor de fotocorriente es incluso superior a reportes en la literatura para estructuras 1D de ZnO [133]. Este hecho sugiere su promisorio empleo en sistemas de fotoelectrólisis del agua, dado que este es precisamente el potencial al que ocurre dicho proceso. En el caso de la Figura 3.55 B, que corresponde a ZnONHs-Ag_{SL}, la formación de Ag₂O entre 0.2 y 0.4 V, se traduce en este caso en una disminución considerable de la fotocorriente.

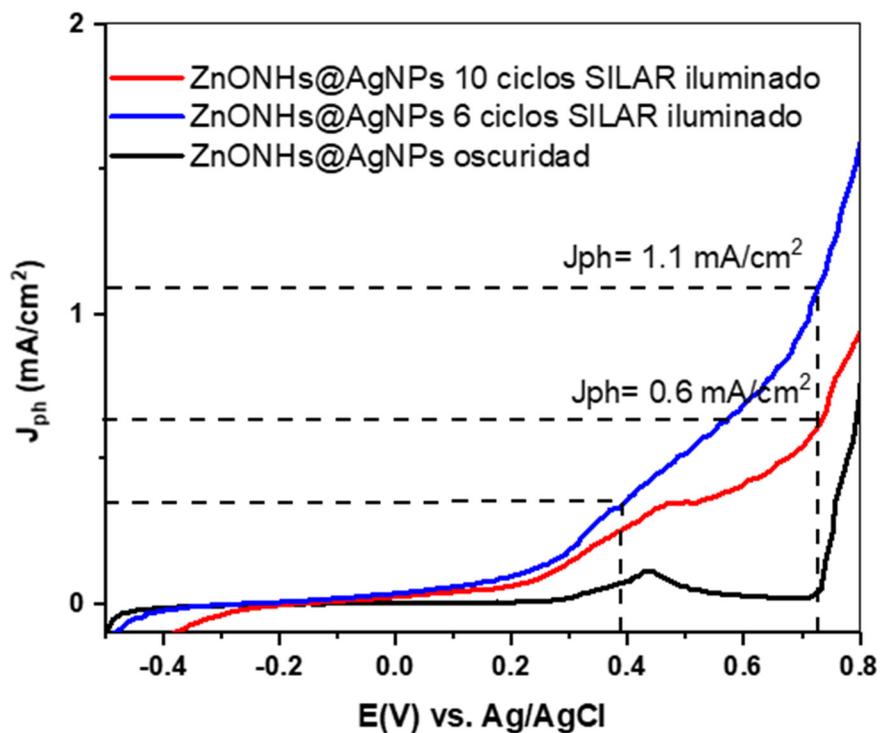


Fig. 3.56: Densidad de fotocorriente de los sistemas de ZnONHs@AgNPs SILAR para 6 y 10 ciclos. En todos los casos, la línea negra corresponde a la voltametría lineal en la oscuridad, mientras que la línea roja corresponde al sistema bajo iluminación empleando una fuente de 1.5 AM.

Para el caso de las AgNPs obtenidas mediante SILAR de la Figura 3.56 se muestran los gráficos de densidad de corriente para muestras obtenida empleando 6 y 10 ciclos, respectivamente. Existen dos aspectos que deben ser recalado en este caso. El primero punto es que al aumentar los ciclos SILAR y aumentar la densidad del depósito de AgNPs se produce un bloqueo de la superficie del SC y por tanto se observa una menor fotocorriente en comparación con los ZnONHs discutidos anteriormente. Además, en este caso como para ZnONHs-Ag_{SL} la señal de 0.4 V vs Ag/AgCl y que puede deberse a la formación de Ag₂O provoca una descomposición del material sintetizado. Dentro de los materiales obtenidos el caso de la muestra de ZnONHs-Ag_{SL} se elimina como alternativa para la construcción de algún dispositivo fotoelectroquímico o fotoquímico debido a que presenta la mayor resistencia

óhmica y la menor fotocorriente. Al mismo tiempo, los materiales tanto de ZnONHs como ZnONHs@AgNPs presentan fotocorriente similar lo que los por lo que podrían ser buenos candidatos en la construcción de fotoelectrodos.

3.6 Caracterización de ZnONHs y ZnONHs@AgNPs mediante NAP-XPS, hacia condiciones *In Operando*

3.6.1 Efecto de la dosificación de agua en la recámara del equipo NAP-XPS, sobre muestras de ZnONHs.

Las muestras desarrolladas en esta tesis tienen como objetivo principal ser utilizadas en la generación de energía. Es por esto que la interacción de los materiales con moléculas de agua es de trascendental importancia. En este sentido, se desea evaluar los mecanismos de disociación y el efecto de la radiación (utilizando un simulador solar AM 1.5G) sobre los materiales. Para esto, es imprescindible empleo de XPS en condiciones de cercanas a

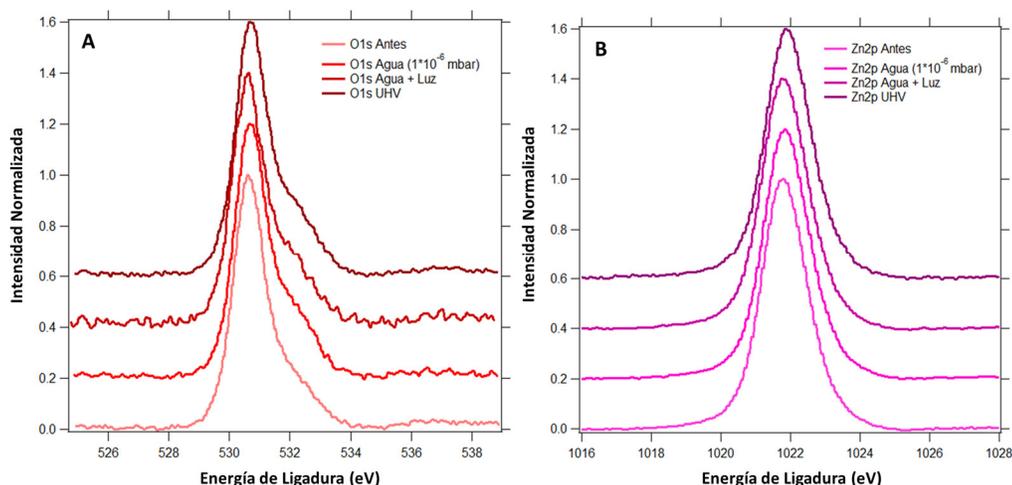


Fig.3.57 Espectros de O 1s (A) y Zn 2p_{3/2} (B) durante la dosificación de agua y la irradiación con simulador solar. Se debe recordar que los espectros no se encuentran corregidos por carga.

ambiente, que permitan emular condiciones lo más reales posibles en cuanto a la aplicación de los materiales. Para estudiar las posibles variables que influenciarían la superficie de la muestra, se procedió a analizar los efectos del vacío, y temperatura en la señal de O 1s.

En este sentido se procedió a dosificar inicialmente $1 \cdot 10^{-6}$ mbar de agua en estado gaseoso en la recámara y posteriormente irradiar la muestra con el simulador solar AM 1.5 G. En la Figura 3.57 se observan la ventana del O 1s y Zn 2p del espectro de la muestra. En el caso del gráfico en 3.57 B, se observa la señal del Zn 2p_{3/2} y se evidencia que estas condiciones no influyen en la posición ni forma de las señales. Esto indica que no está produciéndose modificación apreciable en la estructura de los ZnONHs. Sin embargo, en el caso de la Figura 3.57 A, donde inicialmente no existe señal ~531 eV (debido al tratamiento térmico anterior y el control en la exposición a atmósfera de bajo vacío), luego de la dosificación de agua aparece una señal en forma de hombro en esta posición en el espectro. Este hecho ha sido relacionado en la literatura a la hidroxilación inmediata de la superficie debido a la disociación del agua [134].

Otro de los aspectos en este gráfico es la pequeña disminución de intensidad del mencionado hombro en ~531 eV al hacer incidir el simulador solar en la superficie del ZnO, lo que pudiera indicar un cierto efecto de la radiación. Por otra parte, en el caso de la figura 3.57 B, no se observan cambios en la forma, posición e intensidad de las señales lo que indica que desde el punto de vista químico el Zn mantiene un ambiente químico similar.

Es así cómo se procede a aumentar la proporción de agua en la recámara. Luego de exponer la muestra a 2 mbar de agua, se observa primeramente la formación del esperado hombro característico de la hidroxilación de la superficie, como fue comentado anteriormente. Al analizar la Figura 3.58, claramente se observa que no existe desplazamiento alguno de las señales. Además, el mayor cambio en la superficie de la muestra se observa al cerrar el *bypass* que permite la entrada de agua, observándose una desaparición de la señal del agua y una disminución del hombro correspondiente a O₂, como fue discutido anteriormente.

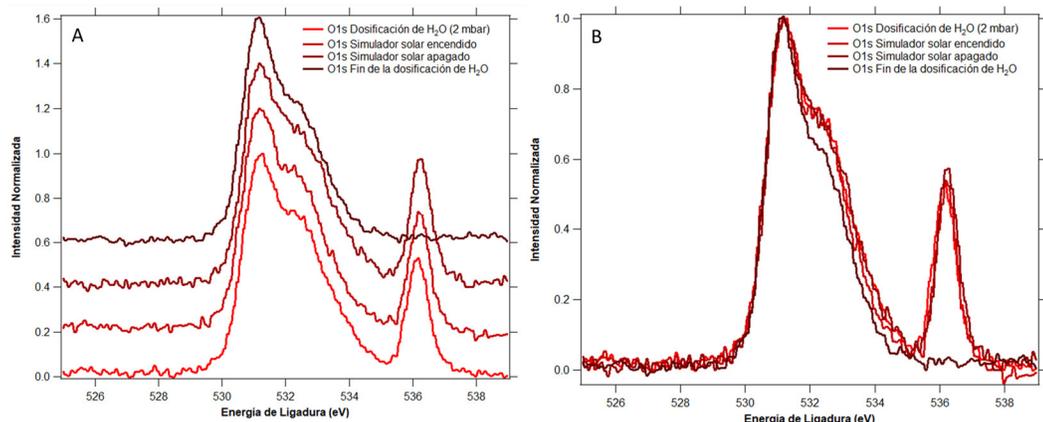


Fig.3.58: Espectros de O 1s (A) y Zn 2p_{3/2} (B) durante la dosificación de agua y la irradiación con simulador solar.

Es así como se genera la siguiente interrogante ¿Existe algún efecto dado por la temperatura inducida en la muestra por la incidencia del simulador solar?

Para responder dicha interrogante, inicialmente se evaluó el efecto del exceso de agua, mediante el estudio de una muestra con agua quimisorbida. Para prepararla, una muestra de ZnONHs se expuso a 2 mbar de agua. Los espectros en estas condiciones se muestran en la Figura 3.58 (O1s 2 mbar de agua).

Luego de esto, se procedió a cerrar el *bypass* del agua y a abrir la recámara. En este caso se dejó la muestra dentro de la recámara del NAP-Cell con la compuerta abierta y expuesta a ultra alto vacío (UHV) durante la noche. De esta manera se buscó eliminar la posibilidad de que haya agua fisorbida en la superficie del material. El espectro de la muestra resultante se observa en la Figura 3.59 (O1s Post-UHV). Al comparar los espectros antes y luego de la exposición al UHV, no se observa un cambio significativo del hombro característico de la hidroxilación de la superficie. Este hecho hace pensar que no existe exceso de agua en la superficie y que es despreciable la componente de dicha fisorción. Posteriormente, al comenzar la irradiación con el simulador solar se observa una disminución considerable en los barridos iniciales, que se acentúa aún más al final de la medición. Este hecho puede estar relacionado con el posible mecanismo para la adsorción disociativa del

agua en la superficie que se esté produciendo o debido a un efecto térmico por la prolongada irradiación. Sí es importante destacar que, al no existir una dosificación constante de agua en la recámara, es posible evidenciar los cambios más fácilmente, puesto que no se re-hidroxila la superficie.

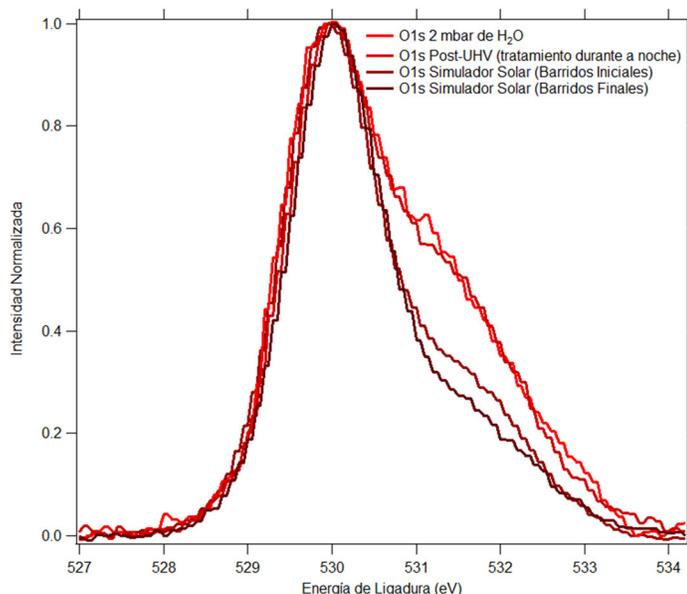


Fig. 3.59: Evaluación del agua quimisorbida sobre la superficie de los ZnONHs. Espectro de O 1s durante la dosificación de 2 mbar de agua y la irradiación con simulador solar.

En este sentido, es conocido el hecho de que al incidir una radiación sobre un cierto cuerpo se produce un aumento de temperatura. Es por lo que en experimentos de generación de hidrógeno se utilizan filtros o sistemas de enfriamiento de la muestra con el objetivo de deslindar el efecto del aumento de temperatura del proceso de generación de hidrógeno propiamente dicho. Debido a este hecho y considerando que el simulador solar incide sobre la muestra sobre tiempos relativamente prolongados, se procedió a colocar la muestra sobre una termocupla y realizar un seguimiento del incremento de la temperatura durante el tiempo de experimentación. La muestra alcanza de aproximadamente 75°C. Conociendo esto, se procede entonces a calentar durante la dosificación de agua utilizando la termocupla, pero sin la radiación

incidente del simulador, lo que permitiría evaluar el efecto del aumento de temperatura dado por el simulador sobre el espectro del O 1s. Como se observa en la Figura 3.60, al dosificar el agua inicialmente la muestra tiene una temperatura de 18°C. Al aumentar la temperatura hasta alcanzar aproximadamente la detectada durante la irradiación con el simulador solar, se produce una disminución del hombro y la desaparición de la señal del agua. Lo que pudiera indicar que en esta muestra se observa principalmente un efecto del aumento de la temperatura dado por la radiación.

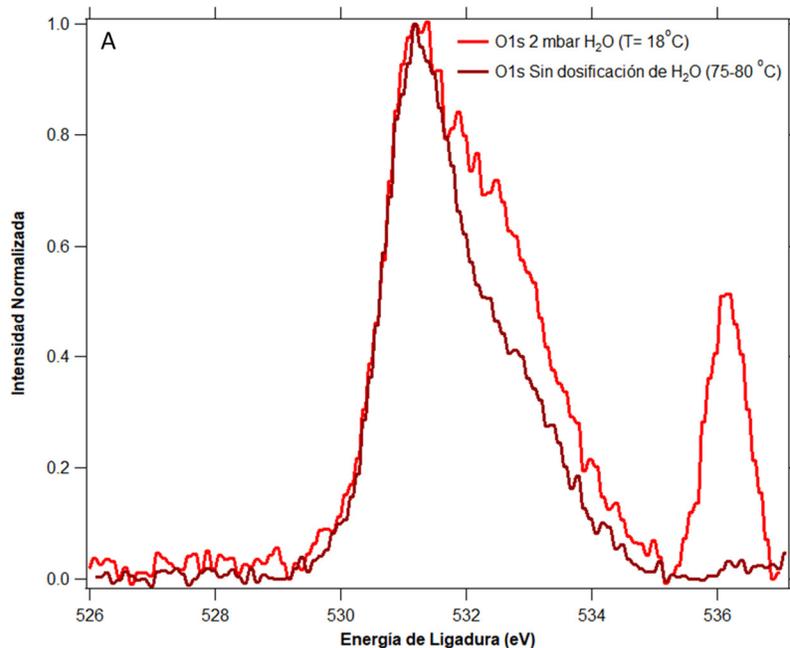


Fig. 3.60: Determinación de la temperatura alcanzada por la muestra al ser irradiada por el simulador solar. Espectro de O 1s durante la dosificación de 2mbar de agua y la irradiación con simulador solar.

De lo anterior puede concluirse que es importante el empleo de un Peltier que permita enfriar la muestra durante la caracterización, para evitar el efecto de la temperatura como vía de disminución de la intensidad de la señal de O2 (característica de la hidroxilación).

Por su parte, las vacancias de oxígeno pueden actuar como aceptores de electrones y atrapar los electrones fotogenerados para reducir la

recombinación superficial de huecos y electrones, de esta manera prolongando la duración del tiempo de vida de los pares electrón-hueco en el fotoánodo de ZnO [135]. Estas vacancias son además consideradas en algunos casos como un “nivel dopante” y por tanto producir una disminución del gap del semiconductor [136, 137]. Dicho esto, es interesante evaluar las diferencias entre la muestra de ZnONHs caracterizada anteriormente (a la que se le realizó un tratamiento en atmósfera de oxígeno) y una muestra recién preparada de ZnONHs.

Para esto, como se precedió a realizar anteriormente, se expuso la muestra a 2 mbar de agua con el objetivo de lograr la hidroxilación de la superficie. Posteriormente, se mantiene la muestra en la recámara y se deja expuesta la muestra a UHV, con el objetivo de mantener las mismas condiciones de trabajo. Como se vió en la muestra anterior, se hace necesario el empleo de un Peltier con el objetivo de contrarrestar el calentamiento de la muestra debido a la radiación del simulador solar. En este experimento, la temperatura se logró mantener en 25°C. Lo que permite analizar mejor el efecto de la radiación y no de la temperatura. Como se observa en la Figura 3.61, al dosificar agua se observa nuevamente la señal proveniente del agua adsorbida. Una vez cerrado el bypass, se procede a realizar el tratamiento en UHV y dicha señal desaparece al mismo tiempo que disminuye la intensidad del hombro. Una vez encendido el simulador solar, se observa un cambio muy ligero lo que permite entonces concluir que el mayor efecto sobre la señal O₂, es debido a la temperatura.

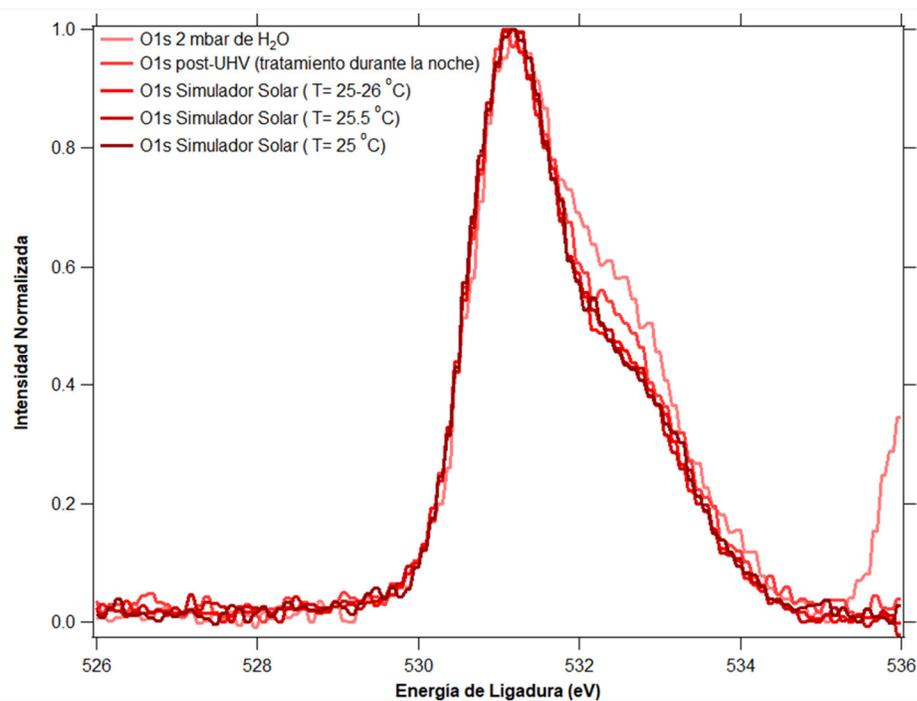


Fig. 3.61: Espectro de O 1s durante la dosificación de 2 mbar de agua y la irradiación con simulador solar con control de temperatura.

En resumen, el efecto principal de la disminución del hombro relacionado con la hidroxilación de la superficie está dado por el aumento de temperatura, tanto para la muestra con tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno como para la muestra sin tratar.

Por otra parte, en la estructura del ZnO, existen dos superficies interesantes y que poseen diferentes características desde el punto de vista de la actividad catalítica y de la adsorción de moléculas de agua. La dirección de los planos (0001) con características polares debido a la terminación de Zinc u Oxígeno y la cara lateral con la dirección (1010) que presenta características apolares [134]. Cada superficie produce una interacción diferente con el agua adsorbida. Se reporta que aproximadamente un 80 % de la superficie de las partículas de ZnO está compuesta por la superficie (0001), por lo que ha sido ampliamente estudiada. En la Figura 3.62, se observa la comparación entre la emisión normal (el haz de rayos X impacta perpendicularmente a la muestra lo que hace que caracterice la superficie de la punta) y la *grazing emission* (el

haz de rayos X impacta con cierto ángulo la muestra lo que hace que caracterice la superficie lateral) en la dosificación de agua.

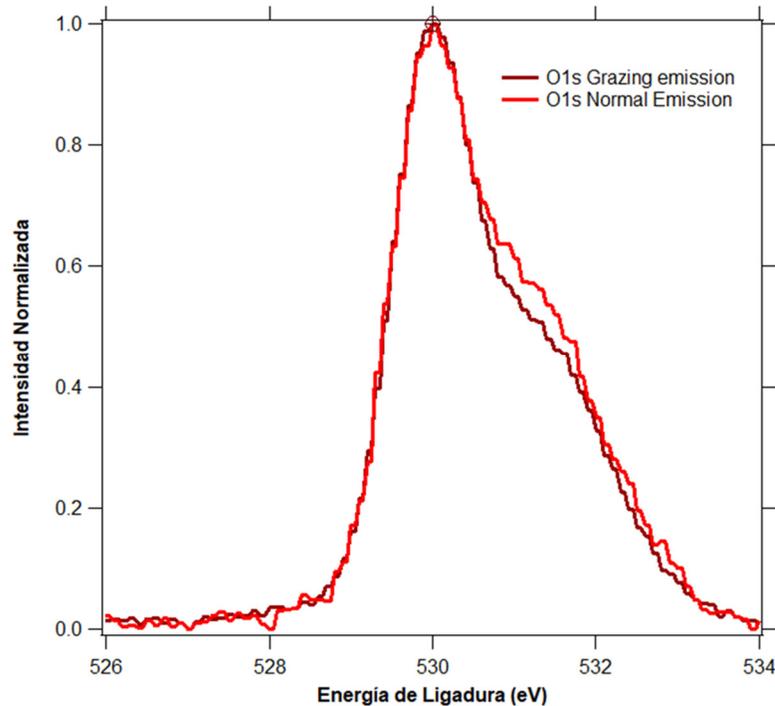


Fig.3.62: Evaluación de la emisión normal y como *grazing emission* en la señal de O 1s.

En principio es de esperar que exista un grado de hidroxilación menor en el caso de la *grazing emission*, debido a la prevalencia de las caras laterales. Dichas caras tienen un carácter más hidrofóbico por lo que, como se observa el hombro que se obtiene en este caso es menor, como se observa en la Figura 3.62.

Esto hace que se escoja la emisión normal como método de medición en XPS, incluso mayor en el caso de la medición utilizando la celda NAP-XPS.

3.6.2. Experimento de humedad relativa en recámara de NAP-XPS para ZnONHs, y ZnONHs@AgNPs.

Como se ha visto anteriormente, el principal efecto en la evolución de las señales de O 1s en los materiales obtenidos mediante su exposición a atmósfera de 2 mbar de agua e iluminación de 1.5 AM (simulador solar), se debe al aumento de la temperatura por efecto térmico, cuando esta no se controla durante el proceso de irradiación. Además, se realizaron diversos experimentos que demostraron la eficacia de los procesos de re-hidroxilación de las superficies. Dado lo anterior, y con el objetivo de utilizar el punto de donde se indica el *onset* de hidroxilación, se procedió a realizar una exposición isobárica a 10^{-4} % de humedad relativa y una temperatura de 540 K (267°C, temperatura máxima que puede alcanzar la celda que se utilizó). En general el principal objetivo es seguir la señal O 1s y Ag 3d en la presión de *onset* para la hidroxilación de la superficie, que no es más que la formación de una superficie de ZnO saturada de grupos OH [134]. Para generar dicha presión se debe alcanzar en la cámara utilizada una temperatura de 540 K. Este análisis solo puede ser realizado en las muestras ZnONHs y ZnONHs@AgNPs pues son las que presentan mayor número de conteos. El principal problema es que se debe introducir la muestra en la cámara de alta presión y dado el diseño de este tipo de experimentos, la intensidad de las señales disminuye considerablemente. Esto hace inviable caracterizar las muestras dopadas utilizando este tipo de experimento. En la Figura 3.63 se muestra el gráfico obtenido al colocar la muestra en las condiciones reportadas anteriormente. Como se observa no existe cambios en las señales que hagan pensar en algún cambio en el proceso de disociación del agua y que la luz tenga algún efecto en dicho proceso. Además, las relaciones de las intensidades de las señales de O1 y O2 se mantienen prácticamente invariables en la medición como se observa en la Tabla 3.13.

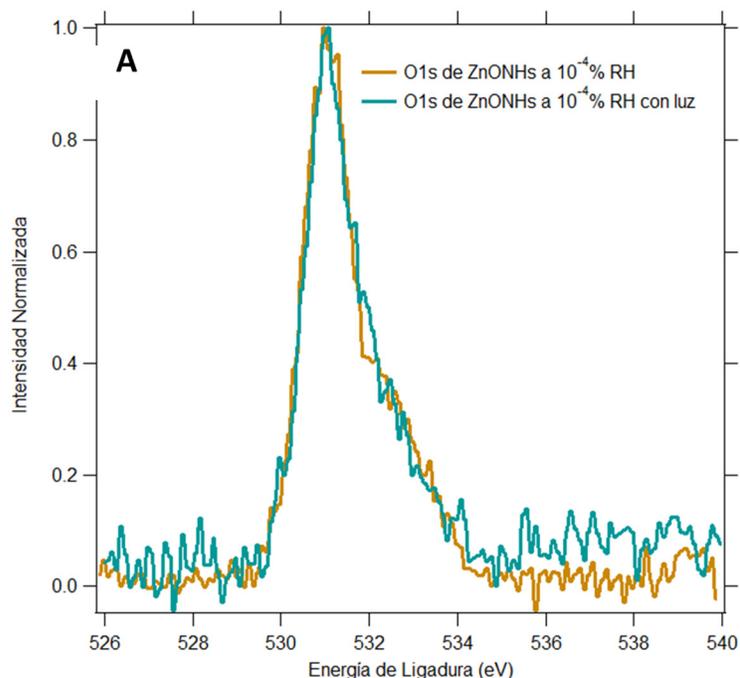


Fig. 3.63 Espectro de alta resolución O 1s para la muestra de ZnONHs bajo $10^{-4}\%$ de humedad relativa con y sin el empleo del simulador solar.

En el caso de ZnONHs@AgNPs, se procedió a seguir la señal tanto del O 1s y la señal de Ag 3d. En la Figura 3.64 B, se muestra la señal de la Ag, siendo evidente que no existe modificación alguna durante dicho experimento. Por el otro lado, en el caso de la señal de O 1s, que se muestra en A, se aprecia una ligera disminución de intensidad en las señales normalizadas. Es por esto, que se procede a realizar el ajuste utilizando la intensidad obtenida y establecer una relación de áreas especialmente en el caso de la componente O2.

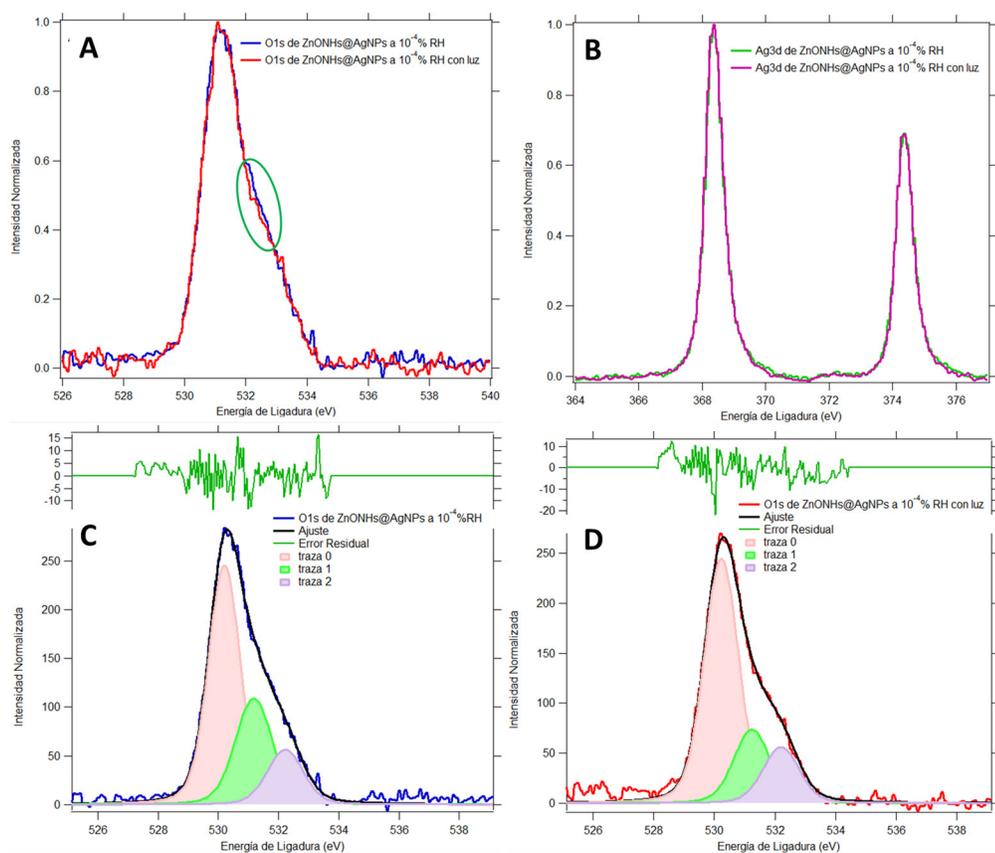


Fig. 3.64 Espectro de alta resolución de O 1s y Ag 3d utilizando 10^{-4} % RH con y sin simulador solar. (C), y (D) corresponden a los ajustes de las señales de O 1s sin y con simulador solar respectivamente.

En la Tabla 3.14 se recogen las relaciones de intensidad determinadas. Con el objetivo de llevar a cabo esta comparación se consideró, como fue mencionado anteriormente, el ya mencionado alto carácter adventicio, que tiene la componente O3.

Tabla: 3.14: Posiciones de las trazas obtenidas en el ajuste de la señal O1s para el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. O1 (O^{2-}), O2 (OH^- y defectos), y O3 (señal de moléculas adsorbidas con alto carácter adventicio).

Muestra	O1/O2	O1/O2 (hv)
ZnONHs	4.25	4.22
ZnONHs@AgNPs	1.96	3.12

De acuerdo con lo dicho, se fijaron las condiciones durante el experimento para mantener el área de esta señal lo más semejante posible. Al analizar estas señales podemos concluir que en estas condiciones se produce una modificación, en la señal O2, que puede ser atribuida a que se esté produciendo algún proceso superficial mediado por la radiación y que se favorezca cambios en el proceso de disociación del agua. Este hecho se ratifica al comparar el área de los componentes O1 y O2, (trazas 0 y 1, respectivamente). Se observa inicialmente que los valores de O1/O2 para la muestra ZnONHs son mayores, lo que indica que existe una mayor componente de vacancias de oxígeno en la red del ZnO o que se encuentra más hidroxilada la muestra. Al mismo tiempo la relación de las señales O1/O2 se mantiene prácticamente constante en el caso del ZnO. Sin embargo, al estar modificado con las AgNPs, se observa un cambio en la relación de intensidades marcado al incidir el simulador solar. Este hecho pudiese interpretarse como un cambio en el mecanismo de disociación del agua sobre los materiales de ZnONHs@AgNPs en comparación con los materiales sin modificación.

Las muestras de ZnO y ZnO modificado con AgNPs presentan una rápida hidroxilación de la superficie al tener contacto con el agua. En el caso del ZnONHs. La alta fotocorriente que presenta y la estabilidad mostrada en un ambiente rico en agua con el simulador solar hace que sean excelentes candidatos en la generación de hidrógeno. Por otro lado, las muestras ZnONHs@AgNPs presentan una menor fotocorriente (además de procesos de corrosión como fue debatido anteriormente) y además se produce un cambio aparente en el mecanismo de hidroxilación dado. En general, se puede recomendar la caracterización *In Operando* de los materiales, así como su empleo en la construcción de sistemas de generación de hidrógeno o de celdas solares dada por su elevada fotocorriente.

3.7 Construcción de celdas solares utilizando ZnONHs como fotoánodos, primeros ensayos.

En los últimos treinta años se ha trabajado en la construcción de celdas solares de tercera generación usando materiales orgánicos e inorgánicos. Dentro de este grupo se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes como alternativas para la disminución de costos. La estructura de dichas celdas se basa en el ensamblaje de dos electrodos con una configuración tipo sándwich y tres componentes principales: SC de E_g elevado, colorante o sensibilizador, y por último un electrolito [3]. Si bien el empleo de TiO_2 como semiconductor (fotoánodo) ha sido ampliamente caracterizado y reportado en la literatura, el ZnO es uno de los preferidos en la búsqueda de nuevos materiales. Este hecho se debe a su similitud en cuanto al valor de la brecha de energía ($E_g=3.2-3.3$ eV), y además su alta movilidad electrónica ($205-300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{S}^{-1}$) [138]. Es así como, considerando las características de los materiales obtenidos, y como prueba de concepto, los ZnONHs fueron utilizados como fotoánodos en la construcción de celdas solares sensibilizadas con colorantes. Para esto, se utilizó un colorante sin centro metálico con estructura D- π -A [82] con el objetivo de evitar la formación de complejos de Zn^{2+} en la superficie del SC [3].

Inicialmente se debe realizar un análisis de la estructura de bandas del SC y las energías de LUMO y HOMO del colorante (estas últimas mediante cálculos teóricos a nivel DFT [82]). En la Figura 3.65 se observa el esquema obtenido utilizando la EIS y específicamente el Diagrama Mott-Shottky como se describió anteriormente en acápite 3.5.

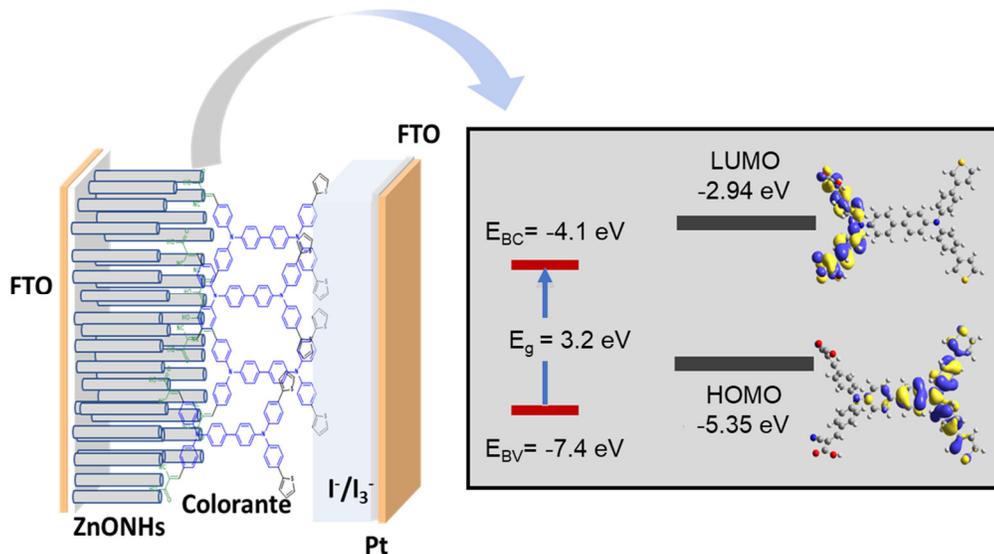


Fig.3.65: Esquema del dispositivo construido empleando ZnONHs como fotoánodo.

En general, las celdas solares sensibilizadas por colorantes se basan en tres procesos principales: i) la generación de portadores cargados, ii) el transporte de carga, y iii) la colección de la carga [3]. Una de las ventajas del ZnO es que puede ser sintetizado en disímiles morfologías. Específicamente, es de esperar que las estructuras 1D, tales como nanotubos, nanohilos, nanoalambres, y nanopuntas den como resultado una mejor difusión electrónica en el fotoánodo al proveer un camino directo para la conducción electrónica como mecanismo de transporte [138] lo que se traduciría en una mejoría del proceso ii) descrito anteriormente. Inicialmente, se procedió a comparar una celda de TiO₂ [82] y una celda con los ZnONHs desarrollados en esta tesis en las mismas condiciones y empleando el mismo colorante y demás condiciones de construcción. En la Tabla 3.15 se recogen los valores obtenidos en ambos casos. Para la obtención de un alto rendimiento en las DSSC, existen varios aspectos que son importantes, como son el potencial de circuito abierto (V_{oc} de su nombre en inglés), la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc} de su nombre en inglés) y por último el factor de llenado (FF de su nombre en inglés). El principal objetivo es obtener el mejor valor posible

en todos ellos, sin embargo, esto es difícil puesto que se encuentran íntimamente relacionados. Inicialmente al ver los valores reportado en la Tabla 3.15, se evidencia que el Voc, es menor que para el caso de la DSSC con TiO₂.

Tabla: 3.15: Comparación entre las celdas solares sensibilizadas con colorantes: utilizando TiO₂ [82] y ZnO.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
TiO ₂ [82]	0.63	6.48	65	2.86
ZnO	0.50	5E -5	14	0.02

Este hecho está reportado en la literatura y puede ser debido a: i) la posición de la BC, o ii) a baja “carga” del colorante. Este último caso provocaría una interacción del I₃⁻ en la superficie del ZnO y por tanto una disminución del Voc y la Jsc [4].

Por otra parte, la Jsc que se alcanza es considerablemente menor que para el TiO₂. Este valor puede ser incrementado aumentando el diámetro de los materiales. [139] Con este propósito se procedió a aumentar la concentración de la sal precursora de zinc. En la Tabla 3.16, se observan los valores obtenidos para las celdas construidas en el caso del empleo de 1 mM y 5 mM.

Tabla: 3.16 Parámetros de las celdas solares construidas utilizando 1 mM y 5 mM de acetato de zinc.

(Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1 mM	0.4857	0.0420	32.97	0.0078
5 mM	0.4700	0.5800	6.6	0.0205

Es de esperar en este caso el aumento del diámetro de los materiales, aunque se debe cuidar que no se convierta en un *film*, lo que podría disminuir el factor de llenado considerablemente.

En la Figura 3.66, se muestran las micrografías de ambas muestras, donde se evidencia que al aumentar la concentración de la sal precursora se produce un aumento de 20 nm de diámetro. Esto trae como consecuencia que se obtenga un valor superior de J_{sc} , como se comprueba en la Tabla 3.16 y que es consecuente con los reportes en la literatura para nanobarras de TiO_2 en relación al efecto del aumento del diámetro de los materiales 1D [139]. Debe señalarse que un incremento muy llamativo del diámetro puede ocasionar una disminución de la porosidad del depósito lo que se traduciría en una disminución de la J_{sc} .

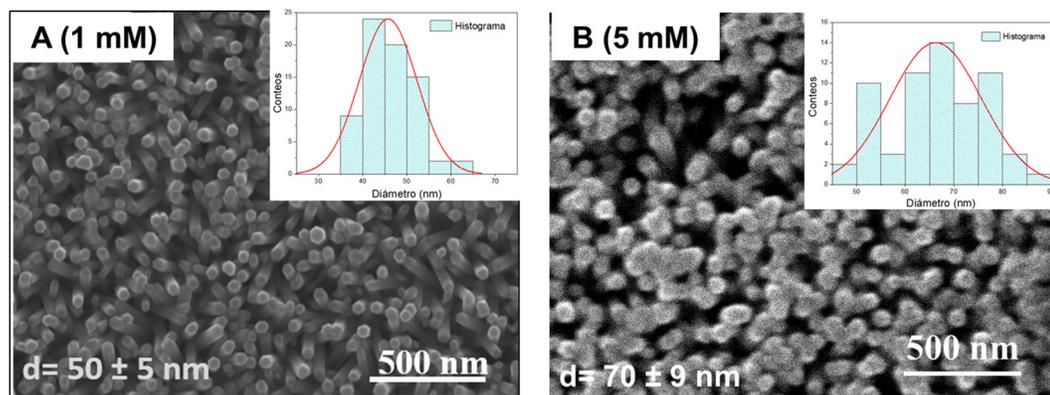


Fig. 3.66: Micrografía de los ZnONHs sintetizados utilizando 1 mM de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (A) y 5 mM (B).

Un aspecto que debe ser considerado como primordial es el espesor de la capa del SC, para esto se procedió a sintetizar ZnONPs mediante un método químico como fue descrito acápite 2.10 y se construyeron las celdas solares según se describió en el acápite 2.11.2. En la Tabla 3.17 se resumen los valores promedios de las mediciones de las celdas construidas. En el caso del V_{oc} , los valores están en correspondencia con los obtenidos para los restantes materiales de ZnO, lo que puede indicar que los materiales presentan

aproximadamente el mismo diagrama de bandas. Por otro lado, la mayor diferencia se encuentra en los altos valores de J_{sc} .

Tabla: 3.17 Parámetros de las celdas solares construidas utilizando ZnONPs.

Muestra	Voc (V)	Jsc(mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ZnONPs	0.4220	2.363	10.9	0.1163

Este hecho está determinado por el espesor de la capa que se deposita sobre los fotoánodos utilizando la técnica de *Dr. Blade*. Es así como podemos concluir que en nuestros materiales debe ser optimizado el espesor del SC y que es este uno de los factores principales en los valores de eficiencia obtenidos. Posibles alternativas serían por ejemplo el aumento de la carga hasta valores que permitan obtener cerca de 10 μm de espesor, o el empleo de otro SC (*i.e.* TiO₂) en la parte externa de los ZnONHs siendo este último más conveniente debido a que permitiría la protección de la superficie del ZnO de posibles procesos de corrosión.

Por último, se procedió a optimizar el tiempo de modificación con el colorante. Para esto se procede a cambiar el método usual en el que se sumerge el electrodo con el SC durante 16 a 18 horas. Las condiciones de síntesis se recogen en la Tabla 3.18. Este tipo de optimizaciones se ha reportado en la literatura para otros colorantes (del mismo tipo D-π-A) y con el empleo de sistemas tipo core-shell [140].

Tabla: 3.18 Parámetros de las celdas solares construidas utilizando tiempos de inmersión de 60 min y 120 min.

Muestra	Voc	Jsc	FF	η
60 min	0.4500	1.1 E-4	0.094	0.01996
120 min	0.4540	0.7628	0.052	0.02086

En este caso, se observa el cambio en la J_{sc} , que incrementa su valor considerablemente. Este hecho puede deberse principalmente a procesos de corrosión del SC. Es decir, al aumentar el tiempo de interacción del SC con el colorante, en vez de propiciar un aumento de la “carga” de la molécula orgánica a través de interacciones entre los grupos carboxilatos con el ZnO el exceso de tiempo de inmersión provoca la corrosión o disolución del ZnO. En resumen, se ha logrado incrementar moderadamente la J_{sc} de los materiales a pesar mediante una optimización de ciertas características del depósito. Una combinación de diferentes factores como fina capa de espesor del SC, la presencia de estados superficiales, así como ciertas incompatibilidades entre los grupos del colorante y el SC hace que este tópico deba ser desarrollado en lo adelante para lograr la optimización del fotoánodo de ZnO [140].

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

Finalmente, como principales resultados de la presente tesis doctoral, deben destacarse lo siguiente:

Mediante síntesis electroquímica a potencial constante y utilizando O_2 en el medio de reacción se obtuvieron ZnONHs sobre sustratos de FTO. Se evaluó el efecto de la morfología del sustrato sobre las propiedades del material resultante. Se empleó el criterio de la rugosidad para dicha evaluación y se encontró que sustratos suministrados por 4 reconocidas marcas comerciales difieren significativamente en esta propiedad, lo que repercute en la calidad de los depósitos de ZnO. Se estudió el efecto de incluir 0, 1 y 2 capas semillas, previo a la realización de la síntesis, con el objetivo de minimizar este efecto. Se encontró que efectivamente se logra de este modo la pretendida homogenización, mejora de la calidad y reproducibilidad de los depósitos.

Se realizó también el estudio de la influencia de la carga en el intervalo entre -2.0 y -0.5 C. Se determinó que su valor más adecuado dentro del intervalo ensayado es de -1.5 C, pues permite la obtención de ZnONHs con diámetro y longitud promedio de 40 ± 4 nm y 330 ± 20 nm, respectivamente.

Se realizó la modificación de ZnONHs con plata para mejorar sus propiedades fotoelectroquímicas. Para esto se ensayaron dos alternativas: dopaje y modificación con NPs, en este último caso tanto en la capa semilla como de manera superficial.

En este sentido, se ensayó el dopaje de los ZnONHs mediante dos métodos: 1) adición de un complejo de plata al medio de reacción durante la síntesis electroquímica de los nanohilos antes mencionada y 2) por la adición de $AgNO_3$ en baja concentración durante la obtención de los nanohilos mediante una voltametría cíclica a 20 mV/s. Solo se logró el dopaje con el método 2 (material nombrado como ZnONHs:Ag).

Por otra parte, se modificó la capa semilla con AgNPs, obtenidas mediante método SILAR, y se empleó como sustrato para el crecimiento de los ZnONHs. De este modo se obtuvo el material denominado ZnONHs-Ag_{SL}.

Además se emplearon los métodos SILAR, electrodeposición, fotodeposición (ver Anexos) y electroforesis (ver Anexos) para la modificación superficial de los ZnONHs con AgNPs. Se obtuvieron los mejores resultados empleando los dos primeros métodos. Con el método SILAR se obtuvieron AgNPs cuyo diámetro aumenta con el mayor número de ciclos (se evaluaron hasta 10, sin detectar meseta) y menores tiempos de inmersión (1 s mejor que 30 s). El diámetro óptimo de AgNPs obtenido fue de 30 ± 6 nm. Mediante el método de electrodeposición se logró un alto grado y homogeneidad del recubrimiento con AgNPs (el mejor de los ensayados), de diámetro promedio entre 10-20 nm y resulta muy conveniente debido a su viabilidad operacional y calidad de la modificación. De acuerdo a estos resultados, resulta el método de modificación más efectivo para aplicaciones en dispositivos de fotoconversión.

Este material y el no modificado (ZnONHs) fueron exhaustivamente caracterizados mediante UHV-XPS y NAP-XPS. Mediante estas técnicas fueron determinadas las características superficiales de los materiales. Además, fueron expuestos a agua y radiación solar para evaluar la evolución de la superficie en estas condiciones.

Se comprobó una rápida hidroxilación en ambas superficies, lo que resulta favorable para la fotoelectrólisis del agua, según el mecanismo aceptado para este proceso. En el caso de ZnONHs@AgNPs se comprobó además una modificación de la señal característica de la hidroxilación al exponerse a un simulador solar, lo que no se observó en el caso de ZnONHs, lo que puede interpretarse como debido al efecto de las AgNPs presentes en la muestra.

Se optimizaron las condiciones operacionales en la celda NAP para futuros experimentos de fotoelectrólisis del agua en condiciones *In-Operando*.

Finalmente, ZnONHs fue empleado como material semiconductor en la construcción de una DSSC. Se optimizó el tiempo de carga del colorante (120

min) y se identificaron como principales factores condicionantes de la eficiencia de la celda construida el espesor del depósito (longitud) y el diámetro de los NHs.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. World Energy Council OW., World Energy Trilemma | 2016 ACCELERATE THE In Partnership with OLIVER WYMAN. World Energy Council OW., *World Energy Trilemma | 2016 ACCELERATE THE In Partnership with OLIVER WYMAN*, (2016),
2. Miller RJD., Memming R., Fundamentals in photoelectrochemistry. In: Mary D. A, Nozik A (eds) *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*, third. pp 399–404
3. Pourjafari D., Oskam G., ZnO-based dye-sensitized solar cells. In: Thomas S, Kalarikkal N, Wu J, et al (eds) *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, First. Elsevier Inc., pp 145–204
4. Canto-Aguilar EJ., Gutiérrez-Moreno D., Sastre-Santos A., et al., Identification of the loss mechanisms in TiO₂ and ZnO solar cells based on blue , piperidinyl-substituted , mono-anhydride perylene dyes. *Electrochimica Acta* 355:(2020)
5. Nien Y., Hu G-M., Rangasamy M., et al., Investigation of Dye-Sensitized Solar Cell With Photoanode Modified by TiO₂ -ZnO Nanofibers. *IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING*, 33:(2020):295–301
6. Praveen E., Peter IJ., Kumar AM., et al., Boosting of Power Conversion Efficiency of 2D ZnO Nanostructures- Based DSSC by the Lorentz Force with Chitosan Polymer Electrolyte. *J Inorg Organomet Polym Mater.* <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01629-z>
7. Paracchino A., Laporte V., Sivula K., et al., Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nature Materials* 10:(2011):456–461
8. Sahoo P., Sharma A., Padhan S., Thangavel R., Visible light driven photosplitting of water using one dimensional Mg doped ZnO nanorod arrays. *Int J Hydrogen Energy.* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.173>
9. Khan HR., Akram B., Aamir M., et al., Electronic Tuning of Zinc Oxide by Direct Fabrication of Chromium (Cr) incorporated photoanodes for Visible-light driven Water Splitting Applications. *Scientific Reports* 10:(2020):1–10
10. Dom R., Govindarajan S., Joshi S V., Borse PH., A solar-responsive zinc oxide photoanode for solar-photon-harvester photochemical (PEC) cells. *Nanoscale Adv.* <https://doi.org/10.1039/d0na00139b>
11. González Velasco J., *Fotoelectroquímica de Semiconductores*. González Velasco J., *Fotoelectroquímica de Semiconductores*, Editorial Reverté, Barcelona, (2010),
12. Akira F., Honda Kenichi., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature New Biology* 240:(1972):226–229

13. Lhermitte CR., Bartlett BM., Advancing the Chemistry of CuWO₄ for Photoelectrochemical Water Oxidation. *Accounts of Chemical Research* 49:(2016):1121–1129
14. Shi X., Jeong H., Oh SJ., et al., Unassisted photoelectrochemical water splitting exceeding 7% solar-to-hydrogen conversion efficiency using photon recycling. *Nature Communications* 7:(2016):1–6
15. Walter MG., Warren EL., McKone JR., et al., Solar water splitting cells. *Chemical Reviews* 110:(2010):6446–6473
16. Khan WS., Asmatulu R., Nanotechnology Emerging Trends, Markets, and Concerns. In: Asmatulu R (ed) *Nanotechnology Safety*. Elsevier B.V., San Diego, pp 1689–1699
17. Dolez PI., Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. In: Dolez PI (ed) *Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues, First*. Elsevier, Quebec, pp 3–40
18. Chhetri P., Barakoti KK., Alpuche-Aviles MA., Control of carrier recombination on ZnO nanowires photoelectrochemistry. *Journal of Physical Chemistry C* 119:(2015):1506–1516
19. Zhang Yue., ZnO Nanostructures Fabrication and Applications. Zhang Yue., *ZnO Nanostructures Fabrication and Applications*, Royal Society of Chemistry, London, (2017),
20. Guo L., Zhong Z., Wang Y., Atomic Layer Deposition on Block Copolymer Membranes with Gyroidal Nanopores Toward Periodically Nanostructured Vapor Sensors: Nanotubes versus Nanorods. *Advanced Materials Interfaces* 3:(2016)
21. Lin Z., Zhu M., Chang J., et al., Orderly Nanopatterned Indium Tin Oxide Electrode Combined with Atomic-Layer-Deposited Metal Oxide Interlayer for Inverted Organic Solar Cells. *Energy Technology* 3:(2015):906–912
22. Ashraf S., Jones AC., Bacsa J., et al., MOCVD of vertically aligned ZnO nanowires using bidentate ether adducts of dimethylzinc. *Chemical Vapor Deposition* 17:(2011):45–53
23. Sallet V., Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Growth of ZnO Nanowires. In: Consonni V, Feuillet G (eds) *Wide Band Gap Semiconductor Nanowires 1: Low-Dimensionality Effects and Growth*, First Edit. ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc, pp 265–302
24. Cosham SD., Kociok-Köhn G., Johnson AL., et al., Synthesis and Characterization of Fluorinated β -Ketoiminate Zinc Precursors and Their Utility in the AP-MOCVD Growth of ZnO:F. *European Journal of Inorganic Chemistry* 26:(2015):4362–4372
25. Oekermann T., Electrodeposition of Nanostructured ZnO Films and Their Photoelectrochemical Properties. In: Lionel V (ed) *On Solar Hydrogen & Nanotechnology*. pp 291–331
26. Pauporté T., Lupan O., Zhang J., et al., Low-Temperature Preparation of Ag-Doped ZnO Nanowire Arrays, DFT Study, and Application to Light-Emitting Diode. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7:(2015):11871–11880

27. Wang ZL., Guo R., Ding LX., et al., Controllable template-assisted electrodeposition of single- and multi-walled nanotube arrays for electrochemical energy storage. *Scientific Reports* 3:(2013):1–8
28. Campo L., Navarrete-Astorga E., Pereyra CJ., et al., The Effect of a Sputtered Al-Doped ZnO Seed Layer on the Morphological, Structural and Optical Properties of Electrochemically Grown ZnO Nanorod Arrays. *Journal of The Electrochemical Society* 163:(2016):D392–D400
29. Guerguerian G., Elhordoy F., Pereyra CJ., et al., ZnO/Cu 2O heterostructure nanopillar arrays: Synthesis, structural and optical properties. *Journal of Physics D: Applied Physics* 45:(2012)
30. Cataño FA., Gomez H., Dalchiele EA., Marotti RE., Morphological and structural control of electrodeposited ZnO thin films and its influence on the photocatalytic degradation of methyl orange dye. *International Journal of Electrochemical Science* 9:(2014):534–548
31. Zhang Y., Ram MK., Stefanakos EK., Goswami DY., Enhanced photocatalytic activity of iron doped zinc oxide nanowires for water decontamination. *Surface and Coatings Technology* 217:(2013):119–123
32. Kicir N., Tüken T., Erken O., et al., Nanostructured ZnO films in forms of rod, plate and flower: Electrodeposition mechanisms and characterization. *Applied Surface Science* 377:(2016):191–199
33. Pauporté T., Synthesis of ZnO Nanostructures for Solar Cells-A Focus on Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. In: Lira-Cantu M (ed) *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. Elsevier Inc., pp 3–43
34. Da Silva LF., Lopes OF., Catto AC., et al., Hierarchical growth of ZnO nanorods over SnO₂ seed layer: Insights into electronic properties from photocatalytic activity. *RSC Advances* 6:(2016):2112–2118
35. Bang S., Lee S., Ko Y., et al., Photocurrent detection of chemically tuned hierarchical ZnO nanostructures grown on seed layers formed by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters* 7:(2012):1–11
36. Kayaci F., Vempati S., Ozgit-Akgun C., et al., Enhanced photocatalytic activity of homoassembled ZnO nanostructures on electrospun polymeric nanofibers: A combination of atomic layer deposition and hydrothermal growth. *Applied Catalysis B: Environmental* 156–157:(2014):173–183
37. Pimentel A., Ferreira SH., Nunes D., et al., Microwave synthesized ZnO nanorod arrays for UV sensors: A seed layer annealing temperature study. *Materials* 9:(2016)
38. Ladanov M., Ram MK., Matthews G., Kumar A., Structure and opto-electrochemical properties of ZnO nanowires grown on n-Si substrate. *Langmuir* 27:(2011):9012–9017
39. Yoon YC., Park KS., Kim SD., Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods. *Thin Solid Films*

- 597:(2015):125–130
40. Foo KL., Hashim U., Muhammad K., Voon CH., Sol–gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application. *Nanoscale Research Letters* 9:(2014):1–10
 41. Chen TL., Ting JM., Correlation between seed layer characteristics and structures/properties of chemical bath synthesized ZnO nanowires. *Surface and Coatings Technology* 303:(2016):197–202
 42. Mandal S., Marie M., Manasreh O., Fabrication of an Electrochemical Sensor for Glucose Detection using ZnO Nanorods. *MRS Advances* 1:(2016):861–867
 43. Li G., Sundararajan A., Mouti A., et al., Synthesis and characterization of p-n homojunction-containing zinc oxide nanowires. *Nanoscale* 5:(2013):2259–2263
 44. Choi HJ., Lee YM., Yu JH., et al., Patterned well-aligned ZnO nanorods assisted with polystyrene monolayer by oxygen plasma treatment. *Materials* 9:(2016)
 45. Jadhav J., Biswas S., Surface plasmon enhanced near-UV emission in monodispersed ZnO:Ag core-shell type nanoparticles synthesized by a wet chemical method. *Superlattices and Microstructures* 91:(2016):8–21
 46. Postica V., Hölken I., Schneider V., et al., Multifunctional device based on ZnO:Fe nanostructured films with enhanced UV and ultra-fast ethanol vapour sensing. *Materials Science in Semiconductor Processing* 49:(2016):20–33
 47. Morkoç Hadis., Umit O., Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology. Morkoç Hadis., Umit O., *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2009),
 48. Chen X., Qingshuang X., Jitao L., Significantly improved photoluminescence properties of ZnO thin films by lithium doping. *Ceramics International* 46:(2020):2309–2316
 49. Song J., Liu S., Yang C., et al., The role of Al doping in Pd / ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental* 263:(2020):118367
 50. Shkir M., Al-shehri BM., Pachamuthu MP., et al., A remarkable improvement in photocatalytic activity of ZnO nanoparticles through Sr doping synthesized by one pot flash combustion technique for water treatments. *Colloids and Surfaces A* 587:(2020):124340
 51. Bharathi P., Mohan MK., Shalini V., et al., Applied Surface Science Growth and influence of Gd doping on ZnO nanostructures for enhanced optical , structural properties and gas sensing applications. *Applied Surface Science* 499:(2020)
 52. Kazmi J., Ooi PC., Goh BT., et al., Bi-doping improves the magnetic properties of zinc oxide nanowires. *RSC Advances* 10:(2020):23297–23311
 53. Kim IS., Jeong E., Kim DY., et al., Investigation of p-type behavior in Ag-

- doped ZnO thin films by E-beam evaporation. *Applied Surface Science* 255:(2009):4011–4014
54. Razeen AS., Gadallah A., El-nahass MM., Effect of Ag doping on the properties of ZnO thin films for UV stimulated emission. *Physica B: Physics of Condensed Matter* 538:(2018):131–137
 55. Xu L., Miao J., Chen Y., et al., Characterization of Ag-doped ZnO thin film for its potential applications in optoelectronic devices. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics Light and Electron Optics* 170:(2018):484–491
 56. Siva C., Jones SS., Gomathi PT., Kumar GM., Facile synthesis of ZnAgO nanoflakes and their improved photocatalytic activities under sun light. *2:(2016):10754–10758*
 57. Springer J., Rech B., Reetz W., et al., Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 85:(2005):1–11
 58. Bao Z., Xu X., Zhou G., Hu J., Constructing n-ZnO@Au heterogeneous nanorod arrays on p-Si substrate as efficient photocathode for water splitting. *Nanotechnology* 27:(2016):1–8
 59. Chen Y., Tse WH., Chen L., Zhang J., Ag nanoparticles-decorated ZnO nanorod array on a mechanical flexible substrate with enhanced optical and antimicrobial properties. *Nanoscale Res Lett.* <https://doi.org/10.1186/s11671-014-0712-3>
 60. Lim FS., Tan ST., Zhu Y., et al., Tunable Plasmon-Induced Charge Transport and Photon Absorption of Bimetallic Au – Ag Nanoparticles on ZnO Photoanode for Photoelectrochemical Enhancement under Visible Light. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03967>
 61. Isah KU., Jolayemi BJ., Ahmadu U., et al., Plasmonic effect of silver nanoparticles intercalated into mesoporous betalain-sensitized-TiO₂ film electrodes on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 5:(2016):1–9
 62. Liu Z., Wu J., Zhang J., Quantum dots and plasmonic Ag decorated WO₃ nanorod photoanodes with enhanced photoelectrochemical performances. *International Journal of Hydrogen Energy* 41:(2016):20529–20535
 63. Eskandari M., Ahmadi V., Treatment effects of ZnO and Al:ZnO photoanodes on short-circuit photocurrent and open-circuit photovoltage of quantum dot sensitized solar cell using Ag nanoparticles. *Electrochimica Acta* 165:(2015):239–246
 64. Wang G., Li Z., Li M., et al., Aqueous Phase Synthesis and Enhanced Field Emission Properties of ZnO-Sulfide Heterojunction Nanowires. *Scientific Reports* 6:(2016):1–9
 65. Yang L., Chu D., Chen Y., et al., Photoelectrochemical Properties of Ag/TiO₂ Electrodes Constructed Using Vertically Oriented Two-Dimensional TiO₂ Nanosheet Array Films. *Journal of The*

- Electrochemical Society* 163:(2016):H180–H185
66. Yan L., Chan KH., Uddin A., Dopamine-Induced Growth of Au and Ag Nanoparticles on ITO Substrate and Their Application in PCPDTBT-Based Polymer Solar Cell. *Plasmonics* 12:(2017):345–351
 67. Dariani RS., Emami Z., Structural and optical studies of CdS and CdS:Ag nano needles prepared by a SILAR method. *Ceramics International* 41:(2015):8820–8827
 68. Wang T., Jiao Z., Chen T., et al., Vertically aligned ZnO nanowire arrays tip-grafted with silver nanoparticles for photoelectrochemical applications. *Nanoscale* 5:(2013):7552–7557
 69. Wenderich K., Mul G., Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chemical Reviews* 116:(2016):14587–14619
 70. Laurenti M., Stassi S., Canavese G., Cauda V., Surface Engineering of Nanostructured ZnO Surfaces. *Advanced Materials Interfaces* 4:(2017)
 71. Yin D., Liu Y., Chen P., et al., Controllable synthesis of silver nanoparticles by the pulsed electrochemical deposition in a forced circulation reactor. *International Journal of Electrochemical Science* 15:(2020):3469–3478
 72. Nasretdinova GR., Fazleeva RR., Mukhitova RK., et al., Electrochemical mediated synthesis of silver nanoparticles in solution. *Electrochemistry Communications* 5:(2015):68–72
 73. Rabinal MK., Kalasad MN., Praveenkumar K., et al., Electrochemical synthesis and optical properties of organically capped silver nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 562:(2013):43–47
 74. Qin X., Wang H., Shan R., Morphology-controlled synthesis of Ag nanoparticle decorated glassy carbon electrode and its electrochemical performance. *Ionics* 24:(2018):1765–1772
 75. Rasouli F., Rouhollahi A., Ghahramanifard F., Fabrication of silver nanoparticles decorated zinc oxide nanotubes by electrodeposition technique for photoelectrochemical water splitting. *Materials Science in Semiconductor Processing* 93:(2019):371–378
 76. Safavi A., Maleki N., Farjami E., Electrodeposited silver nanoparticles on carbon ionic liquid electrode for electrocatalytic sensing of hydrogen peroxide. *Electroanalysis* 21:(2009):1533–1538
 77. Ueda M., Dietz H., Anders A., et al., Double-pulse technique as an electrochemical tool for controlling the preparation of metallic nanoparticles. *Electrochimica Acta* 48:(2002):377–386
 78. Wang Q., Zheng J., Electrodeposition of silver nanoparticles on a zinc oxide film: Improvement of amperometric sensing sensitivity and stability for hydrogen peroxide determination. *Microchimica Acta* 169:(2010):361–365
 79. O'Regan B., Michael G., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353:(1991):56–58
 80. Saito M., Fujihara S., Large photocurrent generation in dye-sensitized

- ZnO solar cells. *Energy and Environmental Science* 1:(2008):280–283
81. Chou TP., Zhang Q., Cao G., Effects of Dye Loading Conditions on the Energy Conversion Efficiency of ZnO and TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* 111:(2007):18804–18811
 82. Al-Faouri T., Buguis FL., Soldouz SA., et al., Exploring structure-property relationships in a bio-inspired family of bipodal and electronically-coupled bistrisphenylamine dyes for dye-sensitized solar cell applications. *Molecules* 25:(2020)
 83. A. G., Pauporté T., J. C., Daniel L., Temperature effects on ZnO film electrodeposition. *Electrochimica Acta* 50:(2005):2239–2248
 84. Noh KJ., Oh HJ., Kim BR., et al., Photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ supported on TiO₂-based thin films converted from self-assembled hydrogen titanate nanotube powders. *Journal of Nanomaterials* 2012:(2012)
 85. Khayatian A., Asgari V., Ramazani A., et al., Diameter-controlled synthesis of ZnO nanorods on Fe-doped ZnO seed layer and enhanced photodetection performance. *Materials Research Bulletin* 94:(2017):77–84
 86. Xu S., Lao C., Weintraub B., Wang ZL., Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces. *Journal of Materials Research* 23:(2008):2072–2077
 87. Kumar M., Bhatt V., Abhyankar AC., et al., Modulation of structural properties of Sn doped ZnO for UV photoconductors. *Sensors and Actuators, A: Physical* 270:(2018):118–126
 88. Elias J., Tena-Zaera R., Lévy-Clément C., Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621:(2008):171–177
 89. Chen H., Wei Z., Yan K., et al., Epitaxial growth of ZnO nanodisks with large exposed polar facets on nanowire arrays for promoting photoelectrochemical water splitting. *Small* 10:(2014):4760–4769
 90. Yu X., Yu X., Zhang J., et al., Facile boosting light-scattering of ZnO nanorods in broadband spectrum region. *Optical Materials* 66:(2017):131–136
 91. Hong SJ., Lee S., Jang JS., Lee JS., Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. *Energy & Environmental Science* 4:(2011):1781
 92. Greene LE., Yuhas BD., Law M., et al., Solution-grown zinc oxide nanowires. *Inorganic Chemistry* 45:(2006):7535–7543
 93. Gómez H., Cantillana S., Cataño FA., et al., Template assisted electrodeposition of highly oriented ZnO nanowire arrays and their integration in dye sensitized solar cells. *Journal of the Chilean Chemical Society* 59:(2014):2447–2450
 94. Papadimitriou DN., Structural, optical, electrical properties, and strain/stress of electrochemically deposited highly doped ZnO layers and nanostructured ZnO antireflective coatings for cost-effective photovoltaic

- device technology. *Thin Solid Films* 605:(2016):215–231
95. Fukushima H., Uchida H., Funakubo H., et al., Evaluation of oxygen vacancies in ZnO single crystals and powders by micro-Raman spectroscopy. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 125:(2017):445–448
 96. Ghosh B., Ray SC., Pontsho M., et al., Defect induced room temperature ferromagnetism in single crystal, poly-crystal, and nanorod ZnO: A comparative study. *Journal of Applied Physics* 123:(2018)
 97. Cheng AJ., Tzeng Y., Xu H., et al., Raman analysis of longitudinal optical phonon-plasmon coupled modes of aligned ZnO nanorods. *Journal of Applied Physics* 105:(2009):1–7
 98. Biesinger MC., Lau LWM., Gerson AR., Smart RSC., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science* 257:(2010):887–898
 99. Winiarski J., Tylus W., Winiarska K., et al., XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions. *Journal of Spectroscopy* 2018:(2018)
 100. Mishra DK., Mohapatra J., Sharma MK., et al., Carbon doped ZnO: Synthesis, characterization and interpretation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 329:(2013):146–152
 101. Liu S., Li C., Yu J., Xiang Q., Improved visible-light photocatalytic activity of porous carbon self-doped ZnO nanosheet-assembled flowers. *CrystEngComm* 13:(2011):2533–2541
 102. Pan H., Yi JB., Shen L., et al., Room-Temperature Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO. *Physical Review Letters* 99:(2007):1–4
 103. Byrne D., McGlynn E., Henry MO., et al., A novel, substrate independent three-step process for the growth of uniform ZnO nanorod arrays. *Thin Solid Films* 518:(2010):4489–4492
 104. Jain G., Rocks C., Maguire P., Mariotti D., One-step synthesis of strongly confined, defect-free and hydroxy-terminated ZnO quantum dots. *Nanotechnology* 31:(2020)
 105. Huang Q., Liu S., Wei W., et al., Selective synthesis of different ZnO/Ag nanocomposites as surface enhanced Raman scattering substrates and high efficient photocatalytic catalysts. *RSC Advances* 5:(2015):27075–27081
 106. Sepulveda-Guzman S., Reesha-Jayan B., de la Rosa E., et al., Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. *Materials Chemistry and Physics* 115:(2009):172–178
 107. Chang QQ., Cui YW., Zhang HH., et al., C-doped ZnO decorated with Au nanoparticles constructed from the metal-organic framework ZIF-8 for photodegradation of organic dyes. *RSC Advances* 9:(2019):12689–12695
 108. Zhang L., Chen Z., Tang Y., Jia Z., Low temperature cathodic

- electrodeposition of nanocrystalline zinc oxide thin films. *Thin Solid Films* 492:(2005):24–29
109. Majumder SB., Jain M., Dobal PS., Katiyar RS., Investigations on solution derived aluminium doped zinc oxide thin films. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 103:(2003):16–25
 110. Natsume Y., Sakata H., Hirayama T., Low-temperature electrical conductivity and optical absorption edge of ZnO films prepared by chemical vapour deposition. *Physica Status Solidi (a)* 148:(1995):485–495
 111. Bera S., Dhara S., Velmurugan S., Tyagi AK., Analysis on Binding Energy and Auger Parameter for Estimating Size and Stoichiometry of ZnO Nanorods. *International Journal of Spectroscopy* 2012:(2012):1–4
 112. Marrani AG., Caprioli F., Boccia A., et al., Electrochemically deposited ZnO films: An XPS study on the evolution of their surface hydroxide and defect composition upon thermal annealing. *Journal of Solid State Electrochemistry* 18:(2014):505–513
 113. Tay YY., Tan TT., Liang MH., et al., Specific defects, surface band bending and characteristic green emissions of ZnO. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12:(2010):6008–6013
 114. Chang FM., Brahma S., Huang JH., et al., Strong correlation between optical properties and mechanism in deficiency of normalized self-assembly ZnO nanorods. *Scientific Reports* 9:(2019):1–9
 115. Lee JC., Kim W., Park HK., Choi S., Controlling successive ionic layer absorption and reaction cycles to optimize silver nanoparticle-induced localized surface plasmon resonance effects on the paper strip. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 174:(2017):37–43
 116. Wang Q., Yang X., Liu D., et al., Ag and CdS nanoparticles co-sensitized TiO₂ nanotubes for enhancing visible photoelectrochemical performance. *Electrochimica Acta* 83:(2012):140–145
 117. Kim W., Kim YH., Park HK., Choi S., Facile Fabrication of a Silver Nanoparticle Immersed, Surface-Enhanced Raman Scattering Imposed Paper Platform through Successive Ionic Layer Absorption and Reaction for On-Site Bioassays. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7:(2015):27910–27917
 118. Krajczewski J., Kołataj K., Kudelski A., Plasmonic nanoparticles in chemical analysis. *RSC Advances* 7:(2017):17559–17576
 119. Cushing BL., Kolesnichenko VL., O'Connor CJ., Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews* 104:(2004):3893–3946
 120. Preethi S., Sangaranarayanan M V., Shape-controlled electrodeposition of silver using chitosan as structure-directing agent on disposable pencil graphite electrodes: low-cost electrocatalysts for the detection of hydrogen peroxide and hydrazine hydrate. *J Solid State Electrochem.*

<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04579-1>

121. Simon Q., Barreca D., Gasparotto A., Ag/ZnO Nanocomposites Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Surface Science Spectra* 18:(2011):19–28
122. Cai Y., Wu D., Zhu X., et al., Sol-gel preparation of Ag-doped MgO nanoparticles with high efficiency for bacterial inactivation. *Ceramics International* 43:(2017):1066–1072
123. Liu FC., Li JY., Chen TH., et al., Effect of silver dopants on the ZnO thin films prepared by a radio frequency magnetron co-sputtering system. *Materials* 10:(2017)
124. Sánchez Zeferino R., Barboza Flores M., Pal U., Photoluminescence and raman scattering in ag-doped zno nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 109:(2011)
125. Liu CF., Lu YJ., Hu CC., Effects of Anions and pH on the Stability of ZnO Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Omega* 3:(2018):3429–3439
126. Mikhlin YL., Vishnyakova EA., Romanchenko AS., et al., Oxidation of Ag nanoparticles in aqueous media: Effect of particle size and capping. *Applied Surface Science* 297:(2014):75–83
127. Singh P., Parent KL., Buttry DA., Electrochemical solid-state phase transformations of silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 134:(2012):5610–5617
128. Bredar ARC., Chown AL., Burton AR., Farnum BH., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. *ACS Applied Energy Materials* 3:(2020):66–98
129. Dhibar S., Das CK., Silver nanoparticles decorated polyaniline/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite for high-performance supercapacitor electrode. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53:(2014):3495–3508
130. Hsu YK., Fu SY., Chen MH., et al., Facile synthesis of Pt nanoparticles/ZnO nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting. *Electrochimica Acta* 120:(2014):1–5
131. Duan SF., Ji YF., Wang W., et al., Unraveling the Impact of Electrochemically Created Oxygen Vacancies on the Performance of ZnO Nanowire Photoanodes. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7:(2019):18165–18173
132. Tu Y., Chen S., Li X., et al., Control of oxygen vacancies in ZnO nanorods by annealing and their influence on ZnO/PEDOT:PSS diode behaviour. *Journal of Materials Chemistry C* 6:(2018):1815–1821
133. Mahala C., Sharma MD., Basu M., Type-II Heterostructure of ZnO and Carbon Dots Demonstrates Enhanced Photoanodic Performance in Photoelectrochemical Water Splitting. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00479>
134. Newberg JT., Goodwin C., Arble C., et al., ZnO(1010) Surface Hydroxylation under Ambient Water Vapor. *Journal of Physical*

- Chemistry B* 122:(2018):472–478
135. Chen LC., Lin YG., Hsu YK., et al., Visible-light-driven photocatalytic carbon-doped porous ZnO nanoarchitectures for solar water-splitting. *Nanoscale* 4:(2012):6515–6519
 136. Sakong S., Kratzer P., Density functional study of carbon doping in ZnO. *Semiconductor Science and Technology* 26:(2011)
 137. Li X., Wang Y., Liu W., et al., Study of oxygen vacancies' influence on the lattice parameter in ZnO thin film. *Materials Letters* 85:(2012):25–28
 138. Das PP., Mukhopadhyay S., Agarkar SA., et al., Photochemical performance of ZnO nanostructures in dye sensitized solar cells. *Solid State Sciences* 48:(2015):237–243
 139. Tripathi B., Yadav P., Kumar M., Theoretical upper limit of short-circuit current density of TiO₂ nanorod based dye-sensitized solar cell. *Results in Physics* 3:(2013):182–186
 140. Bendall JS., Etgar L., Tan SC., et al., An efficient DSSC based on ZnO nanowire photo-anodes and a new D- π -A organic dye. *Energy and Environmental Science* 4:(2011):2903–2908

ANEXOS

A.1 Técnicas de Caracterización

A.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En general existen numerosos tipos de interacción entre los rayos X y la materia. En este caso particular, un difractograma de rayos X recoge información sobre la intensidad de la difracción de los planos cristalográficos en función del ángulo theta (θ). Es decir, si el haz de rayos X incidente con ángulo θ y se difracta con el mismo ángulo, entonces el ángulo total será de 2θ (2θ) respecto a la dirección de incidencia del haz.[138] Desde el punto de vista práctico, los datos más significativos obtenidos de un difractograma son: la posición, el perfil de los picos y la intensidad de los picos.

Cuando el haz de rayos X de longitud de onda λ incide sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), o (hkil) si es hexagonal, es difractado en un ángulo theta. Estas ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si llegan en fase (interferencia constructiva). La señal que aparece al representar la intensidad de radiación que llega al detector versus el ángulo theta, cumple la condición de Bragg y al gráfico se le denomina diagrama de difracción o difractograma. La posición de cada pico depende del espaciado d_{hkl} , el cual es característico de la red cristalina que presenta la especie química a analizar, así como de la distribución de estas señales en el difractograma. Además, permite la obtención de información sobre la geometría y tamaño de la celda unidad, sistema cristalino y en algunos casos donde se detecte alta intensidad se pueden llegar a determinar las posiciones atómicas de los elementos en la celda y en el cristal en general.

A.1.2 Microscopia Electrónico de Barrido de Efecto de Campo (FE-SEM)

Un microscopio de barrido permite la obtención de imágenes con una alta resolución espacial, mediante un barrido de un área pequeña con un haz de electrones de baja aceleración. Una de las principales prestaciones que tiene el microscopio con efecto de campo (FE-SEM) es que permite en principio enfocar el haz incidente de electrones en 1 nm. En la superficie de la muestra la densidad de átomos cambia abruptamente desde el vacío a la alta densidad de un sólido. Así, el haz de electrones interacciona con la muestra a través de numerosos procesos físicos que son denominados como “procesos dispersivos”. El efecto global de estos procesos es el de transferir energía desde el haz de electrones hasta la muestra, produciéndose una modificación de la trayectoria inicial de los electrones y controlando la profundidad del recorrido de los mismos. Estas interacciones generan electrones de diferentes energías y procedencia (los electrones retrodispersados, secundarios), así como rayos X. De acuerdo a la información que se desee obtener se utiliza uno u otro detector. Esto permite conocer información sobre la composición, estructura, campos magnéticos y eléctricos locales y sobre todo la topografía de la muestra.[139] La propiedad más importante que debe tener la muestra a caracterizar es la conductividad, para lograr el drenaje de los electrones incidentes y que no se observe una imagen “cargada”. Es importante destacar que existen alternativas para la caracterización de muestras con baja conductividad: mediante el recubrimiento con una fina capa de oro utilizando un equipo de “*sputtering*” o mediante el empleo de cintas de carbono o pinturas de plata en los alrededores del sitio de interés, así como la utilización de equipos que cuenten con el modo de medición en presión variable.

A.1.3 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés), rastrea la superficie de una muestra con una punta muy aguda, de un par de micras de largo y de diámetro variable, según se disponga. La punta se localiza al final

del brazo de un *cantilever* de 100 a 200 micras de largo. La interacción entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione. La magnitud de la desviación es capturada por un láser que refleja un ángulo oblicuo al final del cantilever. La gráfica del ángulo reflejado versus la posición de la punta sobre la superficie de la muestra, otorga la imagen topográfica (valles, picos y huecos) de la superficie.[140] De acuerdo a la interacción entre la punta y la superficie de la muestra, esta puede clasificarse en; modo de contacto, modo *tapping* y modo de no contacto. En el modo tapping, la punta está en intermitente contacto con la superficie a la vez que la barre, lo que evita el deterioro de la muestra y de la punta. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control. Las principales ventajas que presenta esta alternativa son la estabilidad de la medida, la débil fuerza de presión, la elevada resolución y además evita imágenes artificiales que pueden ocurrir en AFM debidas al arrastre. Mediante el empleo de esta técnica se pueden analizar las capas finas y superficies en general. Se obtienen medidas de tamaño de grano, distribución, rugosidad y perfil. De la misma manera, se puede analizar cualquier partícula aislada sobre una superficie.

A.1.4 Mediciones ópticas

Según el modelo de bandas, como aplicación de la Teoría de Orbitales Moleculares al estudio de sólidos, los electrones en un material semiconductor como el ZnO ocupan estados según la estructura de bandas del material. En el caso del ZnO que corresponde a un semiconductor con banda gap directa, el tope de la banda de valencia se encuentra debajo del fondo de la banda de conducción.[141]

Una de las principales consideraciones en este tipo de materiales está dado por la modificación de las propiedades ópticas con la disminución de las dimensiones. Desde el punto de vista experimental, para la caracterización

óptica de los substratos modificados con los materiales de ZnO se determina su transmitancia de los substratos modificados con los materiales de ZnO. Con este objetivo, se trabaja usualmente con una esfera integradora. Dichas esferas poseen puertos que se encuentran localizados en un mismo plano de la esfera. El empleo de uno u otro puerto permite cambiar de configuraciones y por tanto cambiar las posiciones respectivas entre referencia, luz incidente y muestra. Usualmente se utiliza un dispositivo denominado trampa de luz, que no permite la reflexión de la luz que entra en su interior. De esta forma, para realizar las mediciones en el presente trabajo se utilizaron las configuraciones que se muestran en la Figura A.1.

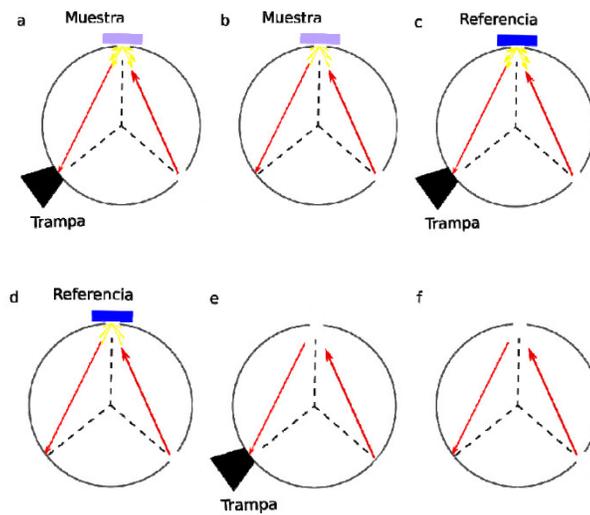


Fig. A.1. Configuración de la esfera integradora empleada en este trabajo para la medición experimental de la reflectancia total y difusa

$$RD = \frac{I^a(\lambda) - I^e(\lambda)}{I^c(\lambda) - I^e(\lambda)} \quad RT = \frac{I^b(\lambda) - I^f(\lambda)}{I^d(\lambda) - I^f(\lambda)} \quad \text{Ec. A.1}$$

Para el caso de la determinación de la Transmitancia total y difusa se utilizó al igual que en los casos anteriores, la esfera integradora, pero con diferente esquema, tal y como se muestra en la Figura A.2.

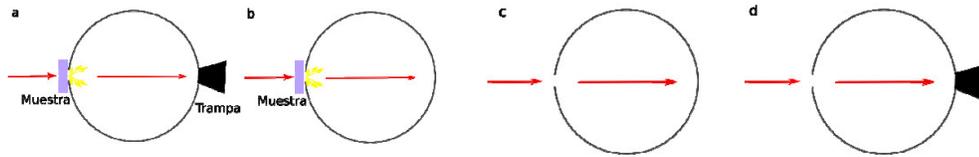


Fig. A.2. Configuración de la esfera integradora para la medición experimental de la transmitancia total y difusa.

$$TT = \frac{I^b(\lambda)}{I^c(\lambda)} \quad DT = \frac{I^a(\lambda) - I^d(\lambda) \cdot TT(\lambda)}{I^c(\lambda)} \quad HT = \frac{DT(\lambda)}{TT(\lambda)} \quad \text{Ec. A.2}$$

A partir de las ecuaciones Ec. A.1 y Ec. A.2, se obtiene el *Haze de Transmitancia*, que es una relación ampliamente empleada en semiconductores y que caracteriza la influencia de la luz difusa en el total de luz transmitida.

A.1.5 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X de alta presión (también conocido como de presión ambiente (AP-XPS) o cercana a presión ambiente (NAP-XPS))

En general, todos los procesos en los que se centra esta tesis tienen como principal característica la importante contribución de la superficie del material. Es por esto que se necesita una técnica con una alta sensibilización respecto a la superficie, lo que puede ser definido como la relación de átomos en la esfera más externa de la muestra con respecto al volumen. Cuando la relación es mayor, entonces la sensibilidad de la técnica es mayor. La Espectroscopia Fotelectrónica de rayos X tiene una alta sensibilidad a la superficie, debido a que el camino libre de los fotoelectrones con energías entre 100-600 eV es aproximadamente 0.4 - 0.8 nm.[142]

Esta técnica desarrollada a mediados de los años 60's por Kai Siegbahn (Premio Nobel en Física 1981), se basa en el conocido efecto fotoeléctrico,

específicamente en la irradiación de la muestra con un haz monoenergético y el análisis de la energía de los electrones detectados. Dentro de las fuentes de rayos X utilizados más frecuentemente se encuentran la Mg K α (1253.6 eV) y la Al K α (1486.6 eV). Este haz interacciona con los átomos en la superficie, lo que causa la emisión de electrones. Dichos electrones emitidos (fotoelectrones) poseen una energía cinética cuantificable que está dada por la Ec. A.3, donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de ligadura del orbital atómica desde el que se origina el electrón y Φ_i es la función trabajo del espectrómetro.[143]

$$KE = h\nu - BE - \Phi_i \qquad \text{Ec. A.3}$$

Debido a que cada elemento tiene un set único de energías de ligadura, el XPS puede ser utilizado con el objetivo de identificar y determinar la concentración de elementos en la superficie. Es importante destacar que, como las variaciones de la energía de ligadura (desplazamiento químico) se deben a las diferencias en el potencial químico y la polarizabilidad de los compuestos, estos desplazamientos químicos pueden ser utilizados para identificar el estado químico del material que se analiza. [143]

Además, esta técnica es ampliamente utilizada para la caracterización del medio en que se encuentra el elemento pues la BE cambia de acuerdo a su ambiente químico, específicamente en términos de su electronegatividad, átomos vecinos, fortaleza del enlace, así como el número de coordinación de estos átomos vecinos. Esta variación se denomina desplazamiento químico y mediante su medición puede deducirse la información del ambiente químico del átomo de interés. Los fotoelectrones generados desde los subniveles de los átomos viajan a través de las capas atómicas de la región superficial entre los átomos de origen y la esfera externa luego lo hacen a través de la región gaseosa que se encuentra entre la superficie más externa de la muestra y el punto de colección de los lentes electrostáticos del analizador de energía. En

el XPS convencional, la región entre la muestra y los lentes electrostáticos se encuentra siempre condiciones de Alto Vacío o en Ultra Alto Vacío (HV y UHV de sus siglas en inglés, respectivamente).

La dispersión inelástica del camino libre medio (λ) se define como el promedio de la distancia recorrida por los electrones entre dos eventos inelásticos continuos. En estas condiciones el valor de λ llega a ser tan elevado como cientos de metros en condiciones de HV y UHV. Es así cómo en HV o UHV la pérdida de fotoelectrones debida a dispersión inelástica entre estos y las moléculas es despreciable. Sin embargo, la dispersión inelástica entre los fotoelectrones y las moléculas es muy elevada si estos fotoelectrones viajan en una fase gaseosa. Para coleccionar efectivamente fotoelectrones y medir su energía cinética mediante el analizador de energía en condiciones de presión cercanas a las normales, su distancia de viaje debe encontrarse en el rango del camino libre λ , lo que implica que el espesor de la fase gaseosa local que se encuentra sobre la superficie de la muestra debe ser de este orden. Para esto, deben llevarse a cabo dos grandes modificaciones al equipo: i) colocar una apertura (*slit*) y ii) colocar la muestra lo más cercana posible a la apertura a una distancia cercana al camino libre de los electrones. El objetivo de la apertura es el de separar el ambiente donde se localiza el gas, de aquel que se encuentra con alto vacío, mediante cámaras de vacío progresivo, al mismo tiempo le permite a los fotoelectrones escapar de la fase gaseosa y luego entrar a la cámara de vacío. Es necesario destacar que, en esta modificación se necesitan lentes concentradoras para aumentar la colección de fotoelectrones, debido a que la distribución espacial de los fotoelectrones es bastante amplia después de salir por la apertura. En la Figura A.3 se observa una fotografía del equipo de XPS utilizado (Hippolyta), localizado en el laboratorio del Profesor James O'Shea y perteneciente a la Universidad de Nottingham en el marco del ETRI.

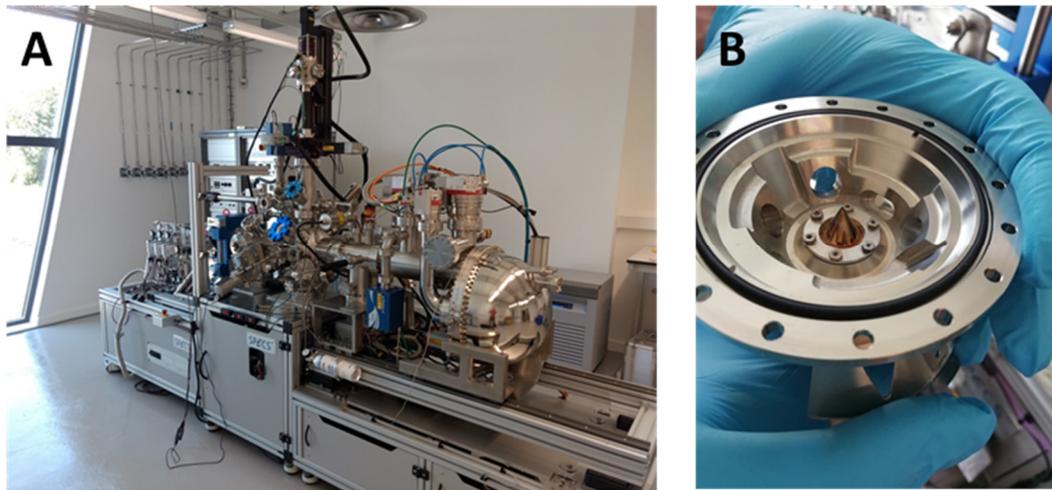


Fig. A.3 (A) NAP-XPS (Hippolyta) utilizado en las mediciones. (B) Cono de medición para la cámara de NAP-XPS

Otra característica interesante que brinda el equipo de NAP-XPS es la posibilidad de realizar modificaciones *in-situ* en la cámara, por ejemplo, mediante la realización de Electrospray en la cámara de vacío. Este hecho ha sido estudiado por el grupo del Profesor James O'Shea en la Universidad de Nottingham, donde se han llevado a cabo experimentos relacionados con dicha modificación.[144, 145]

A.2 ZnONHs@AgNPs obtenidos mediante electroforesis

A.2.1 Síntesis de ZnONHs@AgNPs obtenidos por electroforesis

En este caso se procedió a utilizar como substrato un electrodo con ZnONHs obtenido mediante la síntesis descrita en el epígrafe 2.3. Este se sumergió en una disolución etanólica de AgNO_3 (1 mM), colocándose frente a una lámina de titanio a una distancia de 1 cm. Se aplicó una diferencia de potencial de 100 V mediante una fuente de poder. Este experimento se realizó a tiempo controlado, estudiándose 10 min, 20 min, y 40 min. En este tipo de método se

evaluó el método de limpieza del sustrato y el tratamiento térmico una vez depositadas las AgNPs sobre los ZnONHs. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a 400°C durante 60 min en atmósfera de argón.

A.2.2 Caracterización de ZnONHs@AgNPs obtenidos mediante electroforesis

En este caso se estudiaron distintas variables para lograr una modificación con ZnONHs, de mayor calidad. Este método, tal y como se describió anteriormente en el Acápite 3.1, consta de dos etapas: primero la obtención de las partículas y segundo el posterior tratamiento térmico, por lo que se evaluó la realización o no del tratamiento térmico, tiempo de aplicación de la diferencia potencial y la limpieza del sustrato una vez completada la síntesis. En la Figura A.4 se muestran los difractogramas obtenidos en el caso de la muestra sintetizada con un tiempo de 40 min (muestra E1), antes (Figura A.4 A) y después (Figura A.4 B) del tratamiento térmico. En este caso, la mayoría de los picos de difracción se solapan con las señales del SnO₂, lo que hace complejo corroborar la presencia de AgNPs mediante este método. Es por esto que, si bien en el caso de la Figura A.4 A se observa un pico que puede ser relacionado con la plata, la señal de mayor intensidad se resuelve claramente luego del tratamiento térmico (realizado en atmósfera de Argón para prevenir la oxidación de los materiales). La presencia de esta reflexión permite asegurar la existencia de Ag [146]. Lo anterior evidencia que este tratamiento térmico permite aumentar la adhesión de las partículas depositadas sobre los nanomateriales de ZnO. Además, una vez realizado el tratamiento se puede determinar el consecuente aumento del tamaño de cristalita, a partir de la ecuación de Scherrer y empleando las señales de la Ag antes y después del tratamiento térmico. En este caso se obtuvo un aumento de 13 nm de tamaño de cristalita, lo que se traduce en señales más finas en el difractograma ($D_{\text{antes}} = 10 \text{ nm}$ y $D_{\text{después}} = 23 \text{ nm}$)

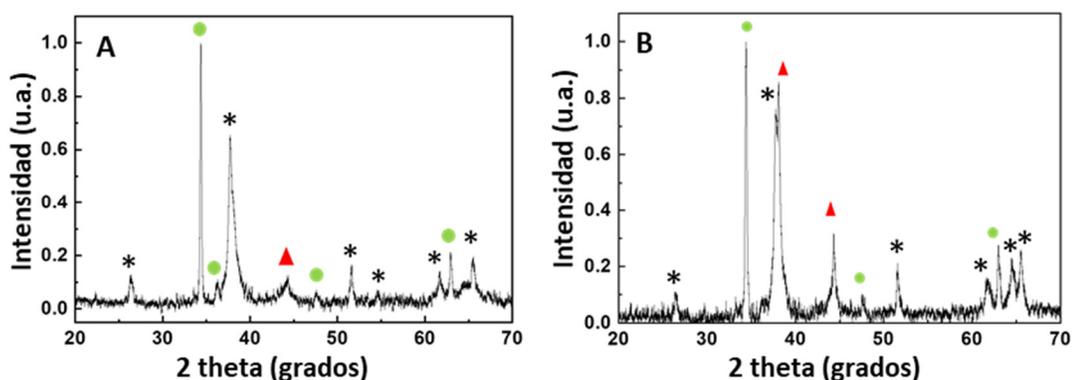


Fig. A.4. Difractogramas de la muestra E1 sintetizada con 40 min de depósito: antes del tratamiento térmico (A) y después del tratamiento térmico (B). Se destacan las señales correspondientes a Ag (triángulos rojos), ZnO (círculos verdes) y SnO₂ (asteriscos negros), este último proveniente del sustrato

Otro aspecto importante para la obtención de un material compuesto de ZnONHs@AgNPs es el método de la limpieza del depósito para evitar la acumulación de partículas en la superficie del SC y que se produzca un apantallamiento de la radiación. Se estudiaron varias muestras obtenidas con el mismo tiempo de depósito (el mayor tiempo utilizado, que fue de 40 min) y demás condiciones y donde solamente se varió el método de limpieza de la muestra para luego ser caracterizadas mediante FE-SEM. De forma específica se utilizaron como métodos de limpieza con etanol los siguientes: aplicación con piseta, inmersión durante 20 s, e inmersión con ultrasonido durante 10 s. De esta forma, en los casos donde se limpió aplicando el disolvente con piseta en la micrografía resultante (Figura A.5 A) se observa la presencia de numerosas partículas aglomeradas sobre el depósito de ZnO. Por otro lado, tanto en el caso de la inmersión (Figura A.5 B) como para el ultrasonido (Figura A.5 C), solamente permanecen las partículas que se encuentran efectivamente depositadas sobre los nanomateriales de ZnO. Cabe señalar que en el caso de la inmersión se observa un mayor depósito, sin embargo, estas partículas pueden no estar tan fuertemente adheridas sobre las caras de los ZnO como en el caso del ultrasonido. En este último caso, donde si bien se observan menos partículas sobre los ZnONHs, es lógico asumir que estas interacciones

son más fuertes, dado que han resistido el efecto desestabilizador del ultrasonido.

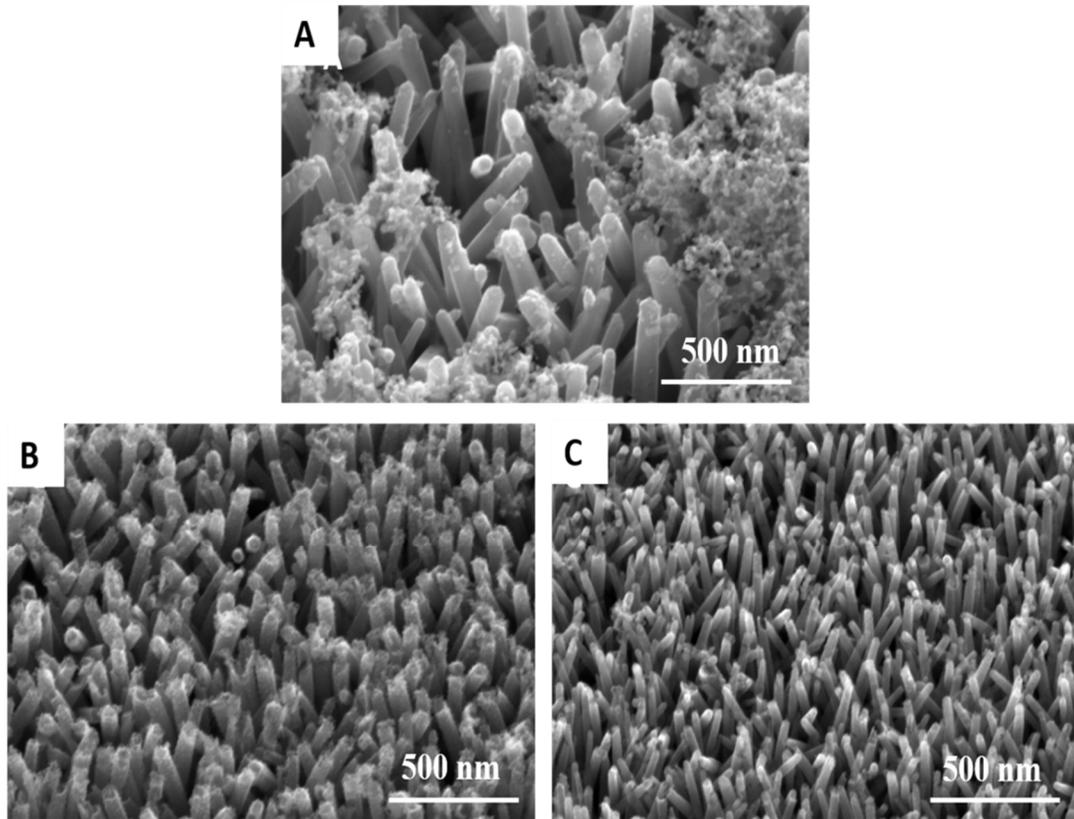


Fig. A.5. Micrografías FE-SEM de muestras obtenidas con 40 min de depósito para la evaluación de método de limpieza. (A) piseta, (B) inmersión, (C) inmersión + ultrasonido.

Por último, se llevó a cabo un estudio de tiempo de depósito con el objetivo de lograr el mayor recubrimiento posible de nanopartículas sobre los nanohilos. Las micrografías, obtenidas para las muestras sintetizadas con distintos tiempos de depósito se muestran en la Figura A.6. Los tiempos de depósitos fueron 10 min (Figura A.6 A), 20 min (Figura A.6 B), y 40 min (Figura A.6 C). Al caracterizar las partículas mediante Microscopía de Barrido, se observó la presencia de cúmulos de partículas sobre el sustrato modificado.

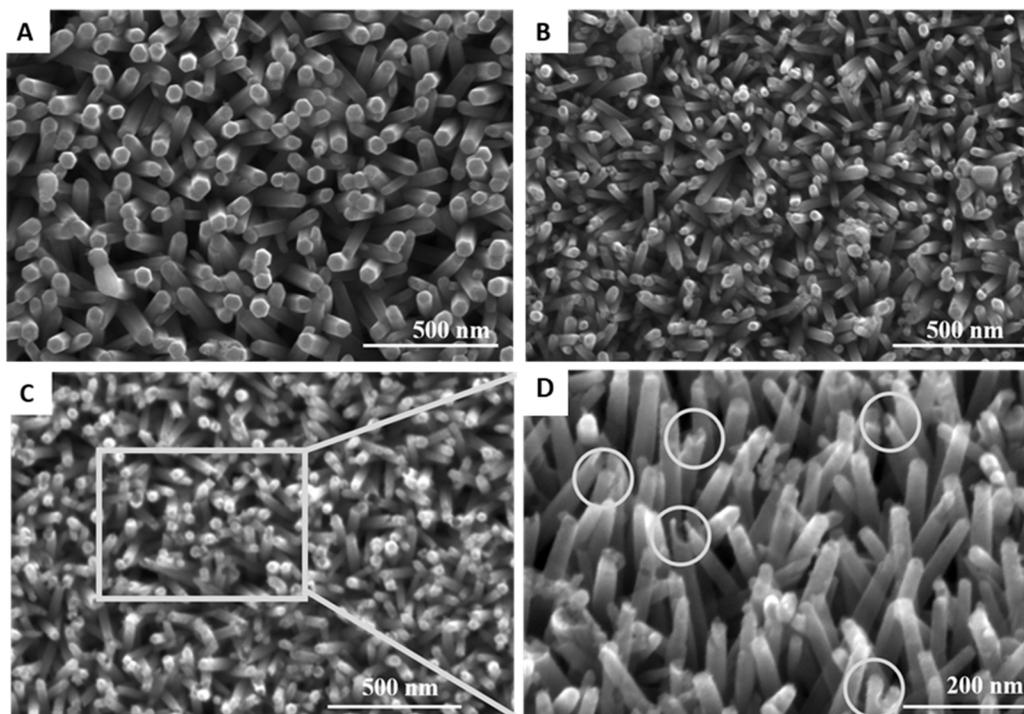
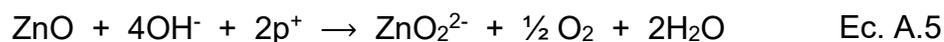
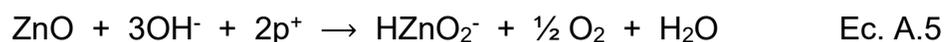


Fig. A.6. Micrografías FE-SEM de depósitos de AgNPs obtenidas mediante electroforesis a tiempos crecientes. 10 min (A), 20 min (B), 40 min (C) y una ampliación del área delimitada por el recuadro que aparece en esta última imagen (D).

Dichas acumulaciones, fueron de orden creciente al aumentar el tiempo de depósito y se encontraban sobre los nanomateriales de ZnO. Sin embargo, si se comparan las muestras de forma consecutiva, se puede observar cómo se pierde paulatinamente la resolución de los hexágonos, lo que puede estar relacionado con la presencia de procesos de disolución producto de la síntesis de las AgNPs.[69] Por otra parte, en la literatura, si bien se reporta el empleo de etanol en el medio de reacción como agente reductor de los iones de plata para la obtención de nanopartículas, usualmente estos procesos de reducción están relacionados con la presencia de surfactantes.[147] Estos permiten aumentar la estabilidad de las partículas, así como la adición de bases fuertes como el NaOH [146] que acelera la reacción. Sin embargo, en el método de síntesis empleado no se hace uso de surfactantes ni de la adición de hidróxido de sodio y aun así se obtienen partículas sobre los depósitos de ZnO a una velocidad considerable. Luego, a partir de las energías libres de Gibbs de

formación estándar para el etanol, (-174.8 kJ/mol), la Ag^+ (77.1 kJ/mol) y para el acetaldehído (-127.6 kJ/mol), como producto de oxidación del etanol, se comprueba la espontaneidad de dicha reacción desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, ha sido reportado que en condiciones estándar la velocidad de la reacción es muy baja.[69] Es por esto que una posible explicación sería considerar la presencia del ZnO, conocido catalizador de la oxidación del etanol a acetaldehído y que las AgNPs se estén produciendo mediante la oxidación del etanol en la superficie del ZnO. De esta forma, en el caso de los mecanismos reportados en la literatura, se hace alusión a la formación del Ag_2O como intermediario y que posteriormente, de forma autocatalítica, se produce la reducción de Ag_2O a Ag^0 con o sin la mediación del NaOH [146]. Además, como se comenta en el Acápite 3.2.2, las AgNPs pueden formarse mediante la acción de la luz conjugando un proceso de fotodepósito con la electroforesis.[69] Siendo así, la diferencia de potencial aplicada orienta a las partículas hacia la superficie del ZnO, donde se ve favorecida la interacción con el etanol que reduce paulatinamente los iones de plata para formar AgNPs. Esto explica la homogeneidad de las partículas obtenidas, la rapidez del depósito y la presencia de señales de plata en el difractograma. La disolución parcial que se detecta en los casos de mayor tiempo de depósito puede ser explicada al considerar la presencia de huecos capaces de “corroer” al ZnO como ha sido reportado en el caso de la fotogeneración de pares de portadores, donde, si no son drenados los huecos, se puede observar la disolución del ZnO. [11] El efecto corrosivo de los huecos sobre el ZnO puede representarse mediante las ecuaciones 4, 5 y 6:



A.3 ZnONHs@AgNPs obtenidos mediante fotodepósito

A.3.1 Síntesis de ZnONHs@AgNPs obtenidos por fotodepósito

Se utilizó en cada síntesis un sustrato previamente modificado con ZnONHs obtenido mediante el método descrito en el Acápite 2.3. El electrodo modificado se sumergió en un reservorio con disolución de etanol-agua de AgNO_3 (2 mM), como se ilustra en la Figura A.7. En este caso se estudiaron dos proporciones de etanol (20% y 25%). Además, se evaluó el efecto de dos tiempos de exposición: a la fuente de iluminación en 2 min y 4 min utilizando como fuente un simulador solar. Posteriormente se evaluó el cambio de disolvente y en la fuente de excitación (evaluando un aumento de la densidad), para lo que se utilizó PEG 4000 y PEG 400 con una radiación incidente de 420 nm durante 60 y 120 min en cada caso. Por último, se realizó un experimento utilizando glicerina 85% y se irradió durante 30 min a 420 nm.

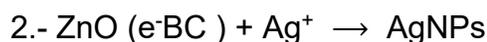
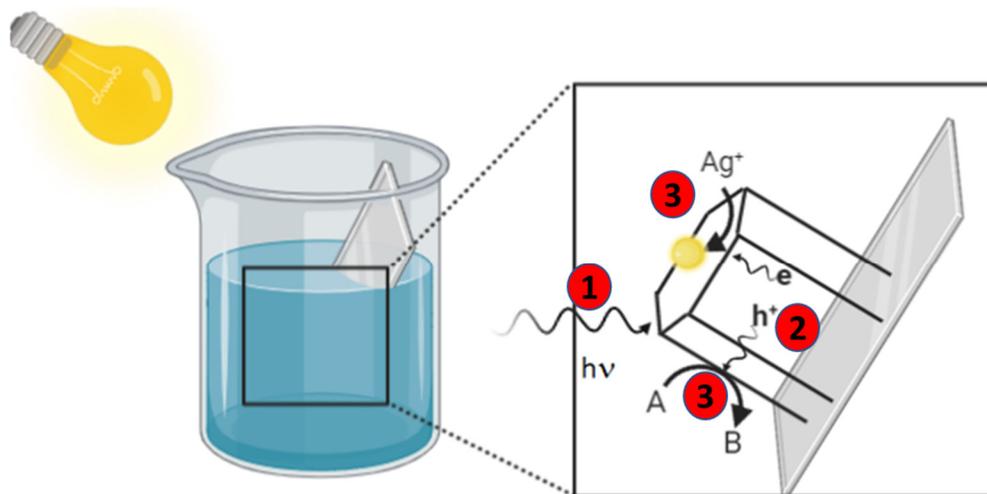


Fig. A.7. Esquema del procedimiento para la obtención de ZnONHs@AgNPs

obtenidos por fotodepósito. Las sucesivas etapas del proceso fotoquímico aparecen numeradas y se incluyen las correspondientes reacciones químicas.

A.3.2 Caracterización de ZnONHs@AgNPs obtenidos mediante fotodepósito

Con el objetivo de caracterizar las AgNPs obtenidas mediante fotodepósito se utilizaron principalmente las técnicas de FE-SEM y DRX, para evaluar el depósito morfológicamente y en cuanto a su cristalinidad. Las condiciones utilizadas se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla A.1: Nomenclatura empleada para cada muestra y condiciones iniciales empleadas para el fotodepósito.

Nombre	% Etanol	Tiempo
F1	20 %	2 min
F2	20 %	4 min
F3	25 %	2 min

En las primeras dos muestras (F1 y F2) se analizó el efecto del tiempo de iluminación, para lo cual se utilizaron las mismas condiciones en cuanto a porcentaje de etanol en la disolución y se ensayaron tiempos de 2 y 4 min. Las micrografías FE-SEM de las muestras resultantes se muestran en la Figura A.8. Para el caso de la iluminación de 4 min (Figura A.8 B), se observa la presencia de partículas de plata especialmente grandes en la superficie del depósito, con una morfología irregular. Sin embargo, como se muestra para el caso de 2 min (Figura A.8 A) no se observa la presencia de partículas, posiblemente debido a su pequeño tamaño.

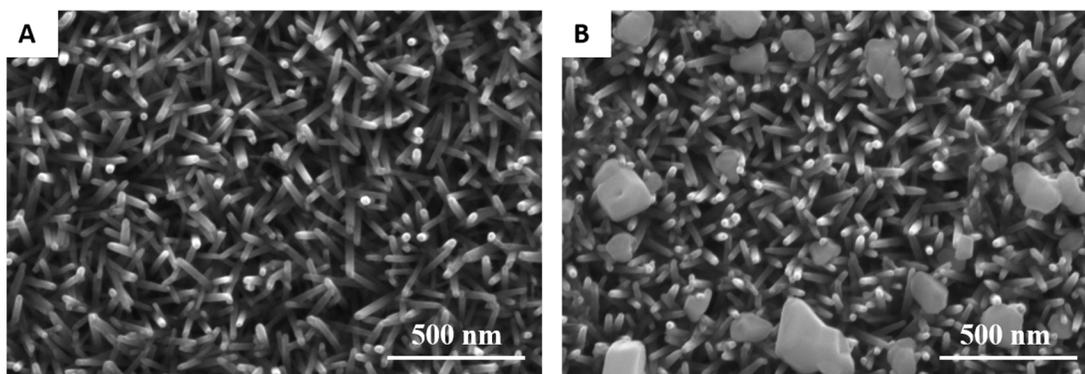


Fig. A.8. Micrograffías FE-SEM de muestras de ZnO NHs modificadas con AgNPs mediante fotodepósito y empleando disolución 20 % de etanol y tiempos de iluminación: 2 min de iluminación (A), y 4 min (B).

Teniendo en cuenta este resultado y considerando posibles vías de formación propuestas en la literatura, en las que el etanol tiene un papel preponderante en la reducción de los iones Ag^+ , [68, 69] se decidió realizar la síntesis utilizando 25% de etanol, pero empleando 2 min de iluminación para prevenir el crecimiento tan excesivo que se produce con 4 min. En estas condiciones se obtuvo la muestra F3 que aparece en la Tabla A.1. Según se observa en la Figura A.9, de esta forma se obtienen AgNPs pequeñas sobre los nanomateriales de ZnO y además se observa una organización preferencial que favorece la formación de platos de plata con un espesor de 60 nm aproximadamente.

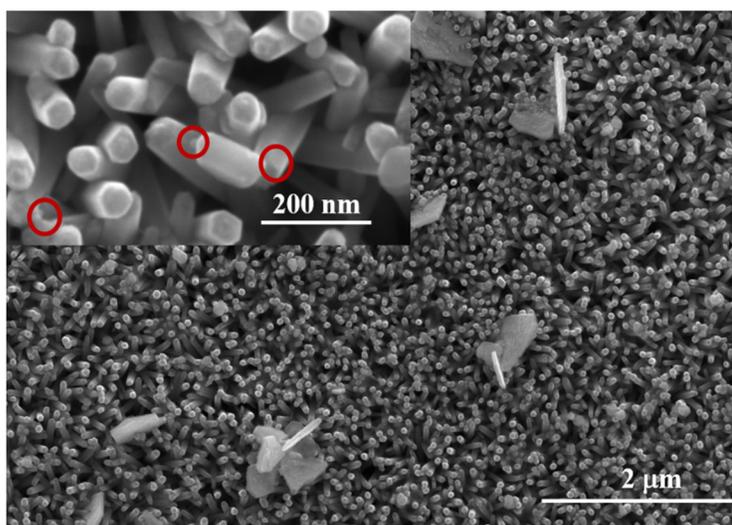
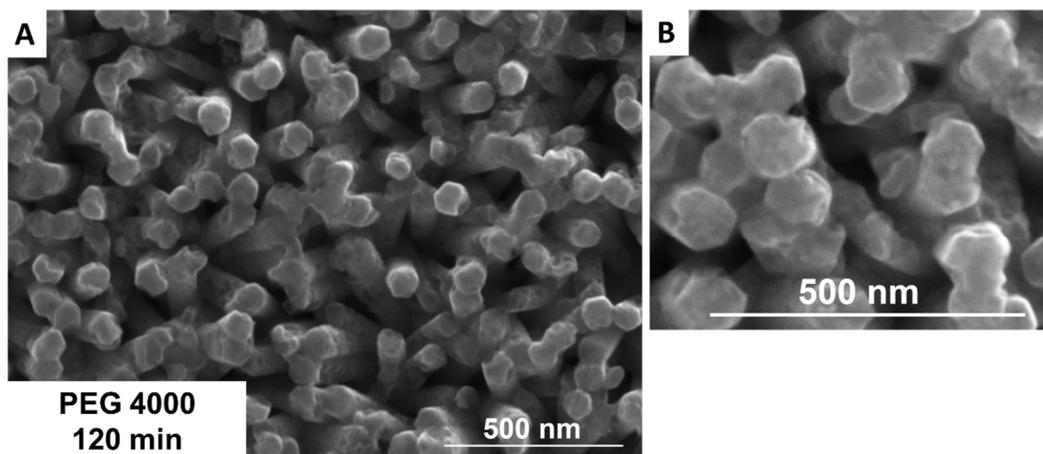


Fig. A.9. Micrografía de la muestra F3, obtenida empleando disolución con 25% de

etanol e iluminando durante 2 min. En la ampliación pueden observarse AgNPs, señaladas con círculos rojos.

De esta manera, si bien es cierto que se pueden obtener AgNPs en estas condiciones, estas partículas de plata corresponden a sistemas polidispersos. Es por este hecho que se evaluó el cambio del medio de síntesis, para lo que se procedió a utilizar polietilenglicol 4000 y 400, así como Glicerol. [105]

El principal objetivo fue el de modificar la viscosidad del medio para evaluar el crecimiento de los materiales en esas condiciones y el cambio del disolvente como material de sacrificio. Al mismo tiempo, considerando que para AuNPs se ha demostrado que al aumentar la intensidad de la lámpara se produce un aumento en los niveles de aglomeración [69] se decidió cambiar la fuente de excitación de un simulador solar una lámpara de 420 nm. Finalmente se procedió a realizar un estudio morfológico de las partículas antes y después de tratamiento térmico. En la Figura A.10, se muestran las imágenes que se obtuvieron para los materiales obtenidos empleando PEG 4000 y tratamientos térmicos de 120 min (Figura A.10 A y B) y 60 min (Figura A.10 C y D)



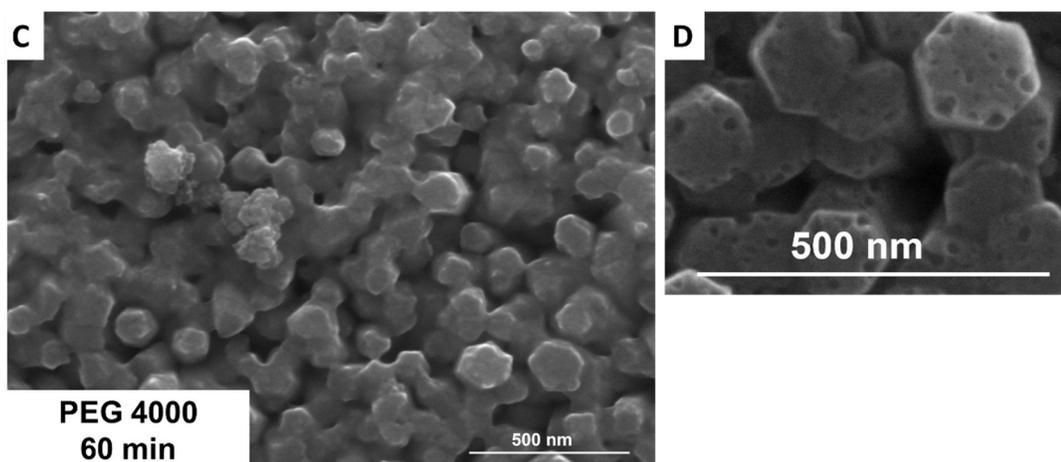


Fig. A.10. ZnONHs modificados con AgNPs obtenidas mediante fotodepósito utilizando PEG 4000 y diferentes tiempos de exposición a iluminación de 420 nm. Las imágenes **A** y **C** corresponden a muestras antes del tratamiento térmico con 120 y 60 min de exposición respectivamente. **B** y **D** corresponden un inserto de los resultados luego del tratamiento térmico para 120 y 60 min respectivamente respectivamente.

Como se observa en las imágenes de las muestras antes del tratamiento térmico, no existe la presencia de AgNPs independientes con un buen recubrimiento. Sin embargo, luego del tratamiento térmico se observa la presencia de un recubrimiento homogéneo formado por pequeñas partículas de plata que cubren completamente las estructuras de ZnO. Por otro lado, para el caso de las muestras obtenidas con PEG 400 y empleando como antes tiempos de tratamiento térmico de 60 y 120 min no se observa el mismo tipo de crecimiento. Las correspondientes micrografías se muestran en la Figura A.11. Se ha reportado en la literatura que la utilización de diferentes concentraciones de polímero y la misma iluminación, se produce un aumento de la cantidad de plata depositada y una disminución de su diámetro.[69] En el caso del presente trabajo, se obtiene un menor recubrimiento al utilizar un polímero de menor peso molecular. En este caso cabe destacar que los mecanismos propuestos en la literatura indican que la reducción de iones Ag^+ a Ag pudiera no estar relacionada con electrones generados en el ZnO durante la irradiación. La alternativa propuesta postula que el PEG captura radicales

OH⁻ formados por el ZnO,[148] lo que permitiría la formación de un ácido o aldehído dependiendo del medio de reacción, los que podrían ser las especies reductoras.

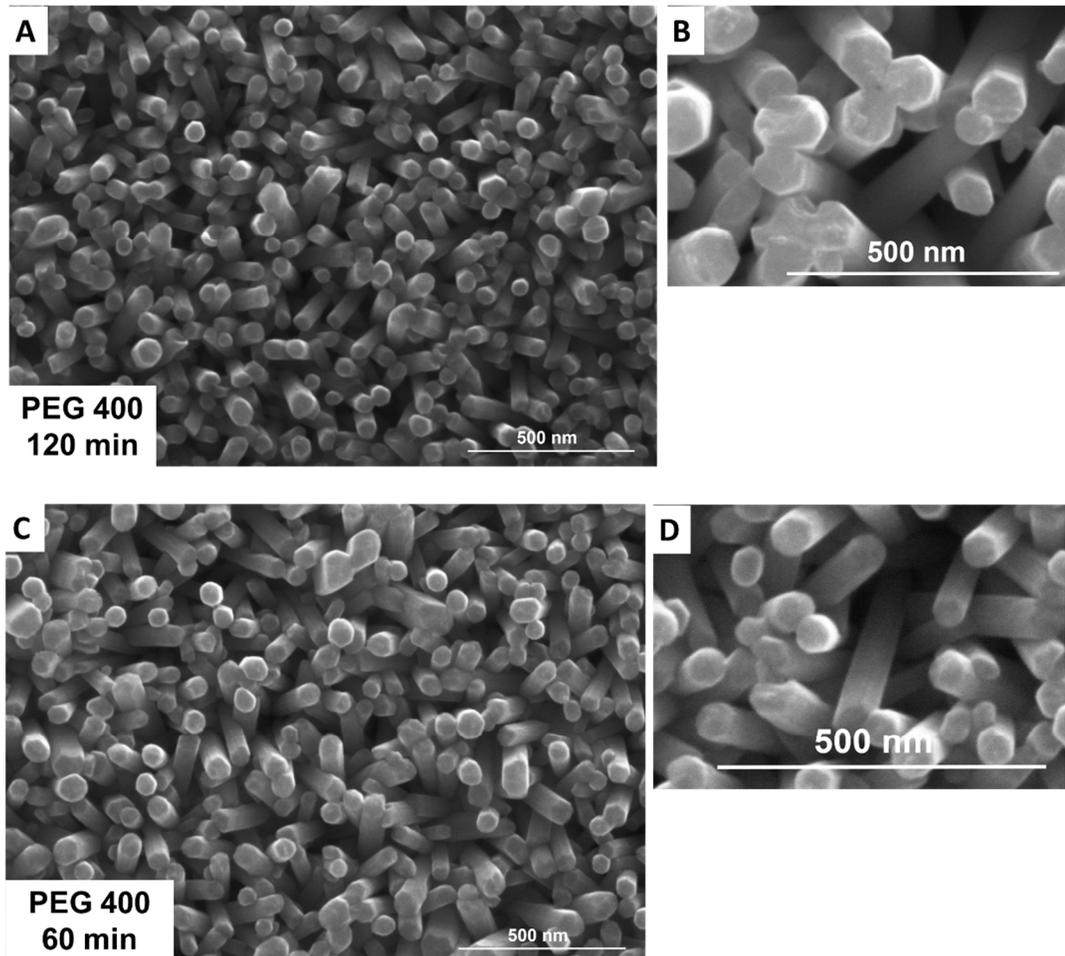


Fig. A.11. ZnONHs modificados con AgNPs mediante fotodepósito utilizando PEG 400 y diferentes tiempos de exposición a lámpara de 420 nm. Las imágenes **A** y **C** corresponden a antes del tratamiento térmico con 120 y 60 min de exposición. **B** y **D** son posterior al tratamiento térmico para 120 y 60 min respectivamente.

Para disponer de otra referencia en cuanto al efecto de la masa molecular del poliol reductor y la densidad del medio, se procedió a realizar la síntesis utilizando glicerol como disolvente. Se obtuvieron partículas con diámetros aproximados de 20 nm y sin aglomeraciones, pero con una baja densidad, como puede observarse en la Figura A.12.

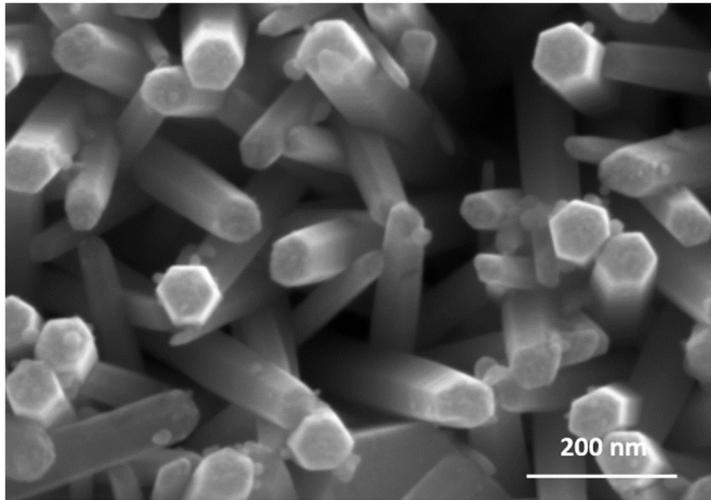


Fig. A.12. ZnONHs modificados con AgNPs mediante fotodepósito utilizando glicerol y 420 nm.